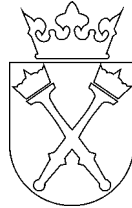


UNIwersytet Jagielloński

Instytut Fizyki



Rozprawa doktorska

**Spektroskopia cząsteczek van der Waalsowskich
w strumieniu naddźwiękowym.
Charakterystyka stanów elektronowych w CdKr i Cd₂.**

Michał Łukomski

promotor pracy

dr hab. Jarosław Koperski

Kraków, 2003

Pragnę podziękować:

mojemu promotorowi, dr. hab. Jarosławowi Koperskiemu, za opiekę, cenne dyskusje i pomoc na wszystkich etapach powstawania tej pracy,

profesorowi Tomaszowi Dohnalikowi za cenne uwagi, wsparcie i życzliwość w trakcie całych studiów doktoranckich,

przyjaciółom, kolegom, współpracownikom – wszystkim, którzy w jakikolwiek sposób przyczynili się do powstania tej pracy.

Szczególnie podziękować pragnę mojej żonie i córce - ich wyrozumiałość dodawała mi otuchy w trudnych chwilach.

Badania przedstawione w niniejszej rozprawie doktorskiej były częściowo finansowane przez polski Komitet Badań Naukowych w ramach projektu badawczego numer 5 P03B 037 20.

Spis treści

Wstęp	3
-------------	---

Część I

1. Siły van der Waalsa	5
-------------------------------------	----------

2. Opis stanu cząsteczkowego	7
---	----------

2.1. Przybliżenie Borna – Oppenheimera	7
--	---

2.2. Przybliżenie rotatora niesztynnego i oscylatora anharmonicznego	12
--	----

2.3. Formalny opis termów elektronowych cząsteczki dwuatomowej	15
--	----

2.3.1. Przypadek Hunda (a)	16
----------------------------------	----

2.3.2. Przypadek Hunda (c)	18
----------------------------------	----

2.3.3. Symetrie i elektronowe reguły wyboru	18
---	----

2.2.4. Konwencja stosowana w zapisie przejść elektronowych	20
--	----

3. Metody wyznaczania krzywych potencjałów cząsteczkowych	21
--	-----------

3.1. Obliczenia <i>ab initio</i>	21
--	----

3.2. Analityczna postać krzywej potencjału cząsteczkowego	22
---	----

3.2.2. Potencjał Morse'a	23
--------------------------------	----

3.2.3. Potencjał Lennarda-Jonesa	25
--	----

3.2.4. Potencjał Maitlanda-Smitha (n_0, n_1)	26
--	----

3.2.5. Potencjał Morse-van der Waals	27
--	----

3.3. Metody numeryczne	28
------------------------------	----

3.3.1. Metoda RKR	28
-------------------------	----

3.3.2. Metoda IPA	31
-------------------------	----

4. Struktura przejść elektronowych w cząsteczce	33
--	-----------

4.1. Wibracyjna struktura widma wzbudzenia	33
--	----

4.1.1. Energie przejść	34
------------------------------	----

4.1.2. Rozkład natężeń linii widmowych, zasada Francka-Condon	35
---	----

4.1.3. Metoda Birge-Sponera	37
-----------------------------------	----

4.1.4. Metoda Le Roy – Bersteina	40
--	----

4.1.5. Efekt izotopowy	42
------------------------------	----

4.2. Struktura rotacyjna przejść wibracyjnych	45
---	----

4.3. Widmo fluorescencji	47
--------------------------------	----

5. Symulacja widm cząsteczkowych	50
---	-----------

5.1. Symulacje widm wzbudzenia	50
--------------------------------------	----

5.2. Symulacje widm wzbudzenia ze strukturą rotacyjną	51
---	----

5.3. Symulacje widm wzbudzenia ze strukturą izotopową	52
---	----

5.4. Symulacje widm fluorescencji	52
---	----

Część II

6. Metoda doświadczalna	55
--------------------------------------	-----------

6.1. Cząsteczkowa wiązka naddźwiękowa	57
---	----

6.2. Źródło cząsteczek	61
------------------------------	----

6.3. Układ laserowy	65
6.3.1. Przechodzenie i kontrola długości fali lasera barwnikowego	66
6.3.2. Generacja drugiej harmonicznej	70
6.4. Obszar oddziaływania, aparatura detekcyjna	72
6.5. Akwizycja danych, procedura doświadczalna	75

Część III

7. Analiza wyników doświadczalnych	77
7.1. CdKr	77
7.1.1. Stan B1(5^3P_1)	79
7.1.1.1. Wstęp	79
7.1.1.2. Pomiar widma wzbudzenia $B1 \leftarrow X0^+$	81
7.1.1.3. Symulacje widma wzbudzenia	81
7.1.1.4. Analiza widma wzbudzenia	82
7.1.1.5. Modelowanie krzywej energii potencjalnej stanu B1	84
7.1.1.6. Numeryczna analiza krzywej energii potencjalnej stanu B1	87
7.1.1.7. Dyskusja wyników	89
7.1.1.8. Podsumowanie	92
7.2. Cd ₂	93
7.2.1. Stan 1_u (5^3P_2)	94
7.2.1.1. Wstęp	94
7.2.1.2. Pomiar widma wzbudzenia $1_u \leftarrow X0_g^+$	95
7.2.1.3. Analiza wyników doświadczalnych	97
7.2.1.4. Podsumowanie	101
7.2.2. Stany 0_u^+ (5^1P_1) i $X0_g^+$ (5^1S_0)	102
7.2.2.1. Wstęp	102
7.2.2.2. Pomiar widm wzbudzenia i fluorescencji	103
7.2.2.3. Symulacje widm wzbudzenia i fluorescencji	105
7.2.2.4. Analiza widma wzbudzenia	106
7.2.2.4.1. Analityczna postać krzywej energii potencjalnej stanu 0_u^+	106
7.2.2.4.2. Numeryczna postać krzywej energii potencjalnej stanu 0_u^+	112
7.2.2.4.3. Analiza struktury izotopowej widma $0_u^+ \leftarrow X0_g^+$	114
7.2.2.4.4. Analiza struktury rotacyjnej widma $0_u^+ \leftarrow X0_g^+$	118
7.2.2.5. Analiza widma fluorescencji $0_u^+ (v' = 39) \rightarrow X0_g^+$	121
7.2.2.5.1. Badanie gałęzi odpychającej potencjału stanu $X0_g^+$	122
7.2.2.5.2. Badanie studni potencjału stanu $X0_g^+$	125
7.2.2.6. Podsumowanie	131
Podsumowanie	135
Bibliografia	137

Wstęp

Charakterystyka własności cząsteczek van der Waalsowskich jest istotnym zagadnieniem z punktu widzenia teoretycznego opisu kwantowo-mechanicznych zjawisk takich jak transfer energii w zderzeniach, procesy rekombinacji, rozpraszania i wiele innych. Cząsteczki te stanowią wyjątkową klasę układów dwuatomowych o bardzo małej energii dysocjacji, których własności nie doczekały się wyczerpującej analizy doświadczalnej. Poznanie natury sił powodujących wiązanie się dwóch atomów o zamkniętych powłokach elektronowych w cząsteczkę jest kluczem do zrozumienia natury wiązania chemicznego w układach klasterowych. Może również pomóc w zrozumieniu sił odpowiadających za spójność cieczy i ciał stałych. Wyznaczanie potencjałów międzyatomowych w cząsteczkach van der Waalsowskich jest również istotne w kontekście poszukiwań nowych ośrodków laserowych. Ostatnie doświadczenia z zimnymi cząsteczkami wymagają dokładnej znajomości kształtu potencjału cząsteczkowego, w szczególności do tworzenia zimnych cząsteczek przez fotoprzyłączenie. Schematy takiego procesu istnieją już dla dimerów Hg_2 [1]. Jest więc wielce prawdopodobne, że metoda ta da się zastosować również dla innych dwuatomowych cząsteczek van der Waalsowskich. Dodatkową motywacją podjęcia badań własności cząsteczek van der Waalsowskich są wciąż istniejące rozbieżności między teoretycznym opisem krzywych energii potencjalnych ich stanów elektronowych, a wynikami prowadzonych doświadczeń. Prowadzone badania mogą więc umożliwić stworzenie precyzyjnego modelu wiązania van der Waalsowskiego.

Praca niniejsza zawiera wyniki uzyskane w doświadczeniach z cząsteczkami Cd_2 i CdKr , i opartą na tych wynikach analizę krzywych energii potencjalnej cząsteczek we wzbudzonych stanach elektronowych.

Zastosowaną metodą badań jest spektroskopia laserowa cząsteczek w wiązce naddźwiękowej. Pozwala ona na studiowanie widm wzbudzenia i widm fluorescencji rejestrowanych na przejściach między wybranymi stanami elektronowymi. Podstawową zaletą tej metody jest możliwość wyprodukowania cząsteczek w najniższych stanach rotacyjno-wibracyjnych, co z kolei pozwala na uproszczenie widm wzbudzenia oraz na spektroskopię stanów elektronowych, które są - ze względu na reguły wyboru - dostępne we wzbudzeniu bezpośrednio ze stanu podstawowego. Obserwacje całkowitej fluorescencji w funkcji długości fali światła laserowego oraz rozkładu spektralnego fluorescencji dla

konkretnego przejścia wibracyjnego były źródłem wyników poddanych następnie gruntownej analizie teoretycznej.

Zastosowano dwie metody opisu krzywych energii potencjalnej wzbudzonych stanów cząsteczkowych. Pierwsza oparta jest na analizie Birge – Sponera i jej wynikiem jest reprezentacja potencjału cząsteczkowego przy pomocy rodziny funkcji analitycznych. Druga metoda bazuje na numerycznym rozwiązaniu radialnego równania Schrödingera metodą perturbacyjną i jej wynikiem jest opis krzywej energii potencjalnej bez użycia postaci analitycznej. Obie metody są komplementarne, a równoczesne ich zastosowanie znacznie zwiększa dokładność i wiarygodność uzyskanych wyników.

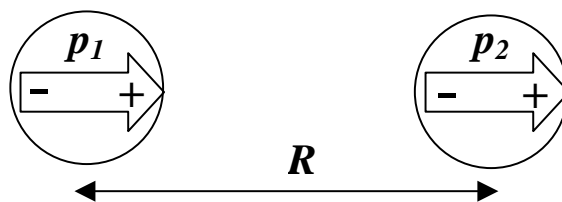
Praca została podzielona na trzy części. Część pierwsza zawiera elementy teorii opisującej stany cząsteczkowe, oraz omówienie szczegółowych zagadnień związanych z opisem elektronowych przejść cząsteczkowych. Przedstawiono w niej również metody analizy widm cząsteczkowych zastosowane podczas opracowywania wyników doświadczalnych. W części pierwszej przedstawiono tylko te zagadnienia teoretyczne, które są bezpośrednio związane z przeprowadzonymi przez autora badaniami (wyjątkiem jest rozdział drugi, w którym przedstawiono formalny opis stanów cząsteczkowych precyzyjnie definiując pojęcia używane w dalszej części rozprawy). Część druga pracy poświęcona jest opisowi układu pomiarowego zastosowanego w doświadczeniu oraz opisowi używanych metod doświadczalnych. W części trzeciej przedstawiono wyniki przeprowadzonych przez autora pomiarów i analiz. Uzyskane wyniki porównano z dostępnymi obliczeniami *ab initio* dla badanych stanów cząsteczkowych, jak również z istniejącymi wynikami różnych eksperymentów koncentrujących się na badaniu własności wiązania w cząsteczkach Cd₂ i CdKr.

Część I

1. Siły van der Waalsa

Atomy o wypełnionych powłokach elektronowych (nie posiadające elektronów walencyjnych) mogą tworzyć trwałe cząsteczki mimo braku sił walencyjnych odpowiedzialnych za powstanie wiązania kowalencyjnego, jonowego lub polarnego. Słabe siły przyciągania między obojętnymi atomami, czyli tak zwane siły van der Waalsa, związane są z efektem korelacji ruchu elektronów w tych atomach. Ruch elektronów w obojętnym atomie powoduje wzajemne przemieszczanie się ładunku dodatniego i ujemnego, co jest przyczyną powstania momentu dipolowego. W efekcie, w przestrzeni otaczającej atom powstaje pole elektryczne będące superpozycją pól różnoimiennych ładunków tworzących dipol elektryczny. Pole to indukuje momenty dipolowe w sąsiednich atomach, co prowadzi do powstania długozasięgowych przyciągających sił międzyatomowych.

Część przyciągająca potencjału pomiędzy atomami oddziałującymi siłami van der Waalsa zmienia się jak $1/R^6$, gdzie R jest odległością między atomami. Jest to konsekwencją oddziaływań dipolowych. Moment dipolowy p_1 wynikający z chwilowej fluktuacji ładunku w obojętnym atomie powoduje powstanie w odległości R pola elektrycznego o natężeniu $E \sim p_1/R^3$. Drugi atom, o polaryzowalności α , odległy o R zostaje przez to pole spolaryzowany, a jego indukowany moment dipolowy $p_2 \sim \alpha p_1/R^3$. Ponieważ potencjał tego dipola proporcjonalny jest do E i p_2 , więc otrzymujemy przyciągającą składową oddziaływania van der Waalsa proporcjonalną do R^{-6} . Schematycznie powstanie sił van der Waalsa pokazano na Rys. 1.



Rys.1. Powstawanie sił van der Waalsa

Energię oddziaływania dwóch ładunków znajdujących się w dużej odległości można rozłożyć na szereg potęgowy względem R . Uwzględnienie wyższych wyrazów tego

rozwinęcia równoznaczne jest z uwzględnieniem oddziaływania wyższych rzędów np. dipolowo – kwadrupolowego ($U \sim 1/R^8$). Siły związane z wyższymi wyrazami rozwinięcia szybko znikają ze wzrostem odległości międzyjądrowych tak, że dla dużych R , dominujące znaczenie ma oddziaływanie czysto dipolowe.

Wynik tego rozumowania jest zasadniczo zgodny z wynikiem obliczeń kwantowomechanicznych, w których dwa izolowane od siebie atomy traktuje się jako układ nie zaburzony, a energię potencjalną ich oddziaływania elektrycznego jako operator zaburzenia [2]. Siły van der Waalsowskie są obecne we wszystkich, również wzbudzonych stanach cząsteczkowych. Ponieważ są stosunkowo słabe, można ich efekty obserwować tylko w układach, gdzie siły walencyjne są bardzo słabe lub w ogóle nie występują (atomy o zapełnionych powłokach elektronowych), lub na dużych odległościach międzyjądrowych.

W przypadku układu dwuatomowego na bliskich odległościach dominuje odpychanie coulombowskie, a na dalekich słabe przyciąganie związane z istnieniem sił dipolowych. W efekcie powstaje płytka studnia potencjału odpowiedzialna za powstanie wiązania van der Waalsa. Na dostatecznie dużych odległościach międzyjądrowych (zaniedbywalne przekrywanie się chmur elektronowych atomów) potencjał cząsteczkowy można zapisać w postaci:

$$U(R) = D - \frac{C_m}{R^m}, \quad (1.1)$$

gdzie D oznacza energię dysocjacji cząsteczki, C_m – stałą, a m jest potęgą najlepiej opisującą zależność potencjału od odległości międzyjądrowej R i, w ogólności, nie jest liczbą całkowitą. W przypadku, gdyby oddziaływanie długozasięgowe wynikało tylko z oddziaływania van der Waalsowskiego, m byłoby równe 6. Większa wartość tego współczynnika odzwierciedla wkład wyższych członów rozwinięcia energii oddziaływania atomów do potencjału międzyatomowego (tj. oddziaływania dipolowo – kwadrupolowego, kwadrupolowo – kwadrupolowego itd). W ogólnym przypadku nie da się podać postaci krzywej energii potencjalnej dla wiązania van der Waalsowskiego, ponieważ efektywny potencjał jest charakterystyczny dla dwóch wiążących się atomów. Zadanie to jest tym trudniejsze, że wkład poszczególnych czynników określających kształt krzywej energii potencjalnej silnie zależy od odległości międzyjądrowej.

2. Opis stanu cząsteczkowego

2.1 Przybliżenie Borna – Oppenheimera

W ogólności, zasadę zachowania energii dla dowolnej cząsteczki możemy sformułować zapisując równanie Schrödingera w postaci

$$\sum_j \frac{\hat{p}_j}{2M_j} \Psi + \sum_i \frac{\hat{p}_i}{2m} \Psi + V(\vec{r}, \vec{R}) \Psi = E \Psi. \quad (2.1)$$

Pierwsza suma po wszystkich jądrach atomów tworzących cząsteczkę daje ich energię kinetyczną, druga suma, po wszystkich elektronach, daje energię kinetyczną elektronów. Funkcja $V(\vec{r}, \vec{R})$ jest pełną energią potencjalną cząsteczki zależną od położenia jąder i elektronów. Znalezienie energii własnych i funkcji falowych opisujących ten układ możliwe jest przy zastosowaniu przybliżenia Borna – Oppenheimera [3]. Polega ono na rozdzieleniu szybkich i powolnych stopni swobody układu i da się sformułować w dwóch postulatach:

- 1) Pełna funkcja falowa elektronów i jąder da się zapisać w postaci:

$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \phi(\vec{R}) \psi(\vec{r}; \vec{R})$, gdzie $\psi(\vec{r}; \vec{R})$ związana jest z szybkimi stopniami swobody i zależy od \vec{R} parametrycznie.

- 2) Pochodne względem składowych wektora \vec{R} funkcji $\psi(\vec{r}; \vec{R})$ są zanedbywalnie małe (oznacza to, że ruch jąder jest znacznie wolniejszy od ruchu elektronów).

Korzystając z tych założeń możemy zapisać równanie Schrödingera dla cząsteczki w następujący sposób:

$$\sum_i \frac{\hat{p}_i}{2m} \psi + V_{el}(\vec{r}; \vec{R}) \psi = E_{el} \psi \quad (2.2)$$

$$\left(\sum_j \frac{\hat{p}_j}{2M_j} + \sum_i \frac{\hat{p}_i}{2m} + V_{el}(\vec{r}; \vec{R}) + V_n(\vec{R}) \right) \phi \psi = E \phi \psi. \quad (2.3)$$

Równanie (2.2) dotyczy elektronów poruszających się w polu nieruchomych jąder atomowych. Dla różnych odległości międzyjądrowych funkcja V_{el} przyjmuje różne wartości, dlatego funkcje i energie własne tego równania zależą parametrycznie od \vec{R} . Równanie (2.3) opisuje ruch jąder atomowych w efektywnym potencjale $E_{el} + V_n$, co widać, gdy pomnożymy je lewostronnie przez ψ^* i scałkujemy po składowych wektora \vec{r} :

$$\left(\sum_j \frac{\hat{p}_j}{2M_j} + E_{el}(\vec{R}) + V_n(\vec{R}) \right) \phi = E\phi, \quad (2.3a)$$

gdzie V_n jest coulombowskim potencjałem oddziaływania jąder.

Dla cząsteczki dwuatomowej (takie układy rozważane będą w tej pracy) równanie (2.3a) zapisujemy w postaci:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2M_2} \nabla_2^2 + V_n(\vec{R}) + E_{el}(\vec{R}) \right) \phi = E\phi. \quad (2.4)$$

Operatory Laplace'a ∇_1 i ∇_2 odnoszą się do jąder atomowych i oznaczają różniczkowania odpowiednio po współrzędnych pierwszego i drugiego jądra.

Problem ten możemy uprościć przechodząc do układu środka masy. Wprowadźmy współrzędne środka masy $\vec{R}_s = (M_1\vec{R}_1 + M_2\vec{R}_2)/(M_1 + M_2)$ oraz współrzędne względne $\vec{R} = \vec{R}_1 - \vec{R}_2$ (należy zwrócić uwagę, że w poprzednich równaniach \vec{R} symbolizowało położenia jąder atomowych a, od tej pory oznaczać będzie odległość między dwoma jądrami atomów tworzących cząsteczkę). Definiujemy ponadto wielkość masy w środku masy $m_s = M_1 + M_2$, oraz masę zredukowaną $\mu_r = (M_1M_2)/(M_1 + M_2)$. W nowych współrzędnych równanie (2.4) przyjmuje postać:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_s} \nabla_s^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \nabla_r^2 + V(\vec{R}) \right) \tilde{\phi}(\vec{R}_s, \vec{R}) = E\tilde{\phi}(\vec{R}_s, \vec{R}), \quad (2.5)$$

gdzie $V(\vec{R}) = V_n(\vec{R}) + E_{el}(\vec{R})$ jest sumą energii elektronów w polu obu jąder oraz energii oddziaływania między jądrami.

Rozdzielenie współrzędnych umożliwia rozdzielenie funkcji falowej na funkcje falowe środka masy oraz ruchu względnego:

$$\tilde{\phi}(\vec{R}_s, \vec{R}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_s) \chi(\vec{R}). \quad (2.6)$$

Wartości własne dla równania (2.6) przybierają więc postać:

$$E = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_s} + \tilde{E}, \quad (2.7)$$

gdzie pierwszy człon reprezentuje energię kinetyczną środka masy cząsteczki, a drugi odpowiada energii w ruchu względnym.

Przeanalizujmy ruch względny. Energia potencjalna $V(\vec{R})$ zależy tylko od odległości między jądrowej, co oznacza, że potencjał V jest sferycznie symetryczny. W takim przypadku wygodnie jest wprowadzić współrzędne sferyczne (R, θ, ϕ) . Transformujemy operator Laplace'a do współrzędnych sferycznych i rozdzielamy funkcję falową χ na część radialną i kątową (ten krok jest formalnie identyczny z procedurą stosowaną w atomie wodoru). Otrzymujemy:

$$\chi(\vec{R}) = f(R)F(\theta, \phi) \quad (2.8)$$

i stąd równanie Schrödingera w postaci:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2\mu_r R^2} + V(\vec{R}) \right] fF = \tilde{E}fF. \quad (2.9)$$

Operator \hat{L} jest operatorem krętu elektronowego. Wybieramy część kątową funkcji falowej w takiej postaci, aby była ona funkcją własną kwadratu operatora krętu i składowej tego operatora:

$$\hat{L}^2 F_{J,M} = \hbar J(J+1) F_{J,M} \quad (2.9a)$$

$$L_z F_{J,M} = \hbar M F_{J,M}. \quad (2.9b)$$

Liczby kwantowe J i M – krętu orbitalnego i rzutu krętu na wybraną oś kwantyzacji, zgodnie z regułami kwantowania spełniają zależności:

$$J = 0, 1, 2, \dots \quad (2.9c)$$

$$-J \leq M \leq J \quad ; M \in Z \quad (Z - \text{liczby całkowite}). \quad (2.9d)$$

Przepiszmy równanie (2.9) przekształcając pierwszy człon i podstawiając za kwadrat operatora krętu wyrażenie (2.9a):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{\mu_r R} \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu_r R^2} + V(\vec{R}) \right] f = \tilde{E} f. \quad (2.10)$$

Należy zwrócić uwagę, że równanie to opisuje ruch tylko we współrzędnej radialnej, oraz że dla każdej wartości liczby kwantowej J istnieje $(2J+1)$ różnych wartości liczby M , co oznacza, że energia \tilde{E} jest $(2J+1)$ - krotnie zdegenerowana.

Własności rozwiązania równania (2.10) można znaleźć nie rozwiązując formalnie równania różniczkowego drugiego rzędu, gdy poczyni się dwa założenia. Po pierwsze zakładamy, że wyrażenie $\left(-\frac{\hbar^2}{\mu_r R} \frac{\partial}{\partial R} \right)$ odpowiada małemu zaburzeniu i można je pominąć,

oraz że interesują nas stabilne rozwiązania występujące blisko minimum energii potencjalnej, w związku z czym energię potencjalną możemy rozwinąć w szereg potęgowy w otoczeniu tego minimum $V(R) \approx V(R_e) + \frac{1}{2}k(R - R_e)^2$ (R_e oznacza odległość równowagową pomiędzy jądrami atomowymi). Szacunkowe uzasadnienie zasadności takich przybliżeń można znaleźć w literaturze [4].

W przypadku, gdy $J = 0$, korzystając z powyższych przybliżeń, równanie (2.10) możemy zapisać w postaci:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V(R_e) + \frac{1}{2}k(R - R_e)^2 \right] f = \tilde{E} f. \quad (2.11)$$

Jeśli zapiszemy teraz $\tilde{E} = E_v + V(R_e)$ to równanie przyjmie postać:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{1}{2}k(R - R_e)^2 \right] f = E_v f. \quad (2.12)$$

Jest to równanie Schrödingera dla oscylatora harmonicznego. Oscylacje zachodzą wokół punktu oddalonego o R_e od początku układu współrzędnych. Funkcja falowa w stanie podstawowym dana jest wzorem:

$$f(R) = N \exp\left[-\frac{1}{2}(R - R_e)^2 / R_0^2 \right], \quad (2.13)$$

gdzie N jest czynnikiem normalizującym, $R_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{\mu_r \omega}}$, a częstość $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu_r}}$.

Widmo energetyczne oscylatora harmonicznego dane jest wzorem:

$$E_v = \hbar \omega \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad (2.14)$$

gdzie $v = 0, 1, 2, \dots$

Jeśli założymy jeszcze, że oscylacje mają małą amplitudę w porównaniu z odległością międzyjądrową w cząsteczce (co na pewno jest prawdą dla małych wartości liczby v), to $1/R^2$ w wyrażeniu opisującym wkład rotacji do całkowitej energii możemy zastąpić przez $1/R_e^2$, i wzór na energię cząsteczki przyjmie postać:

$$\tilde{E} = V(R_e) + \hbar \omega \left(v + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu_r R_e^2}, \quad (2.15)$$

co można zapisać również jako:

$$\tilde{E} = V(R_e) + \hbar \omega \left(v + \frac{1}{2} \right) + B_e J(J+1), \quad (2.15a)$$

gdzie $B_e = \hbar^2/2\mu_r R_e^2 = \hbar^2/2I$ (I jest momentem bezwładności cząsteczki). Pierwszy człon odpowiada energii wiązania jąder w położeniu równowagi i zależy od stanu elektronowego atomów tworzących cząsteczkę. Drugi wyraz to energia wibracji, a trzeci energia rotacji cząsteczki. Równanie (2.15) daje dostatecznie dobry wynik tylko dla nisko wzbudzonych cząsteczek. Wyprowadzony wzór na energię cząsteczki nie jest wystarczająco dokładny dla dowolnie wysokich liczb kwantowych ν i J , a stosowanie modelu oscylatora harmonicznego i sztywnego rotatora w ogólnym przypadku nie jest słuszne. Znalezienie wartości energii poziomów energetycznych lepiej odpowiadających rzeczywistości możliwe jest przez zastosowanie modelu oscylatora anharmonicznego i nieszywnego rotatora. Zagadnienie to będzie dyskutowane w dalszej części tego rozdziału. Przedstawiony tu sposób analizy pokazuje, jak przy pomocy mechaniki kwantowej uzyskuje się wyniki z założenia przyjmowane za słuszne (to jest rozdzielenie stopni swobody w cząsteczce i traktowanie ich jako niezależnych) oraz z jakich przybliżeń skorzysta się w trakcie tej procedury.

2.2. Przybliżenie rotatora nieszywnego i oscylatora anharmonicznego

Równanie (2.15) można zapisać w następującej formie:

$$E = E_e + E_{wib} + E_{rot} \quad (2.16)$$

lub, wyrażając energię w liczbach falowych (E/hc (cm^{-1})), co jest tradycyjnie przyjęte w spektroskopii cząsteczkowej jako:

$$T = T_e + G(\nu) + F(J). \quad (2.17)$$

Term cząsteczkowy T wyrażony jest odpowiednio przez term elektronowy T_e , wibracyjny G i rotacyjny F . Stosując przybliżenia oscylatora anharmonicznego i nieszywnego rotatora (co równoznaczne jest z wylczeniem energii kolejnych poziomów w wyższym rzędzie rachunku zaburzeń [6]) otrzymujemy wyrażenie na energię termu cząsteczkowego w postaci szeregu potęgowego względem liczb kwantowych ν i J . W tym przybliżeniu energię anharmonicznego oscylatora możemy zapisać w postaci:

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots, \quad (2.18)$$

gdzie ω_e oznacza częstość oscylatora harmonicznego, $\omega_e x_e$ anharmoniczność, $\omega_e y_e$ anharmoniczność drugiego rzędu, przy czym poprawki kolejnych rzędów są coraz mniejsze ($\omega_e \gg \omega_e x_e \gg \omega_e y_e$).

Term rotacyjny w przybliżeniu niesztynnego rotatora zapisujemy w postaci:

$$F(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + H_v J^3(J+1)^3 + \dots, \quad (2.19)$$

gdzie B_v , D_v i H_v są stałymi rotacyjnymi ($B_v \gg D_v \gg H_v$). B_v związane jest z momentem bezwładności, a D_v z siłą dośrodkową. Stałe te zależą parametrycznie od wartości v (w tym przybliżeniu wibracyjne i rotacyjne stopnie swobody cząsteczki nie są już rozdzielone):

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (2.20)$$

$$D_v = D_e + \beta_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (2.21)$$

Stałe α_e i β_e charakteryzują sprzężenie między wibracyjnym i rotacyjnym ruchem cząsteczki ($\alpha_e < B_e$ i $\beta_e < D_e$). Wskaźnik „e” występujący przy stałych B i D odnosi się do ich wartości w punkcie równowagi ($R = R_e$). Przyjmują one wartości:

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c \mu_r R_e^2}, \quad (2.22)$$

$$D_e = \frac{4B_e^3}{\omega_e^2}. \quad (2.23)$$

Stosując przybliżone wzory (2.18) i (2.19) energię termu cząsteczkowego można zapisać w postaci:

$$T = T_e + \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots + B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots \quad (2.24)$$

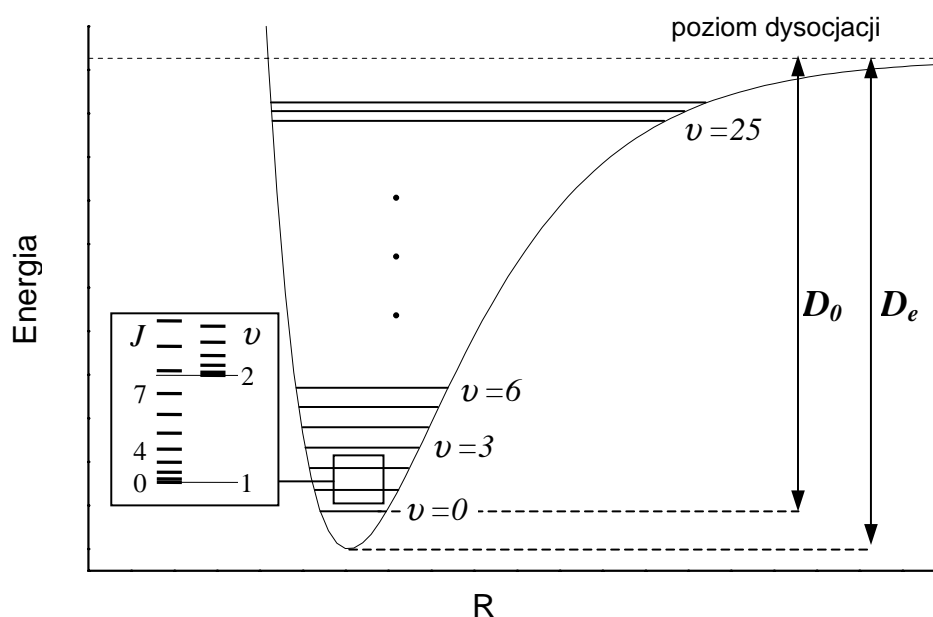
Ogólną postać wyrażenia na wartość termu cząsteczkowego w oparciu o model wibrującego rotatora podał Dunham [7]:

$$T = \sum_{ij} Y_{ij} \left(v + \frac{1}{2} \right)^i J^j (J+1)^j. \quad (2.25)$$

Na podstawie powyższej dyskusji człony rozwinięcia możemy wyrazić w następujący sposób:

$$Y_{01} = \omega_e, \quad Y_{20} = \omega_e x_e, \quad Y_{01} = B_e, \quad Y_{02} = D_e, \quad Y_{11} = \alpha_e, \quad \dots \quad (2.26)$$

Wynik ten pokazany jest schematycznie na Rys. 2.



Rys. 2. Układ termów ro-wibracyjnych w określonym stanie elektronowym cząsteczki. Poziome energetyczne (reprezentowane przez poziome linie) umieszczone są wewnątrz krzywej opisującej kształt energii potencjalnej w funkcji odległości jąder atomów tworzących cząsteczkę.

Na rysunku kształt krzywej energii potencjalnej uwzględnia intuicyjnie oczywisty fakt, że potencjał dąży do nieskończoności dla zmniejszającego się R (co odpowiada zbliżaniu się

atomów), oraz dąży do pewnej stałej wielkości odpowiadającej energii dwóch swobodnych atomów dla R zwiększającego się do nieskończoności.

Znalezienie energii termu cząsteczkowego wymaga wyznaczenia wartości elektronowych, wibracyjnych i rotacyjnych stałych opisujących badany stan. Możliwe jest to poprzez analizę doświadczalnych widm cząsteczkowych lub poprzez zastosowanie obliczeń *ab initio* dla modelowego układu atomów. Oba te podejścia dyskutowane są w dalszej części pracy.

2.3. Formalny opis termów elektronowych cząsteczki dwuatomowej

Liczba całkowitego krętu orbitalnego L nie jest w ogólności dobrą liczbą kwantową dla układów cząsteczkowych. Pole elektryczne kilku jąder atomowych nie ma symetrii sferycznej, więc całkowity kręt orbitalny nie jest zachowany.

W cząsteczkach dwuatomowych jednak pole elektryczne ma symetrię osiową względem osi przechodzącej przez obydwa jądra. Dlatego w tym przypadku zachowany jest rzut orbitalnego krętu na tę oś i możemy termy elektronowe cząsteczki klasyfikować według wartości tego rzutu. Bezwzględna wartość rzutu krętu orbitalnego na oś cząsteczki oznacza się literą Λ :

$$L_z = \pm \Lambda \hbar; \quad 0 \leq \Lambda \leq L; \quad L \in Z.$$

Λ przyjmuje wartości: 0,1,2,... co odpowiada oznaczeniom termów odpowiednio: $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$. Stan Σ (z $\Lambda = 0$) jest pojedynczy, wszystkie inne są dwukrotnie zdegenerowane. Wynika to z faktu, że każdej wartości energii odpowiadają dwa stany różniące się kierunkiem rzutu krętu orbitalnego na oś cząsteczki.

Każdy stan elektronowy cząsteczki charakteryzuje się całkowitym spinem S wszystkich elektronów w cząsteczce. Dla S różnego od zera występuje degeneracja poziomów energetycznych względem kierunków całkowitego spinu i krotność tej degeneracji wynosi $(2S+1)$. Liczba ta nazywana jest *multipletowością* termu:

$$S_z = \Sigma \hbar; \quad -S \leq \Sigma \leq S; \quad \Sigma \in Z.$$

W powyższym wzorze liczba kwantowa Σ oznacza wartość rzutu całkowitego spinu cząsteczki na oś kwantyzacji i nie powinna być mylona z oznaczeniem termu dla $\Lambda = 0$.

Całkowity kręt elektronów cząsteczki Ω otrzymujemy przez sumowanie Λ i Σ , przy czym suma ta jest algebraiczna a nie wektorowa, gdyż dodajemy składowe wektorów na osi cząsteczki:

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma|.$$

Do całkowitego krętu przyczynę wnoszą również kręt związany z rotacją cząsteczki N . Całkowity kręt J jest w rzeczywistości określany przez oddziaływanie krętu N z krętem elektronowym Ω :

$$J = \Omega + N$$

Rotacja cząsteczki jako całości prowadzi do powstania dodatkowego pola magnetycznego. Różne przypadki sprzężeń między ruchem elektronów i ruchem rotacyjnym cząsteczek zostały wyjaśnione i sklasyfikowane przez Hunda. Wyróżnionych zostało pięć granicznych przypadków: od (a) do (e). Dla dyskutowanych tu cząsteczek CdKr i Cd₂ zastosowanie mają przypadek (a) i (c), które zostaną krótko omówione. Wyczerpujący opis wszystkich przypadków można znaleźć w literaturze [5, 6].

2.3.1. Przypadek Hunda (a)

Przypadek (a) opisuje najczęściej spotykany typ sprzężenia (generalnym wyjątkiem są stany Σ , dla których efekt oddziaływania spinu elektronowego z osią cząsteczki jest niewielki). W tym przypadku sprzężenie pomiędzy rotacją cząsteczki i krętem elektronowym jest bardzo słabe, podczas gdy kręt elektronowy jest silnie sprzężony z osią cząsteczki (Rys. 3(a)). Kręt elektronowy Ω jest dobrze zdefiniowany i składając się z krętem N , odpowiadającym rotacji cząsteczki, daje wypadkowy, całkowity kręt J . W rezultacie następuje nutacja Ω i N względem kierunku wektora J , który ma stały kierunek i amplitudę. W przypadku Hunda (a) wkład rotacji do energii termu elektronowego wyraża wzór:

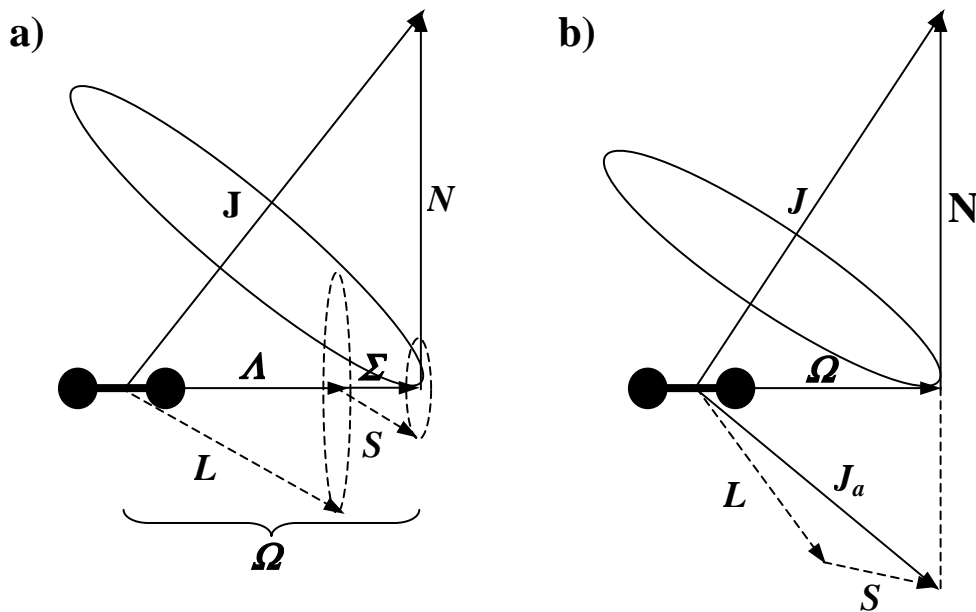
$$F_v = B_v [J(J+1) - \Omega^2],$$

gdzie B_v jest stałą, a $J = \Omega + N$, $N = 0, 1, 2, \dots$

Zapis liczb kwantowych termów cząsteczkowych jest analogiczny do zapisu stosowanego dla atomów:

$${}^{2S+1}\Lambda_{\Omega} \text{ lub } {}^{2S+1}\Lambda$$

(symbol Λ z multipletowością na górze po lewej stronie i liczbą kwantową wypadkowego krętu w kierunku osi międzyjądrowej na dole z prawej).



Rys. 3 Graficzna ilustracja przypadków Hunda. **a)** Przypadek Hunda (a), **b)** przypadek Hunda (b). Objaśnienia użytych symboli znajdują się w tekście paragrafu.

W przypadku Hunda (a) pełna energia termu elektronowego w zerowym rzędzie przyjmuje postać (por. wzór (2.15)):

$$E = V_e + \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_e + A_e \Omega^2 + B_e [J(J+1) - \Omega^2],$$

gdzie A jest stałą sprzężenia spin-orbita dla określonego stanu elektronowego. Szczegółowe obliczenia prowadzące do tego wyniku można znaleźć w [6].

2.3.2. Przypadek Hunda (c)

Przypadek ten jest charakterystyczny dla ciężkich cząsteczek. Sprzężenie między L i S jest silniejsze od sprzężenia każdego z tych krętów z osią, tak że Λ i Σ nie są zdefiniowane. Oddziaływanie L i S prowadzi do powstania wektora \mathbf{J}_a , który następnie sprzęga się z osią cząsteczki dając całkowity kręt elektronowy $\mathbf{\Omega}$. Z kolei oddziaływanie $\mathbf{\Omega}$ i N prowadzi do powstania całkowitego krętu \mathbf{J} (podobnie jak w omawianym wyżej przypadku (a)). Diagram ilustrujący tę sytuację przedstawiony jest na Rys. 3b. Wyrażenie na energię termu jest identyczne jak w przypadku (a), z tym że stała A jest bardzo duża, co ma dominujący wpływ na układ termów cząsteczkowych.

Notacja termu elektronowego w tym przypadku jest następująca:

$$^{2S+1}\Omega \text{ lub } \Omega$$

(symbol Ω z multipletowością na górze po lewej stronie).

2.3.3. Symetrie i elektronowe reguły wyboru

Wprowadzone liczby kwantowe nie wystarczają do pełnej klasyfikacji termów elektronowych cząsteczek. Do pełnego opisu termów, jak również do wprowadzenia reguł wyboru w cząsteczkowych przejściach elektronowych konieczna jest analiza własności symetrii elektronowej funkcji falowej ψ_e , która zależy od symetrii pola (wytwarzanego przez jądra atomowe), w którym poruszają się elektrony.

W przypadku cząsteczki dwuatomowej oczywistą operacją symetrii jest odbicie względem dowolnej płaszczyzny zawierającej oś symetrii. Dla termów Σ ($\Lambda=0$) stan cząsteczki nie zmienia się przy takim odbiciu. Funkcja falowa opisująca stan może więc w wyniku odbicia zostać jedynie pomnożona przez stałą. Ponieważ dwukrotne odbicie w tej samej płaszczyźnie sprowadza się do przekształcenia tożsamościowego, wartość tej stałej wynosi (± 1) . Należy więc rozróżniać termy, dla których funkcja falowa nie zmienia znaku przy odbiciu (Σ^+) i termy dla których zmienia znak (Σ^-). Dla termów z $\Lambda > 0$ sytuacja jest bardziej skomplikowana, choć tu również można znaleźć taką reprezentację funkcji falowej stanu (liniową kombinację funkcji ψ_e^+ i ψ_e^- [5]) która zmienia znak (parzystość ujemna),

bądź nie zmienia znaku (parzystość dodatnia) przy odbiciu względem płaszczyzny przechodzącej przez oś symetrii cząsteczki. Oznaczenia są analogiczne jak dla termów Σ (Π^+ , Π^- , Δ^+ , Δ^- , ...).

Nowa symetria pojawia się jeśli cząsteczka składa się z dwóch jednakowych atomów. Jeśli dwa atomy tworzące cząsteczkę mają jednakowe jądra, to układ ma środek symetrii znajdujący się w punkcie dzielącym na połowy odcinek łączący jądra. Możliwe przekształcenie symetrii wiąże się ze zmianą wszystkich współrzędnych opisujących położenie elektronów przy nie zmienionym położeniu jąder (środek układu współrzędnych wybieramy w środku symetrii układu). Stanami parzystymi „g” (niem. „gerade”) nazywamy te, których elektronowa funkcja falowa nie zmienia się przy zmianie znaku współrzędnych elektronów, a nieparzystymi „u” (niem. „ungerade”) te, dla których zmienia znak. Wskaźniki „g” i „u” określające tę parzystość zapisuje się na dole, przy znaku termu np. Π_g , Π_u .

Liczby kwantowe i własności symetrii funkcji falowych determinują reguły wyboru w przejściach między cząsteczkowymi stanami elektronowymi. Poniżej podane są reguły wyboru obowiązujące w dipolowych elektrycznych, ro-wibracyjnych przejściach elektronowych (tylko takie przejścia są tematem tej rozprawy).

Główne reguły wyboru:

1. $\Delta J = 0, \pm 1$ z wyłączeniem $J=0 \leftrightarrow J=0$ dla przejść dipolowych
 2. $+\leftrightarrow -; +\leftrightarrow +; -\leftrightarrow -$
 3. $g\leftrightarrow u; g\leftrightarrow g; u\leftrightarrow u$
- } dozwolone są jedynie przejścia mieszające parzystość stanów

Reguły wyboru obowiązujące dla przypadku Hunda (a):

1. $\Delta \Lambda = 0, \pm 1$
2. $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+; \Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-; \Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-$
3. $\Delta S = 0$; dozwolone są przejścia tylko między stanami o tej samej multipletowości (reguła obowiązuje tym słabiej im silniejsze jest sprzężenie S i Λ - tzn. im większy jest ładunek jąder atomów tworzących cząsteczkę)
4. $\Delta \Sigma = 0$; rzut spinu na oś międzyjądrową jest zachowany
5. $\Delta \Omega = 0, \pm 1$
6. między stanami o $\Omega = 0$ zabronione jest przejście w którym nie zmienia się J

Reguły wyboru obowiązujące tylko dla przypadku Hunda (c):

1. $\Delta\Omega = 0, \pm 1$
2. $0^+ \leftrightarrow 0^+$; $0^- \leftrightarrow 0^-$; $0^+ \leftrightarrow 0^-$ (symbol „0” odnosi się do wartości Ω).

2.3.4. Konwencja stosowana w zapisie przejść elektronowych

Elektronowy stan podstawowy cząsteczki oznaczany jest zawsze litera X (np. $X0_g^+$). Dla kolejnych stanów stosowana jest konwencja alfabetyczna A, B, C, \dots lub a, b, c, \dots (niekiedy zamiast stosować taki zapis podaje się konfigurację asymptoty atomowej, do której koreluje układ cząsteczkowy). W notacji przejść zawsze pierwszy występuje stan wyżej wzbudzony, a drugi w kolejności jest ten o niższej energii (np. widmo wzbudzenia zapiszemy: $B1 \leftarrow X0^+$, natomiast widmo fluorescencji: $B1 \rightarrow X0^+$). Dodatkowo przy oznaczeniu stanu podawane są oznaczenia stanu ro-wibracyjnego (v'', J'') oraz (v', J') odpowiednio przy niżej i wyżej wzbudzonym stanie.

3. Metody wyznaczania krzywych potencjałów cząsteczkowych

Niemożliwość ścisłego rozwiązania problemu wielu ciał jakim jest układ cząsteczkowy wymaga stosowania uproszczonych modeli dość dobrze reprezentujących sytuację rzeczywistą, a jednocześnie dających się rozwiązać numerycznie, bądź też stosowania rozwiązania zależnego od parametrów i ustalania wartości tych parametrów na podstawie wyników eksperymentu. Pierwsza metoda nosi nazwę obliczeń *ab initio*. Dla badanych w tej pracy stanów cząsteczkowych istnieją wyniki takich obliczeń i otrzymane w wyniku analizy widm doświadczalnych krzywe energii potencjalnej są z nimi porównywane.

3.1. Obliczenia *ab initio*

Przegląd metod *ab initio* stosowanych w celu wyznaczania krzywych energii potencjalnej w cząsteczkach van der Waalsowskich znaleźć można w [8]. Tutaj zostanie przedstawiona jedynie idea obliczeń wykonanych przez Czuchaja i współpracowników dla cząsteczek CdKr i Cd₂ [9-11], ponieważ uzyskane przez nich wyniki są materiałem porównawczym w niniejszej pracy.

Badane cząsteczki składają się z dwóch wieloelektronowych atomów. Rozwiązanie problemu wielociałowego (metodą Hartree – Focka) może być znacznie uproszczone gdy zastąpi się elektrony wnętrza atomu (rdzenia) przez odpowiedni pseudopotencjał. W cytowanych pracach ten pseudopotencjał zależy od doświadczalnych wartości energii jonizacji atomu w stanach o różnym kręcie orbitalnym (s, p, d, ...), co oznacza, że jest on parametrycznie zależny od krętu orbitalnego atomu. W obliczeniach zastosowano przybliżenie Borna – Oppenheimera (patrz rozdział 2.1), zgodnie z którym hamiltonian cząsteczki podzielono na operator energii kinetycznej tzw. elektronów walencyjnych (to jest tych, które nie zostały uwzględnione w funkcji opisującej pseudopotencjał rdzenia atomu) i operator opisujący oddziaływanie. Ten ostatni zapisano w postaci:

$$V = \sum_{\lambda} (V^{\lambda} + V_{pol}^{\lambda}) + \sum_{j>i=1}^N \frac{1}{r_{ij}} + V_{coul} + V_{cc} . \quad (3.1)$$

V^λ reprezentuje oddziaływanie coulombowskie oraz uwzględnia oddziaływanie wymiany i zakaz Pauliego pomiędzy elektronami „walencyjnymi” i elektronami rdzenia atomu λ . V_{pol}^λ to człon polaryzacyjny, opisujący korelacje między elektronami „walencyjnymi” i „wnętrzem atomu”. Trzecia suma w równaniu reprezentuje coulombowskie odpychanie między elektronami „walencyjnymi”, a dwa ostatnie człony oddziaływanie rdzeni atomów tworzących cząsteczkę. Pierwszy z tych członów (V_{cou}) opisuje oddziaływanie dwóch punktowych ładunków, a drugi (V_{cc}) dodatkowe krótkozasięgowe odpychanie spowodowane przekrywaniem się rdzeni atomów. Analityczną postać poszczególnych członów równania (3.1), jak również opis procedury obliczeniowej można znaleźć w pracach [9-12].

W cytowanych pracach stosowane są różne warianty przedstawionej tu bardzo ogólnie metody obliczeniowej. Bardzo istotnym czynnikiem wpływającym na dokładność przeprowadzanych obliczeń jest ilość elektronów, które nie wchodzi do funkcji rdzenia. Ponadto w pracach [10] i [11] człony opisujące hamiltonian oddziaływania zdefiniowane są w nieco inny sposób (w szczególności zależność sprzężenia spin-orbita jest funkcją odległości międzyjądrowej atomów w cząsteczce), co ma duży wpływ na postać przewidywanych krzywych energii potencjalnej.

Możliwość użycia coraz wydajniejszych komputerów powoduje, że obliczenia *ab initio* stają się coraz dokładniejsze (np. można uwzględnić większą liczbę elektronów „walencyjnych”). Wyniki tych obliczeń są bardzo wartościowym materiałem porównawczym dla metod wyznaczania potencjałów opartych o analizę widm cząsteczkowych. Co więcej, w sytuacji gdy pomiary dotyczą stanów nie obserwowanych wcześniej, mogą być cenną wskazówką w planowaniu doświadczeń. Wydaje się jednak, że z powodu dużej liczby przybliżeń stosowanych w obliczeniach *ab initio* nieodzowne jest weryfikowanie otrzymanych tą metodą rezultatów przy pomocy wyników z doświadczenia.

3.2. Analityczna postać potencjału cząsteczkowego

Znajomość analitycznej postaci funkcji opisującej potencjał oddziaływania międzyatomowego $V(R)$ pozwala na rozwiązanie radialnego równania Schrödingera:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V(R) \right] \psi = E \psi \quad (3.2)$$

i znalezienie wartości poziomów energetycznych cząsteczki w danym stanie elektronowym. W badaniach własności układów cząsteczkowych doświadczenie dostarcza informacji o energiach poziomów, a poszukiwana jest właśnie postać potencjału, która pozwala odtworzyć te wyniki doświadczalne. Generalnie, każda funkcja opisująca krzywą potencjału powinna spełniać trzy podstawowe warunki:

- 1) gdy $R \rightarrow 0$, potencjał powinien dążyć do nieskończoności,
- 2) gdy $R \rightarrow \infty$, potencjał powinien dążyć do pewnej stałej wartości (odpowiadającej sumie energii dwóch nieoddziałujących atomów),
- 3) krzywa potencjału powinna mieć minimum, co jest warunkiem istnienia trwałego stanu cząsteczkowego (istnieją bardzo liczne stany odpychające – niezwiązane, które nie są rozważane w tej pracy).

Funkcja ta musi z jednej strony zależeć od możliwie niewielkiej ilości parametrów wyznaczanych na podstawie wyników doświadczalnych, a z drugiej jak najdokładniej odtwarzać (poprzez rozwiązanie równania Schrödingera) obserwowane wartości energii poziomów cząsteczkowych. Zaproponowano wiele analitycznych postaci funkcji energii potencjalnej. Niżej zostaną omówione tylko te, które zostały użyte podczas analizy wyników doświadczalnych prezentowanych w tej pracy. Należy podkreślić, że duża ilość zaproponowanych postaci funkcji opisujących krzywe energii potencjalnej wynika z jednej strony z różnorodności układów cząsteczkowych, z drugiej - z trudności jakie sprawia reprezentacja energii potencjalnej przy pomocy funkcji analitycznej w szerokim zakresie odległości jąder atomowych w cząsteczce. Dlatego też rzadko udaje się przedstawić krzywą potencjału cząsteczkowego przy pomocy jednej funkcji analitycznej.

3.2.1. Potencjał Morse'a

Potencjał Morse'a [13] jest bardzo użyteczną i często używaną analityczną postacią funkcji energii potencjalnej cząsteczki. Odpychająca i przyciągająca część potencjału reprezentowana jest przez eksponenty odległości od położenia równowagowego jąder atomów w cząsteczce R_e :

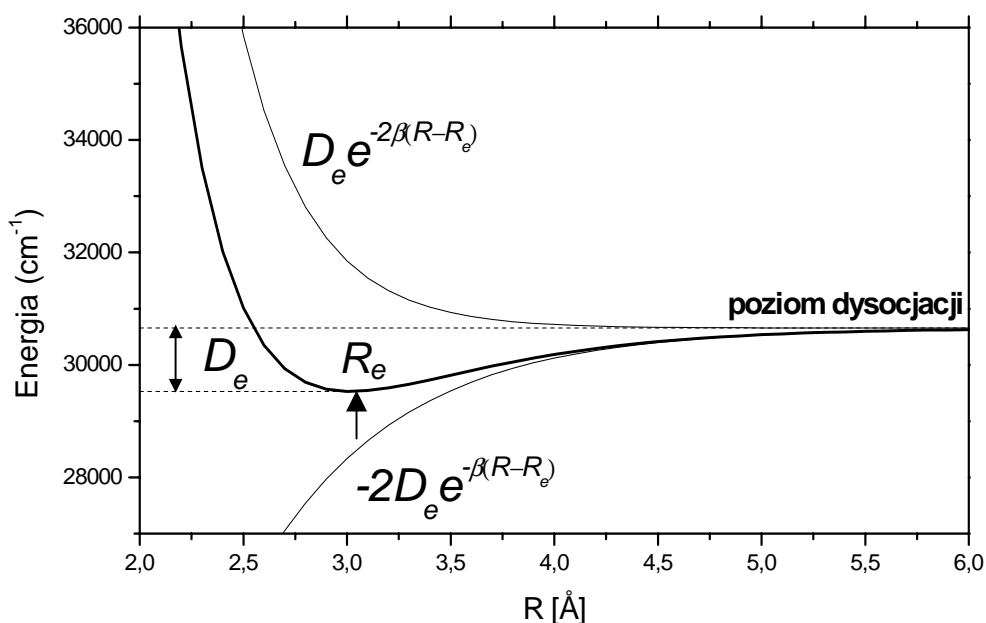
$$U(R) = D_e \left(e^{-2\beta(R-R_e)} - 2e^{-\beta(R-R_e)} \right). \quad (3.3)$$

Krzywa ta pokazana jest na Rys. 4. Najczęściej potencjał Morse'a zapisywany jest w postaci:

$$U(R) = D_e \left(1 - e^{-\beta(R-R_e)} \right)^2, \quad (3.3a)$$

gdzie D_e jest głębokością studni potencjału (Rys. 4), a β stałą wyznaczaną na podstawie znajomości poziomów energetycznych cząsteczki. Z równania (3.3a) widać, że potencjał Morse'a ma skończoną wartość w $R=0$, więc nie spełnia jednego z warunków koniecznych do poprawnej reprezentacji krzywej energii potencjalnej cząsteczki. Ta niedogodność nie ma jednak praktycznego znaczenia, gdyż problem dotyczy jedynie obszaru gdzie R jest bardzo małe.

Rozwiązanie równania Schrödingera, w którym energia potencjalna opisana jest potencjałem Morse'a prowadzi do analitycznej postaci termu wibracyjnego:



Rys. 4. Potencjał Morse'a. Na rysunku pokazano odpychającą i przyciągającą część potencjału tworzące krzywą o głębokości D_e i minimum w R_e . Pokazana krzywa opisuje potencjał cząsteczkowy stanu $A0^+(5^3P_1)$ w cząsteczce CdXe [14].

$$G(v) = \beta \sqrt{\frac{D_e h}{2\pi^2 c \mu_r}} \left(v + \frac{1}{2} \right) - \frac{h \beta^2}{8\pi^2 c \mu_r} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2. \quad (3.4)$$

Wynik ten jest zgodny z dokładnością do drugiego członu z wynikiem otrzymanym w przybliżeniu oscylatora anharmonicznego (por. wzór 2.18). Porównując człony przy odpowiednich potęgach $(v + 1/2)$:

$$\omega_e = \beta \sqrt{\frac{D_e h}{2\pi^2 c \mu_r}} \quad \text{i} \quad \omega_e x_e = \frac{\beta^2 h}{8\pi^2 c \mu_r}$$

otrzymujemy:

$$\omega_e x_e = \frac{\omega_e^2}{4D_e} \quad \text{oraz} \quad (3.5)$$

$$\beta = \sqrt{\frac{2\pi^2 c \mu_r}{D_e h}} \omega_e = \sqrt{\frac{8\pi^2 c \mu_r \omega_e x_e}{h}} \quad (3.6a) \quad (3.6b)$$

Potencjał Morse'a, mimo iż jest funkcją zaledwie trzech wyznaczanych doświadczalnie parametrów (D_e , β , R_e), może bardzo dobrze opisywać rzeczywistą krzywą energii potencjalnej w cząsteczce. Jest on szczególnie dobrą reprezentacją dna potencjału. W odległości jąder atomów bliskiej odległości równowagowej R_e krzywa energii potencjalnej jest bardzo dobrze przybliżana przez potencjał oscylatora anharmonicznego (z uwzględnieniem niewielkiej liczby członów rozwinięcia), co jest dokładnie odtwarzane przez potencjał Morse'a. Istnieją różne modyfikacje krzywej Morse'a (wprowadzające dodatkowe, wyznaczane doświadczalnie parametry) pozwalające z większą dokładnością odtworzyć zachowanie rzeczywistego potencjału w jego odpychającej części i blisko poziomu dysocjacji cząsteczki [5,8].

3.2.3. Potencjał Lennarda-Jonesa

Funkcja Lennarda-Jonesa [15] zakłada istnienie potęgowej zależności energii potencjalnej cząsteczki od odległości międzyjądrowej zarówno w krótko-, jak i w

długozasięgowej części krzywej potencjału. W ogólnej postaci można zapisać ją w następujący sposób:

$$U_{L-J(n-m)} = \frac{C_n}{R^n} - \frac{C_m}{R^m}. \quad (3.7)$$

Stałe C_n i C_m odnoszą się odpowiednio do odpychającej i przyciągającej części potencjału. W tej formie krzywa nazywana jest potencjałem Lennarda-Jonesa ($n-m$). W praktyce często stosuje się postać wzoru (3.7), w którym $m = 6$:

$$U_{L-J(n-6)} = \frac{C_n}{R^n} - \frac{C_6}{R^6}. \quad (3.8)$$

Uzasadnione jest to dobrą zgodnością takiej reprezentacji z wynikami doświadczalnymi, jak również z teoretycznym opisem oddziaływania na dużych odległościach międzyjądrowych (dla cząsteczek van der waalsowskich długozasięgowa część potencjału: $\sim 1/R^6$). Dla znanych wartości D_e i R_e wzór (3.8) można napisać w postaci:

$$U_{L-J(n-6)} = \frac{D_e}{n-6} \left[6 \left(\frac{R_e}{R} \right)^n - n \left(\frac{R_e}{R} \right)^6 \right], \quad (3.9)$$

przy czym: $C_n = 6 \frac{D_e}{n-6} R_e^n$ oraz $C_6 = n \frac{D_e}{n-6} R_e^6$.

Wyznaczenie parametru C_6 możliwe jest przez obliczenia *ab initio* lub za pomocą przybliżonych metod analitycznych (Kramer-Herschbach [16], London-Drude [17], Slater-Kirkwood [18]) bazujących na analizie długozasięgowej części potencjału cząsteczkowego (omówienie tych metod dostępne jest w [8]).

3.2.4. Potencjał Maitlanda-Smitha (n_0, n_1)

Maitland i Smith zaproponowali modyfikację potencjału Lennarda-Jonesa (n, m), wprowadzając zależność parametru n od odległości międzyjądrowej R [19]. Potencjał ten ma postać (3.9) z tym, że występujące we wzorze n wyrażone jest w następujący sposób:

$$n(R) = n_0 + n_1 \left(\frac{R}{R_e} - 1 \right), \quad (3.10)$$

gdzie n_0 i n_1 są stałymi. Taka postać krzywej energii potencjalnej, choć pierwotnie zaproponowana dla homo- i heteronuklearnych dimerów gazów szlachetnych jest również bardzo użyteczna w opisie innych cząsteczek van der Waalsowskich. Należy zwrócić uwagę na fakt, że aby potencjał Maitlanda-Smitha (n_0, n_1) poprawnie opisywał energię potencjalną cząsteczki w granicy $R \rightarrow 0$, konieczne jest, aby $n_0 > n_1$.

3.2.5. Potencjał Morse - van der Waals

W różnych zakresach odległości jąder atomów tworzących cząsteczkę, różna reprezentacja potencjału najlepiej odpowiada rzeczywistości. Jak pokazano wyżej potencjał Morse'a dobrze opisuje krzywą energii potencjalnej cząsteczki tam, gdzie wzór na wartość termów energetycznych otrzymany w przybliżeniu oscylatora anharmonicznego można ograniczyć do niewielu członów rozwinięcia (czyli w pobliżu R_e). W zakresie dużych R rzeczywisty potencjał proporcjonalny jest do czynnika $1/R^6$. Granicę, poza którą potencjał dyspersyjny ($D_e - C_6/R^6$) jest stosowny do opisu części długozasięgowej krzywej energii potencjalnej cząsteczki w elektronowym stanie podstawowym określa tzw. promień Le Roya. Zgodnie z teorią Le Roya [20] dla cząsteczek $MeGS$ (Me – metal, GS – gaz szlachetny) jego wartość można wyznaczyć na podstawie wzoru:

$$R_{LR} = 2 \left(\sqrt{\langle R_{Me}^2 \rangle} + \sqrt{\langle R_{GS}^2 \rangle} \right), \quad (3.11)$$

gdzie $\langle R_a^2 \rangle$ jest wartością oczekiwaną kwadratu promienia walencyjnej powłoki elektronowej atomu a . Dla stanów podstawowych cząsteczek $CdKr$ i Cd_2 wyznaczone na podstawie wyrażenia (3.11) wartości R_{LR} wynoszą odpowiednio 7.20 Å i 6.52 Å.

W obszarze pośrednim ($R_e < R < R_{LR}$) istotny wkład do krzywej potencjału wnoszą czynniki ($1/R$) w wyższych potęgach (por. dyskusja w Rozdziale 1). Próbą uwzględnienia tych zależności w jednym analitycznym wzorze jest zaproponowany przez Yorka i innych [21] potencjał kombinacyjny postaci:

$$U_{M-vdW} = D_e \left(1 - e^{-\beta(R-R_e)}\right)^2 - \left(1 - e^{-(R/R_c)^{1/2}}\right) \left(\frac{C_6}{R^6} + \frac{C_8}{R^8} + \dots\right). \quad (3.12)$$

Pierwszy składnik wyrażenia (3.12) to omawiana już krzywa Morse'a, drugi to reprezentacja długozasięgowej części potencjału uwzględniająca dowolną ilość członów rozwinięcia multipolowego. Natomiast człon $1 - \exp(-(R/R_c)^{1/2})$ zapewnia płynne przejście między dwiema reprezentacjami potencjału. Przedstawiona analityczna funkcja była z powodzeniem stosowana przy opisie potencjałów cząsteczek van der Waalsowskich [8]. Należy zwrócić uwagę, że oprócz stałych C_6 , C_8 , ... konieczne jest wyznaczenie stałej R_c , która w typowych przypadkach ma wartość z zakresu R , dla których reprezentacja przy pomocy długozasięgowej części funkcji (3.12) jest poprawna.

3.3. Metody numeryczne

Istnieje szeroka gama numerycznych metod pozwalających na wyznaczanie kształtu krzywych energii potencjalnej cząsteczkowych stanów elektronowych w oparciu o widma mierzone w doświadczeniu. Ostatecznym warunkiem poprawności tych metod jest zgodność otrzymanych w wyniku obliczeń przewidywań teoretycznych z wynikami doświadczalnymi. Ponadto, metody numeryczne muszą ściśle bazować na modelu poprawnie z punktu widzenia mechaniki kwantowej opisującym układ cząsteczkowy. Jest to konieczne, ponieważ od rezultatów tych metod oczekujemy nie tylko zgodności z wynikami doświadczalnymi, ale również tego, że dadzą się ekstrapolować w obszary, gdzie ewidencja doświadczalna jest słaba i gdzie ilość informacji uzyskanej z analizy widm nie daje bezpośredniej możliwości zastosowania tych metod. W opracowaniu wyników doświadczalnych otrzymanych przez autora tej pracy zastosowano dwie metody obliczeniowe bazujące na metodach Rydberga-Kleina-Reesa (*RKR*) i Inverse Perturbation Approach (*IPA*).

3.3.1. Metoda RKR

Metoda *RKR* [22-24] bazuje na kwaziklasycznym przybliżeniu *WKB* (Wentzel-Kramers-Brillouin). Stosując to przybliżenie możemy zapisać warunek kwantyzacji Borna-Sommerfelda dla potencjału cząsteczkowego w następujący sposób:

$$\nu + \frac{1}{2} = \sqrt{\frac{2\mu_r}{\pi\hbar^2}} \int_{R_1}^{R_2} [E_{\nu,J} - V_J(R)]^{1/2} dR, \quad (3.13)$$

gdzie $R_1(\nu)$ i $R_2(\nu)$ oznaczają wewnętrzny i zewnętrzny punkt zwrotu (klasyczne granice studni potencjału) i zdefiniowane są przez warunek: $E_{\nu,J} = V_J(R_1(\nu)) = V_J(R_2(\nu))$. V_J jest efektywnym potencjałem i może być zapisany w postaci (por. wzór 2.15):

$$V_J(R) = V(R) + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu_r R^2}. \quad (3.14)$$

Potraktowanie ν jako ciągłego parametru i zróżniczkowanie równania (3.13) względem E oraz $J(J+1)$ [23] daje w rezultacie dwa równania:

$$R_1(\nu) - R_2(\nu) = 2 \sqrt{\frac{\hbar^2}{2\mu_r}} \int_{\nu_0}^{\nu} \frac{d\nu'}{[G_{\nu} - G_{\nu'}]^{1/2}} \equiv 2f \quad (3.15)$$

$$\frac{1}{R_1(\nu)} - \frac{1}{R_2(\nu)} = 2 \sqrt{\frac{2\mu_r}{\hbar^2}} \int_{\nu_0}^{\nu} \frac{B_{\nu'} d\nu'}{[G_{\nu} - G_{\nu'}]^{1/2}} \equiv 2g \quad (3.16)$$

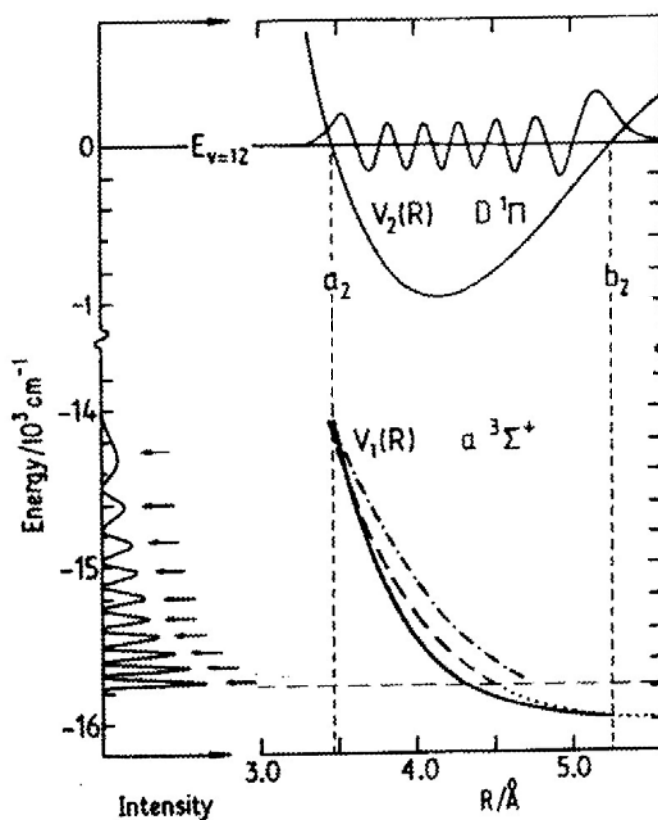
definiujące metodę *RKR*. We wzorach (3.15) i (3.16) ν_0 oznacza wartość „uciągłonej” wibracyjnej liczby kwantowej w minimum potencjału, $B_{\nu} = \partial E(\nu, J) / \partial [J(J+1)]_{J=0}$ moment bezwładności rotacji, natomiast G_{ν} jest energią związaną z wibracyjnym poziomem ν . Dla gładkiej reprezentacji funkcji G_{ν} i B_{ν} możliwe jest numeryczne wyliczenie całek f i g . Zapisanie tych równań w formie:

$$R_1(\nu) = \sqrt{f^2 + f/g} - f, \quad (3.17)$$

$$R_2(\nu) = \sqrt{f^2 + f/g} + f \quad (3.18)$$

jest podstawą numerycznej metody pozwalającej na wyznaczenie klasycznych punktów zwrotu dla studni potencjału cząsteczkowego, co jest równoznaczne z wyznaczeniem postaci krzywej energii potencjalnej [25].

W oparciu o widmo fluorescencji lub widmo wzbudzenia ze stanu związanego do stanów kontinuum procedura oparta na metodzie *RKR* pozwala na wyznaczenie gałęzi odpychającej potencjału powyżej granicy dysocjacji cząsteczki [26, 27]. Stan związany, z którego rozpoczyna się przejście reprezentowany jest przez funkcję falową oscylatora harmonicznego tak, że z kształtu doświadczalnego widma odzwierciedlającego całość przekrycia funkcji falowych stanów zaangażowanych w przejście możliwe jest „mapowanie” ekstremów tej funkcji falowej na szukaną gałąź potencjału (Rys. 5) i stąd wyznaczenie kształtu krzywej energii potencjalnej cząsteczki. Szczegółowy opis procedury obliczeniowej zawiera instrukcja programu użytego do obliczeń [28].



Rys. 5. Metoda wyznaczenia gałęzi odpychającej potencjału stanu podstawowego cząsteczki na podstawie pozycji ekstremów zmierzonego widma fluorescencji. Rysunek pochodzi z pracy [26] (przedstawione wyniki dotyczą widma fluorescencji cząsteczki NaK).

Przy pomocy tej metody możliwe jest również wyznaczenie zależności momentu dipolowego przejścia od odległości międzyjądrowej atomów w cząsteczce poprzez badanie rozkładu natężeń w mierzonym widmie (amplituda przejścia $\propto \int_0^\infty \psi_f(R)M(R)\psi_s(R)$, gdzie ψ_s i ψ_f oznaczają funkcje falowe początkowego i końcowego stanu związanego przejściem, a $M(R)$ jest dipolowym momentem elektrycznym przejścia).

3.3.2. Metoda IPA

Metoda IPA [29, 30] jest całkowicie kwantowomechaniczną (w przeciwieństwie do kwaziklasycznej metody RKR) metodą wyznaczania rzeczywistych krzywych energii potencjalnych cząsteczek dwuatomowych. Polega ona na rozwiązaniu radialnego równania Schrödingera dla cząsteczki dwuatomowej (por. wzór (2.10)):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu_r R^2} + U(R) \right] \xi_{vJ} = E_{vJ} \xi_{vJ} \quad (3.19)$$

z przybliżoną wartością potencjału cząsteczkowego $U(R)=U_0(R)$ i znalezieniu takiej postaci tego potencjału (przy użyciu rachunku zaburzeń), dla której rozwiązanie problemu najlepiej odtwarza wyznaczone doświadczalnie poziomy energetyczne cząsteczki (\tilde{E}_w). W pierwszym kroku poszukiwane są poprawki $\delta U(R)$ do potencjału $U_0(R)$ w takiej postaci, aby rozwiązanie równania (3.19) z potencjałem $U_0(R)+\delta U(R)$ dawało wartości poziomów energetycznych E_w zgodne z wyznaczonymi w doświadczeniu \tilde{E}_w . Następnie, jeśli nie została osiągnięta żądana zgodność między wartościami E_w i \tilde{E}_w potencjał $U_0(R)+\delta U(R)$ traktowany jest jako kolejne przybliżenie rzeczywistego potencjału i cała procedura może być powtarzana, aż wymagany warunek zgodności zostanie osiągnięty.

Rozwiązaniem równania (3.19) z potencjałem U_0 są przybliżone funkcje falowe ξ_w^0 i wartości własne E_w^0 układu. Poprawka pierwszego rzędu do wartości energii poziomu opisanego przez liczby kwantowe (v i J), spowodowana wprowadzeniem δU do potencjału cząsteczkowego, obliczana jest przy pomocy wyrażenia:

$$\delta E_w = \langle \xi_w^0 | \delta U(R) | \xi_w^0 \rangle. \quad (3.20)$$

Poprawka δU musi minimalizować różnicę między (\tilde{E}_w) i ($E_w+\delta U(R)$). Zdefiniowana jest ona w następujący sposób:

$$\delta U(R) = \sum_i c_i f_i(R), \quad (3.21)$$

gdzie f_i są założonymi funkcjami bazowymi. Przy takiej reprezentacji poprawki do potencjału wzór (3.20) przyjmują postać:

$$\delta E_w = \sum_i c_i \langle \xi_w^0 | f_i(R) | \xi_w^0 \rangle = \sum_i c_i K_{i,w} . \quad (3.22)$$

Problem wyznaczenia krzywej energii potencjalnej badanego stanu cząsteczkowego ostatecznie sprowadza się do rozwiązania równania macierzowego:

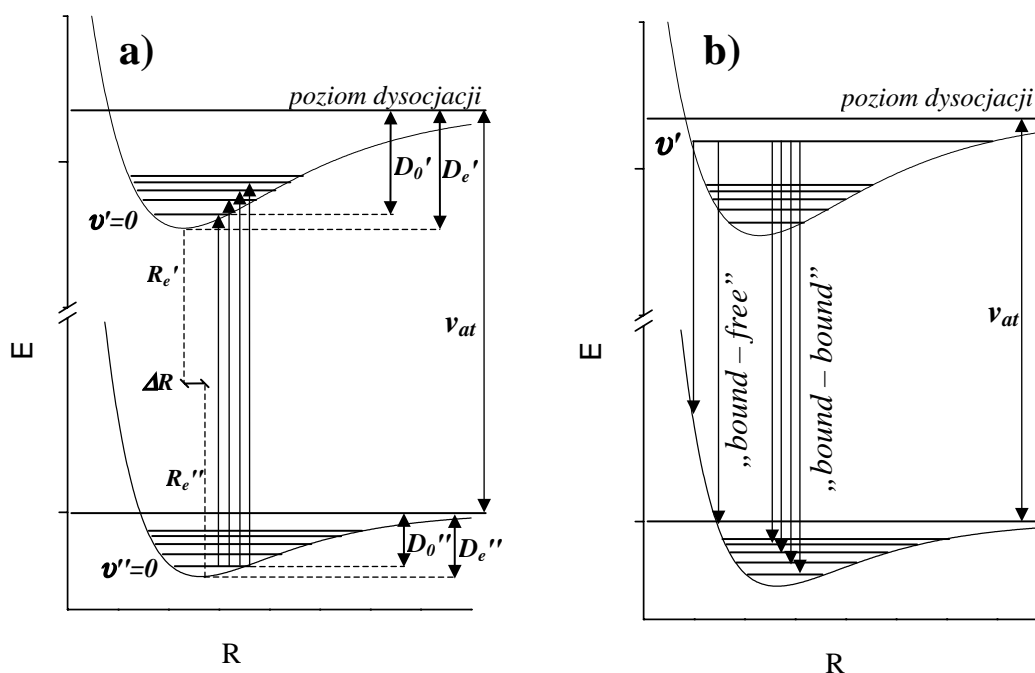
$$dE = K \cdot c, \quad (3.23)$$

gdzie dE jest wektorem zawierającym różnice ($\tilde{E}_w - E_w$), K jest macierzą współczynników $K_{i,w}$, a c wektorem zawierającym szukane wartości $\delta U(R)$.

Przedstawiona metoda obliczeniowa realizowana jest przez program komputerowy autorstwa Pashova i innych [31], który został użyty do analizy wyników doświadczalnych przedstawionych w niniejszej rozprawie. Program wprowadza reprezentacje poprawek do przybliżonej wartości potencjału cząsteczkowego w postaci punktów o współrzędnych (R_i, U_i) połączonych funkcją sklejaną (ang. „spline”), oraz korzysta z bezpośrednio wyznaczonych w doświadczeniu wartości poziomów energetycznych cząsteczki. W tej wersji procedura *IPA* daje poprawne wyniki w przypadkach, w których metoda *RKR* jest trudna do zastosowania (płytko studnia potencjału, poziomy blisko granicy dysocjacji [32]) lub w ogóle nie daje się zastosować (więcej niż jedno minimum w krzywej energii potencjalnej cząsteczki [33]).

4. Struktura przejść elektronowych w cząsteczce

W procesie, w którym w wyniku absorpcji lub emisji światła zmienia się stan elektronowy cząsteczki, najczęściej zmienia się również jej stan wibracyjny i rotacyjny. Rysunek 6 pokazuje schematycznie proces powstawania widm wzbudzenia i fluorescencji w przypadku przejść między stanami związanymi, jak również w przejściach do stanów kontinuum.

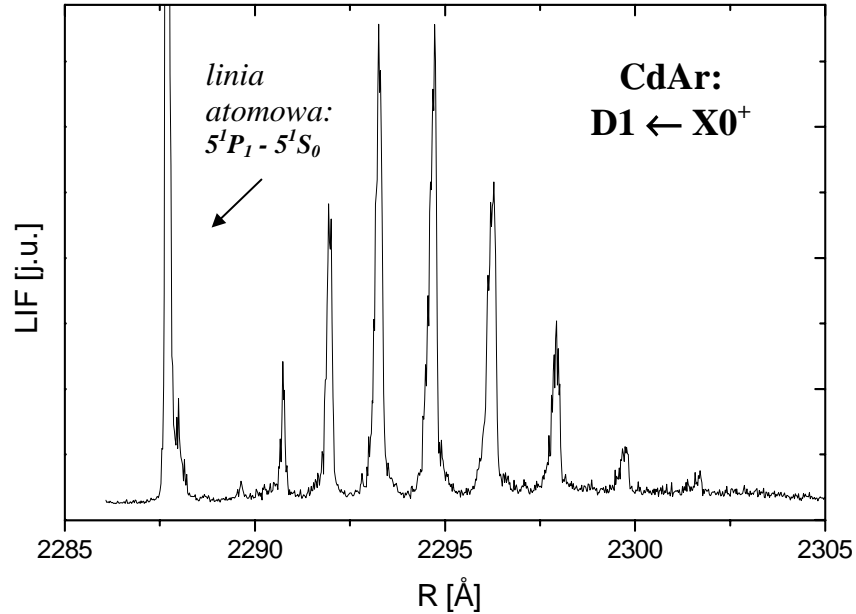


Rys. 6. Schematyczna ilustracja powstawania widm **a)** wzbudzenia i **b)** fluorescencji. D_e i D_0 oznaczają odpowiednio głębokość studni potencjału i energię dysocjacji, R_e'' i R_e' odległości równowagowe atomów w cząsteczce odpowiednio w dolnym i górnym stanie elektronowym, a ΔR – różnicę tych odległości. Wykres **a)** przedstawia powstawanie najczęściej analizowanego w tej pracy typu widma wzbudzenia (progresa ze stanu podstawowego $v'=0,1,2,.. \leftarrow v''=0$), **b)** schemat powstawania widma fluorescencji z selektywnie wzbudzonego poziomu v' . Pokazane są przejścia do stanów związanych („bound-bound”) i do stanów kontinuum („bound-free”). v_{at} reprezentuje przejście między swobodnymi atomami, do których asymptotycznie zbiegają oba stany elektronowe.

4.1. Wibracyjna struktura widma wzbudzenia

Rysunek 7 pokazuje przykładowe widmo wzbudzenia zarejestrowane przez autora w eksperymencie polegającym na laserowym wzbudzeniu cząsteczek w wiązce naddźwiękowej. Jest to typowy przykład rejestrowanych widm wzbudzenia. Wychłodzenie

wewnętrznych stopni swobody cząsteczek w strumieniu naddźwiękowym (problem ten dyskutowany jest w części drugiej rozprawy) mocno ogranicza obsadzenie poziomów o $v'' > 0$, przez co praktycznie obserwowane są tylko przejścia odpowiadające wzbudzeniom z poziomów o $v'' = 0$.



Rys. 7. Zmierzone przez autora widmo wzbudzenia $D1(5^1P_1) \leftarrow X0^+(5^1S_0)$ w cząsteczce CdAr. Zarejestrowana została linia atomowa, oraz przejścia wibracyjne odpowiadające progresji: $v' \leftarrow 0 = v''$. Prezentowane widmo można porównać z wynikami prezentowanymi w [8].

4.1.1. Energie przejść

Różnica termów dwóch stanów związanych cząsteczki wyraża się wzorem:

$$v = T' - T'', \quad (4.1)$$

gdzie T' oznacza term ro-wibracyjny w wyższym stanie elektronowym, a T'' w niższym. Korzystając z (2.17) możemy napisać:

$$v = \left[T_e' - T_e'' \right] + \left[G(v') - G(v'') \right] + \left[F_{v'}(J') - F_{v''}(J'') \right] = v_e + v_{wib} + v_{rot}, \quad (4.2)$$

gdzie trzy człony opisują odpowiednio: term elektronowy, wibracyjny i rotacyjny (wskaźniki v' i v'' przy symbolu F oznaczają, że term rotacyjny związany jest z konkretnym poziomem

wibracyjnym). Chwilowo zaniedbamy v_{rot} (które w typowych przypadkach jest o rząd wielkości mniejsze od v_{wib}), co jest równoznaczne z przyjęciem, że $(F(J)=0)$ w stanach, między którymi zachodzi przejście. Takie podejście jest często stosowane w tej rozprawie, ponieważ przejścia rotacyjne nie są rozdzielone w zmierzonych przez autora widmach. W wiązce naddźwiękowej, z użyciem której odbywają się pomiary, wewnętrzne stopnie swobody cząsteczek są wychładzane, przez co najsilniej populowane są stany o niskich wartościach liczb kwantowych v i J . W przypadku poziomów rotacyjnych degeneracja ze względu na liczbę kwantowa J (patrz Rozdział 4.2) powoduje zwiększanie obsadzenia poziomów o wyższych wartościach J , jednak obniżanie temperatury rotacyjnej ma decydujące znaczenie i istotnie wpływa na ograniczenie tej tendencji (por. wzór 4.29). Ponieważ masa badanych cząsteczek (CdKr i Cd₂) jest stosunkowo duża, różnice energetyczne między stanami rotacyjnymi są na tyle małe, że szerokość spektralna użytego lasera uniemożliwia rozdzielenie przejść rotacyjnych nawet w przypadku, gdy obsadzenie stanów z $J > 0$ jest znaczące (zagadnienie to jest szerzej dyskutowane w części drugiej).

Przy poczynionym założeniu, wykorzystując wyrażenie na term wibracyjny (2.18) i podstawiając $T'_e - T''_e = v_{at} - D'_e + D''_e$ wyrażenie (4.2) możemy zapisać w postaci:

$$v_{v' \leftarrow v''} = v_{at} - D'_e + D''_e + \left[\left(\omega'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right) - \omega'_e x'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 \right) - \left(\omega''_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right) - \omega''_e x''_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right) \right]. \quad (4.3)$$

Stałe D''_e , ω''_e i $\omega''_e x''_e$ opisują dolny a D'_e , ω'_e i $\omega'_e x'_e$ górny stan elektronowy cząsteczki.

4.1.2. Rozkład natężeń linii widmowych, zasada Francka - Condon

Dla wszystkich przejść pomiędzy stanami elektronowymi w cząsteczkach obowiązuje zaproponowana przez Francka [34] i wprowadzona na gruncie mechaniki kwantowej przez Condon [35, 36] tzw. zasada Francka-Condon. Można sformułować ją w następujący sposób:

Przejścia między stanami elektronowymi cząsteczki zachodzą tak szybko, w porównaniu z wibracyjnym ruchem jąder atomów tworzących cząsteczkę, że odległość atomów, jak również ich prędkości nie zmieniają się podczas przejścia.

Oznacza to, że przejścia elektronowe są przejściami pionowymi (schematycznie przedstawia to Rysunek 6). Odległość międzyjądrowa R pozostaje stała, a przejścia mają największe prawdopodobieństwo wtedy, gdy zachodzą między maksimami wibracyjnej funkcji falowej, to jest między tymi położeniami jąder, w których prawdopodobieństwo ich znalezienia jest największe. W obrazie fizyki klasycznej jądra przebywają najdłużej w punktach zwrotu wibracji, to jest w obszarach, gdzie poziomy wibracyjne przecinają krzywą energii potencjalnej. Jest to zgodne z wynikami mechaniki kwantowej z tą różnicą, że dla poziomu $v = 0$ maksimum funkcji falowej pojawia się „w środku” poziomu (a nie w miejscach jego przecięcia z krzywą energii potencjalnej). Ponieważ szerokość rozkładu prawdopodobieństwa jest skończona, w widmie wzbudzenia występuje cała seria przejść do sąsiadujących poziomów wibracyjnych wzbudzonego stanu elektronowego. Przejścia te różnią się długością fali absorbowanego (bądź emitowanego) światła (zgodnie ze wzorem 4.3) oraz prawdopodobieństwem przejścia. To prawdopodobieństwo przejścia określone jest przez *czynniki Francka-Condon* FCF (ang: „Franck-Condon factor”):

$$q_{v'v''} = \left| \int dR (\psi_{v'})^* \psi_{v''} \right|^2, \quad (4.4)$$

to jest całkę przekrywania się wibracyjnych funkcji falowych jąder w stanie podstawowym i wzbudzonym. Współczynniki $q_{v'v''}$ wyrażają równocześnie względne natężenia przejść między różnymi stanami wibracyjnymi. W przypadku, gdy odległość międzyjądrowa nie zmienia się przy wzbudzeniu ($R'_e = R''_e$), minima krzywych potencjałów leżą dokładnie nad sobą. W takim przypadku, $v' = 0 \leftarrow v'' = 0$ jest przejściem o największej intensywności, a przejścia do stanów z $v' > 0$ mają mniejszą amplitudę (pod warunkiem, że stanem początkowym cząsteczki jest stan z $v'' = 0$). Jednak z reguły, podczas wzbudzenia elektronowego zmienia się położenie równowagowe jąder atomów w cząsteczce. Wartość różnicy położenia równowagowych ΔR_e decyduje o rozkładzie natężeń w mierzonym widmie elektronowym. W przypadku wzbudzenia z poziomu o liczbie kwantowej $v'' = 0$ generalna zasada jest taka, że im większe $|\Delta R_e|$ tym bardziej maksimum natężenia w mierzonym

widmie przesuwają się w stronę składowych widma o mniejszej długości fali. Dzięki tej własności możliwe jest ustalenie ΔR_e na podstawie rozkładu natężeń składowych widma wzbudzenia.

Dla porządku należy zaznaczyć, że bezwzględne natężenie linii zależy od obsadzenia stanu, z którego rozpoczyna się przejście i od momentu dipolowego przejścia M (jeśli rozważamy przejścia dipolowe elektryczne). Rozważając wzbudzenie ze stanu podstawowego możemy z dobrym przybliżeniem przyjąć, że $M(R)$ jest stały dla wszystkich obserwowanych przejść i wzór (4.4) dobrze opisuje rozkład natężeń składowych widma. Przy rozważaniu widm fluorescencji, które rozciągają się w szerszym zakresie spektralnym (a co za tym idzie obejmują przejścia między stanami ro-wibracyjnymi i stanami kontinuum w szerokim zakresie R) to założenie nie jest słuszne i konieczne jest uwzględnienie zależności elektrycznego momentu dipolowego przejścia od odległości jąder atomów w cząsteczce.

4.1.3. Metoda Birge-Sponera

Metoda Birge-Sponera [37] jest podstawowym narzędziem stosowanym do analizy widm wzbudzenia prezentowanych w tej pracy. Opiera się ona na fakcie, że odległość między kolejnymi poziomami wibracyjnymi $\Delta G_{v+1/2}$ w obrębie jednego stanu elektronowego zmniejsza się ze wzrostem wibracyjnej liczby kwantowej v . Korzystając ze wzoru (2.18), przy zaniedbaniu członów wyższych niż kwadratowe z v dostajemy:

$$\Delta G_{v+1/2} = G(v+1) - G(v) = \omega_e - 2\omega_e x_e (v+1). \quad (4.5)$$

Stosując zapis termu odnoszący się do poziomu o $v=0$ (a nie do dna potencjału):

$$(G_0 = \omega_0 v - \omega_0 x_0 v^2 + \omega_0 y_0 v^3 + \dots) \quad (4.6)$$

formułę (4.5) można przepisać w postaci:

$$\Delta G_{v+1/2} = G_0(v+1) - G_0(v) = \omega_0 - 2\omega_0 x_0 \left(v + \frac{1}{2} \right). \quad (4.7)$$

Współczynniki z indeksami „0” i „e” w przybliżeniu potencjału Morse’a (przybliżenie oscylatora anharmonicznego ograniczone do drugiego członu rozwinięcia względem v) powiązane są ze sobą relacjami:

$$\omega_0 \approx \omega_e - \omega_e x_e, \quad (4.8)$$

$$\omega_0 x_0 \approx \omega_e x_e. \quad (4.9)$$

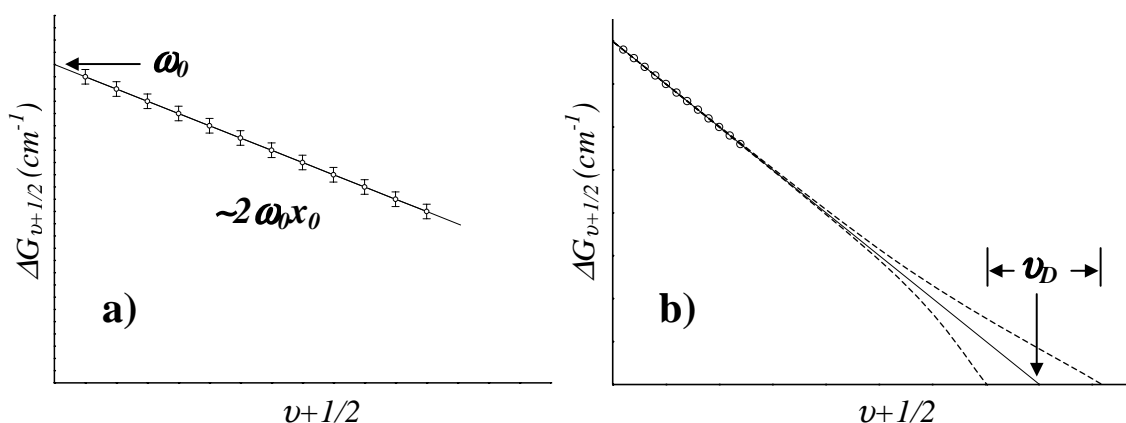
Przedstawienie na wykresie zależności $\Delta G_{v+1/2}$ względem $(v+1)$ lub $(v+1/2)$ daje odpowiednio wartość częstości ω_e lub ω_0 (miejsce przecięcia wykresu z osią pionową) i anharmoniczności $\omega_e x_e$ lub $\omega_0 x_0$ (połowa współczynnika kierunkowego wyznaczonej prostej). Schematycznie ilustruje to Rys. 8(a). Z liniowego wykresu Birge-Sponera można również wyznaczyć v_D , najbliższe poziomowi dysocjacji cząsteczki, oraz wartości D_e i D_0 (por. wzór 3.5):

$$D_e = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e}, \quad D_0 = \frac{\omega_0^2}{4\omega_0 x_0}. \quad (4.10) \quad (4.11)$$

Rysunek 8(b) pokazuje typowy problem powstający przy zastosowaniu metody Birge-Sponera. Przy zbliżaniu się do granicy dysocjacji przybliżenie Morse’a przestaje być wystarczające do opisu potencjału cząsteczkowego, przez co wyznaczone doświadczalnie różnice wartości energii kolejnych poziomów wibracyjnych przestają układać się na prostą. Może to prowadzić do złego oszacowania wartości stałej dysocjacji. To, jak zmienia się znak krzywizny wykresu $\Delta G_{v+1/2}$ zależy od kształtu potencjału cząsteczkowego w jego długozasięgowej części i jest charakterystyczne dla konkretnego stanu cząsteczkowego.

Wykres Birge-Sponera jest w gruncie rzeczy bardzo uproszczoną metodą wyznaczania współczynników Dunhama na podstawie widm doświadczalnych (patrz wyrażenie 2.26). Po pierwsze zakłada się w nim, że wartość termu wibracyjnego zależy tylko od dwóch członów rozwinięcia względem v , po drugie pomija się wkład energetyczny od rotacji cząsteczki (tzn. przyjmuje się, że rozważane są stany o $J = 0$, wtedy $F_v(J) = 0$).

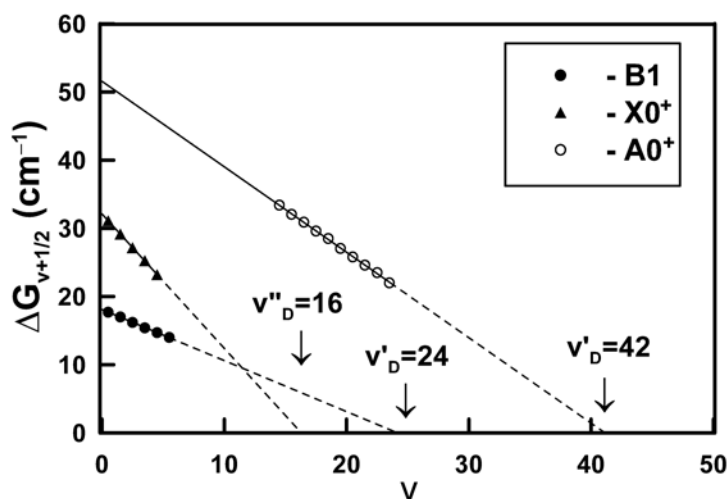
Tak mocno uproszczony sposób postępowania ma jednak ogromne zalety w zastosowaniu do wyników eksperymentalnych analizowanych w tej pracy. Struktura



Rys. 8. Wykres Birge-Sponera: **a)** ilustracja liniowej zależności w obszarze, gdzie metoda daje wiarygodne wyniki. Zaznaczone punkty reprezentują dane doświadczalne obarczone błędem pomiarowym, pokazany jest również sposób wyznaczenia ω_0 oraz $\omega_0 x_0$; **b)** ekstrapolacja liniowej zależności $\Delta G_{v+1/2}$ od v do obszaru blisko dysocjacji cząsteczki, linie przerywane ilustrują możliwe odstępstwa od liniowości na wykresie Birge-Sponera dla termów o liczbie kwantowej v bliskiej poziomowi dysocjacji (v_D)

rotacyjna linii w zmierzonych widmach wzbudzenia nie była rozdzielona i powodowała w praktyce poszerzenie (a także asymetrię) składowych wibracyjnych. Ponieważ do analizy brano położenie linii z błędem określonym przez niepewność wyznaczenia tego położenia, więc błąd powstający przez zaniedbanie struktury rotacyjnej przejścia uwzględniony był w niepewności stałych wibracyjnych wyznaczonych na podstawie liniowego wykresu Birge-Sponera. Nie rozdzielona struktura rotacyjna może silnie asymetryzować kształt linii wibracyjnych, tak że podczas analizy częstość przejścia wibracyjnego należy wyznaczać w oparciu o położenie czoła pasma. Taką sytuację dobrze obrazuje przeprowadzona przez autora analiza widma wzbudzenia $0_v^+ \leftarrow X0_g^+$ cząsteczki Cd_2 przedstawiona w części trzeciej tej rozprawy.

Należy podkreślić, że metoda Birge-Sponera była stosowana zawsze w obszarze dna potencjału, gdzie postać energii termu (2.18) ograniczona do drugiego wyrazu jest dobrze uzasadniona teoretycznie. Granica stosowalności tego przybliżenia jest łatwa do wyznaczenia właśnie na podstawie wykresu Birge-Sponera: gdy przybliżenie Morse'a przestaje dobrze opisywać krzywą energii potencjalnej obserwowane są odchylenia od liniowości punktów na wykresie. Wreszcie poszukiwanie wyższych poprawek do energii termu ($\omega_e y_e, \dots$) na podstawie wyników eksperymentalnych w obszarze, gdzie poprawki te są bardzo małe (blisko dna potencjału) może powodować powstanie dużych błędów z powodu



Rys. 9. Wykres Birge-Sponera dla stanów B1, X0⁺ i A0⁺ w cząsteczce CdXe [14]. Na wykresie pokazano metodę wyznaczenia poziomów wibracyjnych, najbliższych poziomowi dysocjacji cząsteczek w badanych stanach elektronowych.

niepewności eksperymentalnych z jakimi obarczone są energie przejść w widmie wzbudzenia, zwłaszcza jeśli dysponujemy niewielką ilością zmierzonych energii przejść. Przykład zastosowania metody Birge-Sponera do analizy konkretnych stanów cząsteczkowych pokazany jest na Rys. 9.

Metoda Birge-Sponera jest więc praktyczną i stosunkowo dokładną metodą wyznaczania stałych cząsteczkowych na podstawie analizy widm eksperymentalnych i może być z powodzeniem stosowana dla szerokiej klasy układów cząsteczkowych, jeśli oczywiście stosuje się ją rozważnie, pamiętając o jej ograniczeniach.

4.1.4. Metoda Le Roya – Bernsteina

W obszarze krzywej energii potencjalnej blisko poziomu dysocjacji metodą alternatywną dla liniowego wykresu Birge-Sponera jest metoda Le Roya - Bernsteina [38, 39]. Pozwala ona na wyznaczenie efektywnego (nie całkowitego) numeru poziomu wibracyjnego dla którego następuje dysocjacja cząsteczki (v_D) i wartości energii dysocjacji D (mierzonej od poziomu $v'' = 0$). Metoda opiera się na kwaziklasycznym przybliżeniu *WKB* i reprezentacji długozasięgowej części potencjału cząsteczkowego przy pomocy szeregu:

$$U(R) = D - \sum_m \frac{C_m}{R^m} \quad (4.12)$$

Znaczenie symboli C_m i R_m było już dyskutowane (patrz równanie (1.1)). Energie poziomów wibracyjnych blisko poziomu dysocjacji silnie zależą od wartości stałej C_m . Zgodnie z teorią Le Roya - Bernsteina średnia energia termu wibracyjnego wyznaczona na podstawie energii termów sąsiednich $\Delta G_v = [G(v-1) - G(v+1)]/2$ spełnia zależność:

$$\Delta G_v^{2m/(m+2)} = K_m^{2m/(m+2)}(D - G(v)), \quad (4.13)$$

gdzie współczynnik K_m określony jest równaniem:

$$K_m = \frac{\hbar}{\sqrt{\mu_r} C_m^{1/m}} \frac{m \Gamma(1 + 1/m)}{\Gamma(1/2 + 1/m)}, \quad (4.14)$$

gdzie Γ jest funkcją gamma Eulera. Dla cząsteczek van der waalsowskich dominującym członem rozwinięcia (4.12) jest człon z $m=6$ ($U(R) = D - C_6/R^6$). W tej sytuacji równania (4.13) i (4.14) przyjmują postać:

$$\Delta G_v^{3/2} = K_6^{3/2}(D - G(v)), \quad (4.15)$$

$$K_6 = \frac{\hbar}{\sqrt{\mu_r} C_6^{1/6}} \frac{6 \Gamma(7/6)}{\Gamma(3/2)}. \quad (4.16)$$

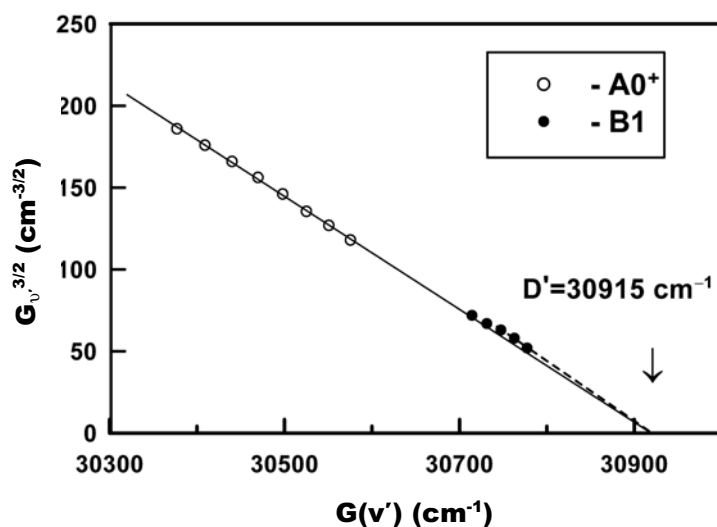
Wykres zależności $(\Delta G_v)^{3/2}$ od $G(v)$, nazywany wykresem Le Roya – Bernsteina (Rys. 10), pozwala na wyznaczenie energii dysocjacji D z przecięcia wykresu z osią poziomą ($\Delta G_v^{3/2} = 0$).

Liczba kwantowa v_D najbliższa poziomowi dysocjacji określona jest zależnością:

$$(D - G(v))^{(m-2)/2m} = \frac{m-2}{2m} K_m (v_D - v). \quad (4.17)$$

W szczególności dla $m=6$:

$$(D - G(v))^{1/3} = \frac{1}{3} K_6 (v_D - v). \quad (4.18)$$



Rys.10. Wykres Le Roya - Bernsteina dla stanów $A0^+$ i $B1$ w cząsteczce $CdXe$ [14]. Oba stany korelują do asymptoty atomowej (5^3P_1), ich analiza daje więc tę samą wartość energii dysocjacji – jak to widać na wykresie.

Naniesienie na wykres zależności $(D - G(v))^{1/3}$ względem v daje tym razem wartość v_D z przecięcia wykresu z osią poziomą ($D - G(v) = 0$). Z nachylenia wykresu blisko poziomu dysocjacji (jak widać ze wzoru (4.18) punkty na wykresie nie muszą układać się wzdłuż prostej), możliwe jest wyznaczenie stałej K_m , a więc również C_m , która jest bardzo istotnym parametrem w opisie długozasięgowej części potencjału cząsteczkowego.

Należy podkreślić, że metoda Le Roya – Bernsteina może być z powodzeniem stosowana tylko w obszarach, gdzie ilość danych eksperymentalnych jest dostatecznie duża. To może być powodem trudności w poszukiwaniu stałych cząsteczkowych w obszarze bliskim poziomowi dysocjacji. Pewnym rozwiązaniem może być stosowanie równocześnie metody Birge - Sponera i Le Roya – Bernsteina i analizowanie różnic między otrzymanymi wynikami (takie podejście stosowane jest na przykład w pracy [40]).

4.1.5. Efekt izotopowy

Izotopy cząsteczkowe – t.j. cząsteczki, które różnią się liczbą masową atomów wchodzących w ich skład – charakteryzują się różną energią termów wibracyjnych, co z kolei odbija się na kształcie ich widm elektronowych. Fakt, że wibracyjne poziomy energetyczne izotopów cząsteczki różnią się, staje się intuicyjnie jasny, jeśli przeanalizujemy klasyczny wzór opisujący częstość oscylatora harmonicznego:

$$v_{osc} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_r}}, \quad (4.19)$$

gdzie k jest stałą siłową zależącą tylko od elektronowych własności cząsteczki, więc nie może być inna dla cząsteczek różniących się tylko masami. Stosunek częstości dwóch izotopów cząsteczki (o masach zredukowanych μ_i i μ_j), zgodnie z powyższym wyrażeniem, może być zapisany w postaci:

$$\frac{v_{osc}^i}{v_{osc}^j} = \sqrt{\frac{\mu_j}{\mu_i}} \equiv \rho. \quad (4.20)$$

Energia termu wibracyjnego cząsteczki o masie zredukowanej μ_i wynosi:

$$G^i(v) = \omega_e(v + 1/2) - \omega_e x_e(v + 1/2)^2 + \omega_e y_e(v + 1/2)^3 + \dots, \quad (4.21)$$

a dla jej izotopu (o masie μ_j) wzór ten przyjmuje postać [7]:

$$G^j(v) = \rho \omega_e(v + 1/2) - \rho^2 \omega_e x_e(v + 1/2)^2 + \rho^3 \omega_e y_e(v + 1/2)^3 + \dots \quad (4.22)$$

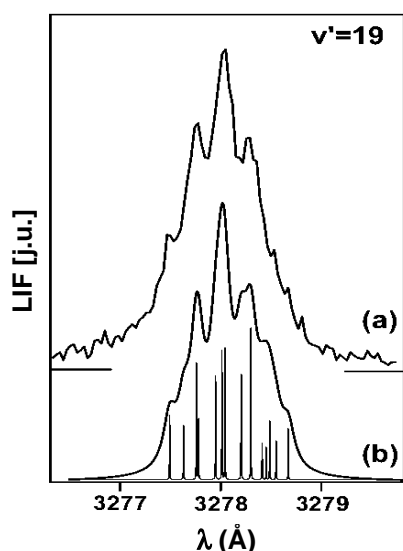
Stąd różnica energii między stanami wibracyjnymi o tym samym v , dla dwóch izotopów cząsteczki w przybliżeniu potencjału Morse'a wynosi:

$$\Delta G_{ij}(v) = G^i(v) - G^j(v) = (1 - \rho) \omega_e(v + 1/2) - (1 - \rho^2) \omega_e x_e(v + 1/2)^2. \quad (4.23)$$

Wyrażenie to prowadzi do wzoru na przesunięcie izotopowe obserwowane w przejściach elektronowych między tymi samymi poziomami wibracyjnymi (v'' i v') w dwóch izotopach cząsteczki o masach μ_i i μ_j :

$$\Delta v_{ij}(v', v'') = (1 - \rho) [\omega_e'(v' + 1/2) - \omega_e''(v'' + 1/2)] - (1 - \rho^2) [\omega_e' x_e'(v' + 1/2)^2 - \omega_e'' x_e''(v'' + 1/2)^2] \quad (4.24)$$

Jak pokazuje powyższy wzór analiza przesunięcia izotopowego w widmie cząsteczkowym może być źródłem informacji na temat stałych cząsteczkowych, gdy znamy przyporządkowanie v' i v'' do odpowiednich składowych wibracyjnych w widmie, lub przeciwnie, pozwala wyznaczyć wartości wibracyjnych liczb kwantowych poziomów, między którymi odbywa się przejście, gdy znamy częstość i anharmoniczność podstawowego i wzbudzonego stanu elektronowego cząsteczki. Ponieważ natężenie przejścia jest proporcjonalne do obsadzenia poziomu, z którego rozpoczyna się przejście, amplitudy pików izotopowych mierzonych w obrębie jednego przejścia wibracyjnego związane są ze składem izotopowym. Jeżeli do tworzenia cząsteczek nie użyto jednego, wyselekcjonowanego izotopu atomowego, to z reguły rozkład natężeń linii izotopowych odzwierciedla naturalną abundancję pierwiastków tworzących cząsteczkę. Rysunek 11 pokazuje strukturę izotopową pojedynczego pików wibracyjnego.



Rys.11. a) Częściowo rozdzielona struktura izotopowa przejścia $AO^+_{v=19} \leftarrow XO^+_{v=0}$ w cząsteczce CdXe [14], b) symulacja przejść izotopowych; ciągła krzywa powstała przez nałożenie na poszczególne piki izotopowe funkcji Lorentza o szerokości połowkowej 1.4 cm^{-1} .

Badanie struktury izotopowej widma cząsteczkowego daje wiele informacji użytecznych do opisu stanów związanych przejściem. Szczególnie interesujące jest badanie zależności $\Delta G_{ij}(v')$ przy wzbudzeniu ze znanego stanu początkowego (jest to typowa sytuacja zachodząca w przeprowadzonych badaniach widm wzbudzenia w wiązce naddźwiękowej). Wykres $\Delta v_{ij}(v')$ z jednej strony potwierdza wartości ω_e i $\omega_e x_e$ opisujące potencjały stanów związanych przejściem (uzyskane na przykład na podstawie wykresu Birge – Sponera), z drugiej przyporządkowuje v' poszczególnym składowym widma (uzyskane na podstawie analizy widma fluorescencji). Analiza przesunięć izotopowych w widmie cząsteczkowym jest bardzo istotnym źródłem informacji, możliwa jest jednak tylko w takich przypadkach, gdy składowe izotopowe są dobrze rozdzielone (w

przeprowadzonych przez autora pomiarach rozdzieloną strukturę izotopową widma wzbudzenia zaobserwowano dla widma $0_u^+ \leftarrow X0_g^+$ Cd₂, w którym wzbudzenie następowało do stanów o $v' > 30$).

4.2. Struktura rotacyjna przejść wibracyjnych

Pełne wyrażenie na energię przejścia elektronowego w cząsteczce opisuje wzór (4.2). Rezygnując z założenia przyjętego w punkcie 4.1.1 (tzn. $F_{v'}(J') = F_{v''}(J'') = 0$), rozważmy strukturę powstającą w widmie wzbudzenia spowodowaną przejściami między różnymi stanami rotacyjnymi w obrębie jednego przejścia wibracyjnego. Wzór (4.2) możemy przepisać w postaci:

$$v = v_0 + F_{v'}(J') - F_{v''}(J''), \quad (4.25)$$

gdzie $v_0 = v_e + v_{wib}$. Zgodnie z (2.19), energia przejścia rotacyjnego wyraża się wzorem:

$$v_{rot} = [B_{v'}J'(J'+1) - D_{v'}J'^2(J'+1)^2] - [B_{v''}J''(J''+1) - D_{v''}J''^2(J''+1)^2], \quad (4.26)$$

gdzie we wzorze na energię termu ograniczono się do wyrazów kwadratowych z J . Możliwą zmianę liczby kwantowej J w przejściu określają reguły wyboru. Ze względu na tą zmianę rozróżniamy trzy tzw. gałęzie przejść: P ($J' = J'' - 1$), Q ($J' = J''$) i R ($J' = J'' + 1$). Przy zaniedbaniu członów wyższych niż liniowe z J , w wyrażeniach na energię termu rotacyjnego otrzymujemy:

$$\text{- dla gałęzi P: } v_P = v_0 - (B_{v'} + B_{v''})J'' + (B_{v'} - B_{v''})J''^2 \quad (4.27a)$$

$$\text{- dla gałęzi Q: } v_Q = v_0 + (B_{v'} - B_{v''})J'' + (B_{v'} - B_{v''})J''^2 \quad (4.27b)$$

$$\text{- dla gałęzi R: } v_R = v_0 + 2B_{v'} + (3B_{v'} - B_{v''})J'' + (B_{v'} - B_{v''})J''^2. \quad (4.27c)$$

Należy zwrócić uwagę na fakt, że gałąź Q nie występuje w przejściach $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$ (tj. takich, w których $\Lambda = 0$ i $J' = J''$). Powyższe wzory można przekształcić tak, aby opisywały różnice energii między przejściami o kolejnych liczbach kwantowych J w każdej z gałęzi:

$$- \Delta v_P = v_P(J'' + 1) - v_P(J'') = 2(B_{v'} - B_{v''})J'' - 2B_{v''} \quad (4.28a)$$

$$- \Delta v_Q = v_Q(J'' + 1) - v_Q(J'') = 2(B_{v'} - B_{v''})J'' + 2(B_{v'} - B_{v''}) \quad (4.28b)$$

$$- \Delta v_R = v_R(J'' + 1) - v_R(J'') = 2(B_{v'} - B_{v''})J'' + 2(2B_{v'} - B_{v''}). \quad (4.28c)$$

Rozkład natężenia składowych rotacyjnych widma w obrębie przejścia wibracyjnego jest proporcjonalny do obsadzenia poziomu, z którego rozpoczyna się przejście:

$$N_J \propto (2J + 1) e^{-\frac{B_{v'} J(J+1)hc}{kT_{rot}}}. \quad (4.29)$$

$(2J+1)$ oznacza degenerację stanu o liczbie kwantowej J , a T_{rot} temperaturę rotacyjną cząsteczki (jest to dyskutowane w części drugiej). Natężenie linii absorpcyjnej w przejściu wibracyjnym jest proporcjonalne do czynnika:

$$I_{abs} \propto (J' + J'' + 1) \nu e^{-\frac{B_{v'} J''(J''+1)hc}{kT_{rot}}}, \quad (4.30)$$

gdzie ν odpowiada energii absorbowanego światła. Dla poszczególnych gałęzi w widmie wzór ten przyjmuje postać:

$$- \text{dla gałęzi P: } I_{abs} \propto 2J'' \nu e^{-\frac{B_{v'} J''(J''+1)hc}{kT_{rot}}} \quad (4.31a)$$

$$- \text{dla gałęzi Q: } I_{abs} \propto (2J'' + 1) \nu e^{-\frac{B_{v'} J''(J''+1)hc}{kT_{rot}}} \quad (4.31b)$$

$$- \text{dla gałęzi R: } I_{abs} \propto 2(J'' + 1) \nu e^{-\frac{B_{v'} J''(J''+1)hc}{kT_{rot}}}. \quad (4.31c)$$

Jak już wspomniano w Rozdziale 4.1, mimo iż przeprowadzone eksperymenty nie pozwoliły na rozdzielenie struktury rotacyjnej przejść wibracyjnych, jej analiza jest bardzo interesująca. Przybliżony wzór (2.20) pozwala na wyznaczenie stałych rotacyjnych cząsteczki w oparciu o częstości i anharmoniczności potencjału, czyli stałe cząsteczkowe wyznaczone na podstawie analizy składowych wibracyjnych widma [5]:

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \approx B_e - \frac{\omega_e x_e}{\omega_e} B_e \left(v + \frac{1}{2} \right) = B_e \left[1 - \frac{\omega_e x_e}{\omega_e} \left(v + \frac{1}{2} \right) \right]. \quad (4.32)$$

Wartość B_e można wyznaczyć na podstawie odległości równowagowej atomów w cząsteczce R_e (równanie (2.22)), którą z kolei znajdujemy na podstawie rozkładu natężenia pików wibracyjnych w badanym widmie wzbudzenia z ΔR_e (pod warunkiem, że znamy R_e dla jednego ze stanów powiązanych przejściem). Procedura ta pozwala na przybliżone wyznaczenie stałych rotacyjnych w badanych stanach cząsteczkowych i symulację widma ro-wibracyjnego, w której odtwarzany jest charakterystyczny kształt pików wibracyjnych spowodowany wprawdzie nie rozdzieloną, ale charakterystyczną dla danego przejścia strukturą rotacyjną.

Jeżeli $B_v < B_{v'}$ (co oznacza, że $R_e' > R_e''$) gałąź P rozciąga się w stronę niższych energii od początku pasma, a odstęp między składowymi gałęzi P wzrastają ze wzrostem J . Przeciwnie, gałąź R leży po stronie wyższych energii, a odstęp między składowymi tej gałęzi zmniejszają się ze wzrostem J (może nawet dochodzić do zawracania linii w stronę niższych energii przy dużych wartościach J). Składowe gałęzi Q leżą po stronie niższych energii od początku pasma, a odstęp między składowymi tej gałęzi wzrastają ze wzrostem J . Pasma takie (dla których $B_v < B_{v'}$) nazywamy cieniowanymi czerwono (ang. „red shading”). W przypadkach gdy $B_v > B_{v'}$ ($R_e' < R_e''$) kształt obserwowanej linii wibracyjnej jest rozciągnięty w stronę większych energii i obserwujemy tzw. cieniowanie niebieskie (ang. „blue shading”). Analiza charakterystycznego kształtu linii wibracyjnej, spowodowanego istnieniem struktury rotacyjnej przejścia, pozwala więc na wyznaczenie stałych rotacyjnych (a co za tym idzie odległości równowagowych R_e' i R_e''), jest więc bardzo istotnym elementem interpretacji cząsteczkowych widm wzbudzenia.

4.3. Widmo fluorescencji

Widma fluorescencji są typowym przykładem przejść między stanami związanymi a stanami kontinuum (Rys. 6). Fluorescencja z selektywnie wzbudzonego ro-wibracyjnego poziomu stanu górnego do elektronowego stanu podstawowego cząsteczki obejmuje z reguły przejścia do poziomów leżących poniżej i powyżej poziomu dysocjacji (te ostatnie noszą nazwę stanów kontinuum). Krótkofalowa część widma składa się z przejść typu *stan*

związany – stan związany (ang. „bound-bound”) których własności zostały wcześniej omówione. W rozważanych przez autora przypadkach widmo fluorescencji obejmuje przejścia do wszystkich stanów związanych w studni stanu podstawowego, więc analiza tej części widma fluorescencji jest doskonałym sprawdzeniem poprawności reprezentacji stanu podstawowego (jeśli tylko możliwe jest rozdzielenie dyskretnych składowych wibracyjnych tego widma). W długofalowej części można obserwować ciągłe widmo fluorescencji do stanów zdysocjowanych cząsteczki (Rys. 12). Natężenie fluorescencji jest proporcjonalne do tzw. „całki przekrycia” wibracyjnych funkcji falowych górnego poziomu dyskretnego $\psi_{\nu'}(R)$ i stanu kontinuum $\psi_{cont}''[G(\nu')-E, R]$, przy czym stan kontinuum zdefiniowany jest przez nieskwantowaną wartość energii E :

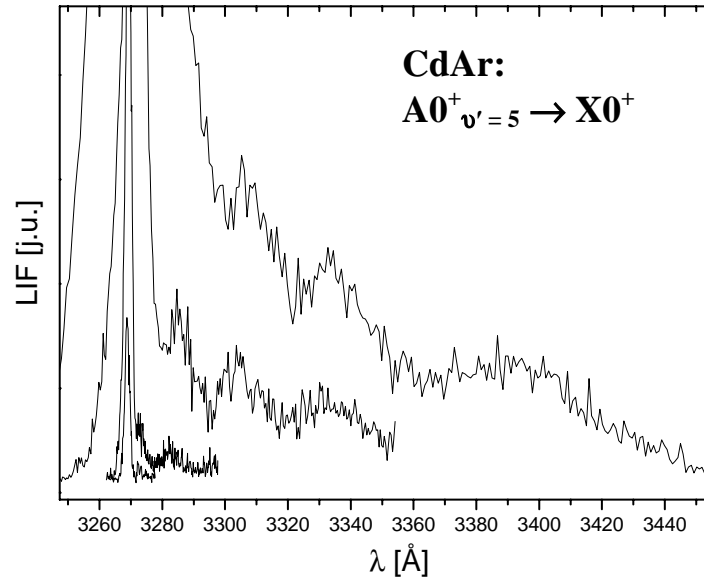
$$I(E) \propto \left[\int_0^{\infty} \psi_{\nu'}(R) \psi_{cont}''[G(\nu')-E, R] dR \right]^2. \quad (4.33)$$

W efekcie w widmie fluorescencji obserwujemy modulację natężenia będącą obrazem kwadratu funkcji falowej stanu górnego $(\psi_{\nu'}(R))^2$. Pozwala to na dokładne wyznaczenie numeru liczby kwantowej ν' na podstawie ilości ekstremów w rejestrowanym widmie. Należy zauważyć, że chociaż natężenie dyskretnych składowych widma fluorescencji dane jest wyrażeniem (4.4), to obwiednia widma, również w jego krótkofalowej części, dobrze opisywana jest przy pomocy (4.33). Problem ten dyskutowany jest w [8].

Symulacja kształtu widma fluorescencji pozwala na dokładne wyznaczenie gałęzi odpychającej potencjału cząsteczkowego w stanie podstawowym. Możliwe jest to przy użyciu numerycznej procedury opartej na metodzie *RKR*, lub poprzez znalezienie najlepszej funkcji analitycznej reprezentującej tę część krzywej energii potencjalnej. W przypadku użycia funkcji Lenarda-Jonesa (n_0) lub Maitlanda-Smitha (n_0, n_1), parametrami dopasowania są: ΔR_e , $n=n_0$, i n_1 . Dobranie najlepszych wartości parametrów następuje poprzez dopasowanie metodą prób i błędów pozycji ekstremów w widmach symulowanym i eksperymentalnym. Startowe wartości parametrów n i n_0 można oszacować żądając, aby zakładany potencjał zachowywał się jak potencjał oscylatora harmonicznego w okolicy odległości równowagowej atomów (t.j. żądając, aby druga pochodna potencjału względem R w punkcie $R = R_e$ dawała wartość stałej siłowej oscylatora harmonicznego). Prowadzi to do wyrażenia:

$$n = n_0 = \frac{2\pi^2 \mu_r c (\omega_e'')^2 (R_e'')^2}{3hD_e''}. \quad (4.34)$$

W przypadku potencjału Maitlanda-Smitha (n_0 , n_1) nadal pozostaje jeden parametr (tj. n_1) wyznaczany na podstawie „najlepszego dopasowania”.



Rys.12. Zmierzone przez autora widmo fluorescencji $A0^+_{v'=5} \rightarrow X0^+$ w cząsteczce CdAr. Kolejne krzywe na wykresie odpowiadają pomiarom z coraz lepszą spektralną zdolnością rozdzielczą. Wykres ilustruje charakterystyczny kształt długozasięgowej części widma fluorescencji, pokazuje również typowy problem powstający przy interpretacji tych widm – zwiększanie spektralnej zdolności rozdzielczej powoduje znaczne osłabianie sygnału, co z kolei bardzo utrudnia dokładne wyznaczenie ilości maksimów w widmie.

Reasumując, badanie widm fluorescencji pozwala na przyporządkowanie wartości v' poziomowi, z którego następuje fluorescencja, oraz na wyznaczenie kształtu krzywej energii potencjalnej stanu podstawowego w studni jak i, co bardziej istotne, w obszarze gałęzi odpychającej potencjału.

5. Symulacja widm cząsteczkowych

Symulacje mające na celu odtworzenie eksperymentalnych widm cząsteczkowych, są bardzo istotną częścią tej pracy. W celu ich wykonania zostały wykorzystane dostępne programy komputerowe, jak również procedury napisane przez autora pracy. Na podstawie omówionej w Rozdziale 4 teorii przejść cząsteczkowych odtwarzają one obserwowane energie i amplitudy składowych widm dla określonych wartości poszukiwanych stałych cząsteczkowych.

Niżej zostaną przedstawione ogólne metody stosowane podczas symulacji widm cząsteczkowych, natomiast wszystkie procedury wykorzystane podczas analizy uzyskanych przez autora wyników doświadczalnych zostaną szczegółowo omówione w Rozdziale 7.

5.1 Symulacje widm wzbudzenia

Głównym narzędziem stosowanym do symulowania widm wzbudzenia jest program komputerowy Level (wersje: 7.1 - 7.5) [41]. Pozwala on na rozwiązanie radialnego równania Schrödingera dla cząsteczki dwuatomowej z założoną postacią krzywej energii potencjalnej, wyznaczoną w oparciu o stałe cząsteczkowe otrzymane z analizy widma. Znalezione stany związane elektronowych stanów cząsteczkowych są następnie użyte w symulacji widma wzbudzenia. Zgodność z widmem eksperymentalnym jest testem poprawności reprezentacji krzywej energii potencjalnej badanego stanu cząsteczkowego. Procedura ma charakter samouzgodnienia – dopasowywanie wyniku symulacji do rzeczywistego widma pozwala dobrać poprawne wartości stałych cząsteczkowych. Zaletą programu Level jest możliwość użycia szerokiej klasy funkcji analitycznych do opisu krzywej potencjału cząsteczkowego, jak również możliwość wykonania obliczeń dla dowolnego kształtu tej krzywej (dane są wtedy wprowadzane w postaci punktów $U(R)$ połączonych w zdefiniowany przez użytkownika sposób).

Względny rozkład natężeń składowych wibracyjnych widma opisany jest przez współczynnik *Francka-Condon* obliczany według wzoru (4.4). W przypadku, gdy widmo zawiera składowe pochodzące z dwóch różnych progresji (przejścia rozpoczynające się z dwóch różnych poziomów wibracyjnych stanu podstawowego) to stosunek natężeń linii jest

proporcjonalny do stosunku populacji stanów, z których rozpoczynają się przejścia. Obsadzenie stanu określone jest w przybliżeniu przez rozkład Boltzmana i jest proporcjonalne do czynnika: $e^{-G(v'')hc/kT_{wib}}$, gdzie $G(v'')$ oznacza cząsteczkowy term wibracyjny, k stałą Boltzmana, a T_{wib} wibracyjną temperaturę cząsteczki, która ma bezpośredni wpływ na obsadzenie poziomu wibracyjnego (dokładniej to zagadnienie dyskutowane jest w części drugiej rozprawy).

W niektórych przypadkach wynik symulacji widma, który składa się z wyznaczonych, dyskretnych przejść o określonych amplitudach, zmodyfikowano nakładając na poszczególne linie widmowe funkcję Lorentza o wybranej całkowitej szerokości połówkowej (FWHM – ang „*full width at half maximum*”). Zabieg ten pozwala na realistyczne przedstawienie efektu nakładania się linii blisko poziomu dysocjacji, bądź też składowych widma pochodzących z różnych progresji. Należy pamiętać, że przejście wibracyjne składa się z przejść rotacyjnych, więc reprezentacja piku przy pomocy pojedynczej krzywej Lorentza nie jest teoretycznie słuszna. Jest to jednak metoda bardzo praktyczna, a ponieważ nie jest podstawą analizy widma, a tylko pewnego rodzaju pomocą w jego interpretacji, nie prowadzi do błędów.

5.2. Symulacje widm wzbudzenia ze strukturą rotacyjną

W przeprowadzonych pomiarach widm wzbudzenia cząsteczek CdKr i Cd₂ nie obserwowano rozdzielonej struktury rotacyjnej przejść wibracyjnych. Mimo to charakterystyczny kształt mierzonych linii widmowych oraz wyznaczone na podstawie analizy widm wzbudzenia stałe spektroskopowe stanów związanych przejściem, były podstawą do przeprowadzenia symulacji struktury rotacyjnej przejść wibracyjnych rekonstruującej z dużą dokładnością kształt zmierzonego widma.

Obliczenia energii i amplitud przejść rotacyjnych składających się na obserwowany profil linii wibracyjnej (odpowiednie wzory oraz procedura wyznaczania stałych rotacyjnych podane zostały w Rozdziale 4.2) wykonane zostały przy pomocy napisanych przez autora programów komputerowych. Programy te umożliwiają nałożenie na wyznaczone składowe widma funkcji Lorentza o wybranej szerokości połówkowej, co pozwala doskonale odtworzyć obserwowany eksperymentalnie kształt linii widmowej, jest więc testem poprawności oszacowania stałych rotacyjnych użytych do symulacji.

5.3. Symulacje widm wzbudzenia ze strukturą izotopową

Wyznaczenie energii przejść dla dwóch różnych izotopów w obrębie jednego przejścia wibracyjnego w widmie wzbudzenia możliwe jest w oparciu o wzór (4.33) opisujący przesunięcie izotopowe. Wzór ten słuszny jest tylko w przybliżeniu Morse'a, jeśli więc zachodzi konieczność analizowania widm w przejściach do stanów, w których przybliżenie to nie jest słuszne, standardową metodą postępowania w analizie stanu izotopu cząsteczkowego jest użycie programu Level. Sprowadza się to do znalezienia energii stanów związanych dla cząsteczki o zadanej masie zredukowanej w badanym stanie elektronowym i obliczeniu na tej podstawie energii przejść między stanami wibracyjnymi izotopów cząsteczkowych. Procedurę tę można zastosować również dla stanów cząsteczkowych, których energia nie daje się opisać funkcją analityczną (analogicznie jak przy symulacjach widm wzbudzenia).

Rozkład natężeń składowych izotopowych w obrębie przejścia wibracyjnego określony jest przez procentową zawartość danego izotopu cząsteczkowego, a ta z kolei zdefiniowana jest przez naturalną abundancję atomów tworzących cząsteczkę.

5.4. Symulacje widm fluorescencji

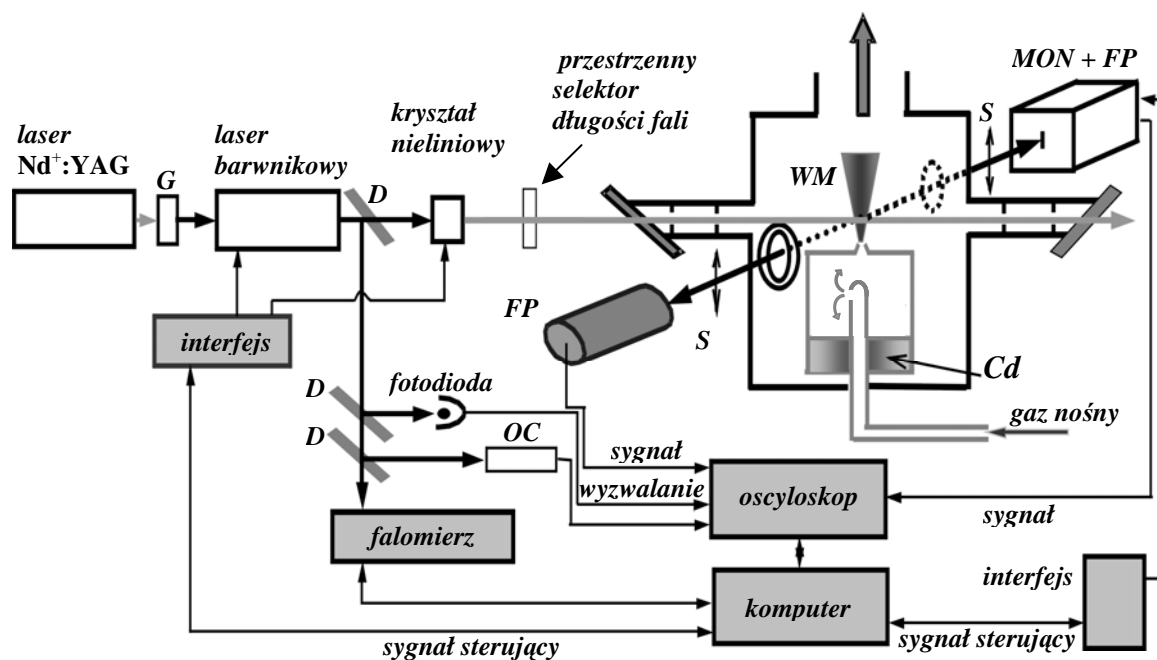
Krótkofalowa część widma fluorescencji („bound-bound”) składa się z przejść między stanami związanymi - tę część można odtworzyć stosując metody analogiczne jak przy symulacji widm wzbudzenia. Ciągła, długofalowa część widma („bound-free”) może być odtworzona przy pomocy programu BCONT (wersje 2.0 i 2.1) [42], którego działanie polega na rozwiązaniu równania (4.33) i wyznaczeniu (w postaci punktów $I(E)$ z zadaniem krokiem dE) rozkładu natężenia emitowanego światła w funkcji długości fali. Program umożliwia ponadto wprowadzenie do symulacji charakteru zależności dipolowego momentu przejścia M od odległości jąder atomów tworzących cząsteczkę, co ma wpływ na rozkład natężenia w symulowanym widmie. W symulacji można korzystać zarówno z analitycznej, jak również numerycznej postaci gałęzi odpychającej potencjału stanu, do którego prowadzi fluorescencja. W tym ostatnim przypadku zastosować można bardzo użyteczną reprezentację

krzywej energii potencjalnej otrzymaną przy pomocy programu RPOT [28] bazującego na numerycznej metodzie *RKR*. Zastosowanie różnych reprezentacji potencjałów cząsteczkowych stanów związanych przejściem oraz ich stałych spektroskopowych wyznaczonych na podstawie analizy widma wzbudzenia pozwala z dużą dokładnością odtworzyć rejestrowane doświadczalnie widma fluorescencji, co ma ogromne znaczenie w wyznaczaniu gałęzi potencjału powyżej granicy dysocjacji cząsteczki.

Część II

6. Metoda doświadczalna

Zastosowana metoda doświadczalna to skrzyżowanie cząsteczkowej wiązki naddźwiękowej z wiązką przestrajalnego impulsowego lasera barwnikowego, pozwalające na studiowanie widm wzbudzenia i fluorescencji metodami spektroskopowymi. Cząsteczki powstające w wiązce naddźwiękowej są selektywnie wzbudzone laserem barwnikowym pompowanym odpowiednią harmoniczną impulsowego lasera $\text{Nd}^+:\text{YAG}$ (neodym w kryształach granatu glinowo-itrowego). Pozwala to na obsadzanie wybranych poziomów rotacyjnych we wzbudzonych elektronowo stanach cząsteczkowych. Fluorescencja z tych



Rys. 13. Schemat układu doświadczalnego. Impuls z lasera $\text{Nd}^+:\text{YAG}$ przechodzi przez generator drugiej lub trzeciej harmonicznej G , po czym wygenerowany impuls służy do pompowania lasera barwnikowego. Częstość podstawowa z lasera barwnikowego jest podwajana w kryształach nieliniowych i odseparowana od wiązki o częstości podstawowej przy pomocy przestrzennego selektora długości fali, którego rolę w eksperymencie pełni pryzmat. Następnie, wiązka laserowa trafia do komory próżniowej, gdzie oddziaływanie z wiązką cząsteczkową WM . Emitowana fluorescencja obserwowana jest przy pomocy fotopowielacza FP lub układu monochromator + fotopowielacz $MON+FP$. Do kontroli długości fali służą: falomierz i lampa z katodą węgla OC . Eksperyment jest sterowany za pomocą komputera, który komunikuje się z urządzeniami przy pomocy specjalnie zbudowanego w tym celu interfejsu. Dodatkowo na schemacie zaznaczono elementy optyczne: soczewki S i płytki światłdzielące D .

selektywnie wzbudzonych stanów jest następnie rejestrowana przy pomocy fotopowielacza lub układu monochromator - fotopowielacz w kierunku prostopadłym do płaszczyzny zawierającej wiązki laserową i cząsteczkową, i rejestrowana przy użyciu komputera. Schematycznie układ doświadczalny przedstawia Rys. 13. Podstawową zaletą tej techniki doświadczalnej, dzięki zastosowaniu wiązki naddźwiękowej, jest możliwość wyprodukowania cząsteczek van der Waalsowskich w najniższych stanach ro-wibracyjnych. Pozwala to na uproszczenie widm wzbudzenia oraz na spektroskopię stanów elektronowych, które - ze względu na reguły wyboru - są dostępne we wzbudzeniu bezpośrednio ze stanu podstawowego.

W rozdziale tym zostaną szczegółowo omówione metody pomiarowe użyte w przeprowadzonych doświadczeniach oraz opisana zostanie zastosowana aparatura. Istniejące stanowisko służyło już do doświadczeń z cząsteczkami van der Waalsowskimi typu CdGS (np. [40]), a jego modyfikacje dokonane przez autora pracy (zarówno w obrębie źródła cząsteczek, układu laserowego jak i toru detekcji) miały na celu ułatwienie pracy doświadczalnej i poprawienie jakości uzyskiwanych wyników.

Autor dokonał istotnych zmian układu optycznego, zarówno toru wiązki laserowej jak i układu służącego do obserwacji fluorescencji z obszaru oddziaływania wiązek laserowej i cząsteczkowej. Modyfikacji uległ mechaniczny układ przestrajania częstości lasera barwnikowego i układ kryształu nieliniowego podwajającego jego częstość. Skonstruowano układ stabilizacji temperatury kryształu, co pozwoliło na uzyskanie wydajniejszej generacji drugiej harmonicznej lasera barwnikowego. Modyfikacje komory próżniowej i źródła cząsteczek polegały na zaprojektowaniu i wykonaniu układu chłodzenia komory (najpierw zastosowano układ, w którym użyto ciekłego N₂, później obiegu wodnego) oraz przepustów doprowadzających prąd do układu drutów grzejnych. Do celów obserwacji widm fluorescencji zaadaptowano monochromator firmy Jarrell Ash, co wymagało zaprojektowania i wykonania sterowanego przy pomocy komputera mechanicznego układu do przestrajania monochromatora. Autor dokonał również pewnych modyfikacji programu komputerowego, który sterował eksperymentem i służył do akwizycji danych.

6.1. Częsteczkowa wiązka naddźwiękowa

Wewnętrzne chłodzenie cząsteczek w wiązkach naddźwiękowych stwarza możliwość przeprowadzania przy użyciu tych wiązek pomiarów spektroskopowych z dużą zdolnością rozdzielczą. Przekrój przez wiązkę cząsteczkową z zaznaczeniem wielkości charakteryzujących ekspansję naddźwiękową pokazuje Rys. 14. Występuje tutaj szczególny przypadek ekspansji naddźwiękowej (prędkość rozprężającego się gazu jest większa od prędkości dźwięku wewnątrz komory próżniowej wypełnionej resztkowym gazem). Wiązki tworzą atomy kadmu unoszone przez gaz szlachetny (argon lub krypton). Jest to tzw. „seeded beam”, w której gaz złożony z atomów kadmu ma znacznie mniejszą gęstość od gazu nośnego, w związku z czym procesy adiabatycznego chłodzenia dotyczą w pierwszym rzędzie właśnie gazu nośnego. Parametry Cd_2 i cząsteczek, w których skład wchodzi Cd ustalają się poprzez oddziaływanie z „zimnym” rezerwuarem jakim jest gaz szlachetny.

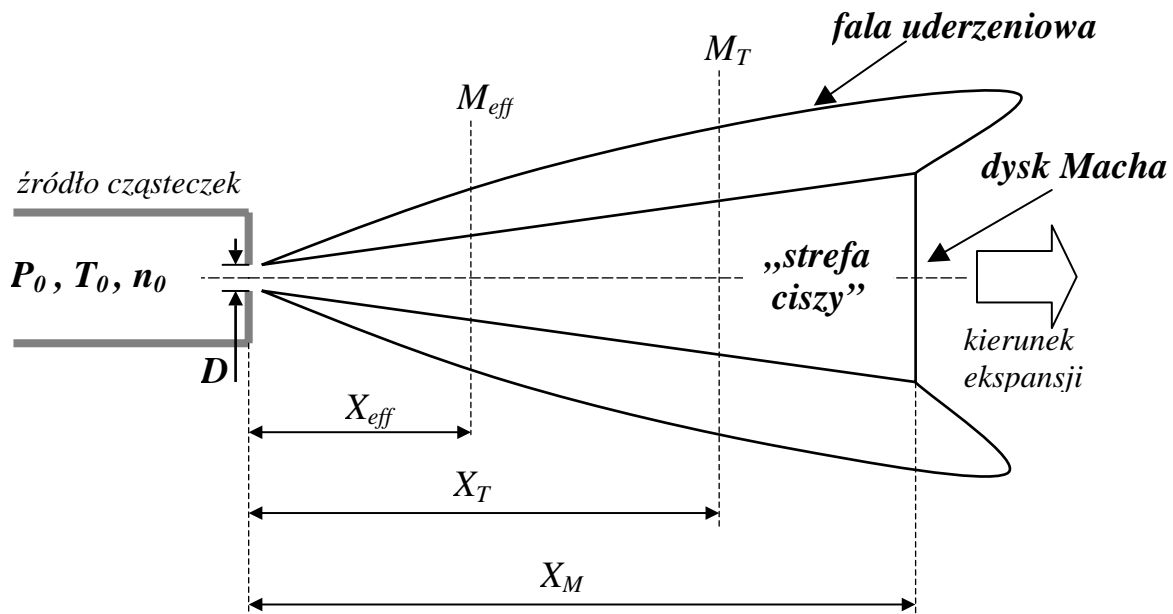
Gaz z pieca, w którym panuje wysokie ciśnienie P_0 , temperatura T_0 i występuje duża koncentracja składników wiązki n_0 , rozpręża się swobodnie do próżni. Podczas tego procesu zachodzi adiabatyczne chłodzenie wewnętrznych stopni swobody cząsteczek. Oznacza to, że część energii termicznej cząsteczek, na którą składa się energia ruchu postępowego, rotacyjnego i oscylacyjnego zostaje przekształcona na energię kinetyczną związaną z rozprężaniem. Przekaz energii następuje poprzez zderzenia cząsteczkowe. Największe prawdopodobieństwo zderzeń występuje w obszarze wylotu pieca, gdzie gęstość składników wiązki jest największa. Liczba zderzeń jest proporcjonalna do iloczynu średnicy D otworu wylotowego pieca i koncentracji n_0 w tym obszarze. Przekrój czynny na zderzenia sprężyste jest większy niż przekrój czynny na zderzenia prowadzące do zmiany rotacyjnego stanu cząsteczki, zaś najmniej prawdopodobne są zderzenia prowadzące do zmiany wibracyjnego stanu cząsteczki. W konsekwencji, z gazu w równowadze termicznej (wewnątrz pieca), po rozprężeniu i związanym z nim chłodzeniu adiabatycznym, dostajemy wiązkę cząsteczkową o różnych, charakterystycznych temperaturach wewnętrznych spełniających zależność:

$$T_t < T_{rot} < T_{wib}.$$

T_t oznacza temperaturę translacyjną cząsteczek i jej zmniejszanie powoduje zawężanie rozkładu prędkości cząsteczek w kierunku prostopadłym do kierunku propagacji wiązki naddźwiękowej. T_{rot} i T_{wib} odpowiadają odpowiednio rotacyjnej i wibracyjnej temperaturze

cząstek, a ich wartość decyduje (zgodnie z rozkładem Boltzmana) o obsadzeniu rotacyjnych i wibracyjnych poziomów cząsteczkowych. Typowe wartości temperatur wibracyjnych osiąganych w wiązce naddźwiękowej wahają się od 10 do 100 K.

Obsadzenie najniższych poziomów ro-wibracyjnych (spowodowane małymi wartościami T_{rot} i T_{wib}) pozwala na ogromne uproszczenie widm wzbudzenia obserwowanych w doświadczeniach z wiązką naddźwiękową. Ułatwia to interpretację widm nie ograniczając przy tym zbyt mocno możliwości obserwacji linii widmowych odpowiadających wzbudzeniom z poziomów o $v'' > 0$, jeśli jest to pożądane. Manipulacja parametrami wiązki (T_0 , P_0 , X_{eff}) pozwala na przesuwanie maksimum rozkładu obsadzeń ku poziomom o wyższych wartościach rotacyjnych i wibracyjnych liczb kwantowych, a w rezultacie obserwację wzbudzeń z wyższych stanów początkowych (tzw. „gorących pasm”). W przeprowadzonych przez autora badaniach ograniczenia w swobodzie doboru parametrów wiązki, spowodowane bądź to koniecznością zapewnienia odpowiednich warunków do powstawania cząstek, bądź koniecznością zapewnienia dostatecznej gęstości w obszarze dyszy pieca, ograniczały możliwość obserwacji „gorących pasm” do tych rozpoczynających się z poziomów o $v'' = 2$ lub 3.



Rys. 14. Przekrój przez wiązkę naddźwiękową. M – liczba Macha: M_{eff} – efektywna, M_T – graniczna („terminal”); X_{eff} – odległość od wylotu dyszy piecyka; X_T – odległość graniczna (początek „strefy ciszy”); X_M – odległość dysku Macha; P_0 , T_0 , n_0 – ciśnienie, temperatura i gęstość składników wiązki w obrębie źródła; D – średnica dyszy piecyka.

Dzięki niskim temperaturom w wiązce naddźwiękowej mogą tworzyć się słabo związane cząsteczki o bardzo małej wartości energii dysocjacji. Jest to kluczowa własność z punktu widzenia spektroskopii dimerów van der Waalsowskich. Wiązka naddźwiękowa jest więc z jednej strony środowiskiem, w którym badane cząsteczki mogą istnieć nie ulegając natychmiastowej dysocjacji, z drugiej zaś, idealnym ośrodkiem z punktu widzenia spektroskopii. Decyduje o tym brak zderzeń cząsteczek (w „strefie ciszy”) oraz zminimalizowanie poprzecznych do kierunku ekspansji wiązki, składowych prędkości cząsteczek, a w efekcie znaczne ograniczenie poszerzenia dopplerowskiego obserwowanych linii widmowych.

Fenomenologiczna teoria ekspansji naddźwiękowej gazów jedno i wieloatomowych [43], zastosowana do opisu konkretnego układu doświadczalnego, pozwala na dobranie parametrów determinujących wiązkę naddźwiękową pod kątem różnego typu doświadczeń [8]. Jak wspomniano wyżej, chłodzenie adiabatyczne jest tym wydajniejsze, im większe są P_0 i D . Ponieważ gęstość cząsteczek (więc i liczba ich zderzeń) szybko maleje ze wzrostem X_{eff} , w pewnej odległości od dyszy ($X_{eff}=X_T$) cząsteczki przestają być chłodzone, a temperaturę translacyjną, którą osiągają można oszacować w następujący sposób:

$$T_t = \frac{T_0}{1 + 5896(P_0 D)^{0.8}} \quad (6.1)$$

W tym, jak i następnym równaniach, temperatury podane są w kelwinach (K), ciśnienia w atmosferach (atm), a odległości i rozmiary dyszy w centymetrach (cm). Odległość:

$$X_T = D \left(\frac{M_T}{3.26} \right)^{3/2} \quad (6.2)$$

określa punkt, poza którym w wyniku zderzeń rozkład prędkości składników propagujących w wiązce przestaje się zmieniać. Osiągana zostaje tzw. graniczna (ang. „terminal”) liczba Macha M_T , która dla gazów jednoatomowych (wyjątkiem jest hel [43]) może być wyznaczona na podstawie równania:

$$M_T = 133(P_0 D)^{0.4} \quad (6.3)$$

Wielkości X_T i M_T wyznaczają początek tzw. „strefy ciszy”, czyli obszaru, który ze względu na rozkład prędkości składników propagujących w wiązce i ich średnie odległości jest idealny do badań spektroskopowych. W przeprowadzonych przez autora badaniach parametry charakteryzujące źródło musiały spełniać nie tylko warunki efektywnego adiabaticznego chłodzenia składników wiązki naddźwiękowej, ale przede wszystkim efektywnej produkcji badanych cząsteczek. W praktyce mocno ogranicza to dowolność w doborze ciśnienia gazu w piecyku i średnicy dyszy, które jak widać na podstawie wzorów (6.2) i (6.3), definiują położenie granicy „strefy ciszy”. Trudność doświadczalna polega na tym, że gęstość składników wiązki naddźwiękowej szybko spada z odległością od jej źródła, a wraz z gęstością - wielkość absorpcji światła laserowego powodującego wzbudzenie badanych cząsteczek. Spadek gęstości składników wiązki w stosunku do gęstości w źródle w funkcji M_{eff} (efektywnej liczby Macha) wyraża się wzorem:

$$\frac{n}{n_0} = \left[1 + \frac{1}{2}(\gamma - 1)M_{eff}^2 \right]^{-1/(\gamma-1)}, \quad (6.4)$$

gdzie n oznacza gęstość w danym punkcie X_{eff} , a $\gamma = c_p/c_v$ stosunek ciepł właściwych gazu nośnego w wiązce naddźwiękowej. Wzór (6.4) określony jest przez M_{eff} związaną z odległością od dyszy piecyka zależnością:

$$M_{eff} = 3.26 \left(\frac{X_{eff}}{D} \right)^{0.67}. \quad (6.5)$$

W praktyce, w przeprowadzonych doświadczeniach, obszar oddziaływania wiązek laserowej i cząsteczkowej znajduje się przed „strefą ciszy”, co jest kompromisem między optymalnym rozkładem wewnętrznych temperatur cząsteczkowych (T_{vib} , T_{rot}), a minimalną, konieczną do przeprowadzenia pomiaru, gęstością cząsteczek w wiązce.

Wokół obszaru, w którym następuje opisana ekspansja naddźwiękowa rozciąga się tzw. „fala uderzeniowa” powstająca na skutek oddziaływania rozprężającego się gazu z resztkowym gazem w komorze próżniowej. W kierunku ekspansji wiązki zakończeniem „strefy ciszy” jest tzw. „dysk Macha” występujący w odległości:

$$X_M = 0.67D \sqrt{\frac{P_0}{P_1}} \quad (6.6)$$

od wylotu dyszy piecyka. P_1 oznacza ciśnienie resztkowe gazu w obszarze, do którego następuje ekspansja.

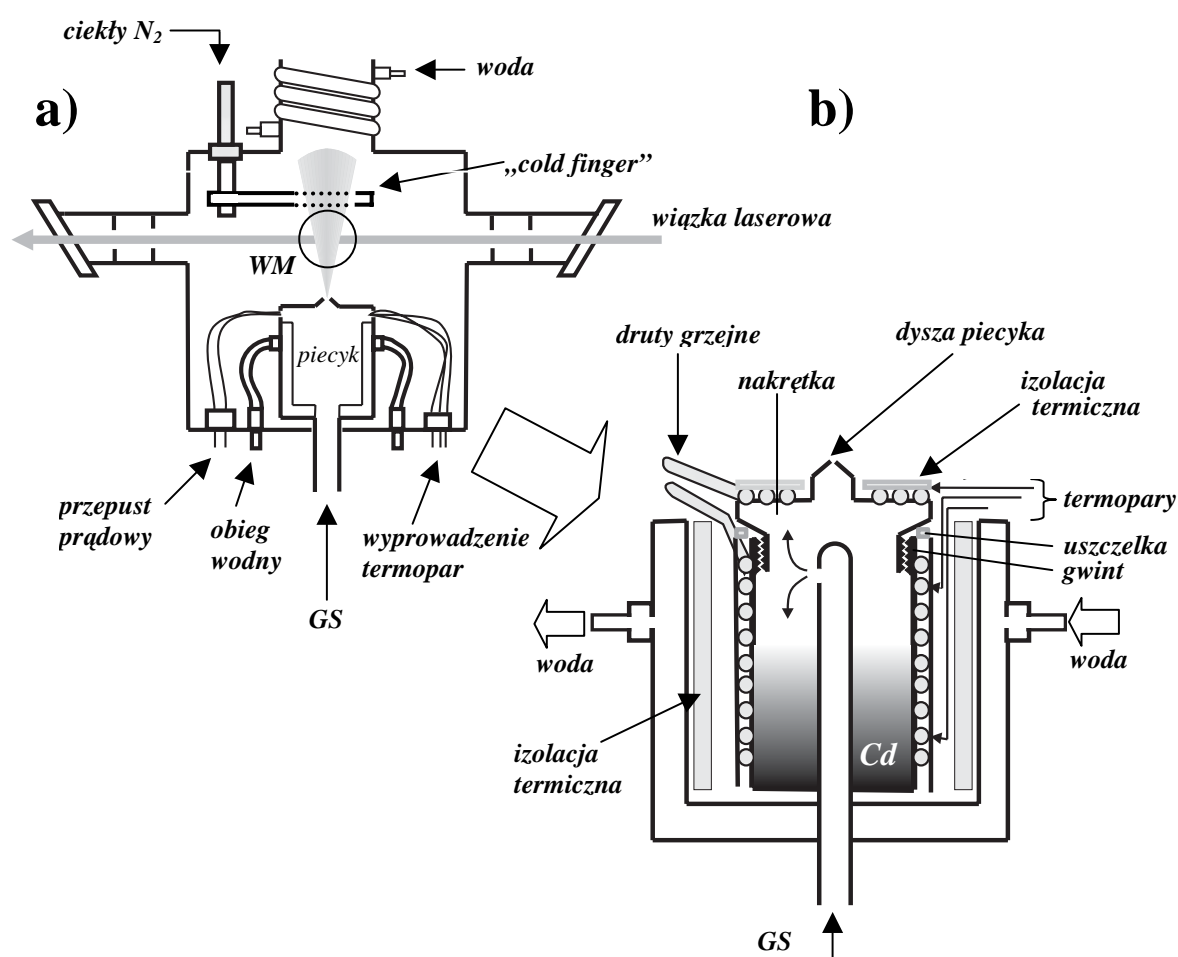
Przedstawione powyżej wyniki fenomenologicznej teorii ekspansji naddźwiękowej dają dobre podstawy do przygotowania doświadczenia pod kątem określonych typów pomiarów. Ostatecznie, parametry źródła wiązki naddźwiękowej ustalane są w sposób interaktywny, co oznacza, że wpływ zmian tych parametrów na jakość mierzonego sygnału kontrolowany jest w czasie trwania pomiaru. Dzięki możliwości oszacowania charakterystycznych wielkości określających wiązkę, można wyznaczyć wartości graniczne T_0 , D i X_{eff} dopuszczalne w konkretnym doświadczeniu. Ułatwia to w znacznym stopniu przygotowanie pomiaru. Przeprowadzone przez autora pomiary potwierdzają doskonałą jakościową zgodność wyników fenomenologicznej teorii ekspansji naddźwiękowej z cechami tej ekspansji wyznaczonymi na podstawie obserwacji.

6.2. Źródło cząsteczek

Wiązki naddźwiękowe dzielimy na impulsowe i pracy ciągłej. Zastosowanie techniki impulsowej daje możliwość wytworzenia dużej gęstości par metalu w piecyku, co ma wpływ na wydajną produkcję cząsteczek oraz stosunkowo powolne opróżniania piecyka podczas pomiaru (czas otwarcia zaworu piecyka jest krótki). Zastosowanie takiego układu w przypadku badań cząsteczek CdGS i Cd₂ byłoby jednak bardzo trudne, ponieważ wydajna produkcja tych cząsteczek wymaga temperatur rzędu 900 – 1000 K, a w takich warunkach trudno jest stosować zawory elektromagnetyczne, które otwierają dyszę piecyka. Rozwiązaniem jest zastosowanie źródła cząsteczkowego o pracy ciągłej, co jest równoznaczne z rezygnacją z zaworu otwierającego wylot dyszy piecyka. Znacznie ułatwia to sterowanie eksperymentem, gdyż przy takim rozwiązaniu nie jest konieczna synchronizacja czasu otwarcia zaworu źródła i impulsu laserowego. Układ taki stwarza jednak pewne trudności. Jak już wspomniano, możliwa do osiągnięcia prężność par metalu jest mniejsza niż w układach działających impulsowo, co powoduje mniejszą produkcję cząsteczek, a w efekcie mniejszą absorpcję i indukowaną światłem laserowym fluorescencję

podczas doświadczenia. Stawia to wysokie wymagania aparaturze detekcyjnej użytej w eksperymentach. Ciągłe otwarcie dyszy piecyka podczas pomiaru wymaga użycia bardzo wydajnego układu pomp próżniowych w celu zapewnienia stabilnych warunków ekspansji wiązki. Dodatkowo wydobywający się z piecyka kadm osiadając wewnątrz komory może w większym stopniu powodować napylenie okienek komory, przez które obserwowana jest fluorescencja, a w rezultacie spadek mierzonego sygnału podczas trwania eksperymentu.

Rysunek 15 przedstawia budowę źródła cząsteczkowej wiązki naddźwiękowej użytego w przeprowadzonych przez autora doświadczeniach. Wszystkie elementy piecyka stykające się z parami kadmu wykonane są ze stali nierdzewnej. W korpus piecyka wkręcona jest nakrętka, w której znajduje się dysza wylotowa pieca o długości 0.2 mm. Wykonana jest ona również ze stali nierdzewnej. Korpus piecyka i nakrętka uszczelniane są przy pomocy zgniatanej podczas zakręcania uszczelki. Zmiana średnicy wylotowej dyszy odbywa się



Rys. 15. Schemat budowy źródła cząsteczek; **a)** komora próżniowa ze schematycznie zaznaczonym piecykiem; **b)** piecyk; **WM** – wiązka cząsteczkowa, **GS** gaz szlachetny używany w doświadczeniu (gaz nośny). Szczegóły dotyczące budowy układu doświadczalnego znajdują się w treści paragrafu.

poprzez wymianę całej nakrętki. Piecyk napełniony jest kadmem o czystości większej niż 99.999% i naturalnym składzie izotopowym. Gaz nośny (pod ciśnieniem od kilku do kilkunastu atmosfer) dostaje się do wnętrza pieca przez rurkę z otworem o średnicy 0.3 mm. Otwór ten znajduje się w bocznej ścianie rurki, dzięki czemu następuje efektywne mieszanie się pompowanego gazu z parami metalu wewnątrz piecyka. Do grzania piecyka służą dwa druty grzejne (WATLOW) nawinięte wokół korpusu piecyka i nakrętki. Elementy piecyka mają perforacje w postaci rowków, w których umieszcza się druty tak, aby uzyskać najlepszy możliwy przekaz ciepła. Korpus piecyka i nakrętka mają oddzielne systemy ogrzewania. Spowodowane jest to koniecznością utrzymywania gradientu temperatury między obszarem dyszy i dnem piecyka. Utrzymywanie wyższej temperatury w rejonie dyszy zabezpiecza przed osadzaniem się kadmu w obszarze jej wylotu i w efekcie jej zalutowywaniem. Temperatura poszczególnych elementów piecyka jest monitorowana w czasie doświadczenia przy pomocy trzech termopar (żelazo - constantan) umieszczonych w okolicy dna korpusu piecyka, jego środka i na nakrętce, a regulowanie prądu przepływającego przez druty grzejne umożliwia zmianę rozkładu temperatury w piecyku. Piecyk otoczony jest podwójną, metaliczną i ceramiczną osłoną termiczną, i umieszczony w chłodzonej wodą obudowie. Wodne chłodzenie obudowy ma na celu głównie ochronę komory próżniowej przed nagrzewaniem się. Cały układ umieszczony jest na podstawie dającej możliwość przesuwu w kierunkach XYZ, a co za tym idzie możliwość precyzyjnego ustawiania położenia dyszy względem wiązki lasera wchodzącej do komory próżniowej.

Komora próżniowa ma cztery prostopadłe ramiona umieszczone w jednej płaszczyźnie: dwa z nich służą do obserwacji fluorescencji z obszaru krzyżowania się wiązek laserowej i cząsteczkowej. W dnie komory próżniowej znajdują się dwa przepusty prądowe (wyprowadzenie drutów grzejnych i termopar z piecyka) i dwa przepusty wodne. Próżnia w komorze wytwarzana jest przez układ: pompa rotacyjna + pompa Rota (Leybold RUVAC-WAU501 / Leybold SOGEVAC-SV200) o wydajności 505 m³/godz. (najniższe możliwe do osiągnięcia ciśnienie: 1.95×10^{-6} atm). W celu zabezpieczenia okienek komory przed napyłaniem kadmem stosowano dwie metody chłodzenia komory (najzimniejszy element w komorze jest najbardziej napyłany, przez co chronione są inne, cieplejsze elementy) tak jak pokazuje to Rys.15. Zastosowanie obiegu wodnego do chłodzenia wylotu komory okazało się równie skuteczne z punktu widzenia ochrony okienek komory, jak użycie ciekłego azotu w tzw. układzie „cold finger” [44], a równocześnie znacznie prostsze w eksploatacji. Zupełnie nieskuteczne okazały się natomiast metody polegające na podgrzewaniu ramion komory, w których umieszczone były okienka obserwacyjne. Spowodowane było to tym, że

metalowa komora próżniowa ma bardzo dobre przewodnictwo cieplne i trudno utrzymać gradient temperatury między ramionami a resztą komory. Chłodzenie odbywa się natomiast w obszarze pokrywy oddzielonej od reszty komory gumowym oringiem, który zapewnia wystarczającą izolację termiczną.

Komora próżniowa wraz z umieszczonym w niej piecykiem stanowi integralny układ źródła cząsteczek, którego parametry determinują charakter naddźwiękowej ekspansji gazu. Wartości tych parametrów stosowane w poszczególnych doświadczeniach (przy pomiarze różnych widm wzbudzenia) i obliczone dla nich parametry wiązki naddźwiękowej zebrane zostały w Tabeli 1.

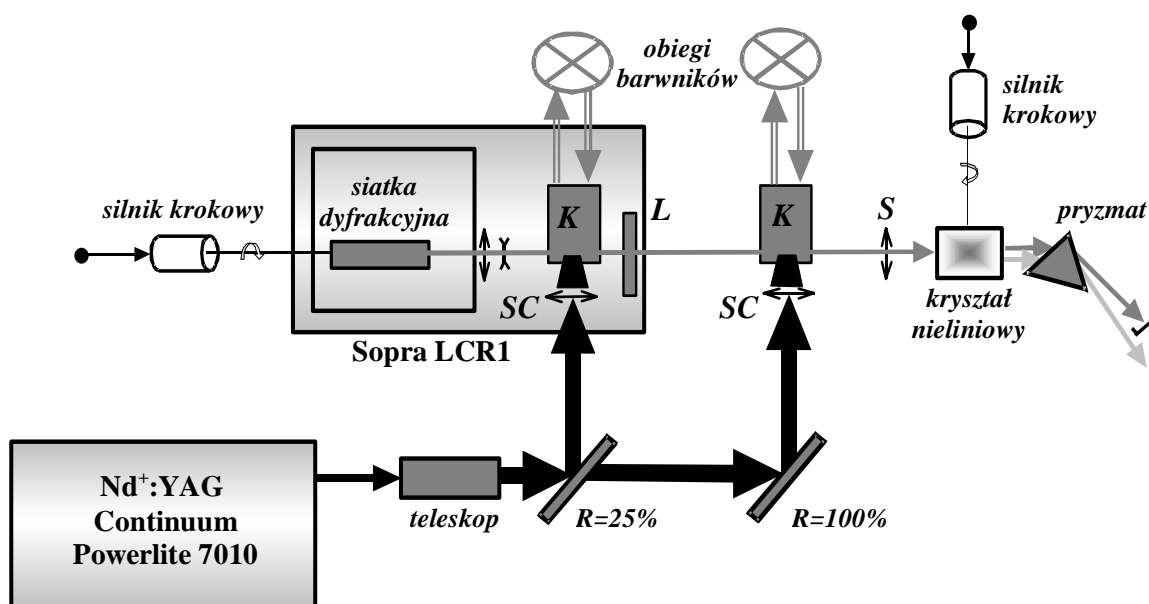
Tabela 1. Parametry źródła cząsteczkowego i ekspansji naddźwiękowej w przeprowadzonych doświadczeniach. Oznaczenia są identyczne z użytymi w paragrafie 6.1.

przejście w cząsteczce	gaz nośny	D [mm]	T ₀ [K]	P ₀ [atm]	P ₁ [atm]	P _{Me} ¹ [Torr]	X _{eff} [mm]	M _T	X _T [mm]	X _M [mm]
CdAr : B1←X0 ⁺ D1←X0 ⁺	Ar	0.115	710-790	8-12	1-5 ×10 ⁻³	3.5– 7.9	5	51-60	7.1-9.1	3.5-10
		0.2	810-830	10	1.4 ×10 ⁻⁴	28.4- 41.4	5	70	19.9	35.8
CdKr : A0 ⁺ ←X0 ⁺ B1←X0 ⁺	Kr + Ne Kr	0.115	750-760	9-12	2-5 ×10 ⁻³	8-10	5-10	54-60	3.7-9.1	4-9
Cd₂ : 1 _u ←X0 _g ⁺ 0 _u ⁺ ←X0 _g ⁺	Ar	0.2	820-830	9	1.5 ×10 ⁻⁴	35-41	5	67	18.6	33
		0.2	800-890	7.5-12	1.3-2.8 ×10 ⁻⁴	22-108	4.5-7	62-75	9.7-13	22-41
		0.25						68-82	14-19	27-51
0.3	73-88	19-25	33-61							

¹ na podstawie [45]

6.3. Układ laserowy

Laserowa część układu doświadczalnego przedstawiona jest na Rys. 16. Do pompowania lasera barwnikowego użyto impulsowego lasera Nd⁺:YAG (Continuum Powerlite 7010) o częstotliwości repetycji 10 Hz i średniej energii 100 i 60 mJ w impulsie odpowiednio dla drugiej (532 nm) i trzeciej (355 nm) harmonicznej. Laser barwnikowy zbudowany jest na bazie rezonatora komercyjnego lasera Sopra LCR1. Wiązka lasera Nd⁺:YAG rozciągana jest przestrzennie za pomocą teleskopu i dzielona za pomocą dzielnika wiązki o odpowiednim współczynniku transmisji. Stosunek natężeń wiązek laserowych za dzielnikiem wynosi 1:4. Następnie wiązki skupiane są za pomocą soczewek cylindrycznych odpowiednio na kuwetach oscylatora i wzmacniacza lasera barwnikowego, w których odbywa się ciągły przepływ barwników laserowych (cyrkulatory RBM typu RD - 250). Wygenerowana w oscylatorze lasera barwnikowego wiązka promieniowania przechodzi przez wzmacniacz, po czym jej częstość zostaje podwojona przy pomocy kryształu nieliniowego (KDP-C lub BBO-C). Następnie biegnące współosiowo wiązki laserowe (częstość podstawowa i druga harmoniczna) są rozdzielane przestrzennie przy pomocy pryzmatu, po czym ta druga trafia do komory próżniowej, gdzie krzyżuje się z wiązką cząsteczkową.



Rys. 16. Schemat budowy układu laserowego. Oscylator i wzmacniacz lasera barwnikowego pompowane są impulsem lasera Nd⁺:YAG. Wiązki pompujące skupiane są przy pomocy soczewek cylindrycznych SC na kuwetach K oscylatora i wzmacniacza lasera barwnikowego. L oznacza lustro wyjściowe oscylatora, a S soczewkę skupiającą wiązkę laserową na kryształ nieliniowym. Pokazano również sposób generacji i przestrzennej separacji drugiej harmonicznej oraz podstawowej lasera barwnikowego. Silniki krokowe służą do obrotu siatki dyfrakcyjnej w rezonatorze lasera i obrotu kryształu nieliniowego.

6.3.1 Przeszajanie i kontrola długości fali lasera barwnikowego

Zastosowanie barwników laserowych daje możliwość otrzymania akcji laserowej w szerokim zakresie spektralnym. Dobór odpowiednich stężeń lub mieszanek barwników umożliwia przekrywanie obszarów fluorescencji i dzięki temu przesajanie lasera w szerokim zakresie długości fal. Szczegółowe informacje o stosowanych przez autora barwnikach laserowych w omawianych doświadczeniach zawiera Tabela 2.

Przeszajanie lasera barwnikowego w zakresie spektralnym wyznaczanym przez fluorescencję zastosowanego barwnika odbywa się poprzez obrót siatki dyfrakcyjnej w rezonatorze lasera. Budowę oscylatora lasera barwnikowego i układu mechanicznego służącego do zmiany długości generowanej fali pokazuje Rys. 17. Rezonator lasera barwnikowego zamknięty jest pomiędzy płaskim lustrem półprzepuszczalnym i siatką dyfrakcyjną w konfiguracji Littrowa. Fluorescencja powstająca w wyniku wzbudzenia barwnika w kuwecie wewnątrz oscylatora jest rozciągana przestrzennie przez teleskop i pada na siatkę dyfrakcyjną. Siatka dyfrakcyjna odbija do rezonatora promieniowanie odpowiadające długości fali, dla której spełniony jest warunek interferencji konstruktywnej:

$$\lambda = \frac{2n_s d \sin \alpha}{k}, \quad (6.7)$$

gdzie α oznacza kąt jaki tworzy kierunek padania wiązki i normalna do powierzchni siatki (płaszczyzna padania wiązki jest prostopadła do powierzchni siatki), k – rząd dyfrakcji, d – stałą siatki, a n_s – współczynnik załamania światła dla fali o długości λ . Układ mechaniczny obracający siatką dyfrakcyjną składa się z dwóch ramion o równych długościach l i wózka z nagwintowaną podstawą umieszczonego na mogącej obracać się śrubie (patrz Rys.17). Obrót śruby powoduje przesuwanie wózka i zmianę kąta α według zależności:

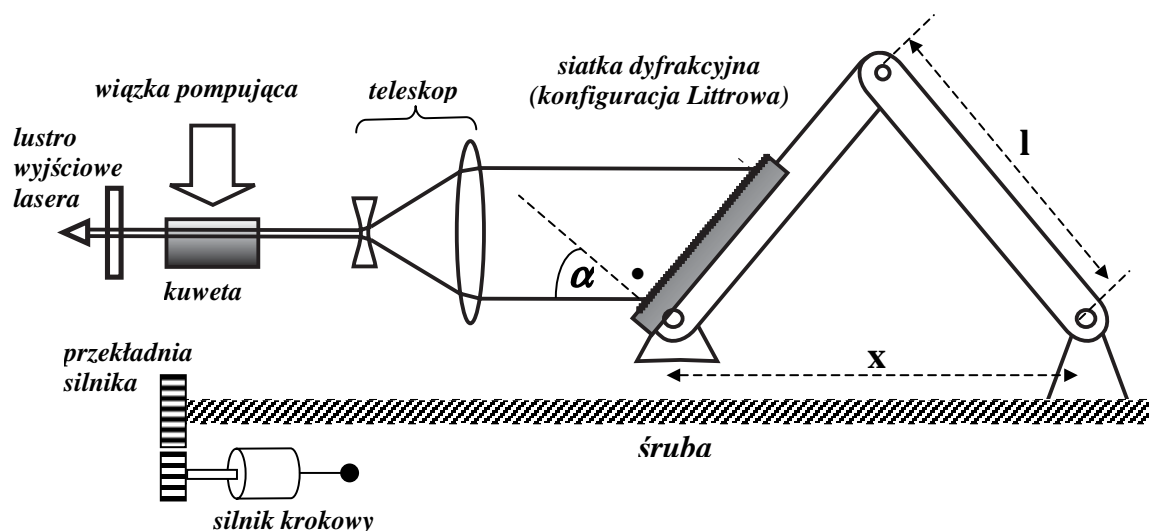
$$\sin \alpha = \frac{x}{2l}. \quad (6.8)$$

Zgodnie z wzorami (6.7) i (6.8) długość fali odbita przez siatkę dyfrakcyjną w kierunku padania (do wnętrza rezonatora) wyraża się wzorem:

Tabela 2. Barwniki laserowe stosowane w przeprowadzonych badaniach. Podane w kolumnie „przepis” referencje były traktowane raczej jako źródło wskazówek niż ostatecznych przepisów.

Barwnik laserowy	Stężenie [g/l]		Rozpuszczalnik	Pompowanie [nm]	Zakres długości fali [nm]	Obserwowane przejścia cząsteczkowe	Przepis
	oscylator	wzmacniacz					
DCM	0.53	0.117	metanol	532	630-662 (315-331) ^S	CdAr : B1←X0 ⁺ CdKr : A0 ⁺ ←X0 ⁺ B1←X0 ⁺ Cd ₂ : 1 _u ←X0 _g ⁺	[46]
Kumaryna 47	0.3	0.12	metanol	355	440-480 (220-240) ^S	CdAr : D1←X0 ⁺	[46, 47]
Kumaryna 500	1.285	0.514	metanol	355	494-526 (247-263) ^S	Cd ₂ : 0 _u ⁺ ←X0 _g ⁺	[46]
Kumaryna 540A	3.093	1.545	etanol	355	524-564 (262-282) ^S	Cd ₂ : 0 _u ⁺ ←X0 _g ⁺	[47]

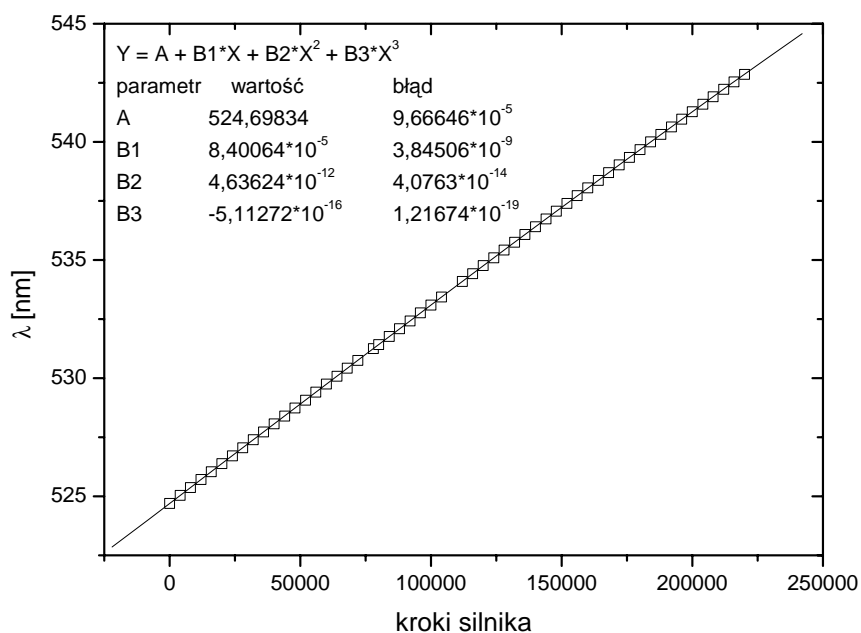
^S długość fali lasera po podwojeniu częstości.



Rys. 17. Schemat budowy oscylatora lasera barwnikowego wraz z układem mechanicznym służącym do zmiany długości generowanej fali.

$$\lambda = \frac{n_s dx}{kl}, \quad (6.9)$$

co oznacza, że λ zależy liniowo od odległości x , która z kolei zmienia się proporcjonalnie do ilości obrotów śruby, na której umieszczony jest wózek. Obracanie śruby powoduje więc proporcjonalną do kąta jej obrotu zmianę długości fali lasera. Ponieważ zdolność rozdzielcza siatki dyfrakcyjnej jest proporcjonalna do liczby oświetlonych rys N i rzędu dyfrakcji k ($\lambda/\Delta\lambda = Nk$), zatem aby uzyskać możliwie wąską spektralnie wiązkę laserową należy w miarę możliwości oświetlać całą siatkę dyfrakcyjną i wykorzystywać jak najwyższy rząd dyfrakcji tej siatki. W zastosowanym rezonatorze oscylatora lasera barwnikowego używana jest siatka o 420 rysach/mm w rzędach dyfrakcji od 6 do 9. Własności spektralne wiązki laserowej kontrolowane są za pomocą zestawu szklanych etalonów Fabry-Perota o grubościach od 4 do 10 mm, co odpowiada FSR od 27 cm^{-1} do 10.5 cm^{-1} (od 3 do 0.66 GHz). Procedura justowania rezonatora lasera kontrolowana jest przez obserwację prążków powstających po przejściu wiązki przez kolejne, coraz grubsze etalony. Obserwacja prążków interferencyjnych powstających w wyniku przejścia światła laserowego przez etalon pozwala również na zgrubne oszacowanie szerokości spektralnej lasera. W przeprowadzonych doświadczeniach wynosi ona $0.2 - 0.3 \text{ cm}^{-1}$ ($0.015 - 0.025 \text{ \AA}$), jednak w praktyce, podczas analizy fluorescencji z indukowanych laserem przejść, trzeba brać pod uwagę 2 - 3 krotne poszerzenie spektralne związane z niestabilnością lasera (rozrzut częstości lasera względem częstości centralnej w następujących po sobie impulsach). Przypadki, kiedy szerokość spektralna lasera podczas pomiaru jest większa, omówione są szczegółowo w części poświęconej opisowi wyników doświadczalnych. Bezwzględna kalibracja długości fali lasera barwnikowego odbywała się z dokładnością 0.1 \AA przy pomocy falomierza (Burleigh WA 4500) oraz z dokładnością 0.002 \AA przy pomocy katody wnekowej (argonowej lub neonowej). Pomiaru te są komplementarne. Falomierz pozwala na znalezienie długości fali generowanej przez laser dla dowolnego nachylenia siatki dyfrakcyjnej w oscylatorze lasera, natomiast sygnał optogalwaniczny katody wnekowej pozwala kontrolować z dużą dokładnością odczyt z falomierza dla długości fal, dla których występują charakterystyczne linie jonizacyjne argonu lub neonu. Kontrola długości fali lasera podczas doświadczenia odbywa się w oparciu o sporządzoną wcześniej kalibrację. Przykładową kalibrację przedstawia Rys. 18.



Rys. 18. Przykładowa krzywa kalibracji lasera barwnikowego. Punkty na wykresie reprezentują wyniki pomiaru długości fali lasera przy pomocy falomierza dla różnych położenia siatki dyfrakcyjnej (określonych przez ilość kroków silnika obracającego siatką dyfrakcyjną). Krzywa kalibracji reprezentowana jest przez wielomian trzeciego stopnia dopasowany do wyników pomiaru.

Gęstość wyznaczonych punktów powinna być taka, aby z dużą dokładnością dało się dopasować do nich nieliniową funkcję kalibracji. Teoretycznie, zgodnie ze wzorem (6.9), zależność długości fali od ilości kroków wykonanych przez silnik powinna być liniowa. Jednak niedoskonałości mechaniczne układu sterującego obrotem siatki powodują powstanie niewielkich odchylenia od liniowości. W przeprowadzonych doświadczeniach krzywą kalibracji opisywano wielomianem trzeciego stopnia, co w każdym z badanych obszarów spektralnych pozwalało z dużą dokładnością odtworzyć charakterystyczny kształt zależności długości fali lasera od ilości kroków silnika sterującego obrotem siatki dyfrakcyjnej rezonatora lasera barwnikowego.

Laser barwnikowy jest stabilny mechanicznie. Oznacza to, że kalibracja wykonana dla wybranego zakresu długości fali może być stosowana podczas serii doświadczeń bez konieczności bieżącego jej korygowania. Sprawdzone, że różnica między zmierzonymi wartościami długości fali dla różnych położenia siatki dyfrakcyjnej podczas pomiarów odbywających się w ciągu miesiąca nie przekraczała dokładności pomiaru uzyskanej przy pomocy falomierza. Nie zaobserwowano również znaczącego odstrajania się długości fali lasera podczas trwania eksperymentu. Maksymalna możliwa zmiana długości fali w ciągu czterech godzin pracy lasera nie przekraczała 0.05 \AA . Podstawą tego oszacowania są pomiary widm fluorescencji. W czasie takiego pomiaru laser dostrojony jest do pojedynczego

przejścia wibracyjnego, podczas gdy widmo fluorescencji mierzone jest kilkanaście do kilkudziesięciu razy. Podczas pomiaru nie dało się zaobserwować znaczących zmian w natężeniu rejestrowanych widm, co świadczy o zanedbywalnym odstrajaniu się lasera od częstości wzbudzanego przejścia. W przypadku, gdy szerokość połówkowa linii absorpcyjnej (globalne wzbudzenie poziomu wibracyjnego i związanych z nim poziomów rotacyjnych) jest rzędu 0.1 \AA , odstrojenie na pewno nie przekracza połowy tej wielkości.

6.3.2. Generacja drugiej harmoniczej

Przeprowadzone doświadczenia wymagały użycia światła laserowego z zakresu bliskiego ultrafioletu (Tabela 2). W celu uzyskania odpowiedniej długości fali, częstość wiązki lasera barwnikowego była podwajana przy pomocy kryształu nieliniowego. Podczas doświadczeń używano dwóch kryształów: KDP typ C (potassium-dideuterium-phosphate, grubość 5 mm) i BBO typ C (β -barium borate, grubość 6 mm), które pozwalają na efektywne podwajanie częstości wiązki laserowej z zakresu odpowiednio KDP: 6100 - 6650 \AA i BBO: 4200 - 5600 \AA . Warunek generacji drugiej harmoniczej dla fali padającej na kryształ nieliniowy jest szczególnym przypadkiem warunku generacji częstości sumacyjnej [48] i może być zapisany w postaci:

$$k(2\omega) = 2k(\omega), \quad (6.10)$$

gdzie $k(\omega)$ jest wektorem falowym fali padającej, a $k(2\omega)$ fali o podwojonej częstości. Ponieważ prędkość fazową fali można zapisać w sposób: $v_f = \omega/k = c/n(\omega)$, z równania (6.10) wynika, że warunkiem generacji drugiej harmoniczej w kryształach jest równość prędkości fazowych fali pompującej i generowanej:

$$v_f(2\omega) = v_f(\omega). \quad (6.11)$$

Warunek ten osiągnąć jest w kryształach dla pewnego kierunku padania wiązki laserowej względem jego osi optycznej. Jeżeli dodatkowo wektor $k(\omega)$ leży w płaszczyźnie prostopadłej do osi kryształu, obie wiązki (podstawowa i druga harmoniczna) rozchodzą się

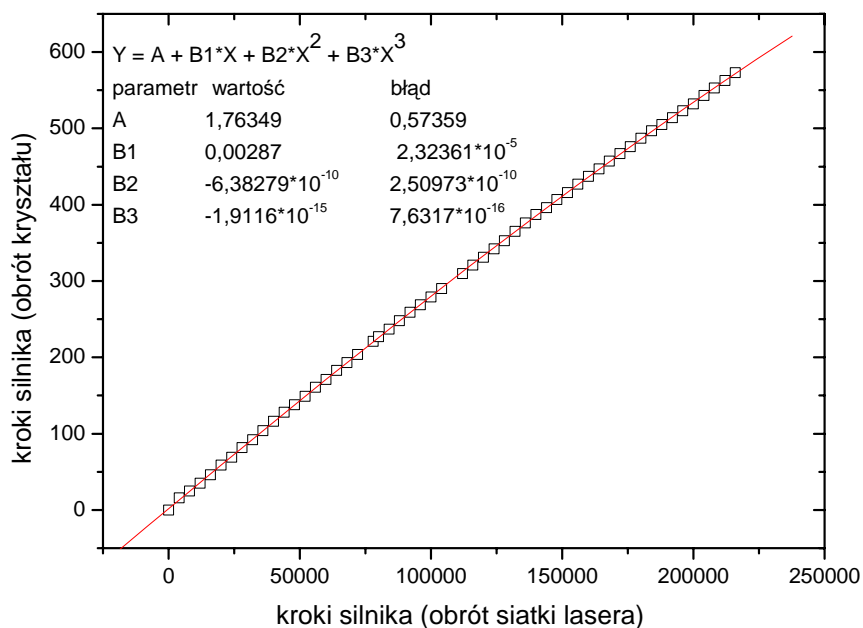
w kryształach współosiowo. Zwiększa to obszar przekrywania się wiązek, co polepsza efektywność generacji drugiej harmonicznej.

Natężenie wygenerowanej fali jest proporcjonalne do kwadratu natężenia wiązki pompującej $I(\omega)$ indukującej nieliniową polaryzację ośrodka, w którym następuje podwajanie częstości. Ogniskowanie fali pompującej zwiększa więc gęstość mocy, a zatem zwiększa wydajność generacji drugiej harmonicznej, jednocześnie zmniejsza jednak (pogarszając kolimację wiązki) długość spójności. Ponieważ efekty te częściowo się kompensują, konieczne jest dobranie optymalnej ogniskowej soczewki skupiającej. W opisywanym układzie doświadczalnym używano soczewkę o ogniskowej 8 cm, dbając jednak o to, aby wiązka lasera barwnikowego nie ogniskowała się na samym kryształach, bo mogłoby to spowodować jego uszkodzenie.

Przy przestrajaniu długości fali lasera barwnikowego warunek dopasowania fazowego utrzymywany jest poprzez zmianę orientacji kryształu względem kierunku padania wiązki. Kryształ umieszczony jest w mogącej obracać się obudowie, a kąt obrotu wyznaczony jest przez ilość kroków obracającego nim silnika. Przykładowa kalibracja kryształu BBO przedstawiona jest na Rys. 19. Krzywa kalibracji wiąże bezpośrednio kąt obrotu siatki w rezonatorze lasera barwnikowego (wyrażony w krokach sterującego tym obrotem silnika) z kątem określającym położenie kryształu względem wiązki lasera barwnikowego (również wyrażonym w krokach silnika). Kalibracja ta w połączeniu z kalibracją lasera barwnikowego (Rys. 18), daje pełną informację o kącie obrotu kryształu w funkcji długości fali wiązki lasera barwnikowego. Podobnie jak w przypadku kalibracji lasera funkcja kalibracji kryształu opisana jest przy pomocy wielomianu trzeciego stopnia.

Strojenie kryształu wymaga stabilizacji jego temperatury z dokładnością większą niż 0.5 K. Część laboratorium, w której znajduje się układ laserowy jest klimatyzowana, a do stabilizacji obudowy kryształu dodatkowo zbudowano elektroniczny układ regulacji temperatury, który zabezpiecza kryształ przed termicznym odstrajaniem.

Za kryształem, wiązki o częstości podstawowej i drugiej harmonicznej rozchodzą się współosiowo. Ich rozdzielenie następuje na pryzmacie ustawionym pod kątem najmniejszego odchylenia. Za pryzmatem wiązka podstawowa jest blokowana a druga harmoniczna trafia do komory próżniowej, gdzie oddziaływanie z wiązką cząsteczkową. Zastosowanie w układzie pryzmatu powoduje zmiany toru wiązki drugiej harmonicznej w trakcie przestrajania lasera. W efekcie podczas doświadczenia obserwowane jest przesuwanie się wiązki lasera nad wylotem dyszy piecyka wewnątrz komory próżniowej. To z kolei może



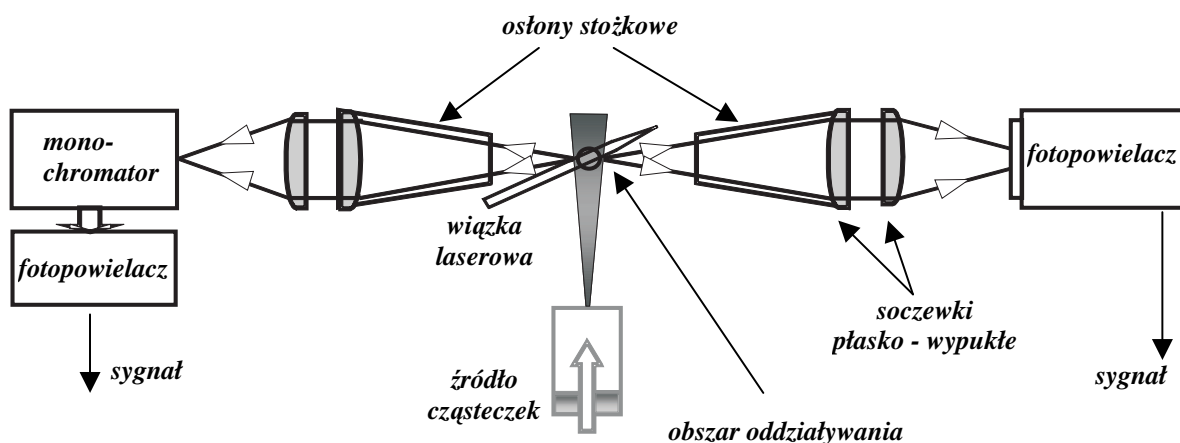
Rys. 19. Przykładowa krzywa kalibracji kryształu nieliniowego BBO. Dopasowany wielomian trzeciego stopnia łączy bezpośrednio obrót kryształu z obrotem siatki dyfrakcyjnej rezonatora lasera barwnikowego. Synchroniczny ruch obu silników pozwala na efektywną generację drugiej harmonicznej podczas przestrajania lasera.

prowadzić do zmniejszenia obszaru oddziaływania wiązek laserowej i cząsteczkowej, i w efekcie spadku wielkości mierzonego sygnału. Efekt ten ogranicza dostępny podczas jednego eksperymentu zakresu długości fali lasera powodując konieczność wykonywania pomiarów widm w oddzielnych, następujących po sobie doświadczeniach

Teoretyczny opis procesu generacji drugiej harmonicznej, zależności opisujące jej moc w funkcji zewnętrznych parametrów układu oraz analizę procesu generacji drugiej harmonicznej w przypadku pompowania wiązką gaussowską znaleźć można w książce Boyda [48]. Natomiast szczegółowe dane techniczne dotyczące użytych w doświadczeniach kryształów nieliniowych dostępne są w specyfikacji dostarczonej przez firmę Inrad [49].

6.4. Obszar oddziaływania, aparatura detekcyjna

Druga harmoniczna lasera barwnikowego krzyżuje się z wiązką cząsteczkową w odległości X_{eff} od wylotu dyszy piecyka. Wiązka lasera jest ogniskowana przy pomocy soczewki umieszczonej przed komorą tak, że w obszarze oddziaływania jej przekrój ma średnicę około 0.5 mm. Fluorescencja z obszaru oddziaływania rejestrowana jest za pomocą fotopowielacza lub układu monochromator + fotopowielacz w kierunku prostym do



Rys. 20. Obszar oddziaływania wiązek laserowej i cząsteczkowej. Na rysunku pokazano dwa kanały obserwacji fluorescencji z obszaru oddziaływania. Stożkowe osłony ograniczają ilość rozproszonego światła docierającego do detektorów. W przypadku wykorzystywania tylko jednego kanału detekcji przed pierwszą płasko wypukłą soczewką w niewykorzystanym ramieniu komory umieszczane jest lustro wklęsłe.

płaszczyzny zawierającej wiązki laserową i cząsteczkową (Rys. 20). Dwa ramiona komory próżniowej pozwalają na równoczesne użycie dwóch układów detekcyjnych. W przypadku gdy wykorzystywany jest tylko jeden kanał detekcji, w drugim ramieniu komory można umieścić lustro wklęsłe o ognisku w obszarze oddziaływania, zwiększając w ten sposób ilość światła docierającego do aparatury detekcyjnej.

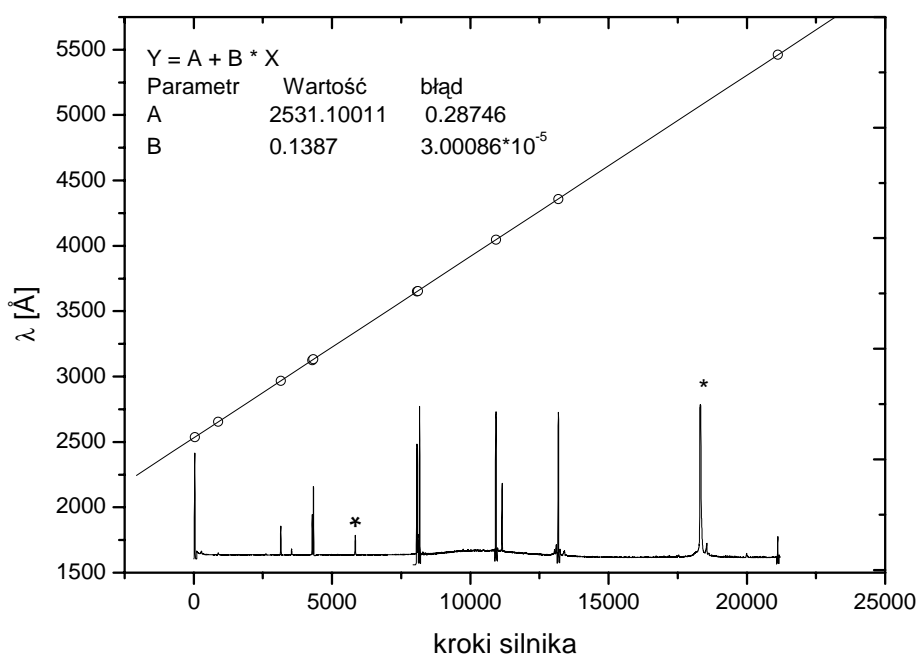
Podczas pomiarów widma wzbudzenia używany był fotopowielacz 9893QB/350 firmy Electron Tubes, chłodzony w celu zredukowania szumu termicznego do 253 K przy użyciu chłodziarki Thorn Emi: FACT-50 MK III. Zakres czułości katody fotopowielacza obejmuje zakres od około 2000 Å do 4000 Å i praktycznie nie rejestruje światła o długości fali większej od 6000 Å. Dzięki temu rozproszone światło podstawowej częstości lasera barwnikowego praktycznie nie wprowadza dodatkowego szumu do rejestrowanego sygnału. Sygnał z fotopowielacza jest rejestrowany przy użyciu cyfrowego oscyloskopu TDS-210 (Tektronix) i odczytywany przy pomocy komputera.

W pomiarach wymagających rejestracji spektralnego profilu fluorescencji promieniowanie emitowane z obszaru oddziaływania było ogniskowane na szczelinie wejściowej monochromatora. Światło za szczeliną wyjściową rejestrowane było przy pomocy drugiego fotopowielacza 9893QB/350. W doświadczeniach użyto monochromatora Jarrell Aash: 8200 (Ebert 500 mm) z siatką 1180 rys/mm. Monochromator był instalowany i kalibrowany przez autora w oparciu o fabryczną instrukcję i pomoc serwisu firmy Jarrell Ash. Rysunek 21 przedstawia krzywą kalibracji monochromatora wykonaną w oparciu o

miar linii widmowych lampy rtęciowej. Oprócz wyznaczenia z dużą dokładnością współczynnika kierunkowego krzywej kalibracji udało się odtworzyć charakterystyczny rozkład natężeń linii widmowych rtęci w zakresie spektralnym odpowiadającym maksimum czułości katody fotonowielacza. Oznacza to, że stosunek natężenia sygnału na wyjściu fotonowielacza do natężenia światła padającego na szczelinę wejściową monochromatora jest w przybliżeniu stały, dzięki czemu możliwe jest odtworzenie rzeczywistego rozkładu natężenia światła w mierzonych widmach fluorescencji.

Zastosowany monochromator pozwala na rozdzielenie w widmie fluorescencji struktur rozseparowanych o około 2 \AA (przy szerokościach szczelin $0.4 / 0.4 \text{ mm}$), przy czym granica ta wyznaczana jest przez małe natężenie światła emitowanego z obszaru oddziaływania, a nie przez spektralną zdolność rozdzielczą monochromatora.

Rozważając oddziaływanie wiązek cząsteczkowej i laserowej należy przeanalizować poszerzenie linii cząsteczkowych będących wynikiem tego oddziaływania. Wiązki przecinają się w kierunkach względem siebie prostopadłych, więc resztkowe poszerzenie dopplerowskie ograniczone jest przez efekt rozbieżności wiązki cząsteczkowej spowodowanej niezerową



Rys. 21. Krzywa kalibracji monochromatora Jarrell Ash model 8200 (Ebert 500 mm) wykonana w oparciu o widmo lampy rtęciowej. Na wykresie podano parametry dopasowania liniowej krzywej dyspersji. Na dole rysunku umieszczone jest widmo zarejestrowane podczas kalibracji (skala pionowa oznacza natężenie rejestrowanego sygnału). Gwiazdkami oznaczono linie rtęci o dużym natężeniu obserwowane w drugim rzędzie dyfrakcji siatki monochromatora.

prędkością cząsteczek w kierunku prostopadłym do kierunku propagacji wiązki. To resztkowe poszerzenie można oszacować korzystając ze wzoru:

$$\delta\nu = 2\sqrt{\ln 2} \nu \frac{v_p}{c} \sin \theta, \quad (6.12)$$

gdzie $\delta\nu$ jest szerokością wynikającą z poszerzenia dopplerowskiego, ν częstością promieniowania, v_p średnią prędkością cząsteczek w wiązce, a θ kątem rozbieżności wiązki cząsteczkowej. Dla typowych wartości: $\nu = 30000 \text{ cm}^{-1}$, $v_p = 500 \text{ m/s}$ i $\theta = 45^\circ$ otrzymujemy $\delta\nu = 0.058 \text{ cm}^{-1}$. Poszerzenia linii wynikające ze skończonego czasu oddziaływania cząsteczek z wiązką laserową i efektów nasyceniowych są w przypadku omawianego układu doświadczalnego jeszcze mniejsze [50]. Należy zwrócić uwagę na fakt, że oszacowane poszerzenie spektralne linii wynikające z resztkowego efektu Dopplera jest znacznie mniejsze od szerokości spektralnej użytego lasera. W efekcie, to właśnie szerokość spektralna lasera ma decydujący wpływ na obserwowaną szerokość linii i składowych widm w rejestrowanych sygnałach.

6.5. Akwizycja danych, procedura doświadczalna

Sygnal z fotopowielacza odczytywany jest przez cyfrowy oscyloskop wyzwalany fotodiodą rejestrującą impulsy lasera barwnikowego. Komunikacja między oscyloskopem i komputerem odbywa się przy pomocy karty GPIB. Pomiary widm wzbudzenia wymagają przestrajania długości fali lasera, a pomiary widm fluorescencji – przestrajania monochromatora. W obu przypadkach strojenie odbywa się przy pomocy silników krokowych obracających siatką dyfrakcyjną lasera barwnikowego i kryształem nieliniowym w pierwszym oraz siatką dyfrakcyjną monochromatora w drugim przypadku. Sterowanie odbywa się przy użyciu specjalnie zbudowanego w tym celu układu elektronicznego połączonego z komputerem przy pomocy równoległego portu RS232. Proces sterowania elementami układu w oparciu o sporządzone funkcje kalibracji oraz zbieranie danych realizowane jest przy pomocy programu komputerowego napisanego w języku C++ przy użyciu Buildera 3 firmy Borland, pracującego w systemie operacyjnym Windows. Procedura zbierania wyników z reguły obejmuje wielokrotne skanowanie tego samego obszaru

spektralnego. Pozwala to, dzięki uśrednieniu wyników wielu serii pomiarowych, na zmniejszenie szumu, którego źródłem mogą być niestabilności pracy lasera lub źródła cząsteczek.

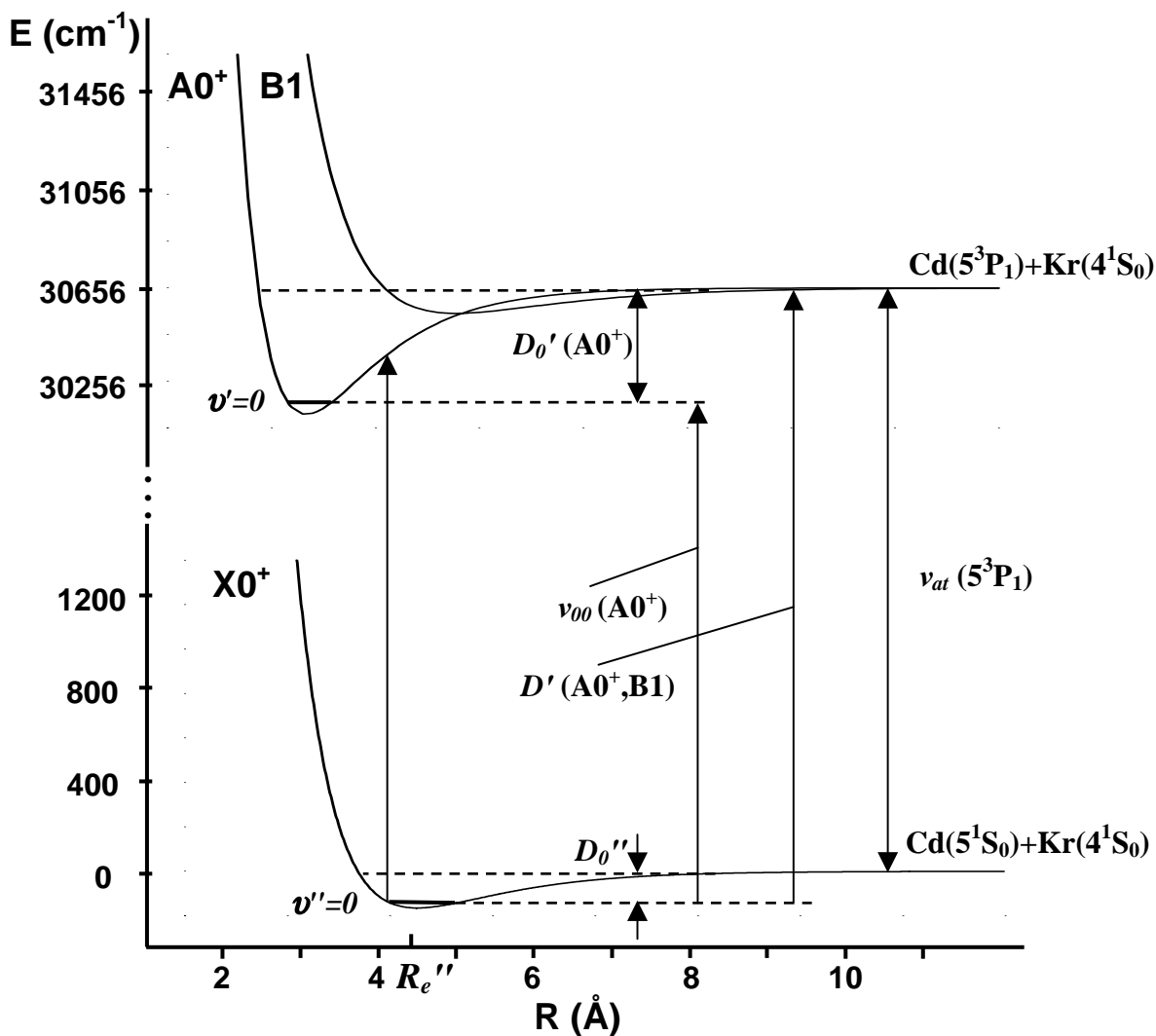
Dzięki precyzyjnym metodom sterowania i kontroli parametrów eksperymentalnych układu zastosowana technika doświadczalna pozwala na wykonywanie dokładnych i w pełni powtarzalnych rejestracji widm cząsteczkowych. Budowa źródła cząsteczkowego daje możliwość produkcji dimerów van der Waalsowskich w stanach o różnych wartościach wewnętrznych temperatur (różnym stopniu wychłodzenia wewnętrznych stopni swobody) i różnych ilościowych stosunkach składników wiązki naddźwiękowej (np. Cd_2 i CdKr w przypadku użycia kryptonu jako gazu nośnego). Dzięki tym własnościom prezentowany układ doświadczalny daje możliwości przeprowadzenia szeregu doświadczeń umożliwiających badanie własności cząsteczek w różnorodnych (ale zawsze dobrze kontrolowanych) warunkach, co ma wpływ na dokładność i rzetelność wyznaczonych krzywych potencjałów cząsteczkowych na podstawie zmierzonych widm.

Część III

7. Analiza wyników doświadczalnych

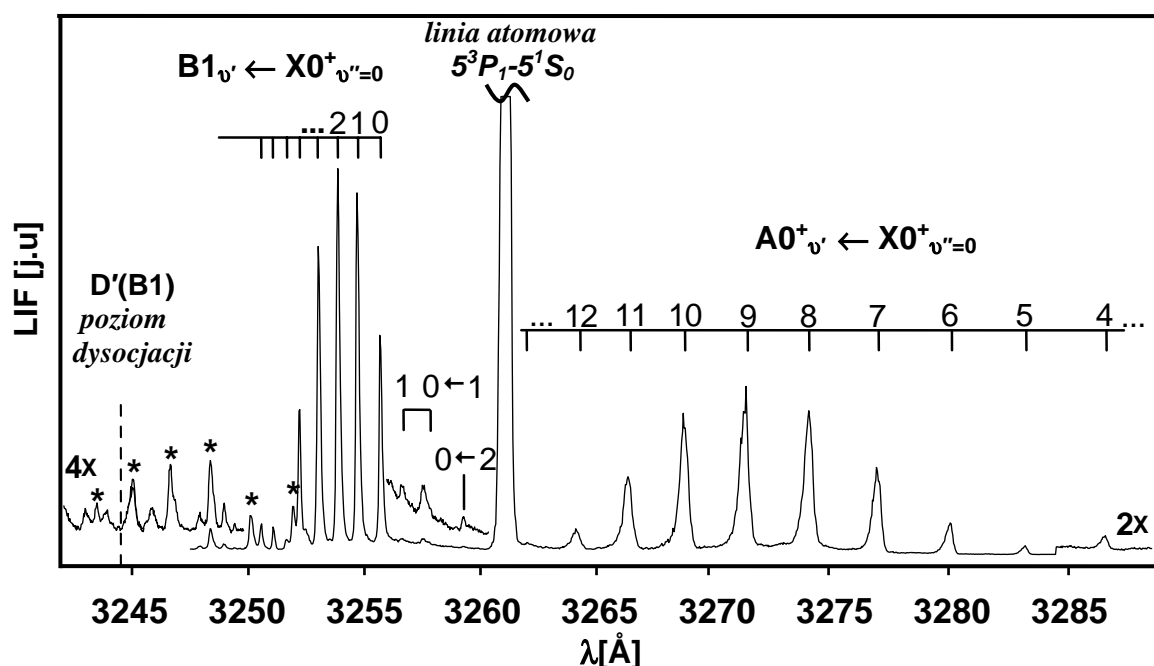
7.1. CdKr

Celem przeprowadzonych przez autora badań było wyznaczenie krzywej energii potencjalnej B1(5^3P_1) cząsteczki CdKr. Prezentowana analiza była częścią projektu mającego na celu scharakteryzowanie stanów B1 i $A0^+$ cząsteczki CdKr korelujących do asymptoty atomowej 5^3P_1 oraz stanu podstawowego $X0^+$. Krzywe potencjałów tych stanów pokazano na Rys. 22.



Rys. 22. Krzywe energii potencjalnej stanów $X0^+$, $A0^+$ i B1 cząsteczki CdKr. Stany reprezentowane są przez funkcje Morse'a [52]. Stan B1 opisany jest przez krzywą energii potencjalnej stanowiącą punkt wyjściowy do analizy przeprowadzonej przez autora.

Analiza obserwowanych widm wzbudzenia (Rys. 23) oparta na standardowych metodach (Birge-Sponera i Le Roya-Bersteina) pozwoliła na wyznaczenie stałych spektroskopowych badanych stanów oraz analitycznych reprezentacji ich krzywych energii potencjalnej [51-53]. Wyniki obliczeń *ab initio* Czuchaja i Stolla [10] pozwoliły na właściwą interpretację mierzonych widm i uniknięcie błędów, które pojawiały się szczególnie w interpretacji widma $B1 \leftarrow X0^+$ [54-56].



Rys. 23. Widma wzbudzenia $B1 \leftarrow X0^+$ i $A0^+ \leftarrow X0^+$ cząsteczki CdKr zarejestrowane w dwóch laboratoriach (w Krakowie przez autora oraz w Windsor). Przyporządkowanie przejść wibracyjnych do składowych widma na podstawie [53]. Gwiazdkami oznaczono zidentyfikowane przejścia $0^+_{v'} \leftarrow X0^+_{v''}$ w cząsteczce Cd_2 .

Przeprowadzona przez autora analiza stanu B1 nie tylko dostarczyła wiarygodnych i precyzyjnych danych spektroskopowych, ale również miała wpływ na wyznaczenie dokładniejszych postaci krzywych potencjału stanów $X0^+$, $A0^+$ i D1 w cząsteczce CdKr [53].

7.1.1. Stan B1(5^3P_1)

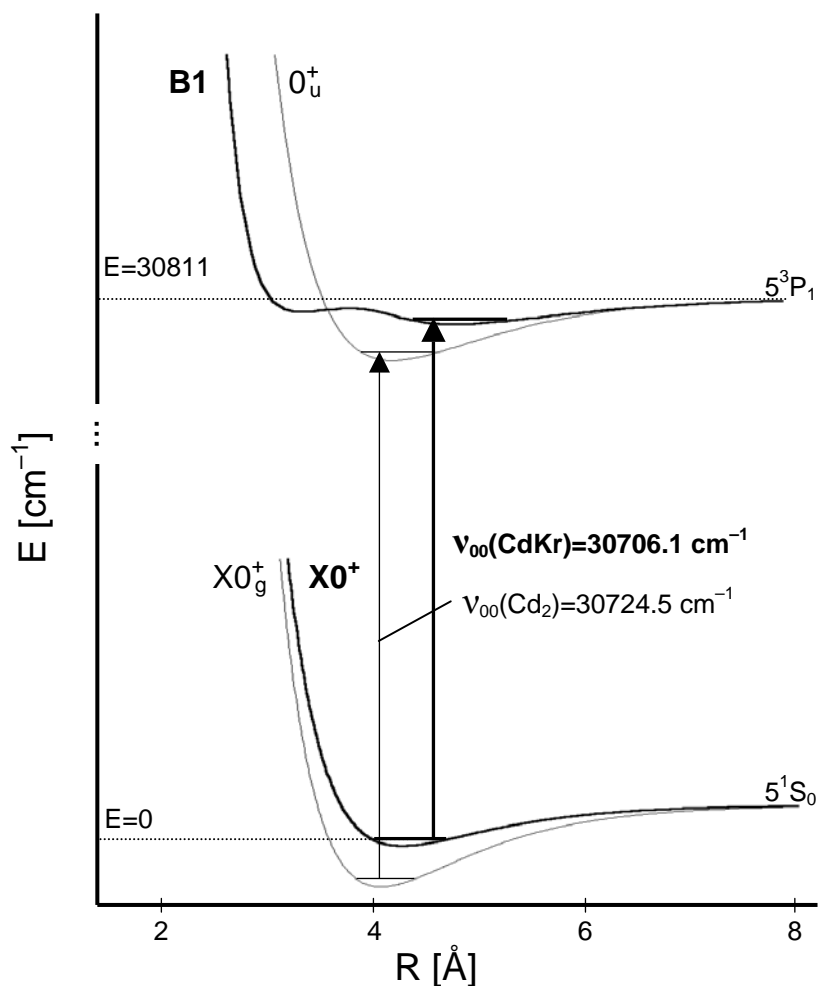
7.1.1.1. Wstęp

Badania stanu B1 cząsteczki CdKr oparte zostały na analizie zmierzonego przez autora widma wzbudzenia zarejestrowanego na przejściu $B1 \leftarrow X0^+$. Podstawą do jego interpretacji są wyniki obliczeń *ab initio* Czuchaja i Stolla [10] przewidujące istnienie dwóch minimów w krzywej energii potencjalnej stanu B1. Minima te rozdzielone są barierą potencjału leżącą poniżej poziomu dysocjacji cząsteczki. W celu odtworzenia głębszej studni krzywej energii potencjalnej zastosowano metodę Birge-Sponera pozwalającą wyznaczyć częstość oscylacji ω_e' i anharmoniczność pierwszego rzędu $\omega_e'x_e'$ badanego elektronowego stanu cząsteczkowego. Następnie, opierając się na obliczeniach *ab initio*, poszukiwano krzywej opisującej kształt potencjału stanu B1 w szerokim zakresie odległości międzyjądrowych R . Na tym etapie analizy kontrolą poprawności reprezentacji rzeczywistej krzywej energii potencjalnej było porównywanie symulacji widma $B1 \leftarrow X0^+$ (w którym stan B1 opisany był postulowaną krzywą energii potencjalnej) z widmem doświadczalnym. Taka analiza (nazywana w dalszej części fenomenologiczną) polegająca na bezpośrednim wnioskowaniu o cechach potencjału na podstawie mierzonego widma pozwoliła na znalezienie przybliżonego kształtu krzywej energii potencjalnej stanu B1. Następnym krokiem było zastosowanie numerycznej metody IPA i znalezienie - poprzez przybliżone rozwiązanie radialnego równania Schrödingera - rzeczywistej krzywej energii potencjalnej tego stanu elektronowego.

Trudność w interpretacji widma $B1 \leftarrow X0^+$, obok trudności wynikających z nieregularnego kształtu krzywej energii potencjalnej stanu B1, spowodowana jest tym, że w badanym obszarze spektralnym występują składowe widma odpowiadające wzbudzeniu $0_u^+(5^3P_1) \leftarrow X0_g^+$ w cząsteczce Cd₂ (Rys. 24). W przeprowadzonych eksperymentach niemożliwe było wyeliminowanie cząsteczek Cd₂ z wiązki naddźwiękowej, a oszacowanie ich ilości bardzo trudne. W tej sytuacji należało przyjąć, że oba widma nakładają się na siebie i, mimo iż warunki doświadczalne dobrano tak aby składowe widma związane ze wzbudzeniem Cd₂ miały znacznie mniejsze amplitudy od tych pochodzących ze wzbudzenia CdKr, nie można zaniedbać ich wpływu na kształt zmierzonego widma.

Drugim problemem powstającym w czasie analizy stanu B1 jest stosunkowo niewielka ilość zmierzonych przejść wibracyjnych. Dokładność metody numerycznej

zastosowanej do analizy danych mocno zależy od ilości dostępnych danych. W tej sytuacji, aby uzyskać rzetelne i jednoznaczne wyniki do obliczeń konieczne było użycie startowej krzywej energii potencjalnej możliwie jak najlepiej odtwarzającej jej rzeczywisty kształt.



Rys. 24. Krzywe energii potencjalnej stanów podstawowych ($X0^+$, $X0_g^+$) i wzbudzonych ($B1$, 0_u^+) cząsteczek CdKr (gruba linia) i Cd_2 (cienka linia). Krzywe dla stanów Cd_2 narysowano na podstawie [57] (krzywa Morse'a w dolnym i górnym stanie). Stan podstawowy cząsteczki CdKr reprezentuje potencjał Morse'a wyznaczony na podstawie [53], stan $B1$ - potencjał znaleziony w wyniku prowadzonej przez autora analizy.

Zastosowanie dwustopniowej, fenomenologicznej i numerycznej procedury analizy danych doświadczalnych pozwoliło na wyznaczenie krzywej energii potencjalnej stanu $B1$, dla której wynik symulacji widma wzbudzenia $B1 \leftarrow X0^+$ dobrze zgadza się z wynikiem doświadczenia zarówno jeśli chodzi o wartości energii przejść wibracyjnych jak i rozkład ich amplitud.

7.1.1.2. Pomiar widma wzbudzenia $B1 \leftarrow X0^+$

Warunki doświadczalne, dla których dokonano pomiarów podane zostały w Tabeli 1. Przedstawione na Rys. 25(a) widmo wzbudzenia $B1 \leftarrow X0^+$ zostało zarejestrowane dla odległości $X_{eff} = 10 \text{ mm}$ obszaru oddziaływania wiązek laserowej i cząsteczkowej od wylotu dyszy piecyka o średnicy $D = 115 \mu\text{m}$. Piecyk miał temperaturę $T_0 = 730 \text{ K}$, a ciśnienie kryptonu, który pełnił rolę gazu nośnego wynosiło $P_{Kr} = 9 \text{ atm}$. Warunki doświadczalne zostały dobrane w taki sposób, aby zminimalizować wpływ „gorących” przejść (tj. $v' \leftarrow v'' > 0$) na kształt mierzonego widma. Można to zauważyć porównując Rys. 23 i 25(a). Na tym ostatnim składowe $v'=1,0 \leftarrow v''=1$ oraz $0 \leftarrow 2$ mają zaniedbywalnie małe amplitudy, zatem w interpretacji badanego widma wzbudzenia można ograniczyć się do przyporządkowania jego składowych do progresji $B1_{v'} \leftarrow X0^+_{v''=0}$. Analizując widmo wzbudzenia nie można jednak pominąć składowych pochodzących od przejścia $0_u^+ \leftarrow X0_g^+$ w cząsteczce Cd_2 .

Pomiar obejmował zakres długości fali od 3248 \AA do 3263 \AA (czyli około 140 cm^{-1}). Szerokość spektralna użytego lasera oszacowana została na 0.025 \AA (czyli około 0.23 cm^{-1}), a krok z jakim przestrajano długość fali podczas pomiaru wynosił 0.037 \AA (różnica w wielkości kroku na początku i końcu mierzonego obszaru spektralnego nie przekraczała 0.001 \AA). Błąd wyznaczenia energii przejść w zmierzonym widmie oszacowano na 0.2 cm^{-1} (około 0.02 \AA).

7.1.1.3. Symulacje widma wzbudzenia

Wszystkie symulacje widm cząsteczkowych użyte do analizowania i modelowania stanu $B1$ zostały wykonane przy użyciu programu Level 7.2 [41]. Do opisu stanów związanych przejściem użyto analitycznych, jak również numerycznych reprezentacji krzywych energii potencjalnej. W tym ostatnim przypadku potencjał definiowany był przez zbiór punktów $E(R)$ (energia w funkcji odległości międzyjądrowej) połączonych funkcją „spline”. Do reprezentacji stanu $B1$ używano 46 punktów z zakresu od $R = 2.6 \text{ \AA}$ do $R = 11 \text{ \AA}$. W symulacjach nie uwzględniono „gorących” przejść w widmie $B1 \leftarrow X0^+$, ani też struktury izotopowej. Według oszacowania opartego na przewidywanej głębokości studni potencjału stanu $B1$, odległość składowych wibracyjnych w izotopach CdKr jest rzędu

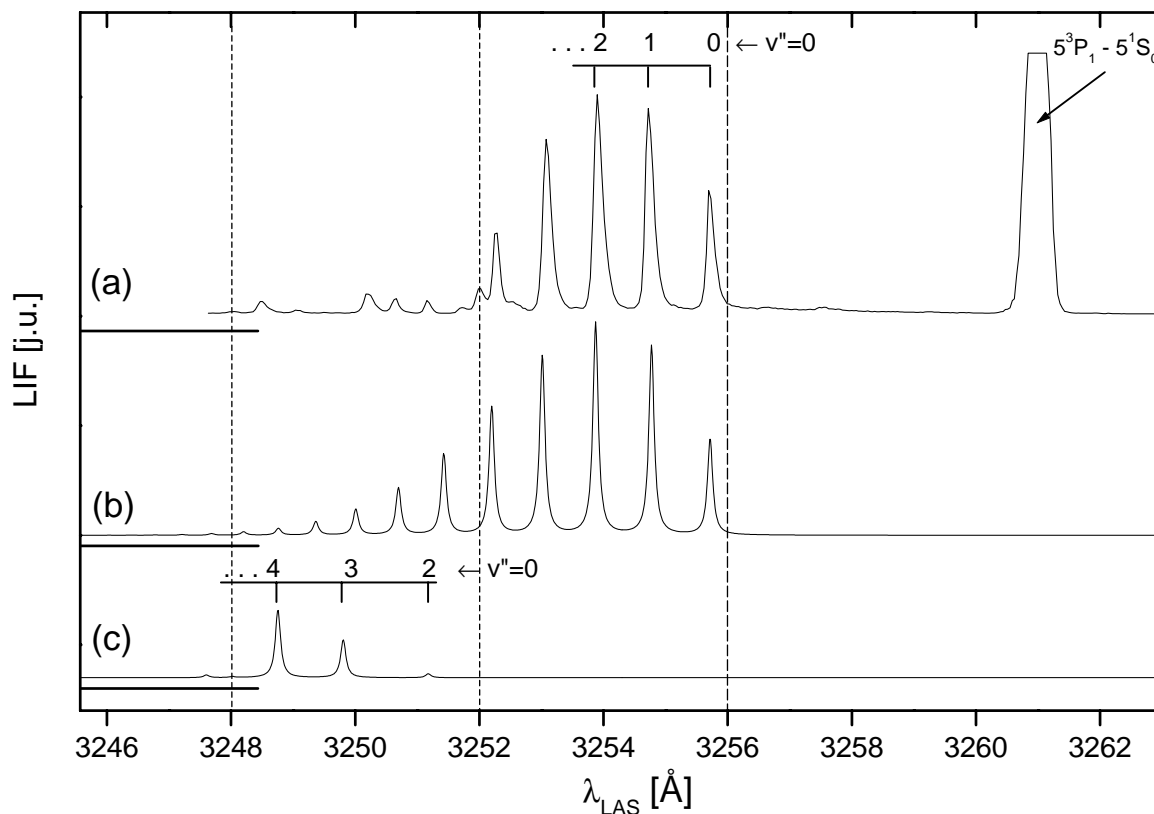
0.1 cm^{-1} i jest mniejsza od błędu wyznaczenia energii przejścia w mierzonym widmie. W pomiarach nie rozdzielono struktur rotacyjnych linii, więc również nie próbowano ich odtworzyć w symulacjach. Wprawdzie w zmierzonym widmie widać charakterystyczny „shading”, za który odpowiadają przejścia między różnymi stanami rotacyjnymi, jednak nieregularny kształt krzywej energii potencjalnej uniemożliwia zastosowanie wzoru (4.32) do wyznaczenia choćby przybliżonej wartości stałej rotacyjnej B_v' dla stanu B1. W większości prezentowanych wyników, w celu urealnienia wyniku symulacji, na wyznaczone w symulacji wartości energii i amplitudy przejść nałożono funkcję Lorentza ($\text{FWHM} = 0.66 \text{ cm}^{-1}$ (0.07 \AA)).

Symulacja widma wzbudzenia $0_u^+ \leftarrow X0_g^+$ w Cd_2 (wykonana w oparciu o [57]) zawiera przejścia z poziomów $v''=0$ i $v''=1$. Stosunek amplitud przejść odpowiadających obu progresjom określony jest przez temperaturę wibracyjną $T_{wib} = 20 \text{ K}$ decydującą o wielkości obsadzenia poziomów o różnym v'' w stanie podstawowym Cd_2 . Struktura izotopowa i rotacyjna przejść, podobnie jak w przypadku widma $B1 \leftarrow X0^+$ w CdKr , nie jest rozdzielona i nie uwzględniono jej w przeprowadzonych symulacjach.

7.1.1.4. Analiza widma wzbudzenia

Pierwszy krok analizy widma wzbudzenia polega na zidentyfikowaniu poziomów wibracyjnych, z i do których przejścia są obserwowane doświadczalnie. Oznacza to przypisanie poszczególnym składowym widma liczb kwantowych v'' i v' . W omawianym przypadku jednoznacznie zidentyfikowano tylko pięć przejść wibracyjnych rozpoczynających się z poziomu $v''=0$. Są to składowe wibracyjne: $v'=0 \leftarrow v''=0$, $1 \leftarrow 0$, $2 \leftarrow 0$, $3 \leftarrow 0$ i $4 \leftarrow 0$.

Słabsze składowe występujące w długofalowej części widma (między składową $0 \leftarrow 0$, a linią atomową) zidentyfikowano jako „gorące” przejścia ($v' \leftarrow v'' > 0$). Testem pozwalającym odróżnić je od składowych progresji rozpoczynającej się ze stanu $v''=0$ są pomiary wykonywane w różnej odległości od dyszy piecyka X_{eff} . Zmniejszanie X_{eff} powoduje przesuwanie obszaru oddziaływania wiązek laserowej i cząsteczkowej do miejsca, w którym temperatura związana z wewnętrznymi stopniami swobody cząsteczek CdKr jest większa, przez co większe jest termiczne obsadzenie stanów o $v'' > 0$. Pomiary wykonane przy

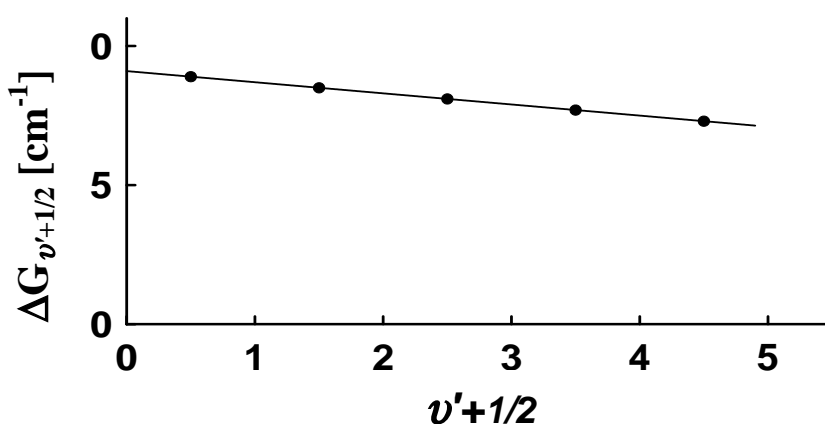


Rys. 25. (a) Doświadczalne widmo wzbudzenia $B1 \leftarrow X0^+$. W długofalowej części widma zarejestrowano przejście atomowe $5^3P_1-5^1S_0$. (b) Symulacja widma wzbudzenia (uwzględniono tylko progresję $v' \leftarrow v'' = 0$). Stany podstawowy i wzbudzony reprezentowane są odpowiednio przez funkcje Morse'a wyznaczone na podstawie [53] i analizy Birge-Sponera. (c) podobnie jak (b), z tym, że stan B1 reprezentowany jest przez funkcję Morse'a dopasowaną do punktów *ab initio* w obszarze płytszego minimum potencjału.

różnych wartościach parametru X_{eff} pozwalają, poprzez obserwację zmian stosunku natężeń składowych widma, rozróżnić składowe odpowiadające przejściom ze stanów o $v'' = 0$ i $v'' > 0$.

Krótkofalowa część widma (tj. obszar między poziomem dysocjacji cząsteczki a linią zdefiniowaną jako przejście $5 \leftarrow 0$) zawiera składowe o znacznie mniejszych natężeniach. Jak zostało powiedziane wcześniej kształt widma $B1 \leftarrow X0^+$ modyfikowany jest silnie przez występujące w tym obszarze spektralnym składowe widma $0_u^+ \leftarrow X0_g^+$ cząsteczki Cd_2 , stąd przyporządkowanie zmierzonych składowych do konkretnych przejść może prowadzić do błędów.

Wykres Birge-Sponera dla wyznaczonych energii pięciu zidentyfikowanych składowych widma $CdKr$ pokazano na Rys. 26. Wyznaczone na jego podstawie wartości częstości ($\omega_0' = 9.1 \pm 0.3 \text{ cm}^{-1}$) i anharmoniczności ($\omega_0'x_0' = 0.200 \pm 0.005 \text{ cm}^{-1}$) pozwalają opisać obszar dna potencjału cząsteczkowego przy pomocy funkcji Morse'a.

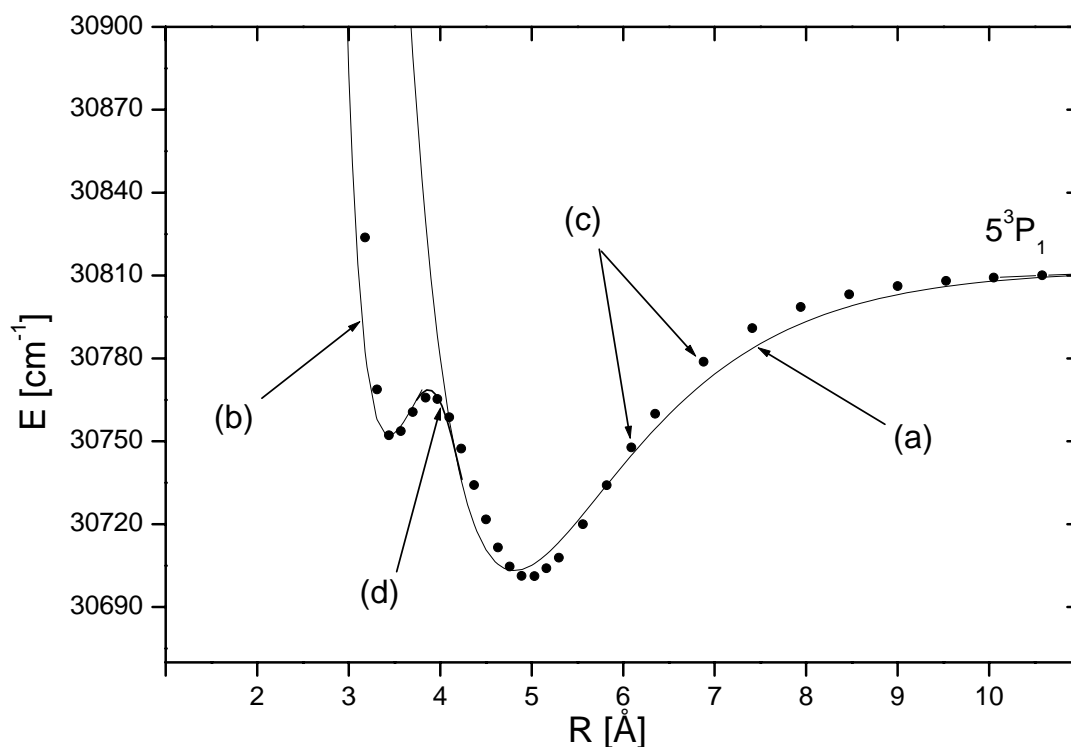


Rys. 26. Wykres Birge-Sponera wykonany dla pierwszych pięciu składowych widma wzbudzenia $B1 \leftarrow X0^+$ w CdKr (wyjaśnione w tekście paragrafu). Błędy są mniejsze od rozmiaru punktów na wykresie.

Otrzymana krzywa energii potencjalnej, w rejonie głębszego, „zewnątrznego” minimum potencjału ($R > 4.2 \text{ \AA}$) w przybliżeniu zgadza się z wynikiem obliczeń *ab initio* [10] (Rys.27). Ta zgodność jest podstawą dalszej analizy polegającej na fenomenologicznym modelowaniu kształtu potencjału stanu B1.

7.1.1.5. Modelowanie krzywej energii potencjalnej stanu B1

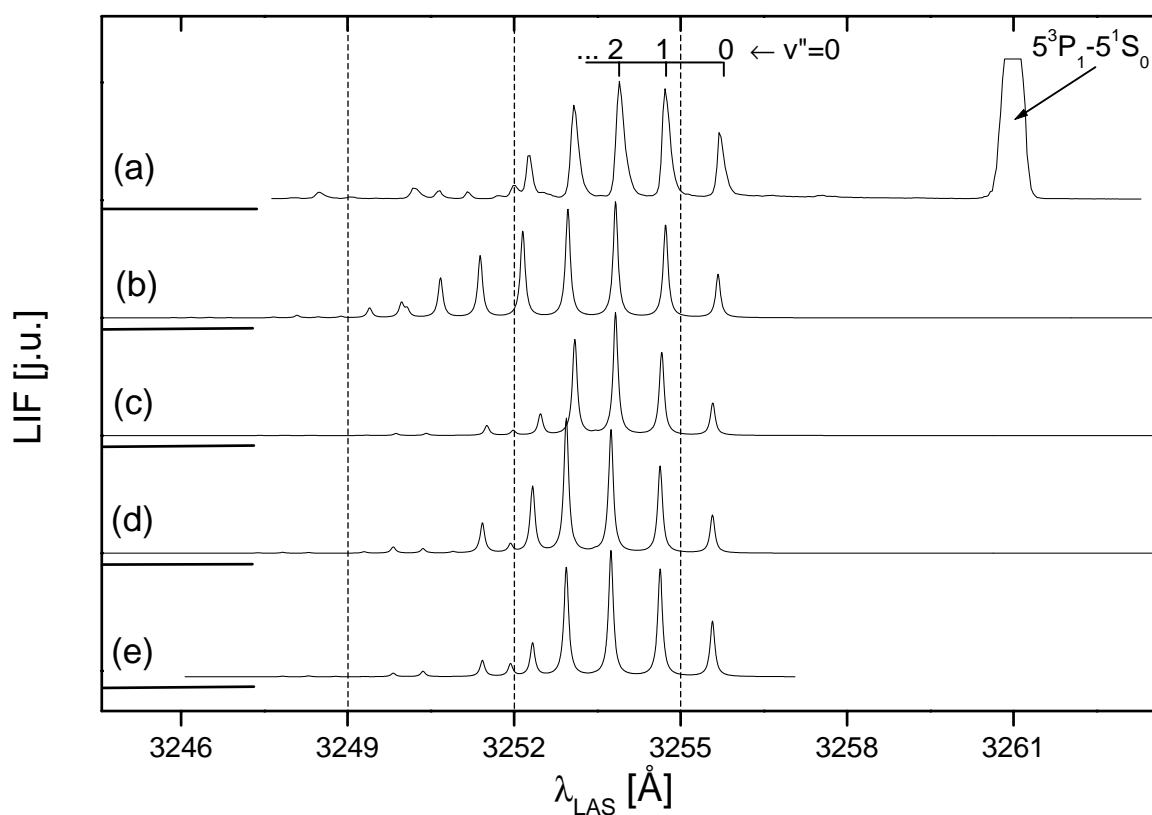
Analiza widma wzbudzenia oparta na metodzie Birge-Sponera prowadzi do reprezentacji krzywej energii potencjalnej stanu B1 za pomocą funkcji Morse’a. Poprawność tej reprezentacji w obszarze głębszej studni potencjału potwierdza symulacja, w której zarówno stan $X0^+$ jak i stan B1 reprezentowane są przez funkcje Morse’a (Rys. 25(b)). Wynik symulacji jest zgodny z widmem doświadczalnym tylko w jego długofalowej części (dla składowych odpowiadających przejściom do $v' = 0, 1, 2, 3, \text{ i } 4$), co świadczy o tym, że tylko część potencjału w pobliżu jego dna została właściwie wyznaczona. W celu odtworzenia całego widma wzbudzenia skonstruowano potencjał hybrydowy oparty zarówno na wyniku przeprowadzonej analizy widma doświadczalnego, jak i wynikach obliczeń *ab initio*. Sposób konstrukcji krzywej energii potencjalnej pokazany jest na Rys. 27. Głębsza studnia potencjału (dla $R > 4.2 \text{ \AA}$) reprezentowana jest przez funkcję Morse’a wyznaczoną na podstawie analizy Birge-Sponera (7.1.1.4), płytszy (dla $R < 3.8 \text{ \AA}$) opisano przy pomocy



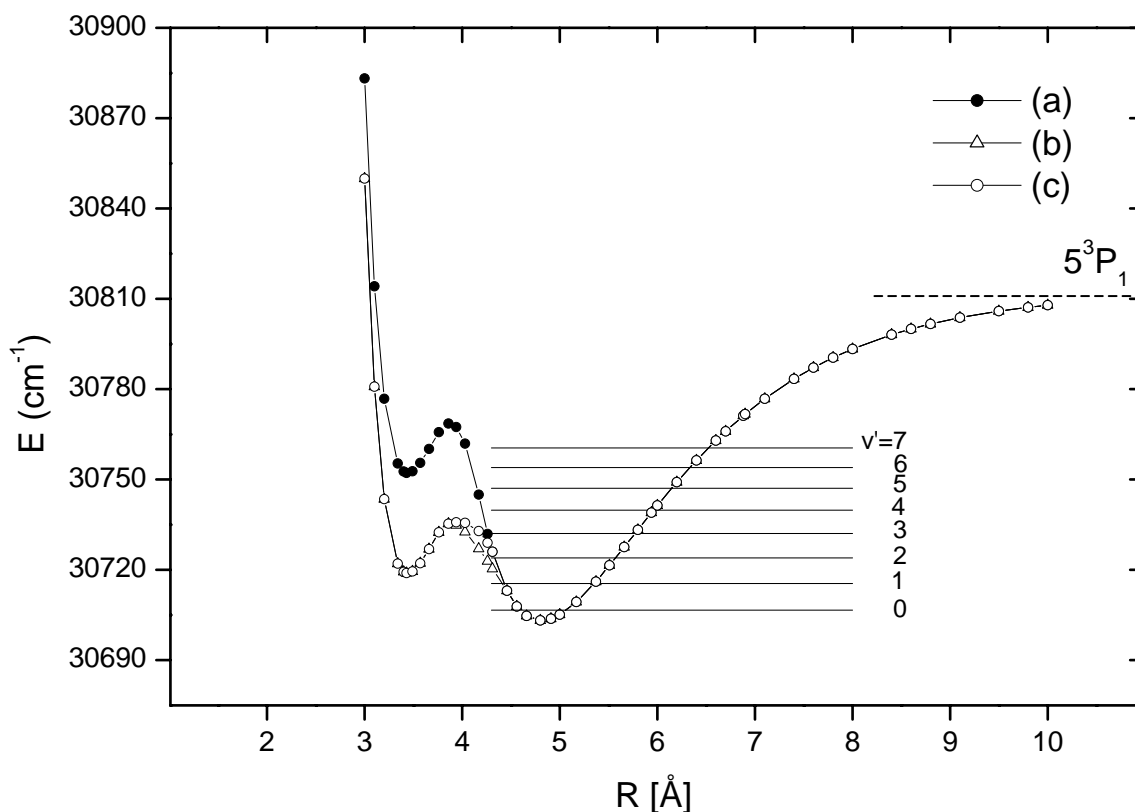
Rys. 27. Konstrukcja przybliżonego kształtu krzywej energii potencjalnej stanu B1 cząsteczki CdKr. Potencjał składa się z (a) funkcji Morse'a wyznaczonej na podstawie wykresu Birge-Sponera (dla $R > 4.2 \text{ \AA}$), (b) funkcji Morse'a dopasowanej do (c) punktów *ab initio* [10] dla $R < 3.8 \text{ \AA}$ ($D_e' = 60 \text{ cm}^{-1}$, $R_e' = 3.44 \text{ \AA}$, $\beta = 2.06212 \text{ \AA}^{-1}$), (d) wielomianu czwartego stopnia: $U(R) = a_0 + a_1R + a_2R^2 + a_3R^3 + a_4R^4$ o współczynnikach: $a_0 = 170793.3 \text{ cm}^{-1}$, $a_1 = -144131.2 \text{ cm}^{-1}/\text{\AA}$, $a_2 = 55311.9 \text{ cm}^{-1}/\text{\AA}^2$, $a_3 = -9388.8 \text{ cm}^{-1}/\text{\AA}^3$, $a_4 = 594.6 \text{ cm}^{-1}/\text{\AA}^4$.

innej funkcji Morse'a wyznaczonej przez dopasowanie do punktów *ab initio* [10]. Obie funkcje połączono wielomianem czwartego stopnia tak, aby otrzymać gładką krzywą. Wynik symulacji widma wzbudzenia dla tak skonstruowanego potencjału pokazano na Rys.28(b). Jest on bardzo podobny do wyniku przedstawionego na Rys. 25(b), co świadczy o tym, że kształt i położenie bariery potencjału nie zostało dobrane właściwie. Aby ocenić wpływ jaki na symulowane widmo wzbudzenia ma położenie bariery oraz płytszej studni potencjału, wykonano symulację zakładając, że stan B1 opisany jest przez funkcję Morse'a dopasowaną do punktów *ab initio* w obrębie płytszej studni potencjału (Rys.25(c)). Porównanie Rys. 25(b) i 25(c) z Rys. 28(b) sugeruje, że założona bariera między dwoma minimami jest za wysoka. W konsekwencji, zdecydowano się obniżyć barierę nie zmieniając jej kształtu. Otrzymano potencjał pokazany na Rys.29(b) (na rysunku krzywe potencjału przedstawione są na tle poziomów wibracyjnych wyznaczonych dla głębszej studni potencjału reprezentowanej przez krzywą Morse'a). Symulacja widma wzbudzenia dla tego potencjału pokazana jest na Rys. 28(c). Wynik symulacji odtwarza bardzo istotną cechę widma

doświadczalnego: nagły spadek natężenia mierzonych linii pomiędzy $v' = 4$ i $v' = 5$. Wynik ten świadczy o tym, że nowy kształt bariery potencjału, w szczególności jej wysokość, jest w przybliżeniu poprawny. Jednocześnie można zaobserwować istotne różnice we względnym rozkładzie natężeń pierwszych czterech składowych widm (c) i (a) na Rys. 28. Oznacza to, że obniżenie bariery potencjału spowodowało zbyt dużą modyfikację jego kształtu w obszarze głębszej studni (symulacja dla potencjału reprezentowanego przez krzywą Morse'a pierwotnie opisującą stan B1 znacznie lepiej odtwarza rozkład natężenia w tej części widma, co widać na Rys.25(b)). W celu właściwego odtworzenia kształtu obwiedni doświadczalnego widma skorygowano kształt bariery potencjału tak, aby potencjał hybrydowy lepiej zachowywał kształt funkcji Morse'a użytej pierwotnie do reprezentacji głębszej studni rzeczywistej krzywej potencjału (Rys. 29(c)). Na wykresie prezentującym wynik symulacji dla otrzymanego potencjału (Rys. 28(d)) widać, że maksimum natężenia obwiedni widma przesunęło się w kierunku krótszych długości fal. Aby skorygować ten efekt wyznaczoną krzywą energii potencjalnej stanu B1 (Rys. 29(c)) przesunięto o 0.05 \AA w kierunku mniejszych R. Oznacza to zmniejszenie różnicy odległości równowagowych jąder atomów w



Rys. 28. (a) Doświadczalne widmo wzbudzenia $B1 \leftarrow X0^+$ cząsteczki CdKr porównane z (b)-(e) wynikami symulacji tego widma dla kolejnych (opisanych w tekście paragrafu) reprezentacji stanu B1. We wszystkich symulacjach stan podstawowy ($X0^+$) reprezentowany jest przez funkcję Morse'a wyznaczoną na podstawie [53].



Rys. 29. Konstrukcja „dwudołkowego” potencjału stanu B1 cząsteczki CdKr. (a) Wstępny potencjał (por. Rys. 25), (b) i (c) wyniki kolejnych etapów konstrukcji potencjału (szczegółowo omówione w tekście paragrafu). Na rysunku zaznaczono wibracyjne poziomy energetyczne wyznaczone dla głębszej studni potencjału opisanego przy pomocy funkcji Morse’a.

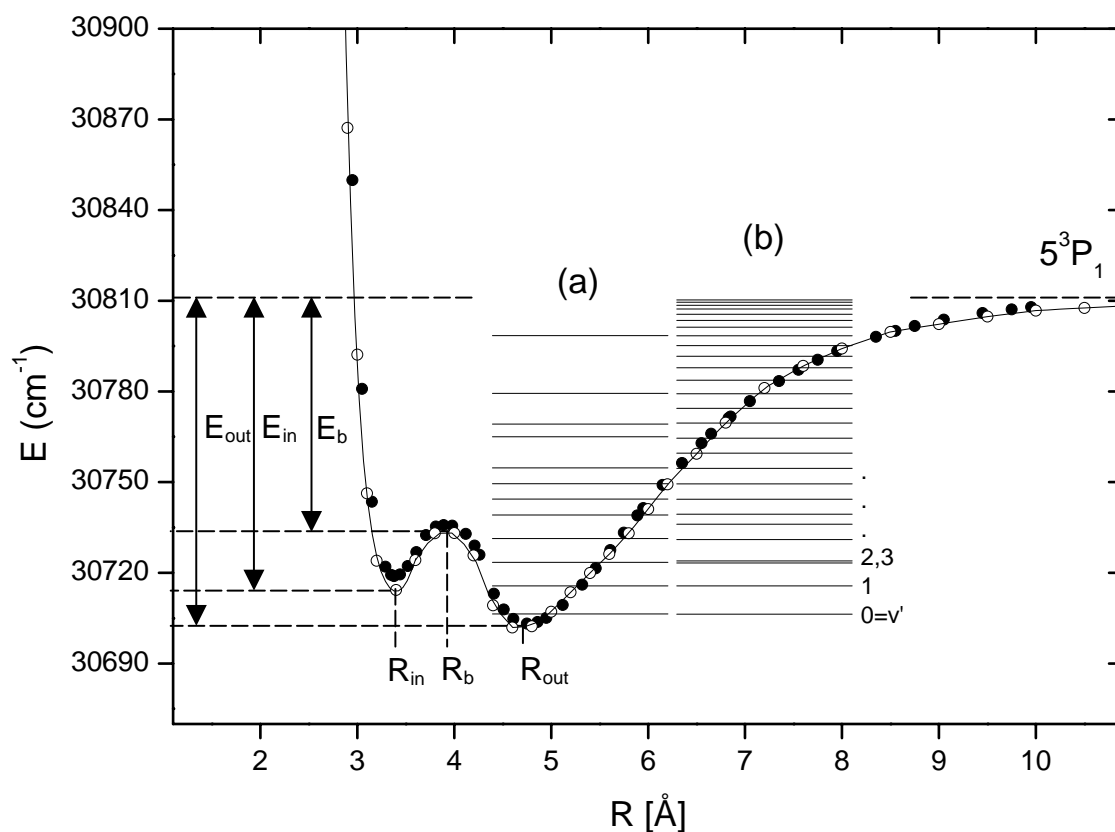
stanach cząsteczkowych B1 i $X0^+$, przy czym przez odległość równowagową dla stanu B1 rozumiemy pozycję minimum głębszej studni potencjału tego stanu. Widmo wzbudzenia dla tak przesuniętego potencjału pokazano na Rys. 28(e). Wynik uznano za dostatecznie bliski doświadczalnemu widmu wzbudzenia, a potencjał otrzymany w wyniku przeprowadzonej analizy potraktowano jako wyjściowy do dalszych, kwantowo mechanicznych obliczeń.

7.1.1.6. Numeryczna analiza krzywej energii potencjalnej stanu B1

W celu wyznaczenia rzeczywistej krzywej energii potencjalnej stanu B1 cząsteczki CdKr rozwiązano w sposób przybliżony radialne równanie Schrödingera stosując metodę IPA (omówioną w rozdziale 3.1.5). Potencjałem startowym użytym do obliczeń był potencjał wyznaczony w wyniku fenomenologicznej analizy przedstawionej w punkcie 7.1.1.5, a warunkiem przerywania obliczeń było odtworzenie (z zadaną dokładnością) poziomów

Tabela 3. Potencjał stanu B1 cząsteczki CdKr wyznaczony przy użyciu metody IPA.

R (Å)	Energia (cm ⁻¹)	R (Å)	Energia (cm ⁻¹)	R (Å)	Energia (cm ⁻¹)
2.6	31750.89	4.2	30725.76	6.5	30759.38
2.7	31306.53	4.4	30709.21	6.8	30769.66
2.8	31039.27	4.6	30701.90	7.2	30781.12
2.9	30867.18	4.8	30702.32	7.6	30788.46
3.0	30792.17	5.0	30707.12	8.0	30794.22
3.1	30746.27	5.2	30713.58	8.5	30799.74
3.2	30723.99	5.4	30719.93	9.0	30802.27
3.4	30714.32	5.6	30726.23	9.5	30804.76
3.6	30724.20	5.8	30733.10	10.0	30806.75
3.8	30733.10	6.0	30741.11	10.5	30807.66
4.0	30733.19	6.2	30749.26	11.0	30808.48



Rys. 30. „Dwudofkowa” krzywa energii potencjalnej stanu B1 (puste kółka połączone funkcją „spline”) wyznaczona przy użyciu metody IPA. Pełne kółka reprezentują startowy potencjał użyty w obliczeniach. (a) Poziomy energetyczne wyznaczone na podstawie doświadczalnego widma (b) wyliczone dla znalezionej krzywej energii potencjalnej stanu B1. Na rysunku zaznaczono również charakterystyczne wielkości opisujące kształt potencjału (wartości liczbowe znajdują się w Tabeli 5).

energetycznych stanu B1 wyznaczonych na podstawie widma doświadczalnego. Otrzymane w wyniku obliczeń punkty $E(R)$, które definiują krzywą energii potencjalnej stanu B1 zostały zebrane w Tabeli 3.

Rysunek 30 przedstawia wyznaczony kształt krzywej energii potencjalnej oraz graficzne porównanie wartości energii poziomów wibracyjnych znalezionych przy pomocy metody IPA i odczytanych z widma doświadczalnego (różnice energii między odpowiadającymi sobie poziomami nie przekraczają 0.5 cm^{-1}). Kompletna lista wyznaczonych energii poziomów wraz z przyporządkowaniem ν' podana jest w Tabeli 4 (poziomy energetyczne dla wyznaczonej krzywej potencjału stanu B1 otrzymano przy użyciu programu Level 7.2 [41]).

7.1.1.7. Dyskusja wyników

Otrzymana w wyniku obliczeń krzywa energii potencjalnej stanu B1 cząsteczki CdKr pozwala odtworzyć doświadczalnie wyznaczone energetyczne poziomy wibracyjne, jak również znaleźć energie stanów nie obserwowanych doświadczalnie. Przeprowadzona analiza dostarcza nowego przyporządkowania poziomom wibracyjnych liczb kwantowych ν' , różnego od zastosowanego we wstępnej fazie analizy widma wzbudzenia. Rysunek 31 przedstawia symulację widma wzbudzenia, w której dwudołkowy stan B1 reprezentowany jest przez potencjał wyznaczony przy pomocy metody IPA. Symulacja bardzo dobrze odtwarza pozycje składowych widma odpowiadające wartościom energii przejść wibracyjnych $\nu' \leftarrow \nu'' = 0$, natomiast znacznie gorzej wygląda porównanie zmierzonego i wyznaczonego rozkładu natężeń linii. Prawdopodobnie przyczyną tego jest występowanie w badanym obszarze spektralnym widma $0_u^+ \leftarrow X0_g^+$ cząsteczki Cd₂. Rysunek 32 przedstawia symulację widma $0_u^+ \leftarrow X0_g^+$ Cd₂ na tle widma doświadczalnego B1 $\leftarrow X0^+$ cząsteczki CdKr. Symulacja zawiera dwie progresje ($\nu' \leftarrow \nu'' = 0, 1$), a wzajemny stosunek natężeń przejść z różnych stanów początkowych dobrany jest arbitralnie (w ramach każdej progresji względny rozkład natężeń linii dany jest przez rozkład współczynników Francka-Condon). Na Rys. 32 widać, że część składowych widma doświadczalnego pochodzi od wspomnianego przejścia w Cd₂. Co więcej, maksimum natężenia widma $0_u^+ \leftarrow X0_g^+$ przypada na „środek” rejestrowanego obszaru spektralnego. Przykładem wpływu składowych Cd₂ na natężenia mierzonych przejść cząsteczkowych jest nałożenie się składowych $\nu' = 2, 3 \leftarrow \nu'' = 0$ widma

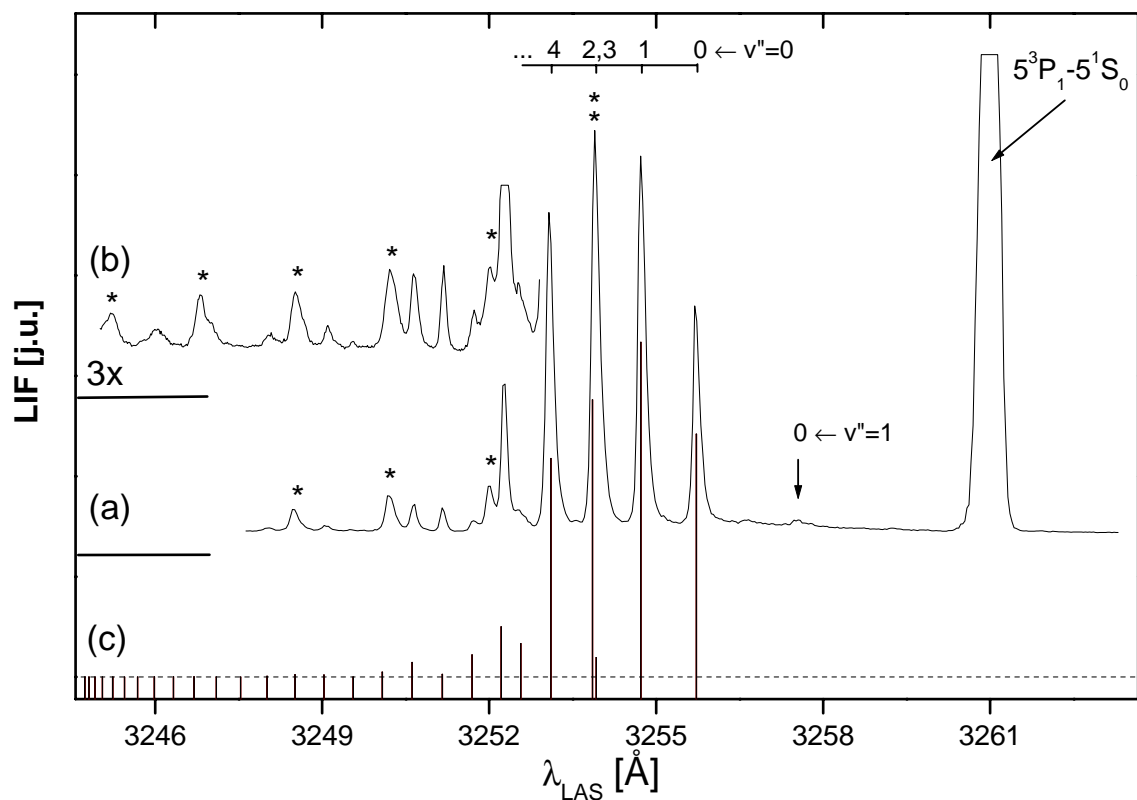
CdKr i przejścia $v' = 0 \leftarrow v'' = 0$ w cząsteczce Cd₂ pokazane na Rys. 31 i 32 (składowa widma oznaczona dwoma gwiazdkami).

Tabela 4. Porównanie energii poziomów wibracyjnych obliczonych i wyznaczonych doświadczalnie dla znalezionej krzywej energii potencjalnej stanu B1. Podano przyporządkowanie v' na podstawie wyniku obliczeń opartych na metodzie IPA.

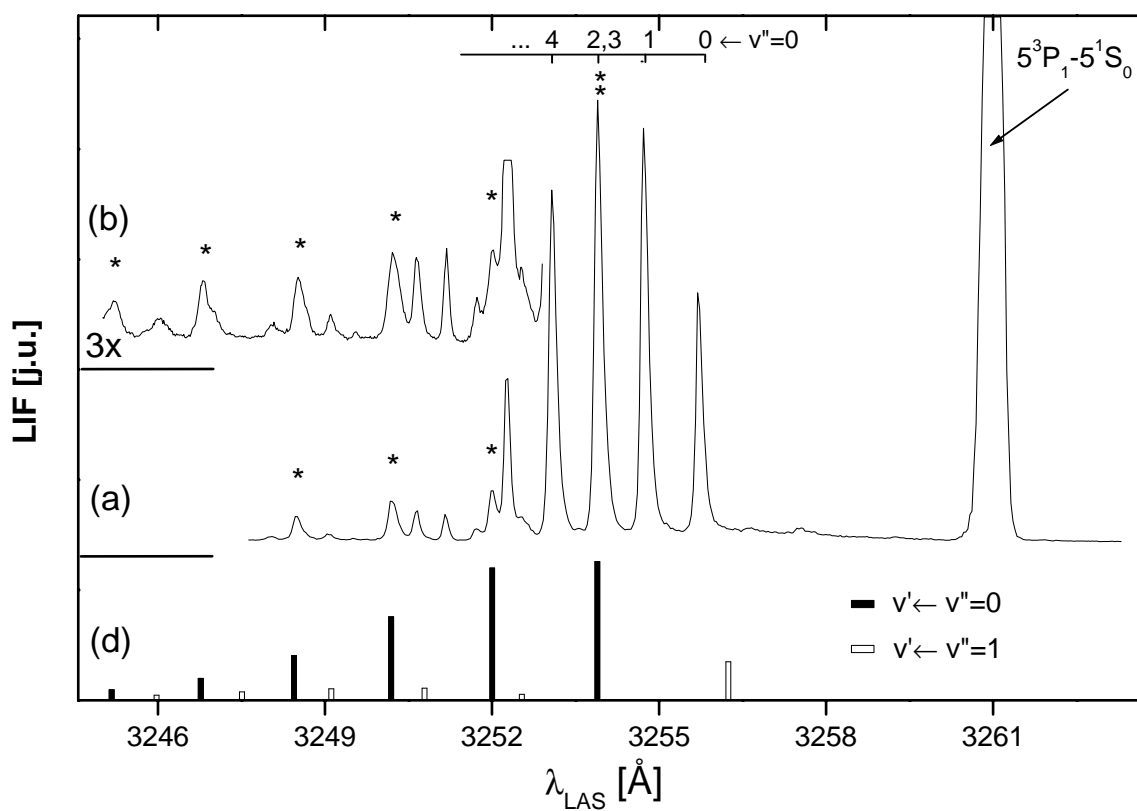
v'	Energia (cm ⁻¹) obliczona	Energia (cm ⁻¹) zmierzona (± 0.2 cm ⁻¹)	v'	Energia (cm ⁻¹) obliczona	Energia (cm ⁻¹) zmierzona (± 0.2 cm ⁻¹)
0	30706.31	30706.4	14	30779.21	30779.4
1	30715.70	30715.7	15	30783.71	-
2	30723.29		16	30787.86	-
3	30723.91	30723.5	17	30791.65	-
4	30730.96	30731.4	18	30795.17	-
5	30736.08	-	19	30798.42	30798.5
6	30739.42	30739.1	20	30801.26	-
7	30744.35	30744.4	21	30803.51	-
8	30749.41	30749.5	22	30805.51	-
9	30754.55	30754.7	23	30807.28	-
10	30759.61	-	24	30808.53	-
11	30764.56	30765.0	25	30809.56	-
12	30769.53	30769.2	26	30810.26	-
13	30774.45	-			

Tabela 5. Parametry wyznaczonego potencjału stanu B1 cząsteczki CdKr porównane z wynikami obliczeń *ab initio* [10] i innymi wynikami eksperymentalnymi [53].

Oznaczenia	Otrzymane wyniki		Ref. [10]		Ref. [53]	
	E _{out, b, in} [cm ⁻¹]	R _{out, b, in} [Å]	D' _e [cm ⁻¹]	R' _e [Å]	D' _e [cm ⁻¹]	R' _e [Å]
zewnątrzna studnia (out)	109.2	4.70	112±1	4.97±0.05	109±4	4.78±0.03
bariera potencjału (b)	77.6	3.89	~ 45	~ 3.90	~ 59	~ 4.0
wewnętrzna studnia (in)	96.8	3.36	~ 60	~ 3.50	—	—



Rys. 31. (a), (b) Doświadczalne widma wzbudzenia $B1 \leftarrow X0^+$ cząsteczki CdKr zmierzone przy różnych czułościach aparatury detekcyjnej porównane z (c) wynikiem symulacji tego widma wykonanej przy użyciu wyznaczonego za pomocą metody IPA potencjału stanu B1. Gwiazdkami oznaczono przejścia zidentyfikowane jako składowe widma wzbudzenia $0_u^+ \leftarrow X0_g^+$ w cząsteczce Cd₂.



Rys. 32. (a), (b) doświadczalne widma wzbudzenia $B1 \leftarrow X0^+$ cząsteczki CdKr zmierzone przy różnych czułościach aparatury detekcyjnej porównane z (c) wynikiem symulacji widma wzbudzenia $0_u^+ \leftarrow X0_g^+$ w cząsteczce Cd₂ (w symulacji uwzględniono dwie progresje wibracyjne: $v' \leftarrow v'' = 0, 1$).

7.1.1.8. Podsumowanie

W oparciu o analizę zmierzonego widma wzbudzenia $B1 \leftarrow X0^+$ cząsteczki CdKr i teoretyczne obliczenia *ab initio* skonstruowano przybliżoną krzywą energii potencjalnej wzbudzonego elektronowo stanu B1. W celu znalezienia jej rzeczywistego kształtu użyto metody IPA, pozwalającej na znalezienie postaci potencjału poprzez numeryczne rozwiązanie radialnego równania Schrödingera. Metoda numeryczna, która w typowych przypadkach daje jednoznaczne wyniki dla danych zawierających setki lub tysiące ro-wibracyjnych poziomów energetycznych wyznaczonych doświadczalnie, została zastosowana dla zaledwie dwunastu zmierzonych energii przejść $\nu' \leftarrow \nu'' = 0$. W tych warunkach, aby uniknąć niejednoznaczności mogących powstać podczas obliczeń, „startowy” potencjał hybrydowy wyznaczony na podstawie analizy widma doświadczalnego musiał być możliwie bliski ostatecznemu wynikowi procedury numerycznej. Z tego powodu wstępna, fenomenologiczna analiza widma wzbudzenia odgrywa kluczową rolę w przeprowadzonych badaniach.

Ostatecznym wynikiem prezentowanej analizy jest krzywa energii potencjalnej stanu B1 wyznaczona w postaci punktów $E(R)$ zestawionych w Tabeli 3. Symulacja widma wzbudzenia, w której stan B1 reprezentowano wyznaczoną krzywą energii potencjalnej odtwarza z dużą dokładnością energie przejść obserwowane doświadczalnie. Różnice w rozkładzie natężeń składowych widm (zmierzonego i wysymulowanego) spowodowane są występowaniem w badanym obszarze spektralnym przejść pochodzących od wzbudzenia cząsteczek Cd₂.

Przeprowadzone badania pozwoliły, poprzez skonstruowanie krzywej energii potencjalnej stanu B1 i nową interpretację widma $B1 \leftarrow X0^+$, na ponowne, dokładniejsze wyznaczenie stałych spektroskopowych stanu podstawowego $X0^+$ (5^1S_0) cząsteczki CdKr. To z kolei miało wpływ na charakterystykę stanów $A0^+$ (5^3P_1) i $D1$ (5^1P_1) badanych w oparciu o obserwację widm wzbudzenia ze stanu podstawowego [53]. Wyznaczona przez autora „dwudółkowa” krzywa energii potencjalnej stanu B1 przyczyniła się również do interpretacji widm wzbudzenia CdKr obserwowanych na przejściach do stanów rydbergowskich $E1$ (6^3S_1) \leftarrow B1 [58].

Zaprezentowane wyniki analizy stanu B1 cząsteczki CdKr zostały opublikowane [59] oraz były prezentowane podczas konferencji międzynarodowych [60, 61].

7.2. Cd_2

W ramach prowadzonych badań scharakteryzowano krzywe energii potencjalnej elektronowych stanów wzbudzonych $1_u(5^3P_2)$, $0_u^+(5^1P_1)$ i stanu podstawowego $X0_g^+(5^1S_0)$ cząsteczki Cd_2 . Doświadczalną podstawą przeprowadzonej analizy były po raz pierwszy obserwowane widma wzbudzenia $1_u(5^3P_2) \leftarrow X0_g^+$ i $0_u^+(5^1P_1) \leftarrow X0_g^+$ poddane precyzyjnej analizie przeprowadzonej w oparciu o dostępne metody. Dodatkowo obserwacje widm fluorescencji $0_u^+(5^1P_1) \rightarrow X0_g^+$ pozwoliły na scharakteryzowanie gałęzi odpychającej potencjału stanu podstawowego cząsteczki Cd_2 w oparciu o numeryczne metody analizy widma.

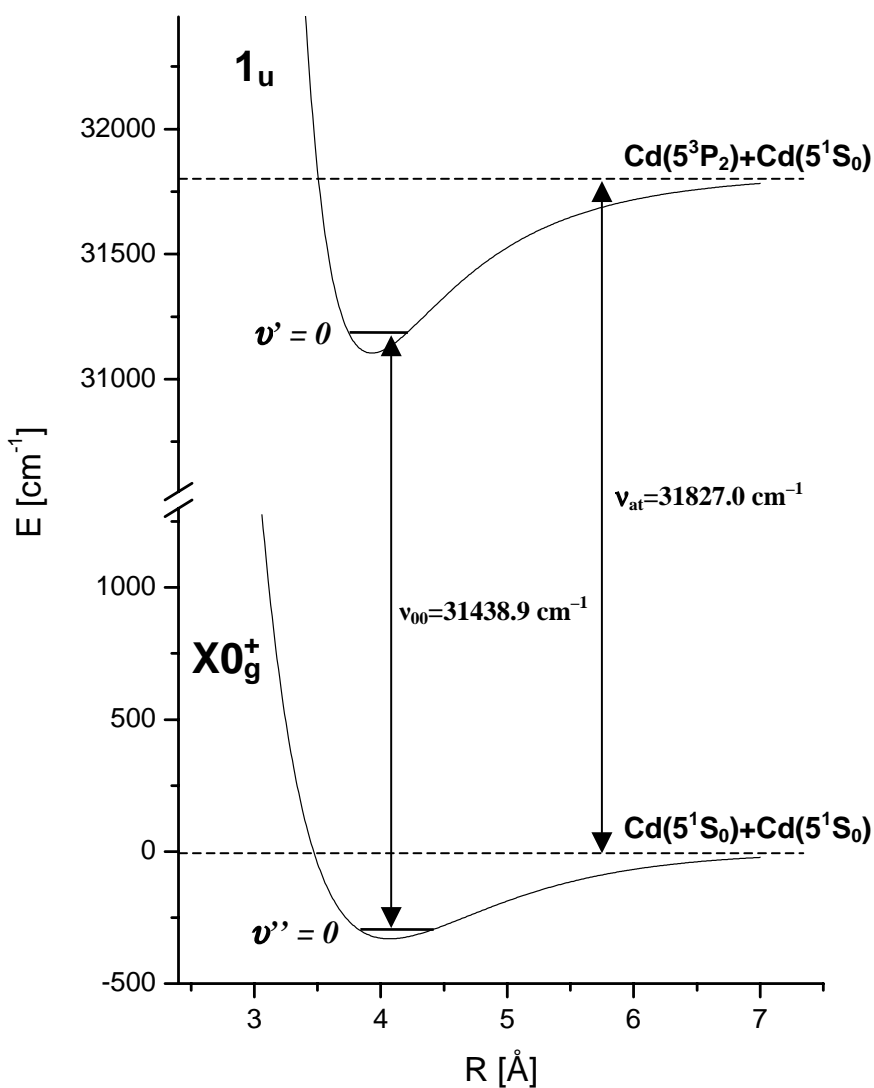
Pomiary widm cząsteczki Cd_2 wymagają zastosowania wyższych temperatur źródła T_0 i wyższych ciśnień gazu nośnego P_0 w porównaniu ze stosowanymi w pomiarach widm $CdKr$ i $CdAr$. W celu zwiększania efektywności powstawania dimerów kadmu stosowano dysze wylotowe z pieca o stosunkowo dużej średnicy D (180 – 200 μm). W efekcie pomiary odbywały się znacznie poniżej obszaru „strefy ciszy” $X_{eff} < X_T$, ale i tak, aby uzyskać odpowiednią wielkość sygnału konieczne było stosowanie największego dopuszczalnego natężenia promieniowania laserowego wywołującego przejścia cząsteczkowe i największej możliwej do osiągnięcia czułości aparatury detekcyjnej. Mimo, iż przedstawione pomiary widm cząsteczki Cd_2 wykonane zostały z zastosowaniem maksymalnych możliwości dostępnej aparatury, to niektóre pomiary (głównie pomiary widm fluorescencji, a w szczególności pomiary części „bound-bound”) dały pożądane wyniki tylko dzięki zastosowaniu wielokrotnych pomiarów i ich statystycznego uśredniania.

Otrzymane przez autora rezultaty zostały porównane z istniejącymi wynikami prac teoretycznych i doświadczalnych i wnoszą one istotnie nową wiedzę na temat własności wiązania van der waalsowskiego w badanych stanach elektronowych cząsteczki Cd_2 .

7.2.1. Stan 1_u (5^3P_2)

7.2.1.1. Wstęp

Pomiar widma wzbudzenia zarejestrowanego na przejściu 1_u (5^3P_2) \leftarrow $X0_g^+$ w cząsteczce Cd_2 i jego analiza oparta na metodzie Birge-Sponera pozwoliły na wyznaczenie stałych spektroskopowych stanu 1_u . Krzywe energii potencjalnej stanów, między którymi obserwowano przejścia pokazano na Rys. 33. Potencjał stanu $X0_g^+$ narysowano w oparciu o wyniki przedstawione w [57]. Publikacja ta była bezpośrednim źródłem danych spektroskopowych wykorzystanych w przeprowadzonej analizie stanu podstawowego $X0_g^+$ cząsteczki Cd_2 .



Rys. 33. Krzywe energii potencjalnej stanów elektronowych cząsteczki Cd_2 : $X0_g^+$ na podstawie [57], oraz stanu 1_u (wyznaczonego w oparciu o prezentowaną analizę).

Przedstawiona charakterystyka krzywej energii potencjalnej stanu 1_u jest wynikiem nowym, a pomiar widma wzbudzenia, na którego analizie została ona oparta, miał charakter pionierski. Wyniki porównano z parametrami opisującymi stan 1_u wyznaczonymi na podstawie pomiarów poszerzenia linii atomowej Cd (362.1 nm) [62] oraz z rezultatami obliczeń ab *initio* [9]. Te ostatnie nie zawierały jednak wyników uwzględniających wpływu sprzężenia spin-orbita na krzywe energii potencjalnej stanów korelujących do odpowiednich asymptot atomowych. Aby materiał porównawczy był możliwie pełny, szczególnie w przypadku, gdy właściwie nie istnieją wyniki doświadczalne możliwe do potraktowania jako referencja, nawiązana została współpraca z prof. Czuchajem, który dostarczył nam dodatkowych (nie zawartych w [9]) wyników obliczeń teoretycznych. Właśnie te wyniki porównywane są z wyznaczonymi przez autora stałymi cząsteczkowymi opisującymi potencjał stanu 1_u .

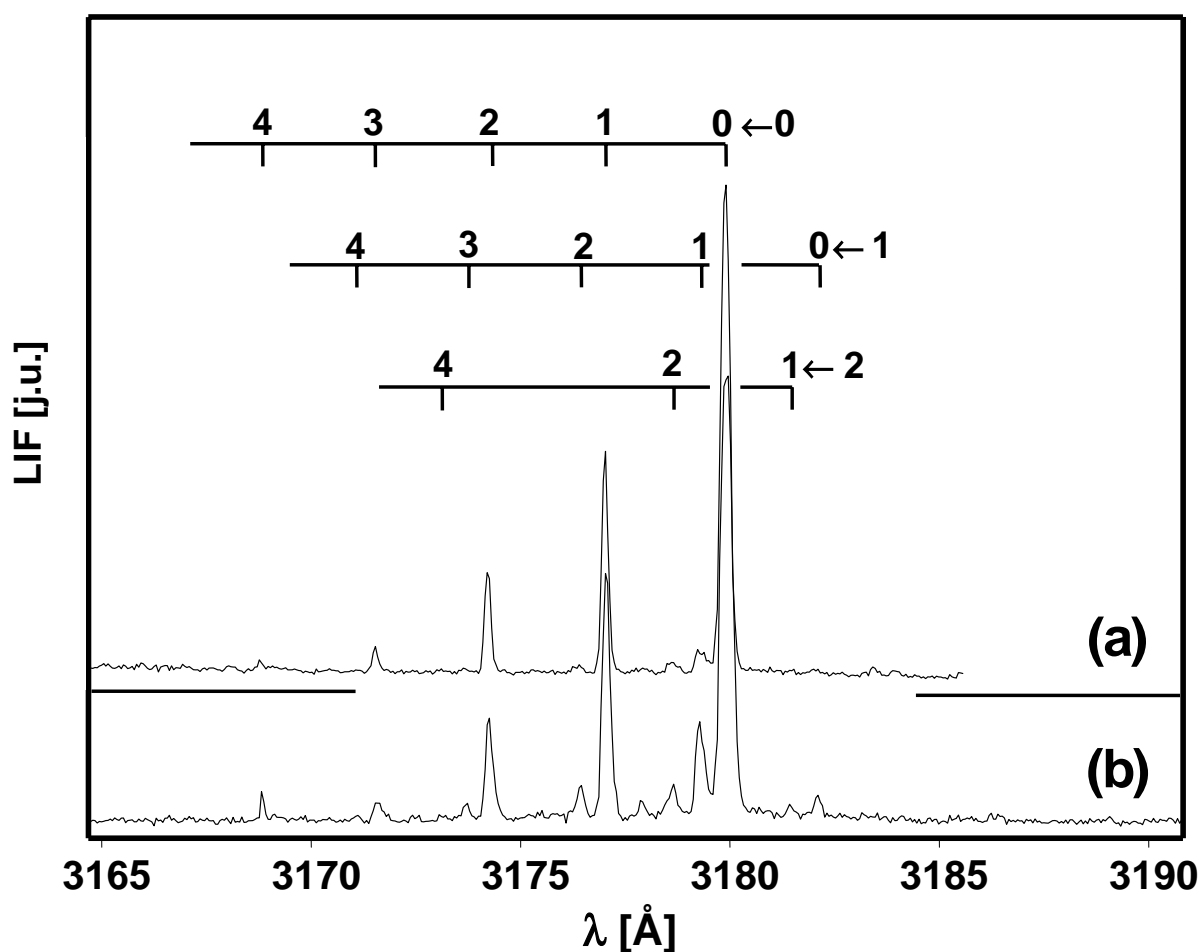
Rezultaty przeprowadzonej analizy zostały opublikowane [63], oraz prezentowano je podczas konferencji naukowej [64].

7.2.1.2. Pomiar widma wzbudzenia $1_u \leftarrow X0_g^+$

Warunki doświadczalne, przy których wykonywane były pomiary przedstawiono w Tabeli 1. Prezentowane widma wzbudzenia zarejestrowano przy ciśnieniu gazu nośnego (argonu) $P_{Ar} = 7 - 10 \text{ atm}$, w odległości $X_{eff} = 3 \text{ mm}$ i $X_{eff} = 7 \text{ mm}$ od dyszy piecyka, która miała średnicę $D = 180 \mu\text{m}$. Temperatura pieca zmieniana była w zakresie $T_0 = 890 - 930 \text{ K}$. Pomiary w odległości $X_{eff} = 3 \text{ mm}$ od dyszy (w obszarze, gdzie temperatury związane z wewnętrznymi stopniami swobody cząsteczek Cd_2 są znacznie wyższe od temperatur panujących przy $X_{eff} = 7 \text{ mm}$) pozwoliły na obserwację „gorących” pasm ($v' \leftarrow v'' = 1, 2$). Zmiana liczby składowych w mierzonym widmie w zależności od X_{eff} widoczna jest na Rys. 34.

Podczas rejestracji widma wzbudzenia $1_u \leftarrow X0_g^+$ cząsteczki Cd_2 długość fali lasera przestrajana była w zakresie od 3165 \AA do 3190 \AA (około 250 cm^{-1}). Szerokość spektralna lasera była rzędu 0.025 \AA (około 0.25 cm^{-1}), a krok z jakim przestrajano długość fali podczas pomiarów wynosił 0.021 \AA (około 0.21 cm^{-1}). Błąd wyznaczenia energii przejść w rejestrowanym widmie oszacowano na 0.1 cm^{-1} (około 0.01 \AA).

Należy zwrócić uwagę na fakt, że przejście atomowe $5^3P_2 - 5^1S_0$ jest silnie wzbronione ($\Delta J = 2$). Mimo, iż oddziaływanie pomiędzy tworzącymi cząsteczkę atomami kadmu łamie symetrię układu w taki sposób, że przejście $1_u \leftarrow X0_g^+$ jest obserwowane, to natężenie fluorescencji było stosunkowo słabe i koniecznym było użycie maksymalnej możliwej czułości układu detekcji (maksymalnego dopuszczalnego napięcia fotonowielacza). W przypadku obserwacji „gorących” pasm, znacznie słabszych od progresji rozpoczynającej się z $\nu'' = 0$, udało się uzyskać rzetelne wartości ich położenia i amplitud tylko dzięki uśrednieniu wielu serii pomiarowych.

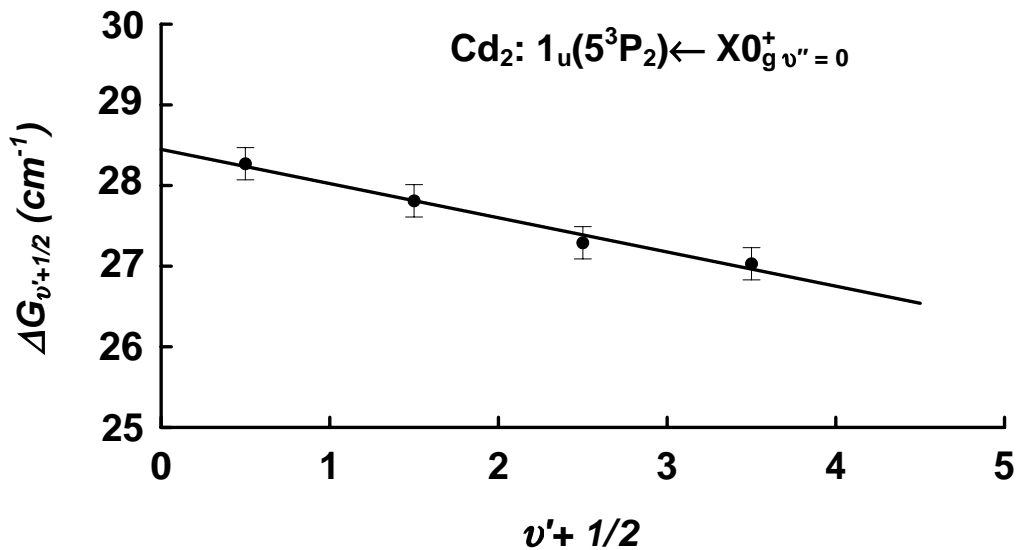


Rys. 34. Widmo wzbudzenia $1_u \leftarrow X0_g^+$ cząsteczki Cd₂ zarejestrowane dla (a) $X_{\text{eff}} = 7$ mm i (b) $X_{\text{eff}} = 3$ mm. Położenie „gorących” pasm wyznaczono w oparciu o [57] (obserwowane przejścia zgadzają się z wynikami symulacji w granicach błędu pomiarowego).

7.2.1.3. Analiza wyników doświadczalnych

Rysunek 34 przedstawia widmo wzbudzenia zarejestrowane na przejściu $1_u \leftarrow X0_g^+$ w cząsteczce Cd_2 . W widmie zidentyfikowano pięć składowych progresji $v' \leftarrow v'' = 0$ i osiem „gorących” pasm ($v' \leftarrow v'' = 1, 2$). Te ostatnie stają się dobrze widoczne, gdy obszar oddziaływania wiązki laserowej ze strumieniem cząsteczkowym przesuwa się w kierunku dyszy piecyka (wzrost amplitudy przejść przy zmniejszającym się X_{eff} jest cechą charakterystyczną, pozwalająca wyodrębnić w widmie „gorące” pasma). Przyporządkowanie składowym widma przejść rozpoczynających się z poziomów o $v'' > 0$ wykonano w oparciu o [57]. Obserwacja tych przejść, oprócz potwierdzenia zawartych w [57] stałych spektroskopowych stanu $X0_g^+$, daje dodatkowe dane do analizy, bardzo istotne przy tak niewielkiej liczbie obserwowanych przejść.

Wykres Birge-Sponera sporządzony dla pięciu składowych progresji $v' \leftarrow v'' = 0$ przedstawiono na Rys. 35.



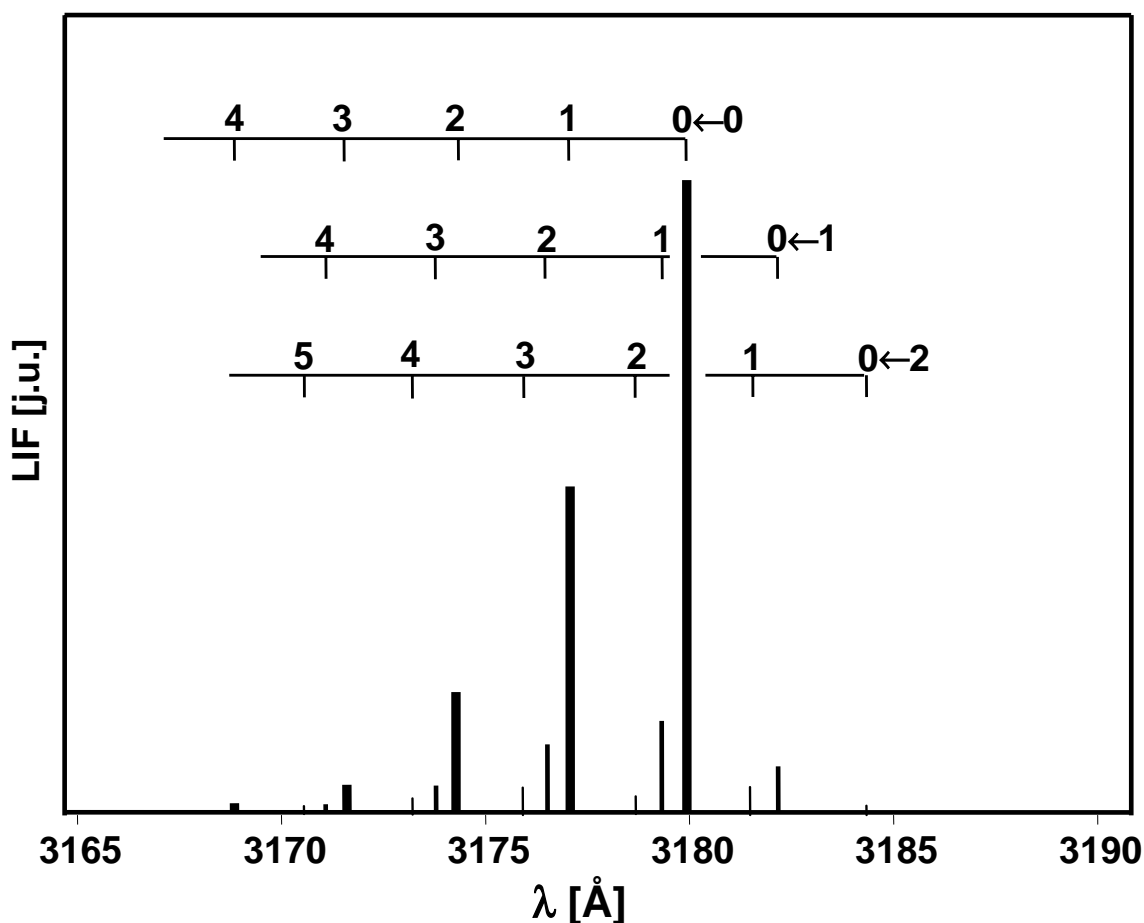
Rys. 35. Wykres Birge-Sponera dla składowych wibracyjnych przejść $1_u \leftarrow X0_g^+, v''=0$.

Na jego podstawie wyznaczono częstość ω_0' i anharmoniczność $\omega_0'x_0'$ dla wzbudzonego stanu elektronowego 1_u . głębokość studni D_e' , w pierwszym przybliżeniu oszacowano korzystając z zależności:

$$D_e' = \frac{\omega_e'}{4\omega_e'x_e'} \quad (7.1)$$

Związki między ω_e' , $\omega_e'x_e'$ i ω_0' , $\omega_0'x_0'$ omówiono w (4.1.2). Po podstawieniu do wzoru (7.1) $\omega_e' = 28.9 \text{ cm}^{-1}$ i $\omega_e'x_e' = 0.26 \text{ cm}^{-1}$ otrzymujemy $D_e' = 803 \text{ cm}^{-1}$. Korzystając z tak wyznaczonych stałych spektroskopowych krzywą energii potencjalnej stanu 1_u opisać można przy pomocy funkcji Morse'a. Symulacja, w której zastosowano taką reprezentację stanu wzbudzonego pokazana jest na Rys. 36. Otrzymane w wyniku symulacji częstości przejść wibracyjnych zestawiono w Tabeli 6 i porównano z wartościami zmierzonymi w doświadczeniu.

Dobra zgodność wyznaczonych doświadczalnie i wyliczonych częstości przejść $v' \leftarrow v'' = 0$ potwierdza poprawność reprezentacji dna potencjału stanu 1_u przy pomocy funkcji Morse'a. Należy podkreślić, że wyniki przedstawionej dotychczas analizy krzywej potencjału obowiązują tylko w okolicach położenia równowagowego R_e jąder atomów w cząsteczce. Na podstawie wyznaczonych parametrów liczbę poziomów wibracyjnych wewnątrz studni potencjału v_D' można oszacować na 56 (w przybliżeniu Morse'a: $v_D' = \omega_0' / 2\omega_0'x_0'$). W eksperymencie obserwowano przejścia tylko do pięciu najniżej



Rys. 36. Symulacja widma wzbudzenia $1_u \leftarrow X0_g^+$ cząsteczki Cd_2 . Obliczenia wykonano przy założeniu, że krzywe energii potencjalnej zarówno stanu podstawowego jak i wzbudzonego reprezentowane są przez funkcje Morse'a.

Tabela 6. Porównanie częstości przejść wibracyjnych w widmie $1_u \leftarrow X0_g^+$ cząsteczki Cd_2 zarejestrowanych doświadczalnie ($\nu_{do\acute{s}w.}$) i wyznaczonych na podstawie symulacji ($\nu_{teoret.}$).

$\nu' \leftarrow \nu''$	$\nu_{do\acute{s}w.}$ ($\pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$)	$\nu_{teoret.}$ (cm^{-1})
$0 \leftarrow 0$	31438.9	31438.93
$1 \leftarrow 0$	31467.2	31467.20
$2 \leftarrow 0$	31495.0	31495.01
$3 \leftarrow 0$	31522.3	31522.30
$4 \leftarrow 0$	31549.0	31549.33

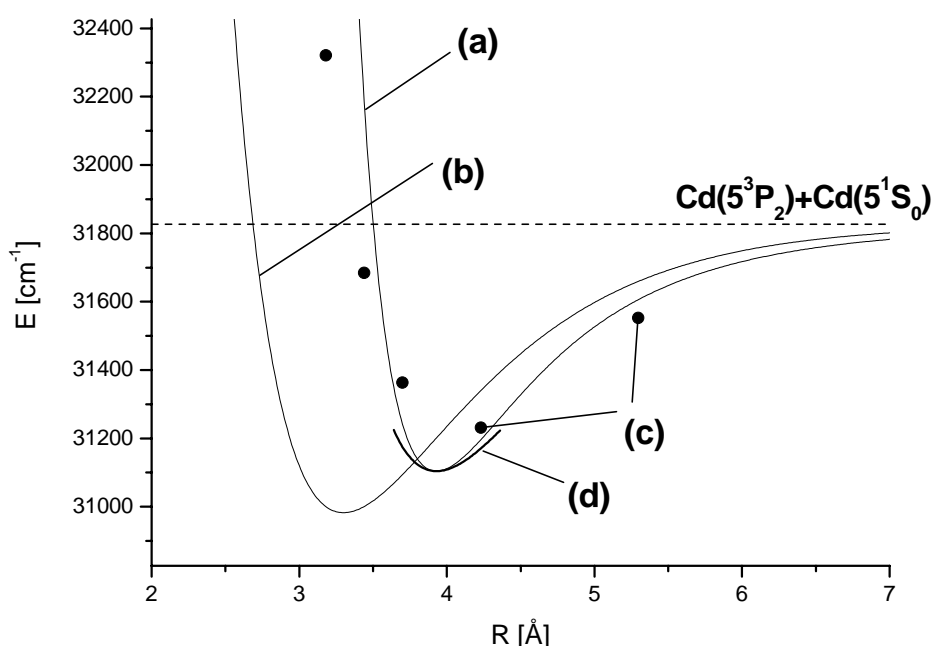
leżących poziomów wibracyjnych (eksperymentalna obserwacja większej ilości składowych we wzbudzeniu z poziomu $\nu'' = 0$ jest praktycznie niemożliwa z powodu dramatycznie zmniejszającej się całki przekrycia stanów o $\nu''=0$ i $\nu'>5$). W tej sytuacji oszacowanie głębokości studni potencjału na podstawie ekstrapolacji liniowego wykresu Birge-Sponera jest bardzo ryzykowne. Aby poprawnie ocenić wartość stałej dysocjacji stanu 1_u , skorzystano z algebraicznej zależności (por. Rys. 33):

$$E_{at}(5^3 P_1) + D_0''(X0_g^+) = \nu_{00}(1_u \leftarrow X0_g^+) + D_0'(1_u), \quad (7.2)$$

w której częstość ν_{00} pochodzi z doświadczenia, a energia dysocjacji stanu podstawowego D_0' z [57]. Podstawiając wartości: $E_{at}=31827 \text{ cm}^{-1}$, $D_0''=320 \text{ cm}^{-1}$ i $\nu_{00}=31438.9 \text{ cm}^{-1}$ otrzymujemy $D_0'=708 \text{ cm}^{-1}$. Jest to wartość mniejsza o 80 cm^{-1} , od wyznaczonej na podstawie wykresu Birge-Sponera, co stanowi około 11% energii dysocjacji stanu 1_u . Ta rozbieżność świadczy o tym, że funkcja Morse'a, choć dobrze opisuje potencjał w pobliżu jego minimum, nie jest dobrą reprezentacją blisko poziomu dysocjacji. Poszukiwano reprezentacji analitycznej, która z jednej strony odtworzy kształt funkcji Morse'a dla R bliskich położeniu równowagowemu jąder atomów w cząsteczce, a równocześnie będzie prawidłowo odtwarzać wyznaczoną głębokość studni potencjału i zgadzać się z dostępnymi danymi teoretycznymi.

Ostatecznie, do reprezentacji krzywej energii potencjalnej stanu 1_u w szerokim zakresie R zdecydowano się użyć funkcji Lennarda-Jonesa (6-12) zdefiniowanej w oparciu o wyznaczone D_e' i R_e' . Drugą z tych wartości wyznaczono korzystając z wartości położenia równowagowego jąder atomów cząsteczki Cd_2 [57] i wyznaczonej na podstawie symulacji widma wzbudzenia ΔR_e (porównanie rozkładu amplitud symulowanego widma z wynikiem eksperymentu pozwoliło określić ΔR_e z dokładnością do 0.02 \AA). Porównanie otrzymanej funkcji Lennarda-Jonesa z punktami *ab initio* [9] i wynikami [62] pokazane jest na Rys. 37.

Wyznaczone w wyniku przedstawionej analizy stałe spektroskopowe stanu 1_u cząsteczki Cd_2 oraz wyniki, które służyły autorowi jako materiał porównawczy przedstawiono w Tabeli 7.



Rys. 37. Krzywe energii potencjalnej stanu 1_u cząsteczki Cd_2 (a) funkcja Lennarda-Jonesa (6-12) wyznaczona na podstawie wyników przeprowadzonej analizy, (b) potencjał Morse'a wyznaczony na podstawie [62], (c) wynik teoretycznych obliczeń *ab initio* [9], (d) wyznaczony przez autora potencjał Morse'a opisujący dno potencjału badanego stanu.

Tabela 7. Stałe spektroskopowe stanu 1_u cząsteczki Cd_2 .

ω_e'	$\omega_e'x_e'$	D_e'	$\Delta R_e[\text{\AA}]$	$R_e'[\text{\AA}]$	ν_{00}	ν_D'	ref
28.9 ± 0.5	0.260 ± 0.006	723 ± 10^a 803^b	-0.14 ± 0.02	3.93 ± 0.05	31438.9 ± 0.5	~ 56	otrzymane wyniki
-	-	844.5 ± 20.0	-	3.3 ± 0.3	-	-	[61]

^a wynik otrzymany w oparciu o algebraiczna formułę (7.2)

^b wynik otrzymany w oparciu o ekstrapolację wykresu Birge-Sponera (7.1)

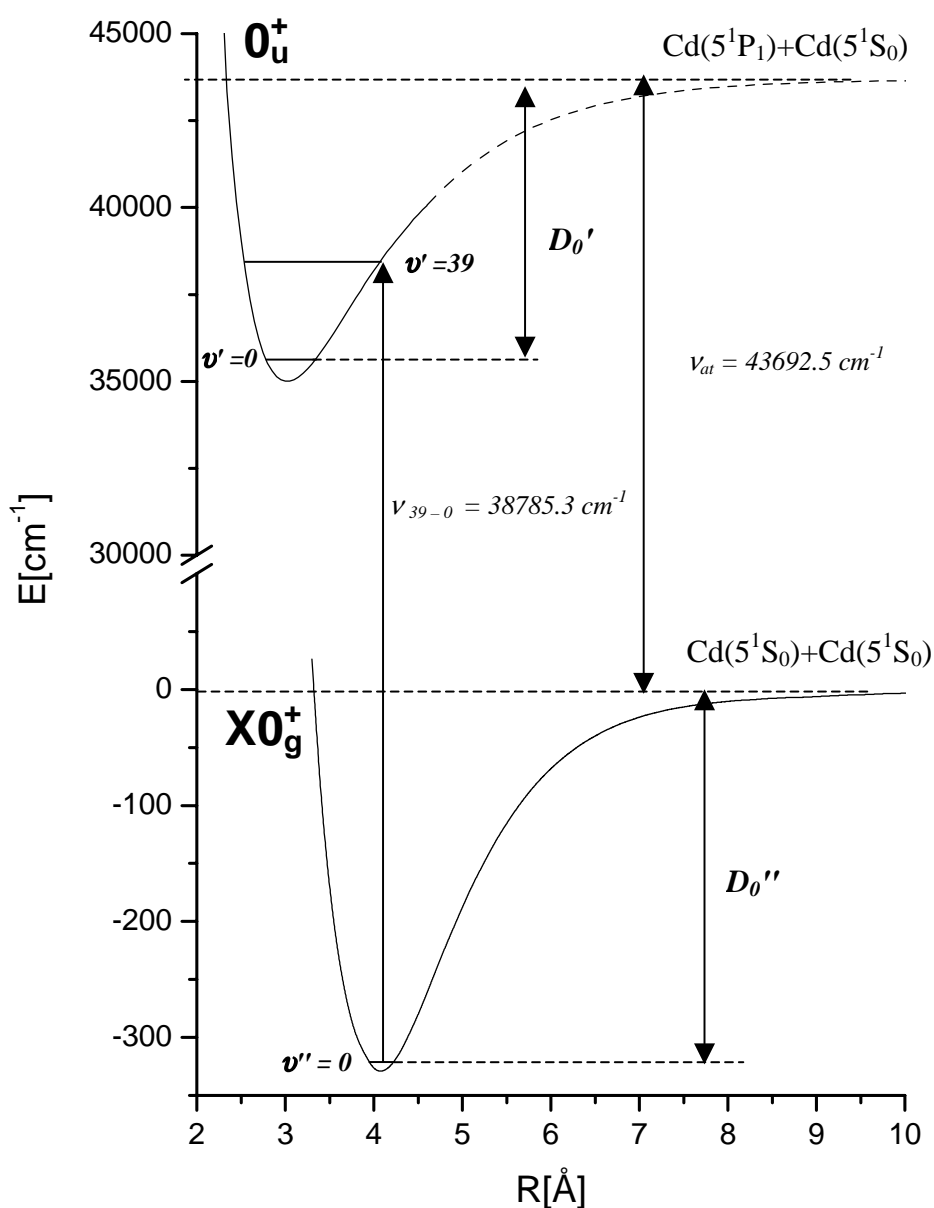
7.2.1.4. Podsumowanie

W wyniku przeprowadzonych pomiarów po raz pierwszy zmierzono widmo wzbudzenia $1_u \leftarrow X0_g^+$ cząsteczki Cd_2 . Analiza oparta na metodzie Birge-Sponera oraz obliczeniach współczynników Francka-Condon dla obserwowanych przejść wibracyjnych (symulacje widma) pozwoliła na wyznaczenie stałych spektroskopowych stanu 1_u . W celu opisanie krzywej energii potencjalnej tego stanu zastosowano funkcję Lennarda-Jonesa (6-12), która pozwoliła na porównanie wyników analizy z wynikami obliczeń *ab initio*. Prezentowane rezultaty wykazują dużą zgodność z przewidywaniami teoretycznymi, stawiając równocześnie w krytycznym świetle wcześniejsze wyniki eksperymentalne.

7.2.2. Stany $0_u^+(5^1P_1)$ i $X0_g^+(5^1S_0)$

7.2.2.1. Wstęp

Pomiary spektroskopowe przeprowadzone przez autora w okolicy linii atomowej $5^1P_1-5^1S_0$ pozwoliły po raz pierwszy zarejestrować widmo wzbudzenia cząsteczki Cd_2 na przejściu $0_u^+ \leftarrow X0_g^+$. Krzywe energii potencjalnej stanów związanych przejściem pokazano na Rys. 38. Analiza wyników doświadczalnych umożliwiła określenie stałych spektroskopowych i znalezienie krzywej energii potencjalnej stanu 0_u^+ . Istotnym elementem



Rys. 38. Krzywe energii potencjalnej stanów elektronowych 0_u^+ i $X0_g^+$ cząsteczki Cd_2 wyznaczone w oparciu o prezentowaną analizę.

przeprowadzonego doświadczenia były pomiary widma fluorescencji zarejestrowane na przejściu $0_u^+ \rightarrow X0_g^+$, których rezultaty miały decydujący wpływ na dokładność wyznaczenia stałych spektroskopowych stanu 0_u^+ . Bezpośrednim wynikiem pomiaru widm fluorescencji (zarówno części „bound-bound” jak i „bound-free”) było wyznaczenie gałęzi odpychającej oraz przybliżonego kształtu studni potencjału stanu $X0_g^+$. Wyniki uzyskane w oparciu o analizę widma fluorescencji zaowocowały nową, udoskonaloną w stosunku do wyników prezentowanych w [57] reprezentacją stanu $X0_g^+$, pozwoliły również odnieść się do teoretycznych prac przewidujących istotny, kowalencyjny wkład do wiązania van der Waalsowskiego w stanie $X0_g^+$ [65, 66].

Wyznaczoną charakterystykę stanu 0_u^+ porównano z wynikami prac [67, 68], jak również z obliczeniami *ab initio* [9]. Czynnikiem zwiększającym wiarygodność prezentowanych wyników jest fakt, że pomiary widm wzbudzenia $0_u^+ \leftarrow X0_g^+$ i fluorescencji $0_u^+ \rightarrow X0_g^+$ wykonano niezależnie w dwóch laboratoriach (przez autora w Krakowie oraz w Windsor [74]). Porównanie wyników analizy opartych na dwóch niezależnych zestawach danych doświadczalnych jest doskonałym potwierdzeniem rzetelności przeprowadzonych badań.

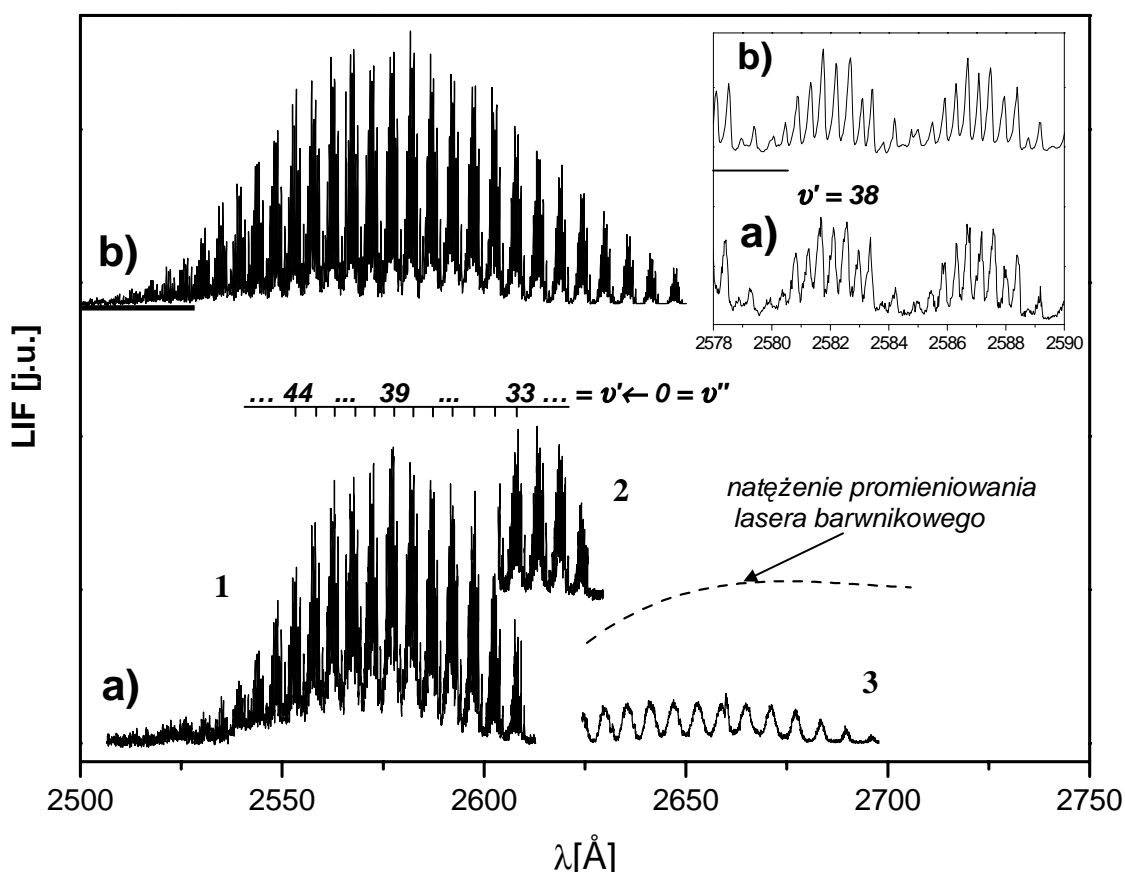
7.2.2.2. Pomiary widm wzbudzenia i fluorescencji

Warunki doświadczalne, przy których dokonano rejestracji widm wzbudzenia i fluorescencji przedstawiono w Tabeli 1. Podczas pomiarów stosowano dysze piecyka o średnicach $D = 0.2 \text{ mm}$, $D = 0.25 \text{ mm}$ i $D = 0.3 \text{ mm}$. W każdym przypadku udało się tak dobrać ciśnienie gazu nośnego P_0 (argonu) i odległości strefy oddziaływania od wylotu dyszy piecyka X_{eff} , aby otrzymać podobny stosunek mierzonego sygnału do szumu. Temperatura piecyka T_0 podczas pomiaru zmieniana była w zakresie od 800 do 890 K, przy czym wyraźny wzrost mierzonego sygnału obserwowano przy przekraczaniu 870 K. Na wielkość sygnału korzystnie wpływało również zwiększanie P_0 , a najlepsze wyniki osiągnęto dla $P_0 \approx 12 \text{ atm}$. Optymalne parametry – wysoka T_0 piecyka i duże P_0 - były trudne do utrzymania w ciągu trwania całego eksperymentu. W takich warunkach trudno było utrzymać odpowiedni gradient temperatury pomiędzy nakrętką a korpusem piecyka, patrz Rys. 15, (tym bardziej, że duże ciśnienie gazu powodowało szybkie chłodzenie okolic dyszy piecyka), więc istniało ciągle niebezpieczeństwo zatkania dyszy w trakcie pomiaru, co mogło

oznaczać jej nieodwracalne zniszczenie. Problem można obejść zmniejszając ciśnienie argonu (to powoduje niestety pogorszenie stosunku mierzonego sygnału do szumu) albo zwiększając średnicę dyszy piecyka (to z kolei powoduje szybkie zużycie zarówno kadmu jak i gazu nośnego). W praktyce stosowano obie te metody. Podczas pomiarów użyto dwóch barwników laserowych (Tabela 2). Ponieważ mierzone widmo wzbudzenia rozciąga się w obszarze leżącym na skrajach fluorescencji obu barwników, podczas analizy wyników konieczne było uwzględnienie wpływu zmian natężenia wiązki lasera na kształt mierzonego widma przy dochodzeniu do granicy emisji barwników laserowych. Stanowiło to istotne utrudnienie w wyznaczeniu kształtu obwiedni widma wzbudzenia.

Zmierzone widmo wzbudzenia $0_u^+ \leftarrow X0_g^+ \text{Cd}_2$ (Rys.39) obejmuje zakres od 2506 Å do 2699 Å (około 2830 cm^{-1}). Wynik pomiaru składa się z czterech części (decyduje o tym efekt przesuwania się wiązki lasera względem wylotu dyszy piecyka podczas zmiany długości fali - patrz 3.3.2), przy czym zadbano o to, aby mierzone fragmenty widma miały części wspólne – pozwala to uniknąć niejednoznaczności w trakcie ich składania. Krok z jakim przestrajano długość fali podczas pomiaru wynosił około 0.035 Å (0.53 cm^{-1}), a szerokość spektralna lasera (przy pomiarach krótkofalowej części widma) około 0.02 Å (0.3 cm^{-1}). Błąd wyznaczenia energii przejść w tym obszarze spektralnym oszacowano na 1 cm^{-1} (0.06 Å). Pomiaru długofalowej części widma (powyżej 2628 Å) wymagały zmiany barwnika laserowego (z kumaryny 500 na kumarynę 540A). Konieczna była również zmiana rzędu siatki dyfrakcyjnej rezonatora lasera barwnikowego, w wyniku czego wiązka lasera uległa trzykrotnemu spektralnemu poszerzeniu. Zwiększeniu uległ więc również błąd z jakim wyznaczono energie przejść w tym obszarze (to zagadnienie dyskutowane jest szerzej w rozdziale 7.2.2.4.1 przy okazji analizy widma wzbudzenia).

W ramach eksperymentu wykonano pomiary widm fluorescencji z selektywnie wzbudzonego poziomu wibracyjnego v' stanu 0_u^+ do stanów związanych („bound-bound”) i stanów kontinuum („bound-free”) stanu $X0_g^+$ (Rys. 48). Kształt profilu fluorescencji obserwowany był przy pomocy monochromatora w zakresie od 2751 Å do 3100 Å (długość fali lasera wzbudzającego cząsteczkę do wybranego poziomu v' wynosiła 2578.30 Å). Widmo fluorescencji rejestrowano przy różnych wartościach spektralnej zdolności rozdzielczej, określonej przez szerokość szczelin monochromatora. W doświadczeniu udało się rozdzielić struktury o szerokości rzędu 2 Å (przy szerokościach szczelin wejściowej do wyjściowej: 0.4 / 0.4 mm), przy czym granica ta określona jest przez małe natężenie sygnału, a nie przez zdolność rozdzielczą monochromatora.



Rys. 39. Widmo wzbudzenia $0_u^+ \leftarrow X0_g^+$ cząsteczki Cd_2 zarejestrowane (a) przez autora w Krakowie i (b) w Windsor [74]. Powiększony fragment pokazuje porównanie centralnego fragmentu obu widm. Przyporządkowanie liczby kwantowej v' do poszczególnych składowych wykonano w oparciu o analizę izotopową widma wzbudzenia oraz analizę widma fluorescencji. Numerami 1, 2 i 3 oznaczono części widma wzbudzenia zmierzone w kolejnych etapach doświadczenia (część 1 składa się z dwóch zmierzonych oddzielnie i „zszytych” fragmentów widma)

7.2.2.3. Symulacje widm wzbudzenia i fluorescencji

Symulacje widm wzbudzenia wykonane zostały przy użyciu programu Level 7.5 [41]. Do opisu krzywych energii potencjalnej stanów związanych przejściem używano zarówno analitycznych jak i numerycznych reprezentacji (w tym ostatni przypadku w postaci punktów $E(R)$ połączonych funkcją „spline”). Symulacje wykonywano dla pojedynczego izotopu, a następnie przy pomocy napisanych przez autora programów obliczeniowych odtwarzana była struktura izotopowa widma. Również symulacje struktury rotacyjnej pozwalające odtworzyć kształt rejestrowanych linii widmowych, wykonane zostały przy użyciu programu napisanego przez autora. Aby symulowane widmo uczynić bardziej realistycznym, w

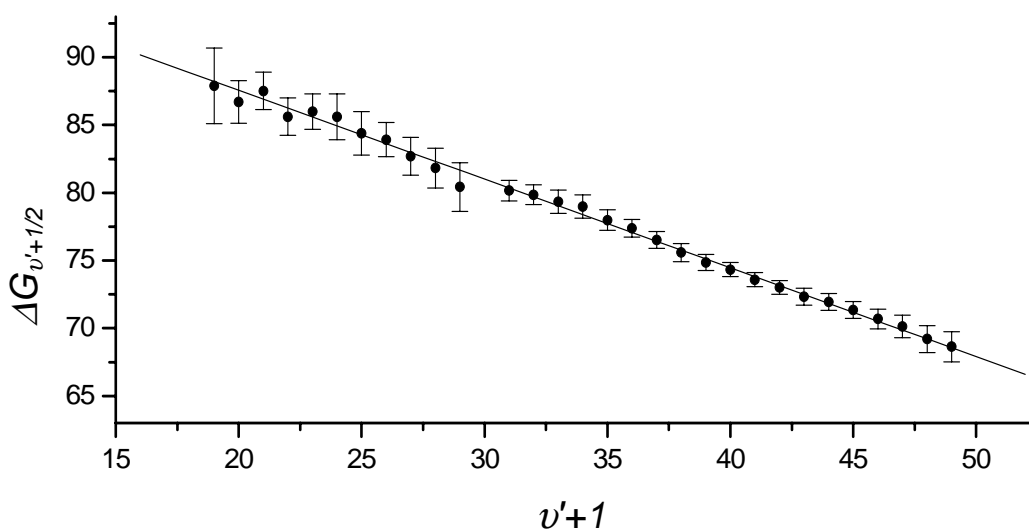
większości prezentowanych rezultatów na wynik symulacji nałożono funkcję Lorentza o zadanej szerokości połówkowej.

Do analizy widma fluorescencji użyto programu RPOT [28]. Na jego podstawie wyznaczono gałąź odpychającą stanu $X0_g^+$ (w postaci numerycznej). Symulacje części „bound-free” widma fluorescencji przeprowadzone były przy użyciu programu BCONT 4.0 [41] (podczas symulacji przyjęto, że wartość momentu dipolowego przejścia nie zmienia się w funkcji R), a części „bound-bound” przy użyciu wspomnianego już programu Level 7.5. W tym przypadku również zastosowano różne analityczne i numeryczne reprezentacje krzywych energii potencjalnej w stanie podstawowym i wzbudzonym cząsteczki Cd_2 .

7.2.2.4. Analiza widma wzbudzenia

7.2.2.4.1. Analityczna postać krzywej energii potencjalnej stanu 0_u^+

Charakterystykę stanu 0_u^+ rozpoczęto od zastosowania metody Birge-Sponera dla zarejestrowanego widma wzbudzenia $0_u^+ \leftarrow X0_g^+$. Wykres powstały w wyniku tej analizy przedstawiono na Rys. 40. Przyporządkowanie obserwowanym przejściom cząsteczkowym wibracyjnej liczby kwantowej v' (Rys. 39) zostało wykonane w oparciu o analizę izotopowej struktury widma wzbudzenia oraz rejestrowanych widm fluorescencji i będzie omówione w dalszej części tego rozdziału.



Rys. 40. Wykres Birge-Sponera dla składowej izotopowej (o liczbie masowej $A = A_1 + A_2 = 226$) widma wzbudzenia $0_u^+ \leftarrow X0_g^+$ cząsteczki Cd_2

Szczegółowego komentarza wymaga metoda zastosowana przez autora do oszacowania błędów mierzonych energii cząsteczkowych przejść wibracyjnych. Biorąc pod uwagę warunki omówione w 7.2.2.2. i wyniki pomiarów oszacowano błąd zmierzonych energii przejść $\nu' \leftarrow \nu'' = 0$ na 1 cm^{-1} w części krótkofalowej widma (część 1 i 2 na Rys. 39) i 3 cm^{-1} w części długofalowej widma (część 3 na Rys. 39), w obszarze gdzie nie udało się rozdzielić składowych izotopowych. Jest jednak oczywiste, że dokładność wyznaczenia maksimum linii jest lepsza dla składowych znajdujących się w centralnej części widma (w okolicach maksimum obwiedni) niż na jego brzegach, gdzie natężenie mierzonego sygnału jest bardzo małe. Odbiciem tej różnicy w dokładności pomiaru mogą być różnice w szerokościach połówkowych krzywych opisujących profil spektralny składowych widma w centrum i na brzegach objętego pomiarem obszaru. Istnieje podstawowa trudność w reprezentacji pojedynczej składowej widma przy pomocy funkcji analitycznej. Wynika ona ze skomplikowanej struktury przejścia wibracyjnego, na które składają się nie rozdzielone w doświadczeniu przejścia rotacyjne. W celu oszacowania względnego błędu wyznaczenia energii poszczególnych przejść $\nu' \leftarrow \nu'' = 0$ w widmie do zmierzonych profili wibracyjnych linii izotopowych dopasowano krzywe Lorentza i przyjęto, że stosunek błędów wyznaczenia maksimum linii jest równy stosunkowi szerokości połówkowych dopasowanych do nich funkcji. Następnie przeskalowano wyniki tak, aby błąd wyznaczenia składowych widma w centralnej części objętego pomiarem obszaru spektralnego był równy 1 cm^{-1} (zgodnie z dokonaniem wcześniej oszacowaniem). W efekcie wyznaczono bezwzględne wartości błędów zmierzonych składowych widma, co miało wpływ na wynik procedury Birge-Sponera. Choć użycie do reprezentacji linii widmowych funkcji Lorentza w prezentowanym przypadku wydaje się ryzykowne (należy podkreślić, że odtworzenie rzeczywistego kształtu linii nie było celem tego dopasowania), to dzięki niemu uzyskano możliwość wykonania liniowej regresji ważonej, uwzględniającej różnice dokładności pomiaru w różnych obszarach widma (pokazuje to Rys. 40). W wyniku analizy Birge-Sponera wyznaczono wartości: $\omega_e' = 100.66 \pm 0.31 \text{ cm}^{-1}$ oraz $\omega_e'x_e' = 0.327 \pm 0.004 \text{ cm}^{-1}$.

Na podstawie wykresu Birge-Sponera dokonano próby oszacowania wartości anharmoniczności drugiego rzędu $\omega_e'y_e'$ badanego stanu. Stosując wyrażenie na energię termu wibracyjnego uwzględniające człony proporcjonalne do kwadratu wibracyjnej liczby kwantowej ν' (por. wzór 2.18) otrzymujemy [5]:

$$\Delta G_{\nu'+1/2} = \omega_e' - \omega_e'x_e' + \omega_e'y_e' - (2\omega_e'x_e' - 3\omega_e'y_e')\nu + 3\omega_e'y_e'\nu^2 \quad (7.3)$$

Dopasowanie do punktów na wykresie Birge-Sponera funkcji kwadratowej daje wartość $\omega_e'y_e' = 3.43 \cdot 10^{-5} \pm 3.23 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Jak widać błąd wyznaczenia szukanej stałej przekracza o rząd wielkości jej wartość (przy czym obie wartości są znacznie mniejsze od anharmoniczności pierwszego rzędu). Przedstawiony wynik świadczy o tym, że wiarygodne wyznaczenie $\omega_e'y_e'$ na podstawie zmierzonego widma nie jest możliwe. Równocześnie stosunkowo mała wartość anharmoniczności drugiego rzędu (uwaga ta dotyczy właściwie błędu z jakim została ona wyznaczona) może świadczyć o tym, że kształt studni potencjału stanu 0_u^+ w obszarze, o którym można wnioskować na podstawie wartości energii wyznaczonych poziomów wibracyjnych, może być opisany przy pomocy krzywej Morse'a. Dodatkowym argumentem przemawiającym za taką reprezentacją krzywej energii potencjalnej badanego stanu są wyniki analizy analogicznego stanu Hg_2 [69], w której z powodzeniem zastosowano funkcję Morse'a.

Oszacowanie głębokości studni potencjału stanu 0_u^+ w oparciu o reprezentację Morse'a ($D_e = \omega_e^2/4\omega_e x_e$) daje wartość: $D_e' = 7733.3 \pm 189.7 \text{ cm}^{-1}$. Wartość ta jest zbyt mała, ponieważ przyjmując ją jako rzeczywistą wartość głębokości studni potencjału należałoby albo zmienić przyporządkowanie ν' do zmierzonych przejść wibracyjnych (jest to zdecydowanie sprzeczne z wynikami analizy struktury izotopowej widma wzbudzenia i wynikami uzyskanymi na podstawie widm fluorescencji, patrz rozdział 7.2.2.5), albo przyjąć, że poziom dysocjacji cząsteczki leży poniżej asymptoty atomowej $5^1P_1 - 5^1S_0$ (co oczywiście nie jest prawdą). Jeśli poprawne jest użycie funkcji Morse'a do reprezentacji części potencjału, wewnątrz której znajdują się poziomy wibracyjne wyznaczone na podstawie widma wzbudzenia (o czym świadczy wykres Birge-Sponera), to tym bardziej poprawny jest opis dna potencjału przy pomocy tej funkcji (por. rozdział 3.2.2). Wynika stąd, że wyznaczone stałe: ω_e' i $\omega_e'x_e'$ dobrze opisują kształt krzywej energii potencjalnej stanu 0_u^+ w pobliżu jej minimum. Należy jednak podkreślić, że wyznaczona wartość D_e' nie jest rzeczywistą głębokością studni potencjału stanu 0_u^+ . W stwierdzeniu tym nie ma żadnej sprzeczności. Krzywa Morse'a dobrze opisuje tylko część krzywej potencjału - tę część, której granicę określają wartości energii przejść wyznaczone na podstawie widma wzbudzenia.

W celu wyznaczenia rzeczywistej głębokości studni potencjału stanu 0_u^+ posłużono się metodą podobną do zastosowanej przy analizie krzywej energii potencjalnej stanu 1_u (rozdział 7.2.1.3). W rozważanym przypadku spełniona jest zależność (por. Rys. 38):

$$\nu_{ar}(5^1P_1)_+ + D_0'' = \nu_{00}(0_u^+ \leftarrow X0_g^+) + D_0'. \quad (7.4)$$

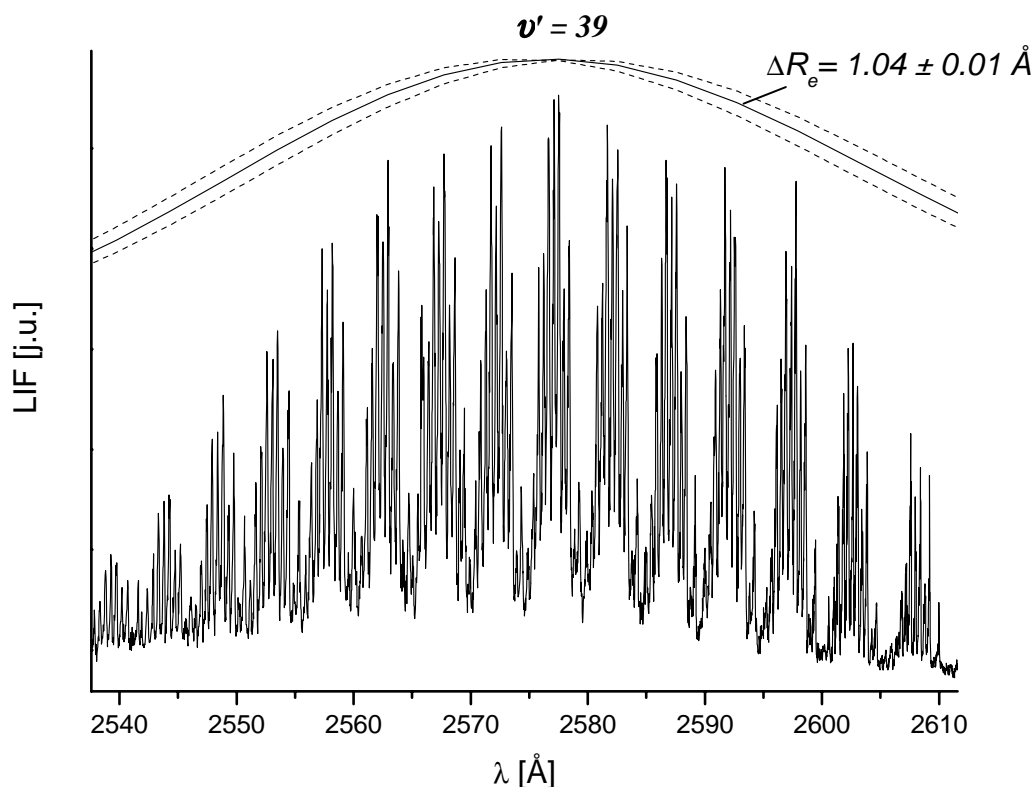
Korzystając ze spełnionej dla potencjału Morse'a zależności $D_e' = D_0' + \omega_e'/2 - \omega_e'x_e'/4$, powyższe równanie można zapisać w postaci:

$$D_e' = v_{at} + D_0'' - v_{00} + \frac{\omega_e'}{2} - \frac{\omega_e'x_e'}{4}. \quad (7.5)$$

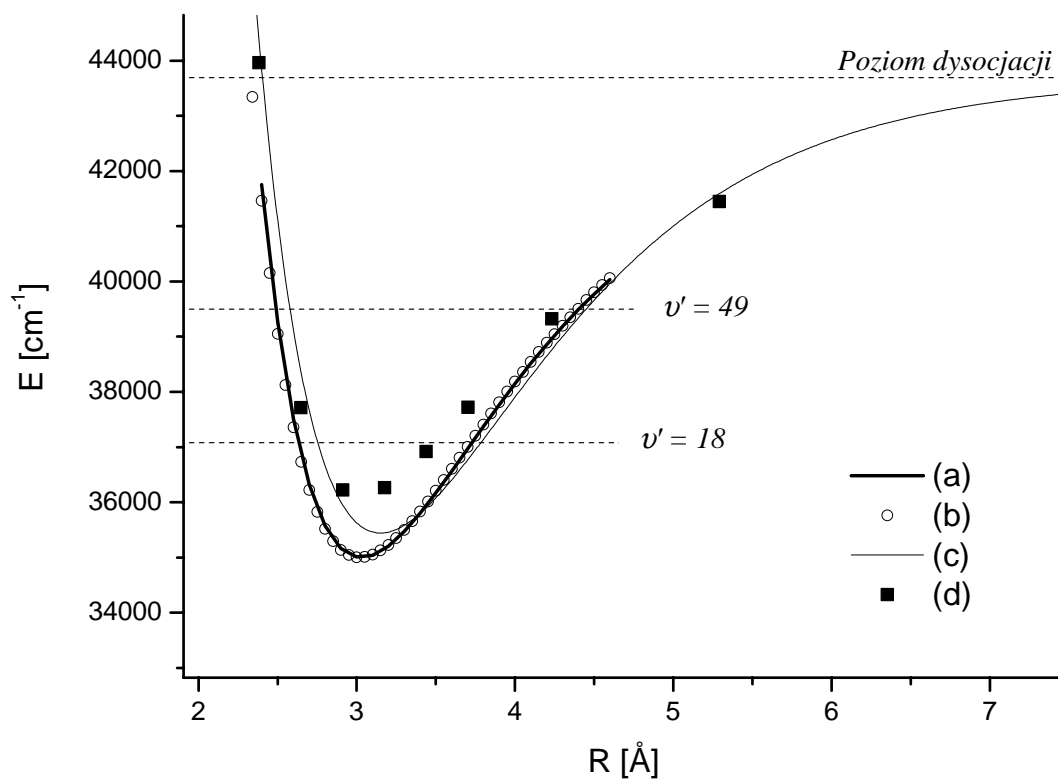
Wartość v_{00} wyznaczono korzystając z założenia, że krzywa energii potencjalnej stanu 0_u^+ jest dobrze opisana przez funkcję Morse'a z parametrami określonymi na podstawie wykresu Birge-Sponera. Otrzymano $v_{00} = 35370.7 \pm 18.8 \text{ cm}^{-1}$. Przyjęto $v_{at} = 43692.47 \text{ cm}^{-1}$, oraz $D_0'' = 319.1 \text{ cm}^{-1}$ (na podstawie [57]). Po podstawieniu tych wartości do wzoru (7.5) otrzymano $D_e' = 8691.1 \pm 19.0 \text{ cm}^{-1}$. Otrzymana wartość stałej D_e' jest istotnie różna od wyznaczonej w oparciu o reprezentację Morse'a, co dowodzi, że funkcja Morse'a nie opisuje poprawnie krzywej energii potencjalnej stanu 0_u^+ w szerokim zakresie odległości międzyjądrowych atomów tworzących tę cząsteczkę. Z drugiej strony, wynik analizy Birge-Sponera oraz otrzymana na podstawie symulacji widma wzbudzenia zgodność wyznaczonych i zaobserwowanych energii przejść świadczy o słuszności zastosowania funkcji Morse'a do reprezentacji tej części potencjału, której kształt wpływa bezpośrednio na wynik mierzonego widma wzbudzenia.

Wartość odległości równowagowej atomów w cząsteczce $R_e'(0_u^+)$ ustalono na podstawie wyniku opublikowanego w [57] (skąd wzięto wartość R_e'') oraz $\Delta R_e = R_e'' - R_e'$ wyznaczonej na podstawie symulacji widma wzbudzenia $0_u^+ \leftarrow X0_g^+$. Rysunek 41 pokazuje jak zmienia się kształt obwiedni symulowanego widma przy zmianie R_e' . Porównując wyniki ustalono wartości: $\Delta R_e = 1.04 \pm 0.01 \text{ \AA}$, oraz $R_e' = 3.03 \pm 0.01 \text{ \AA}$.

Krzywą energii potencjalnej stanu 0_u^+ cząsteczki Cd_2 otrzymaną w wyniku zaprezentowanej analizy przedstawiono na Rys.42. Porównanie energii poziomów wibracyjnych wyznaczonych doświadczalnie oraz w oparciu o otrzymaną krzywą energii potencjalnej przedstawiono w Tabeli 8.



Rys. 41. Fragment doświadczalnego widma wzbudzenia $0_u^+ \leftarrow X0_g^+$ cząsteczki Cd_2 . Nad wykresem pokazano wynik symulacji obwiedni widma dla trzech różnych wartości ΔR_e : $\Delta R_e = 1.03, 1.04$ oraz 1.05 \AA . W symulacji krzywe energii potencjalnej stanów 0_u^+ i $X0_g^+$ reprezentowano funkcjami Morse'a wyznaczonymi odpowiednio na podstawie wykonanej analizy i [57].



Rys. 42. Krzywa energii potencjalnej stanu 0_u^+ cząsteczki Cd_2 . **(a)** Funkcja Morse'a otrzymana w wyniku zaprezentowanej analizy, **(b)** punkty $E(R)$ trzymane przy użyciu numerycznej metody IPA, **(c)** funkcja Morse'a wyznaczona na podstawie [67], **(d)** wynik obliczeń *ab initio* [9]. Linie przerywane wyznaczają zakres poziomów v' , do których zarejestrowano przejścia z poziomu $v'' = 0$.

Tabela 8. Porównanie wartości częstości przejść wibracyjnych $v' \leftarrow v'' = 0$ dla przejścia $0_u^+ \leftarrow X0_g^+$ wyznaczonych doświadczalnie i wyliczonych w oparciu o znalezione krzywe energii potencjalnej (funkcję Morse'a i potencjał otrzymany w wyniku zastosowania metody IPA). Wyniki symulacji obejmują nie obserwowane doświadczalnie przejścia do poziomów zlokalizowanych w pobliżu dna studni potencjału. Dane dotyczą składowej izotopowej $A_1+A_2 = 226$ widma wzbudzenia. Różnice energii poziomów wibracyjnych wyznaczonych doświadczalnie i otrzymanych w symulacji widma wzbudzenia przedstawiono na Rys. 43. Częstości przejść podano w cm^{-1} .

v'	$v_{\text{dośw.}}$	$v_{\text{teoret.}}$ f. Morse'a	$v_{\text{teoret.}}$ pot. z IPA	v'	$v_{\text{dośw.}}$	$v_{\text{teoret.}}$ f. Morse'a	$v_{\text{teoret.}}$ pot. z IPA
0	-	35370.76	35370.08	25	37685.64*	37674.24	37672.88
1	-	35470.76	35470.09	26	37769.4*	37757.87	37756.45
2	-	35570.10	35569.42	27	37852.4*	37840.83	37839.51
3	-	35668.79	35668.09	28	37934.4*	37923.15	37922.09
4	-	35766.83	35766.10	29	38015.5*	38004.81	38004.16
5	-	35864.21	35863.47	30	38086.6	38085.81	38085.69
6	-	35960.93	35960.19	31	38166.8	38166.16	38166.59
7	-	36057.00	36056.26	32	38246.6	38245.85	38246.80
8	-	36152.42	36151.68	33	38326.3	38324.89	38326.23
9	-	36247.18	36246.44	34	38404.3	38403.27	38404.80
10	-	36341.28	36340.54	35	38483.2	38481.00	38482.47
11	-	36434.73	36433.98	36	38560.6	38558.07	38559.25
12	-	36527.52	36526.77	37	38634.9	38634.49	38635.20
13	-	36619.66	36618.91	38	38710.4	38710.26	38710.43
14	-	36711.15	36710.41	39	38785.3	38785.36	38785.06
15	-	36801.98	36801.28	40	38859.6	38859.82	38859.16
16	-	36892.15	36891.51	41	38933.2	38933.61	38932.76
17	-	36981.67	36981.09	42	39006.2	39006.76	39005.87
18	37081.8*	37070.54	37070.01	43	39078.6	39079.24	39078.44
19	37169.7*	37158.74	37158.23	44	39150.5	39151.08	39150.37
20	37256.6*	37246.30	37245.75	45	39221.8	39222.25	39221.58
21	37343.9*	37333.20	37332.55	46	39292.5	39292.78	39291.96
22	37429.6*	37419.44	37418.64	47	39362.7	39362.64	39361.42
23	37515.7*	37505.03	37504.02	48	39429.5	39431.86	39429.96
24	37602.0*	37589.96	37588.75	49	39498.1	39500.41	39497.66

* Częstości zmierzone w obszarze, gdzie nie rozdzielono struktury izotopowej (część 3 widma na Rys. 39). Obserwowana różnica (około 10 cm^{-1}) między $v_{\text{dośw.}}$ i $v_{\text{teoret.}}$ wynika z faktu, że obliczenia wykonano dla wybranego izotopu cząsteczkowego, gdy w doświadczeniu wyznaczono jedynie centrum rozkładu tych składowych izotopowych.

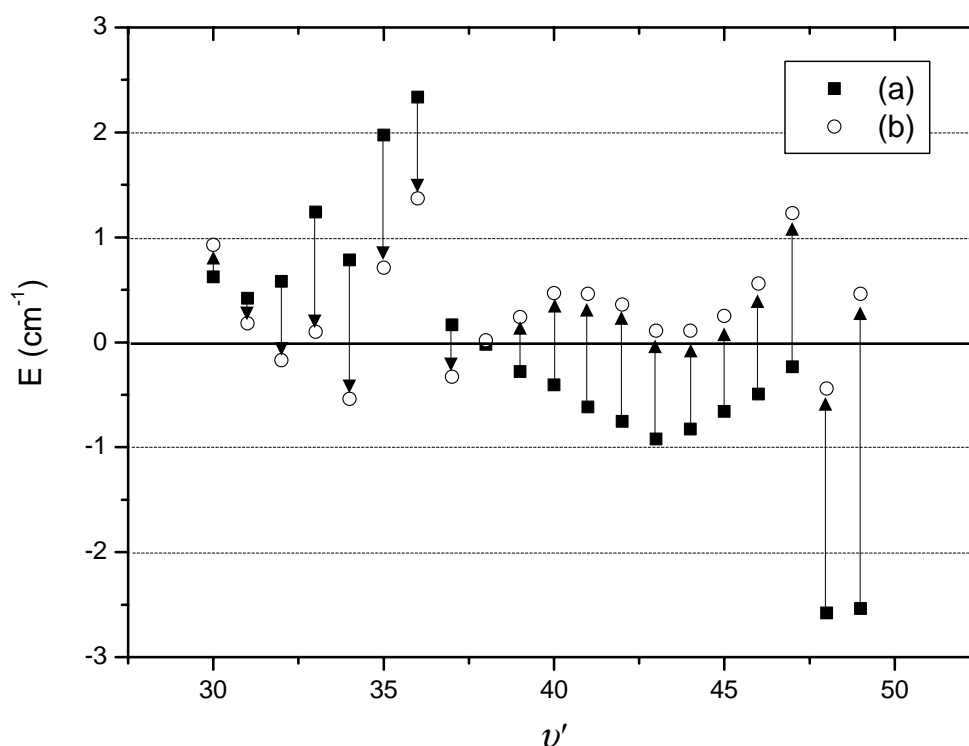
7.2.2.4.2. Numeryczna postać krzywej energii potencjalnej stanu 0_u^+

W celu potwierdzenia poprawności reprezentacji dna krzywej energii potencjalnej stanu 0_u^+ za pomocą funkcji Morse'a stosując metodę IPA rozwiązano w sposób przybliżony radialne równanie Schrödingera. Potencjałem „startowym” użytym do obliczeń była wyznaczona na podstawie wykresu Birge-Sponera krzywa Morse'a, a warunkiem przzerwania obliczeń było odtworzenie wyznaczonych w doświadczeniu energii przejść $v' \leftarrow v'' = 0$. Obliczenia przeprowadzono dla izotopu cząsteczkowego zdefiniowanego przez sumę liczb masowych składników cząsteczki $A_1+A_2=226$ (analizę izotopową widma przedstawiono w rozdziale 7.2.2.4.3). Otrzymane w wyniku obliczeń punkty $E(R)$ definiujące wyznaczoną krzywą energii potencjalnej stanu 0_u^+ Cd_2 przedstawiono w Tabeli 9.

Tabela 9. Potencjał (punkty $E(R)$) stanu 0_u^+ (5^3P_1) cząsteczki Cd_2 wyznaczony przy użyciu metody IPA.

R (Å)	E (cm⁻¹)	R (Å)	E (cm⁻¹)	R (Å)	E (cm⁻¹)
2.23	50860.93	3.05	35008.09	3.85	37611.03
2.28	46681.21	3.10	35050.66	3.90	37814.15
2.34	43342.04	3.15	35126.01	3.95	38008.15
2.40	41463.28	3.20	35228.97	4.00	38189.48
2.45	40155.08	3.25	35355.02	4.05	38364.94
2.50	39050.77	3.30	35500.22	4.10	38542.52
2.55	38126.91	3.35	35661.04	4.15	38721.32
2.60	37361.24	3.40	35834.27	4.20	38892.34
2.65	36733.58	3.45	36017.14	4.25	39048.75
2.70	36226.75	3.50	36207.49	4.30	39197.12
2.75	35826.34	3.55	36403.68	4.35	39348.44
2.80	35519.53	3.60	36603.97	4.40	39506.71
2.85	35294.24	3.65	36805.73	4.45	39662.94
2.90	35139.47	3.70	37006.38	4.50	39807.33
2.95	35045.56	3.75	37205.77	4.55	39938.28
3.00	35004.21	3.80	37406.63	4.60	40059.94

Rysunek 42 przedstawia wyznaczoną krzywą energii potencjalnej na tle funkcji Morse'a będącej wynikiem wcześniejszej analizy i równocześnie punktem „startowym” przeprowadzonych obliczeń, natomiast w Tabeli 8 przedstawiono częstości przejść $\nu' \leftarrow \nu'' = 0$ otrzymane w wyniku symulacji, w której stan 0_0^+ reprezentowano krzywą wyznaczoną w oparciu o metodę *IPA*. Z powodu stosunkowo niewielkiej ilości zmierzonych energii przejść, wynik analizy silnie zależy od zastosowanej w obliczeniach postaci startowego potencjału. Na Rys. 43 pokazano porównanie różnicy wartości energii poziomów wibracyjnych wyznaczonych doświadczalnie i otrzymanych w wyniku symulacji widma wzbudzenia, w której stan 0_0^+ reprezentowano krzywą Morse'a i potencjałem otrzymanym w wyniku zastosowania metody *IPA*. Przedstawiony wynik świadczy o tym, że użyta metoda, mimo, iż nie daje możliwości jednoznacznego wyznaczenia potencjału (zastosowano ją dla dziewiętnastu wyznaczonych energii przejść wibracyjnych), potwierdza, a nawet ulepsza znaleziony w wyniku analizy Birge-Sponera kształt krzywej energii potencjalnej stanu 0_0^+ .



Rys. 43. Różnice wartości energii poziomów wibracyjnych wyznaczonych doświadczalnie i otrzymanych w wyniku symulacji widma wzbudzenia (patrz Tabela 8). W symulacjach do reprezentacji stanu 0_0^+ użyto (a) funkcji Morse'a wyznaczonej na podstawie wykresu Birge-Sponera (b) potencjału wyznaczonego przy pomocy metody *IPA*. Strzałki pokazują jak modyfikacja kształtu krzywej energii potencjalnej wprowadzana w czasie obliczeń numerycznych poprawia zgodność wyliczonych i otrzymanych w doświadczeniu wibracyjnych poziomów energetycznych.

7.2.2.4.3. Analiza struktury izotopowej widma $0_u^+ \leftarrow X0_g^+$

Zmierzone przez autora widmo wzbudzenia zawiera wyraźnie rozdzieloną strukturę izotopową. Analiza przesunięć izotopowych składowych wibracyjnych pozwala na przyporządkowanie składowym widma wartości liczby kwantowej ν' oraz na potwierdzenie właściwego oszacowania ω_e i $\omega_e x_e$ dla stanów związanych przejściem.

W przeprowadzonym doświadczeniu używano kadmu o naturalnym składzie izotopowym. Zawiera on osiem stabilnych izotopów [70], których abundancje i masy (w atomowych jednostkach masy) przedstawiono w Tabeli 10.

Tabela 10. Stabilne izotopy naturalnego kadmu (^ACd).

A	zawartość (%)	masa (a.j.m.)	A	zawartość (%)	masa (a.j.m.)
106	1.22	105.06	112	24.07	111.902
108	0.88	107.904	113	12.26	112.904
110	12.39	109.903	114	28.86	113.903
111	12.75	110.904	116	7.58	115.905

Kombinacja ośmiu izotopów atomowych prowadzi do powstania trzydziestu sześciu różnych izotopów cząsteczki Cd_2 , których masy i abundancje przedstawiono w Tabeli 11. Na podstawie wzoru (4.24) wyznaczono względne przesunięcia linii $\Delta\nu_{ij}$ odpowiadających przejściom wibracyjnym dla różnych izotopów cząsteczkowych. Ponieważ wartość anharmoniczności potencjału można ustalić z nachylenia wykresu Birge-Sponera bez znajomości przyporządkowania liczby kwantowej ν' do składowych widma, możliwe staje się wyznaczenie tego przyporządkowania przez porównanie zmierzonych i wyliczonych, w oparciu o wzór (4.24), wartości $\Delta\nu_{ij}$. Rysunek 44 przedstawia wynik przeprowadzonej analizy. Dużym ułatwieniem w analizie przesunięcia izotopowego jest fakt, że przyporządkowanie składowym widma wzbudzenia wartości ν' jednoznacznie definiuje wyznaczaną na podstawie wykresu Birge-Sponera wartość ω_e' . W praktyce dopasowanie teoretycznych i doświadczalnych przesunięć izotopowych składowych wibracyjnych odbywa się więc poprzez dobór tylko jednego parametru. Przeprowadzona procedura pozwoliła przyporządkować ν' do poszczególnych składowych widma z dokładnością ± 2 (pokazano to na Rys. 44). Dokładniejszy, w pełni potwierdzający uzyskane rezultaty wynik

Tabela 11. Stabilne izotopy cząsteczki Cd₂

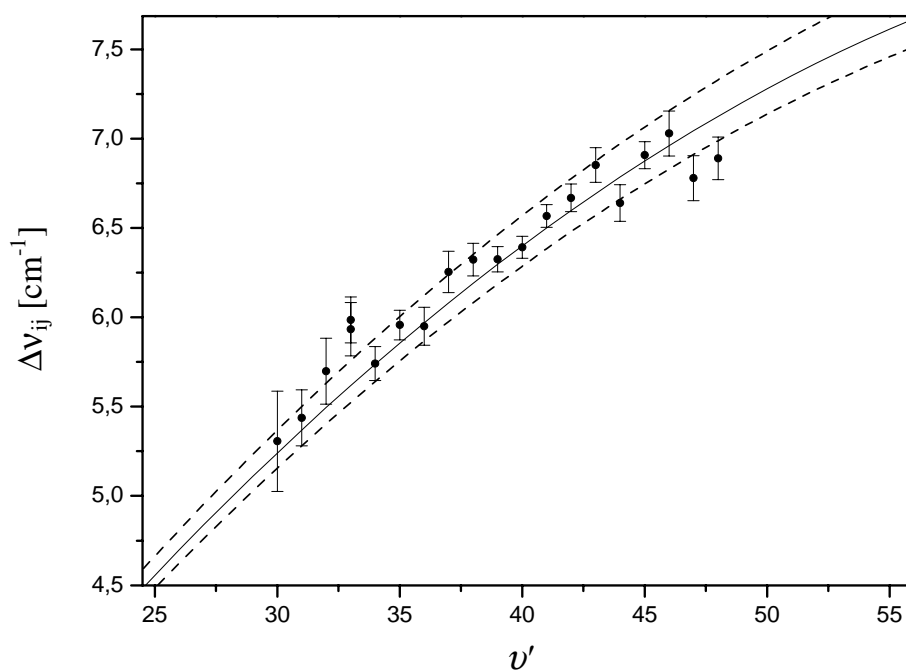
A ₁	A ₂	A ₁ +A ₂	μ	μ (średnie)	zawartość względna (%)	łączna zawartość względna (%)
106	106	212	52.95	52.95	0.024	0.024
106	108	214	53.45	53.45	0.018	0.018
106	110	216	53.93	53.94	0.247	0.260
108	108		53.95		0.013	
106	111	217	54.17	54.17	0.255	0.255
106	112	218	54.41	54.43	0.480	0.659
108	110		54.45		0.178	
106	113	219	54.65	54.67	0.480	0.664
108	111		54.69		0.178	
106	114	220	54.88	54.92	0.346	3.150
108	112		54.93		0.305	
110	110		54.95		2.499	
108	113	221	55.17	55.19	0.176	2.760
110	111		55.20		2.584	
106	116	222	55.34	55.41	0.151	8.104
108	114		55.41		0.415	
110	112		55.45		4.878	
111	111		55.45		2.659	
110	113	223	55.69	55.70	4.878	9.898
111	112		55.70		5.020	
108	116	224	55.88	55.93	0.109	17.991
110	114		55.93		5.849	
111	113		55.95		2.557	
112	112		55.95		9.477	
111	114	225	56.19	56.20	6.019	10.846
112	113		56.20		4.827	
110	116	226	56.41	56.44	1.536	15.357
112	114		56.45		11.363	
113	113		56.45		2.459	
111	116	227	56.68	56.69	1.581	7.368
113	114		56.70		5.787	
112	116	228	56.93	56.94	2.984	16.608
114	114		56.95		13.624	
113	116	229	57.19	57.19	1.520	1.520
114	116	230	57.45	57.45	3.578	3.578
116	116	232	57.95	57.95	0.940	0.940

przyporządkowania otrzymano poprzez analizę widma fluorescencji (patrz 7.2.2.5).

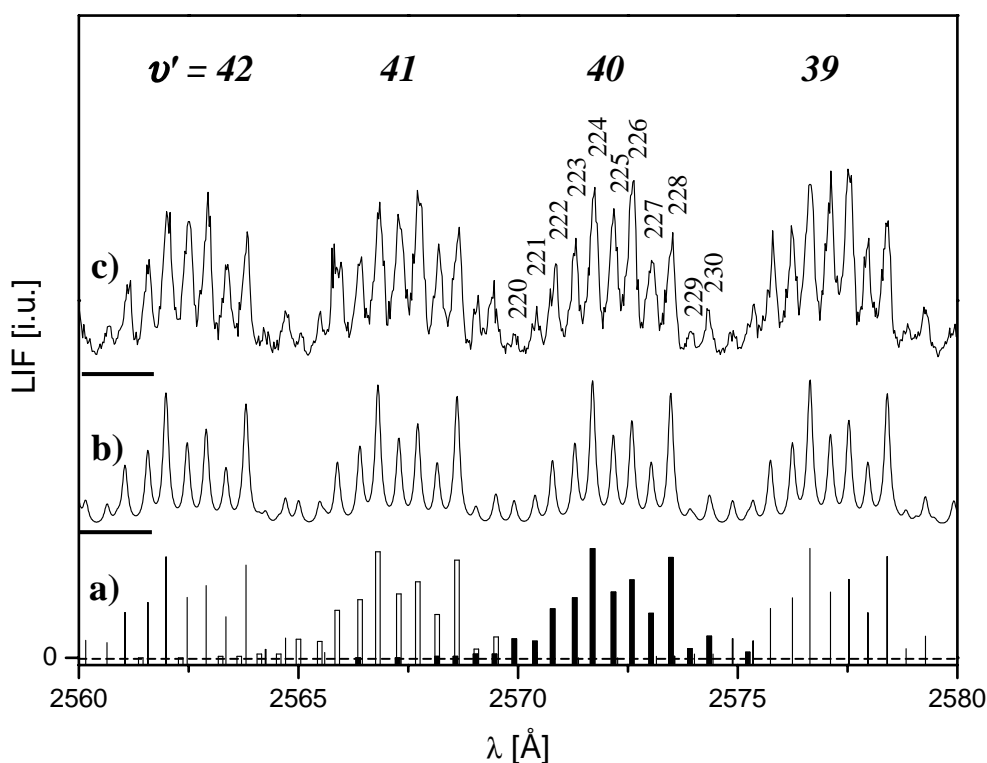
Otrzymane przyporządkowanie ν' do składowych widma doświadczalnego oraz przedstawione w Tabeli 11 wyniki analizy składu izotopowego produkowanych w doświadczeniu cząsteczek Cd₂ pozwalają na wykonanie symulacji widma wzbudzenia

$0_u^+ \leftarrow X0_g^+$ uwzględniającej jego strukturę izotopową. Masy zredukowane μ cząsteczek Cd_2 o tej samej wartości sumy liczb masowych atomów kadmu (A_1+A_2) różnią się nieznacznie, powodując przesunięcie odpowiadających im składowych izotopowych nie przekraczające 0.1 cm^{-1} (znacznie mniejsze od dokładności wyznaczenia energii składowych widma). W tej sytuacji obserwowane w doświadczeniu składowe izotopowe Cd_2 zidentyfikowano przez podanie (A_1+A_2), a do obliczeń użyto wartości średnich z Tabeli 11 (tzn. $\mu(\text{średnie})$, łączna zawartość względna). Wynik symulacji pokazano na Rys. 45 i 46 .

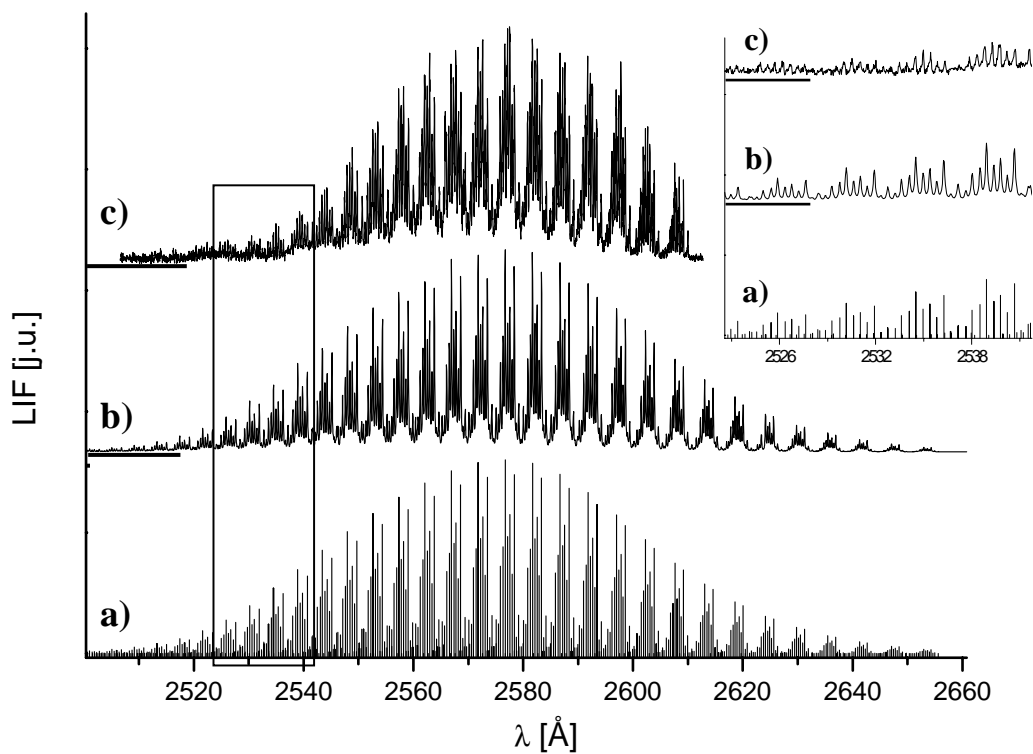
Uzyskane w symulacji widmo wzbudzenia dobrze zgadza się z wynikiem doświadczalnym. Świadczy to o prawidłowości wykonanej analizy przesunięcia izotopowego, a równocześnie potwierdza poprawność reprezentacji dna krzywej energii potencjalnej stanu 0_u^+ przy pomocy funkcji Morse'a. Pewne różnice w kształcie widm: doświadczalnego i powstałego w wyniku symulacji, wynikać mogą z istnienia nie uwzględnionej w dotychczasowej analizie struktury rotacyjnej składowych wibracyjnych. W prezentowanym doświadczeniu nie było możliwe rozdzielenie składowych rotacyjnych, mimo to podjęto próbę oszacowania wartości stałych rotacyjnych oraz temperatury rotacyjnej cząsteczek w oparciu o charakterystyczny kształt zmierzonych linii wibracyjnych.



Rys. 44. Zmierzone i obliczone ze wzoru (4.24) przesunięcie izotopowe w składowych widma wzbudzenia. Linia ciągła przedstawia krzywą teoretyczną otrzymaną przez najlepsze dopasowanie v' , a linie przerywane – zakres błędów odpowiadający różnicy w dopasowaniu $v' = \pm 2$.



Rys. 45. Wynik symulacji widma $0_u^+ \leftarrow X0_g^+$ uwzględniającej istnienie struktury izotopowej przejść wibracyjnych (pokazano centralną część widma wzbudzenia). (a) Wyliczone częstości i amplitudy składowych izotopowych widma (linią przerywaną oznaczono poziom zera dla wyniku symulacji), (b) funkcja Lorentza o szerokości połówkowej (FWHM) 0.15 \AA nałożona na wynik symulacji (a), (c) fragment doświadczalnego widma wzbudzenia. Nad składową $v' = 40$ zaznaczono wartości $A_1 + A_2$ odpowiadające poszczególnym składowym izotopowym widma.

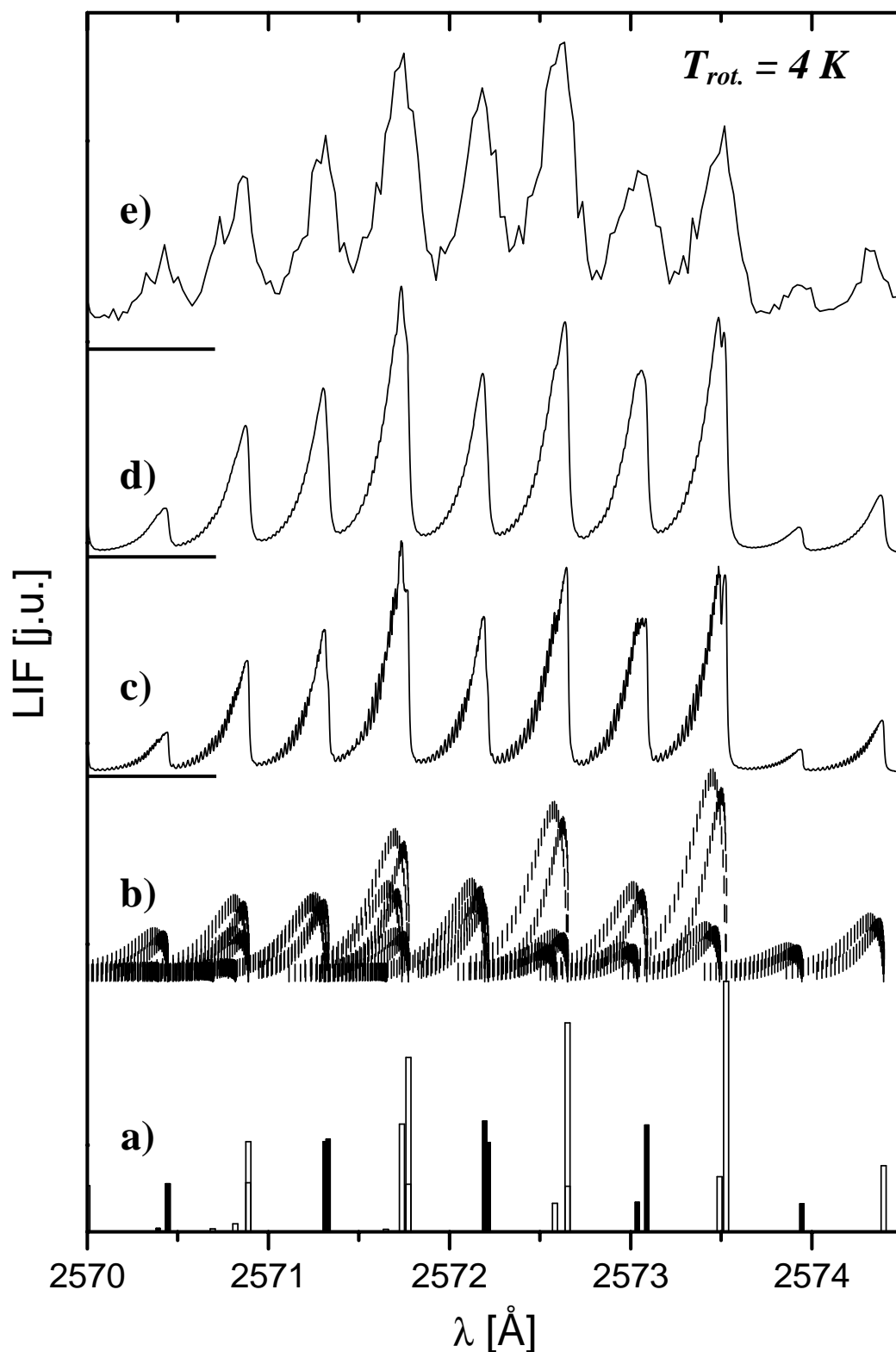


Rys. 46. Wynik symulacji widma $0_u^+ \leftarrow X0_g^+$ uwzględniającej istnienie struktury izotopowej przejść wibracyjnych. Oznaczenia jak na Rys. 45. Powiększony fragment (oznaczony za pomocą ramki) pokazuje wynik symulacji dla krótkofalowej części widma wzbudzenia.

7.2.2.4.4. Analiza struktury rotacyjnej widma $0_u^+ \leftarrow X0_g^+$

W zmierzonym doświadczalnie widmie wzbudzenia $0_u^+ \leftarrow X0_g^+$ nie udało się rozdzielić struktury rotacyjnej. Autor jednak przeprowadził analizę, której wynikiem było oszacowanie stałych rotacyjnych opisujących badane poziomy wibracyjne w stanach podstawowym i wzbudzonym oraz temperatury rotacyjnej T_{rot} wzbudzanych cząsteczek Cd_2 , co umożliwiło odtworzenie charakterystycznego kształtu składowych widma. W rejestrowanym widmie „shading” staje się bardziej widoczny gdy zwiększa się wibracyjna liczba kwantowa poziomu, do którego prowadzi wzbudzenie (zgodnie ze wzorem 4.32 zwiększa się stała $B_{v'}$), jednak ze względu na najlepszy stosunek sygnału do szumu (obserwowany blisko maksimum obwiedni widma) do analizy wybrano przejście $v' = 40 \leftarrow v'' = 0$. Regularny kształt krzywych energii potencjalnej stanów elektronowych związanych przejściem pozwolił na wyznaczenie stałych rotacyjnych (równanie 4.32). Dla stanów $X0_g^+$ i 0_u^+ wynoszą one odpowiednio: $B_{v'=0} = 0.0179 \text{ cm}^{-1}$, $B_{v'=40} = 0.0284 \text{ cm}^{-1}$. W obliczeniach przyjęto średnią wartość masy zredukowanej cząsteczki Cd_2 ($\mu_r = 56.205 \text{ a.j.m.}$). Dokładne obliczenia uwzględniające zależność stałych rotacyjnych od masy cząsteczki [5] ($B_e^{izot} = \rho^2 B_e$, $\alpha_e^{izot} = \rho^3 \alpha_e$, gdzie ρ zdefiniowane jest wzorem 4.20 a *izot* oznacza izotop cząsteczki Cd_2 o wybranej μ_r) prowadzą do wartości $B_{v'}$ mieszczących się w granicach $0.0275 - 0.0301 \text{ cm}^{-1}$ dla obserwowanych doświadczalnie składowych izotopowych (różnice dla $B_{v'}$ są o rząd wielkości mniejsze).

Opierając się na wyznaczonych częstościach izotopowych przejść wibracyjnych obliczono częstości związanych z nimi przejść rotacyjnych i ich amplitudy (zastosowane metody i szczegółowe wzory przedstawiono w rozdziale 4.2). W użytej metodzie obliczeniowej bardzo istotne było uwzględnienie wszystkich składowych izotopowych przejścia wibracyjnego. Nie ograniczono się tylko do składowych o różnych wartościach $A_1 + A_2$ i średnich μ (jak w poprzednim rozdziale), ale rozważono wszystkie składowe izotopowe o różnych wartościach masy zredukowanej μ (w Tabeli 11 podano 36 różnych składowych przypadających na przejście wibracyjne). Przeprowadzono serię symulacji widma rotacyjnego dla różnych wartości temperatury rotacyjnej T_{rot} i na ich podstawie zdecydowano (porównując wynik symulacji z wynikiem pomiaru), że T_{rot} cząsteczek Cd_2 w wiązce naddźwiękowej nie jest niższa od 4 K. Wynik symulacji przedstawiono na Rys. 47. Wszystkie znalezione linie rotacyjne przedstawiono na Rys. 47(b) (w celu uczynienia



Rys. 47. Symulacja kształtu składowych przejścia $v' = 40 \leftarrow v'' = 0$ w widmie wzbudzenia $0_u^+ \leftarrow X0_g^+$ cząsteczki Cd_2 uwzględniająca strukturę rotacyjną składowych izotopowych. **(a)** Symulacja struktury izotopowej przejścia (puste i pełne słupki oznaczają składowe izotopowe o kolejnych parzystych i nieparzystych wartościach $A_1 + A_2$), **(b)** symulacja przejść rotacyjnych ($B_{v''=0} = 0.0179 \text{ cm}^{-1}$, $B_{v'=40} = 0.0284 \text{ cm}^{-1}$) – aby uzyskać większą przejrzystość wykresu linie przedstawiono przy pomocy krótkich pionowych kresek. **(c)**, **(d)** wynik nałożenia na składowe widma rotacyjnego funkcji Lorentza o szerokościach półkwadrowych (FWHM) odpowiednio 0.01 \AA i 0.02 \AA **(e)** fragment doświadczalnego widma wzbudzenia.

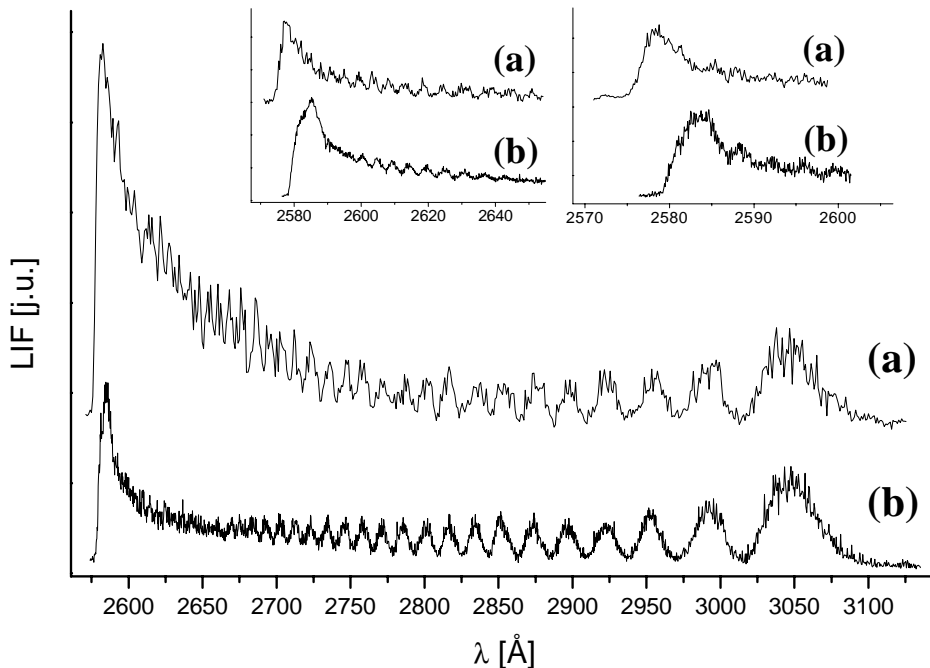
wykresu bardziej przejrzystym przedstawiono je w postaci krótkich pionowych kresek) dają przyczynek do doświadczalnego widma wzbudzenia. Symulacja rzeczywistego kształtu profilu widma polegała na nałożeniu na każdą składową rotacyjną funkcji Lorentza o arbitralnie dobranej szerokości połówkowej i zsumowaniu nakładających się na siebie profili linii. Otrzymane w wyniku tej procedury widma przedstawiono na Rys. 47(c) i 47(d).

Wykonane symulacje nie uwzględniają efektów „znikania” części składowych przejść rotacyjnych w cząsteczkach izotopowych zbudowanych z atomów o tej samej liczbie masowej, ani różnic w natężeniach składowych widma rotacyjnego spowodowanych wpływem spinu jądrowego Cd_2 na wagi statystyczne poziomów rotacyjnych [5]. Efekty te mają zanedbywalnie mały wpływ na wynik przeprowadzonej symulacji, choć w przypadku interpretacji widm doświadczalnych z rozdzieloną strukturą rotacyjną nie można ich zanedbywać.

Porównanie otrzymanego w wyniku symulacji widma (Rys 47(d)) z wynikiem doświadczenia (Rys. 47(e)) świadczy o poprawnym oszacowaniu stałych spektroskopowych stanów $X0_g^+$ i 0_u^+ , na podstawie których wyznaczono stałe rotacyjne badanych poziomów wibracyjnych. Symulacja nie tylko prawidłowo odtwarza obserwowany eksperymentalnie „shading” linii, ale również bardzo dobrze rekonstruuje rozkład natężeń składowych widma izotopowego. Ten ostatni wynik istotnie poprawia rezultat otrzymany w wyniku przedstawionej w rozdziale (7.2.2.4.4.) analizy izotopowej widma wzbudzenia (patrz Rys. 45(b)).

7.2.2.5. Analiza widma fluorescencji $0_u^+ (v' = 39) \rightarrow X0_g^+$

Pomiary widma fluorescencji z selektywnie wzbudzonego poziomu wibracyjnego v' stanu 0_u^+ do poziomów związanych („bound-bound”) i kontinuum („bound-free”) stanu $X0_g^+$ pozwoliły na właściwą interpretację widma wzbudzenia $0_u^+ \leftarrow X0_g^+$ oraz na znalezienie kształtu krzywej energii potencjalnej stanu podstawowego w szerokim zakresie odległości międzyjądrowych R . Wynik pomiaru obejmujący zarówno część „bound-free” jak i „bound-bound” widma fluorescencji pokazany jest na Rys. 48. Rysunek przedstawia wyniki dwóch niezależnych eksperymentów wykonanych w różnych laboratoriach. Pomiary dotyczyły widm rozpoczynających się z dwóch kolejnych poziomów wibracyjnych, przy czym w obu doświadczeniach wzbudzany był poziom izotopowy o $A_1 + A_2 = 226$ (ściśle rzecz ujmując należałoby mówić o grupie poziomów izotopowych (patrz 7.2.2.4.3 i 7.2.2.4.4)).



Rys. 48. Widmo fluorescencji $0_u^+ \rightarrow X0_g^+$ cząsteczki Cd_2 zarejestrowane (a) przez autora w Krakowie i (b) w Windsor [74]. Powiększony fragment pokazuje porównanie krótkofalowych części obu widm. Fluorescencja rozpoczyna się z kolejnych selektywnie wzbudzanych poziomów wibracyjnych ((a) $v'=39$ i (b) $v'=38$).

Pomiary widma fluorescencji są źródłem informacji ułatwiającym interpretację widma wzbudzenia rejestrowanego na tym samym przejściu atomowym. Liczba maksimum rejestrowanych w widmie fluorescencji pozwala określić wartość liczby kwantowej v' poziomu, z którego fluorescencja jest emitowana (dyskutowano to w. 4.3). W typowych przypadkach, z powodu słabej rozdzielczości spektralnej detekcji w obszarze krótkofalowym widma przyporządkowania v' dokonać można ze skończoną dokładnością.

W prezentowanych widmach liczbę maksimów wyznaczyć można z dokładnością do ± 1 . Dokładna analiza wykazuje jednak, że w zmierzonym przez autora widmie zidentyfikować można co najmniej 40 maksimów, natomiast w wyniku otrzymanym w laboratorium w Windsor [74] co najwyżej 39. Jeśli weźmiemy pod uwagę fakt, że prezentowane widma rozpoczynają się z kolejnych poziomów wibracyjnych stanu 0_u^+ , to otrzymujemy jednoznaczne przyporządkowanie liczby kwantowej $v' = 38$ i $v' = 39$ do poziomów wzbudzonych laserem o długości fali odpowiednio 2583.29 Å (w Windsor) i 2578.30 Å (w Krakowie). Wynik tego przyporządkowania nie tylko doskonale zgadza się z rezultatami otrzymanymi w oparciu o analizę przesunięcia izotopowego składowych widma wzbudzenia (por Rys. 44), ale dodatkowo je uściśla. W efekcie otrzymane jednoznaczne przypisanie obserwowanym doświadczalnie przejściom wibracyjnej liczby kwantowej zostało zastosowane w procedurze wyznaczania krzywej energii potencjalnej stanu 0_u^+ i pozwoliło znacznie zmniejszyć margines błędu, z jakim wyznaczono stałe spektroskopowe tego stanu (patrz 7.2.2.4.1).

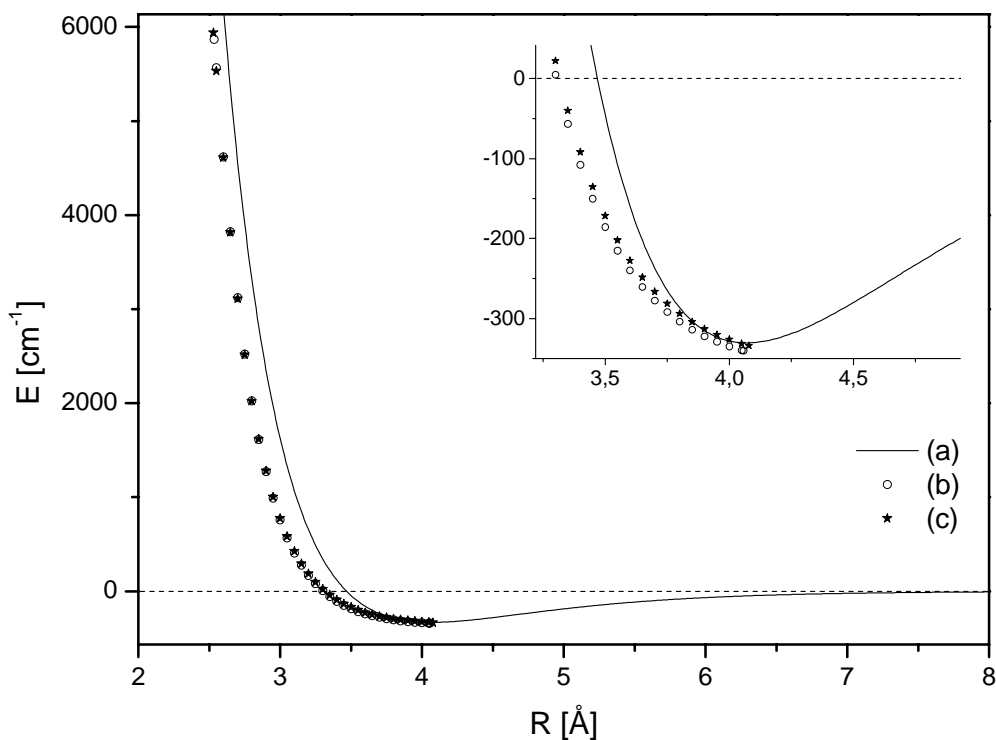
Badania widma fluorescencji pozwoliły również na wyznaczenie kształtu odpychającej (krótkozasięgowej) części krzywej energii potencjalnej stanu $X0_g^+$ oraz na wyznaczenie hipotetycznej postaci studni potencjału tego stanu.

7.2.2.5.1. Badanie gałęzi odpychającej potencjału stanu $X0_g^+$

Poszukiwania reprezentacji gałęzi odpychającej stanu $X0_g^+$ oparto na analizie części „bound-free” zmierzonego widma fluorescencji $0_u^+ \rightarrow X0_g^+$. Pierwszym krokiem analizy było wyznaczenie położenia ekstremów w zmierzonych widmach i zastosowanie numerycznej metody wyznaczania krzywej energii potencjalnej stanu podstawowego cząsteczki Cd_2 przy pomocy programu RPOT [28] opartego na numerycznej metodzie *RKR* (procedura ta została omówiona w pierwszej części tej rozprawy 3.3.1). W wyniku przeprowadzonych obliczeń otrzymano część odpychającą potencjału stanu $X0_g^+$ w postaci punktów $E(R)$. Wyniki przedstawiono w Tabeli 12 i na Rys. 47. Różnice między rezultatami obliczeń dla widm (a) i (b) z Rys. 46 nie przekraczają 0.5 % i 2.5 % odpowiednio na początku i na końcu wyznaczonej krzywej energii potencjalnej (bezwzględne różnice pokazano na Rys. 48). Porównanie wyników analizy dwóch niezależnie zmierzonych widm potwierdza

Tabela 12. Część odpychająca krzywej energii potencjalnej stanu $X0_g^+$ cząsteczki Cd_2 wyznaczona w wyniku numerycznej analizy widma fluorescencji $0_u^+ \rightarrow X0_g^+$. Druga i trzecia kolumna zawierają odpowiednio wyniki analizy widm z poziomów o $v' = 39$ i $v' = 38$, a czwarta kolumna różnicę tych wyników: ΔE

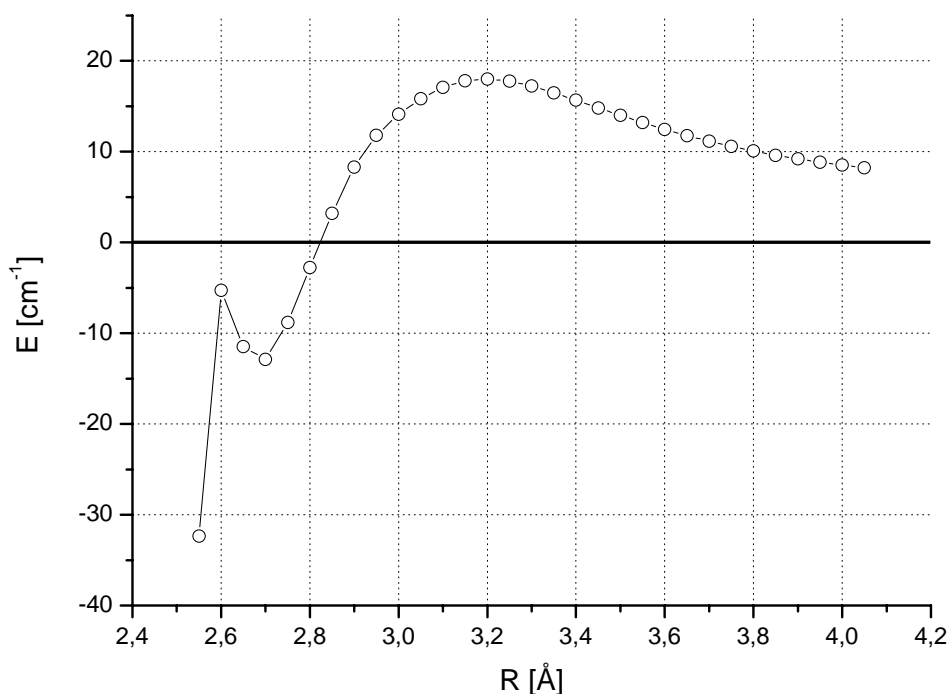
R (Å)	Energia (cm ⁻¹)	Energia (cm ⁻¹)	ΔE (cm ⁻¹)	R (Å)	Energia (cm ⁻¹)	Energia (cm ⁻¹)	ΔE (cm ⁻¹)
2.55	5532.58	5564.94	-32.36	3.35	-39.89	-56.39	16.50
2.60	4612.15	4617.4359	-5.28	3.40	-91.82	-107.49	15.67
2.65	3813.52	3825.00	-11.48	3.45	-135.24	-150.06	14.82
2.70	3108.37	3121.27	-12.89	3.50	-171.55	-185.55	13.99
2.75	2513.70	2522.52	-8.82	3.55	-201.93	-215.12	13.19
2.80	2021.28	2024.06	-2.78	3.60	-227.34	-239.79	12.45
2.85	1614.99	1611.78	3.21	3.65	-248.61	-260.39	11.77
2.90	1280.36	1272.06	8.30	3.70	-266.41	-277.56	11.15
2.95	1003.48	991.68	11.81	3.75	-281.30	-291.88	10.58
3.00	773.20	759.09	14.11	3.80	-293.76	-303.83	10.07
3.05	582.10	566.25	15.84	3.85	-304.18	-313.79	9.61
3.10	424.24	407.14	17.14	3.90	-312.90	-322.10	9.20
3.15	293.95	276.13	17.82	3.95	-320.18	-329.02	8.84
3.20	186.17	168.16	18.01	4.00	-326.27	-334.79	8.51
3.25	96.72	78.94	17.78	4.05	-331.36	-339.59	8.23
3.30	22.25	5.02	17.23	-	-	-	-



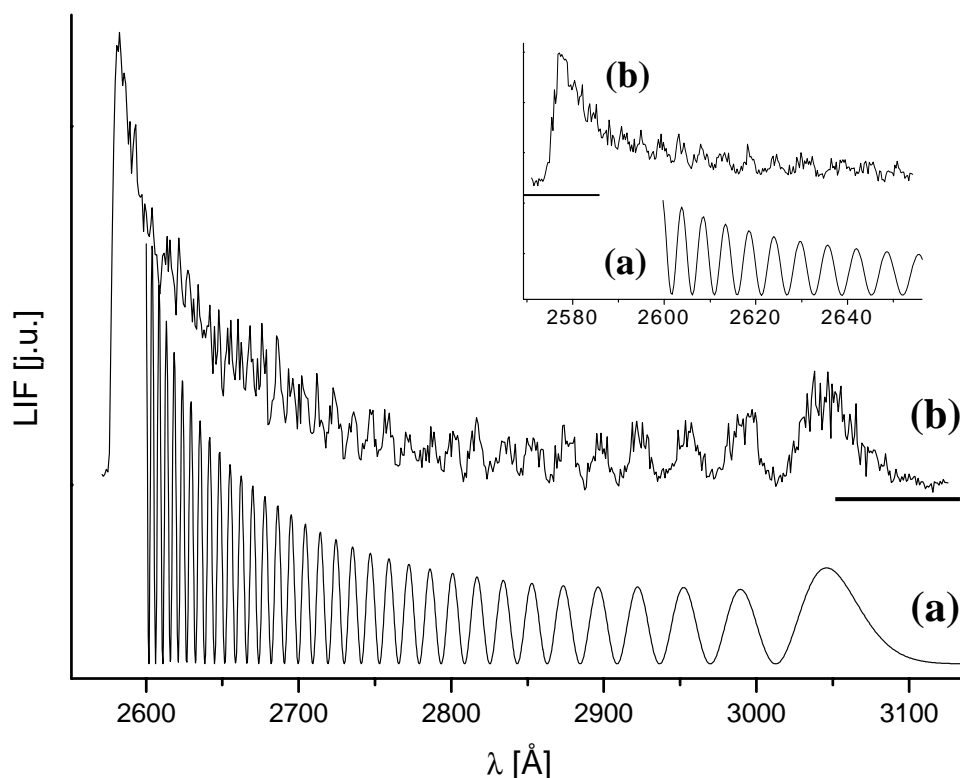
Rys. 49. Krzywa energii potencjalnej stanu $X0_g^+$ cząsteczki Cd_2 . (a) Krzywa Morse'a wyznaczona na podstawie [57], (b) i (c) reprezentacje gałęzi odpychającej potencjału wyznaczone na podstawie dwóch niezależnych wyników pomiaru widma fluorescencji z poziomów: (b) $v' = 38$ i (c) $v' = 39$.

prawidłowość wykonanego przyporządkowania ν' , a obserwowane różnice kształtu krzywych energii potencjalnej w funkcji R otrzymanych w wyniku analizy obu widm pozwalają oszacować wielkość błędu zastosowanej metody. Błąd wyznaczenia gałęzi odpychającej stanu $X0_g^+$ związany jest zarówno z samą procedurą wyznaczania ekstremów w widmie fluorescencji jak i możliwymi błędami pomiarowymi, i w tym przypadku bardzo trudno te błędy rozdzielić. Dowodem poprawności wykonanej analizy może być również wynik symulacji części „bound-free” widma fluorescencji wykonany w oparciu o wyznaczoną gałąź potencjału stanu podstawowego cząsteczki Cd_2 (Rys. 51).

Rysunek 49 przedstawia różnicę między kształtem wyznaczonej odpychającej gałęzi potencjału stanu $X0_g^+$, a funkcją Morse'a [57] używaną do opisu stanu podstawowego zarówno ponad jak i poniżej poziomu dysocjacji. Różnica jest szczególnie widoczna w pobliżu $R = 3.5 \text{ \AA}$, gdzie obserwowana jest rozbieżność między reprezentacją krzywej energii potencjalnej wyznaczoną na podstawie analizy widma fluorescencji i funkcją Morse'a opisującą studnię potencjału. Wynik przeprowadzonej analizy wskazuje na konieczność modyfikacji używanego w dotychczasowych badaniach potencjału stanu podstawowego cząsteczki Cd_2 .



Rys. 50. Bezwzględne różnice energii między reprezentacjami gałęzi odpychającej stanu $X0_g^+$ cząsteczki Cd_2 uzyskane w wyniku analizy dwóch niezależnie otrzymanych widm fluorescencji.

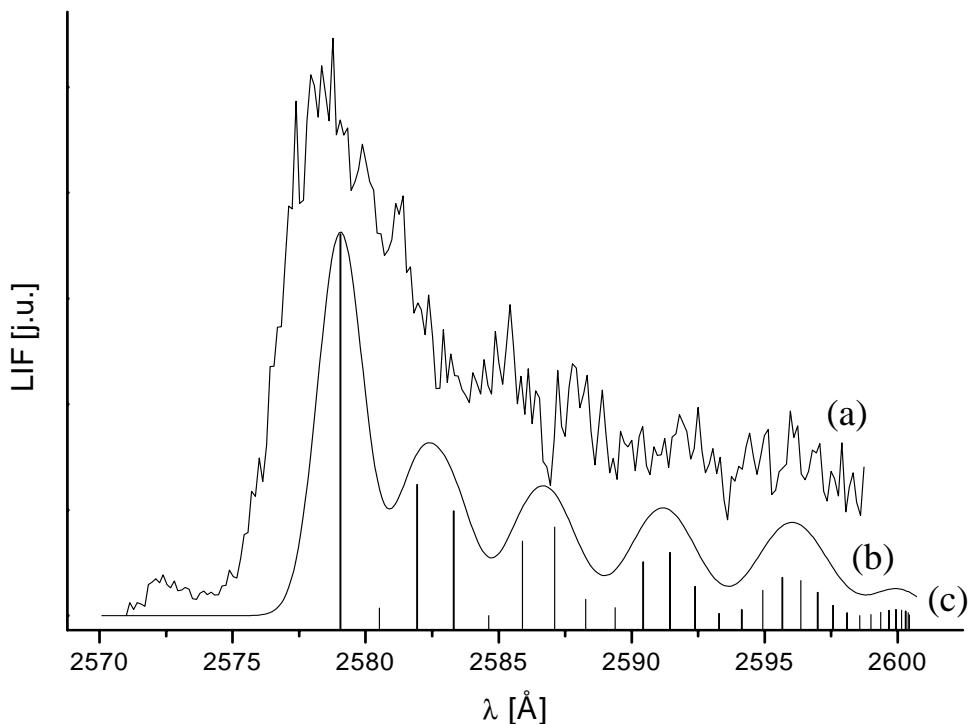


Rys. 51 (a) Wynik symulacji widma fluorescencji $0_u^+(\nu' = 39) \rightarrow X0_g^+$ otrzymany przy wykorzystaniu wyznaczonej, numerycznej postaci gałęzi odpychającej potencjału stanu $X0_g^+$ porównany z (b) widmem doświadczalnym. Powiększony fragment pokazuje porównanie symulacji i wyniku doświadczenia w krótkofalowej części widma (symulacja nie obejmuje części „bound-bound” widma fluorescencji).

7.2.2.5.2. *Badanie studni potencjału stanu $X0_g^+$*

Analiza krótkozasięgowej części widma fluorescencji jest źródłem informacji pozwalających wyznaczyć kształt krzywej energii potencjalnej stanu podstawowego cząsteczki poniżej poziomu dysocjacji. W rozważanym przypadku część „bound-bound” widma zawiera przejścia z selektywnie wzbudzonego poziomu wibracyjnego ν' stanu 0_u^+ do wszystkich dyskretnych poziomów wibracyjnych ν'' stanu $X0_g^+$. Mimo, iż w doświadczeniu nie było możliwe rozdzielenie dyskretnej struktury widma, to porównanie symulacji tej struktury z wynikiem doświadczenia ma istotne znaczenie w modelowaniu krzywej energii potencjalnej stanu podstawowego.

W poprzednim podrozdziale zwrócono uwagę na różnice w reprezentacji stanu $X0_g^+$ za pomocą funkcji Morse’a [57] i krzywej wyznaczonej na podstawie analizy widma fluorescencji. Symulacja dyskretnej struktury widma fluorescencji (Rys. 52) pozwala

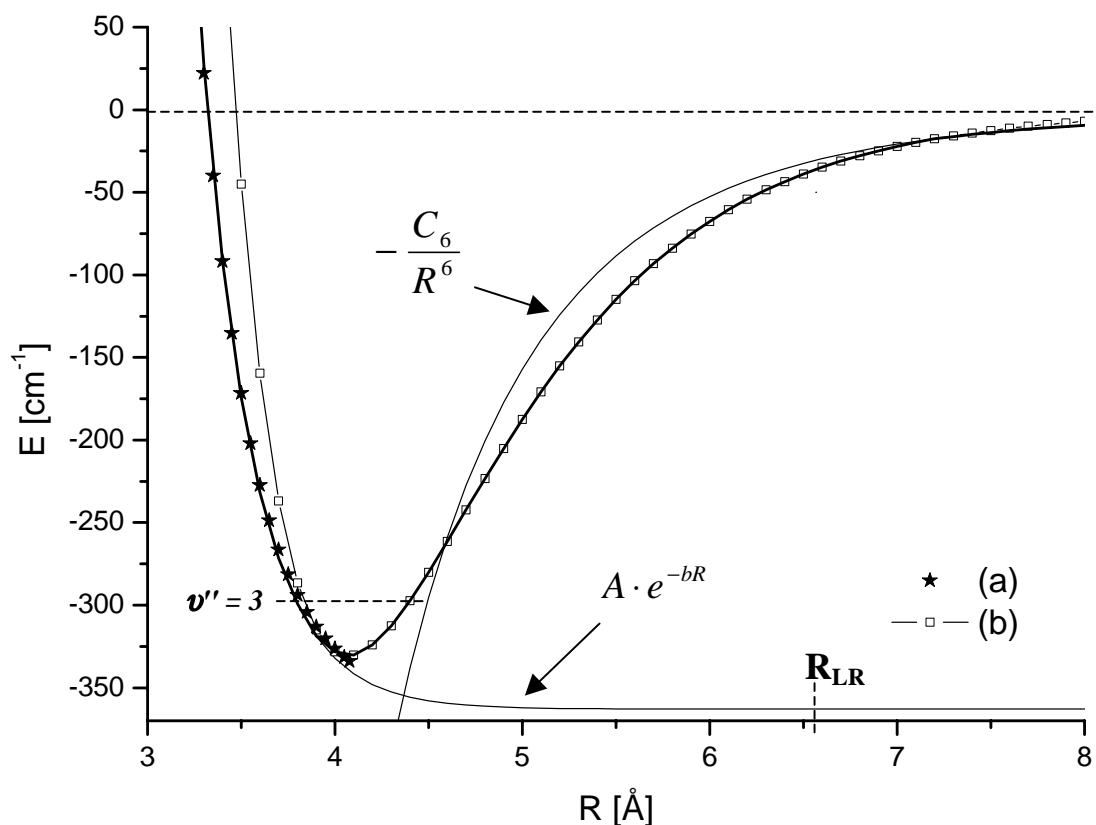


Rys. 52. Wynik symulacji części „bound-bound” widma fluorescencji $0_u^+(v' = 39) \rightarrow X0_g^+$. W symulacji stan górny reprezentowany był przez potencjał wyznaczony na podstawie numerycznej analizy widma wzbudzenia, a stan dolny przez funkcję Morse’a [57]. Dostrzegalne są rozbieżności pomiędzy (a) kształtem widma doświadczalnego a (c) otrzymanym w wyniku symulacji. Krzywą (c) otrzymano przez nałożenie na wynik symulacji funkcji Gaussa (FWHM = 2 Å).

założyć, że zaproponowana funkcja Morse’a nie jest dobrą reprezentacją potencjału stanu $X0_g^+$ w zakresie R obejmujących studnię stanu podstawowego. Analiza ta opiera się jednak na porównaniu wyniku symulacji widma z nierozdzieloną doświadczalnie strukturą „bound-bound”, co narzuca pewną ostrożność w wyciąganiu ostatecznych wniosków. Reprezentacja krzywej energii potencjalnej stanu podstawowego [57] oparta jest na analizie „gorących” pasm w widmie wzbudzenia $0_u^+(5^3P_1) \leftarrow X0_g^+$ cząsteczki Cd_2 . Ponieważ autorzy obserwowali przejścia rozpoczynające się z poziomów o $v'' \leq 3$, zaproponowana reprezentacja jest wiarygodna tylko w obszarze energii około 40 cm^{-1} powyżej dna studni potencjału (stanowi to 12 % wartości stałej dysocjacji stanu $X0_g^+$). W tej sytuacji funkcja opisująca potencjał stanu podstawowego cząsteczki Cd_2 w szerokim zakresie R może istotnie różnić się od używanej w dotychczasowych rozważaniach funkcji Morse’a.

Konstrukcję przybliżonego kształtu potencjału stanu $X0_g^+$ wykonano w oparciu o wyznaczoną na podstawie widma fluorescencji numeryczną postać gałęzi odpychającej (Tabela 12), funkcję Morse’a opisującą okolice dna studni [57] oraz długozasięgową część potencjału opisaną przez stałą C_6'' [8] wyznaczoną na podstawie teorii Slatera-Kirkwooda

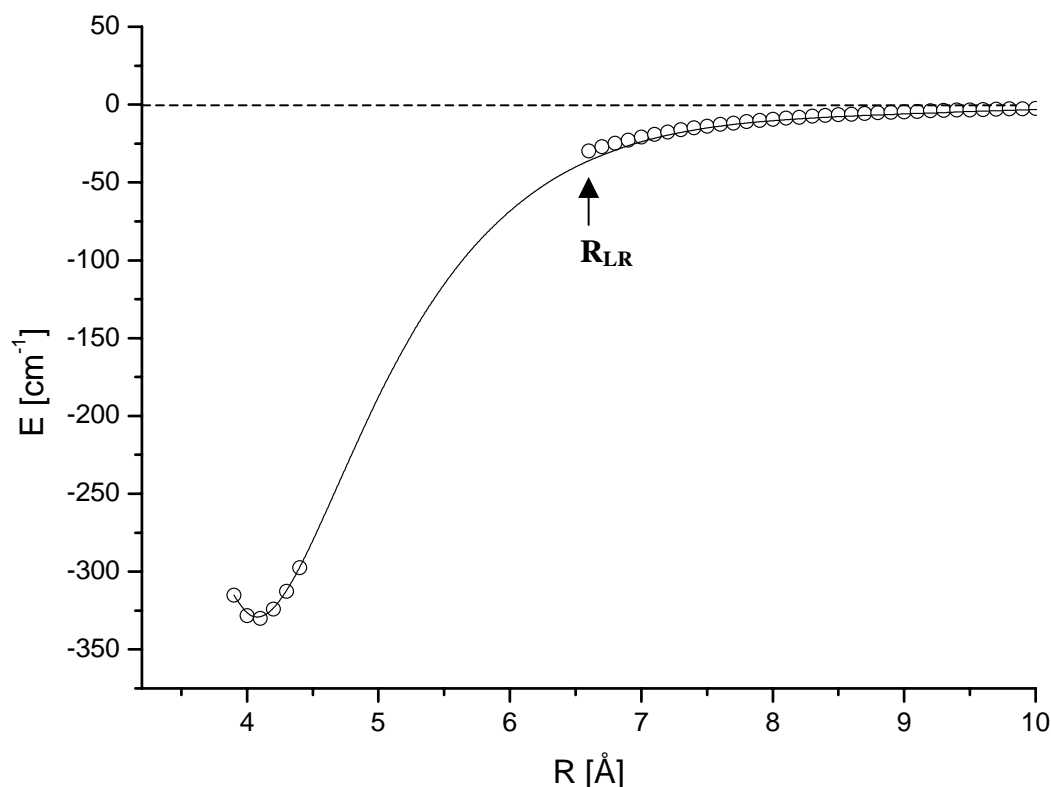
[18]. Wszystkie te krzywe oraz wyznaczony na ich podstawie przybliżony kształt potencjału pokazano na Rys. 53. W pierwszym przybliżeniu krótkozasięgową część potencjału ($2.5 \text{ \AA} < R < 4 \text{ \AA}$) przedstawiono przy pomocy odpychającej części potencjału Borna-Mayera (Ae^{-bR}) [71] dopasowanej do punktów wyznaczonych na podstawie analizy widma fluorescencji, a część długozasięgową przy pomocy potencjału dyspersyjnego ($D_e - C_6/R^6$). To drugie wyrażenie, zgodnie z teorią Le Roya [20], dobrze opisuje długozasięgową część krzywej energii potencjalnej stanu podstawowego Cd_2 dla $R > R_{LR} = 6.52 \text{ \AA}$. Jak widać na Rys. 53, dla $R = R_{LR}$ występuje nieciągłość dwóch reprezentacji potencjału (dla $R = 6.52 \text{ \AA}$ funkcja Morse'a i potencjał dyspersyjny mają różne wartości). Ponieważ zastosowanie obu tych reprezentacji jest dobrze uzasadnione zdecydowano się użyć potencjału Morse-vdW (wzór 3.12), który uwzględnia wkład obydwu członów do krzywej energii potencjalnej. Wartość parametru R_c ustalono przez dopasowanie funkcji Morse-vdW do wiarygodnie wyznaczonych fragmentów krzywej



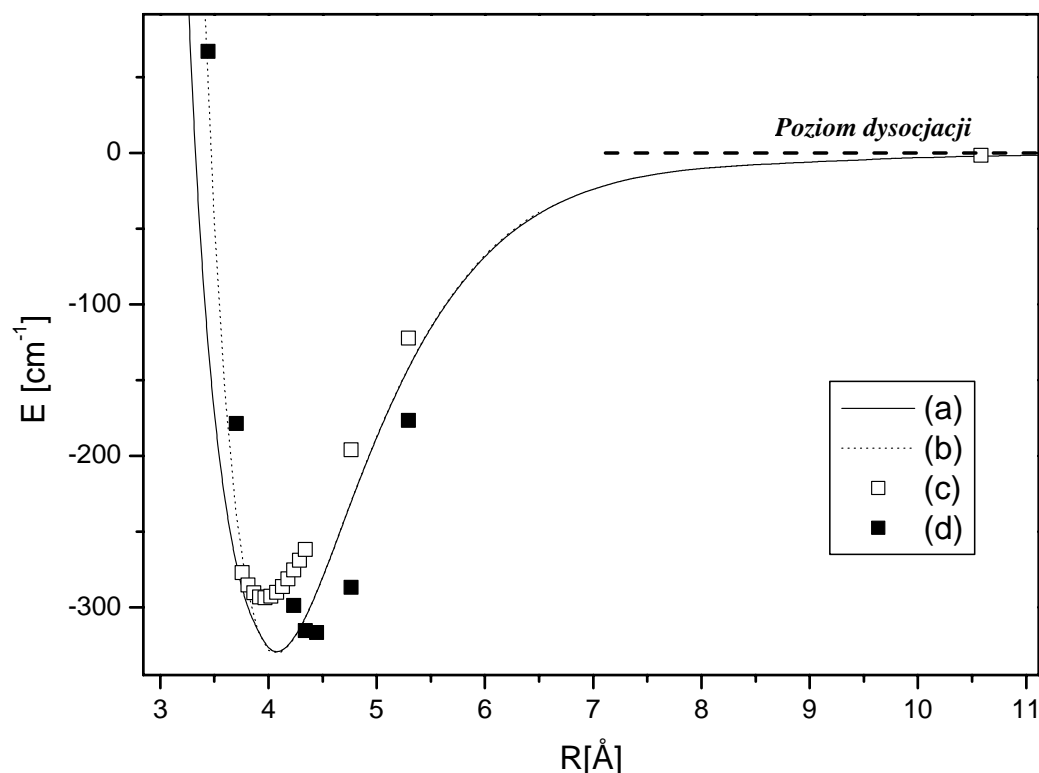
Rys. 53 Konstrukcja krzywej energii potencjalnej stanu $X0_g^+$ cząsteczki Cd_2 . Na wykresie zaznaczono (a) wynik otrzymany przy użyciu programu RPOT, (b) potencjał Morse'a wyznaczony w oparciu o [57]; linią przerywaną zaznaczono pozycję poziomu $v'' = 3$. Strzałkami oznaczono funkcje opisujące krótko i długozasięgową część krzywej energii potencjalnej. R_{LR} – promień Le Roya określa granicę, poza którą krzywa energii potencjalnej może być reprezentowana przez człon $-C_6/R^6$. Grubą linią przedstawiono przybliżony kształt potencjału stanu $X0_g^+$.

potencjału (wynik procedury pokazano na Rys. 54). Ostatecznie krzywą energii potencjalnej stanu XO_g^+ wyznaczono w postaci hybrydowej: dla $2.5 < R < 4 \text{ \AA}$ reprezentuje ją potencjał Borna-Mayera, a dla $R > 4 \text{ \AA}$ potencjał Morse-vdW. Wyznaczoną w wyniku przedstawionej analizy krzywą energii potencjalnej pokazuje Rys. 55, a parametry opisujące tą krzywą przedstawiono w Tabeli 13.

Kontrolą poprawności reprezentacji rzeczywistej krzywej energii potencjalnej stanu XO_g^+ , na wszystkich etapach jej konstrukcji, było porównanie symulacji widma $0_u^+ \rightarrow XO_g^+$, w której stan XO_g^+ reprezentowany był postulowaną krzywą energii potencjalnej z widmem doświadczalnym. Wynik symulacji części „bound-bound” i „bound-free” widma fluorescencji dla otrzymanego w wyniku prezentowanej analizy potencjału hybrydowego przedstawia Rys. 56. Różnice między potencjałem Borna-Mayera, a wynikiem otrzymanym na podstawie analizy widma fluorescencji są mniejsze niż między wynikami analizy widm pochodzących z dwóch różnych poziomów wibracyjnych $v' = 38$ i $v'' = 39$ (porównaniami w Tabeli 12), co powoduje, że długofalowa część widma odtwarzana jest z większą dokładnością. Bardziej problematyczne jest porównanie symulacji i wyniku doświadczenia w



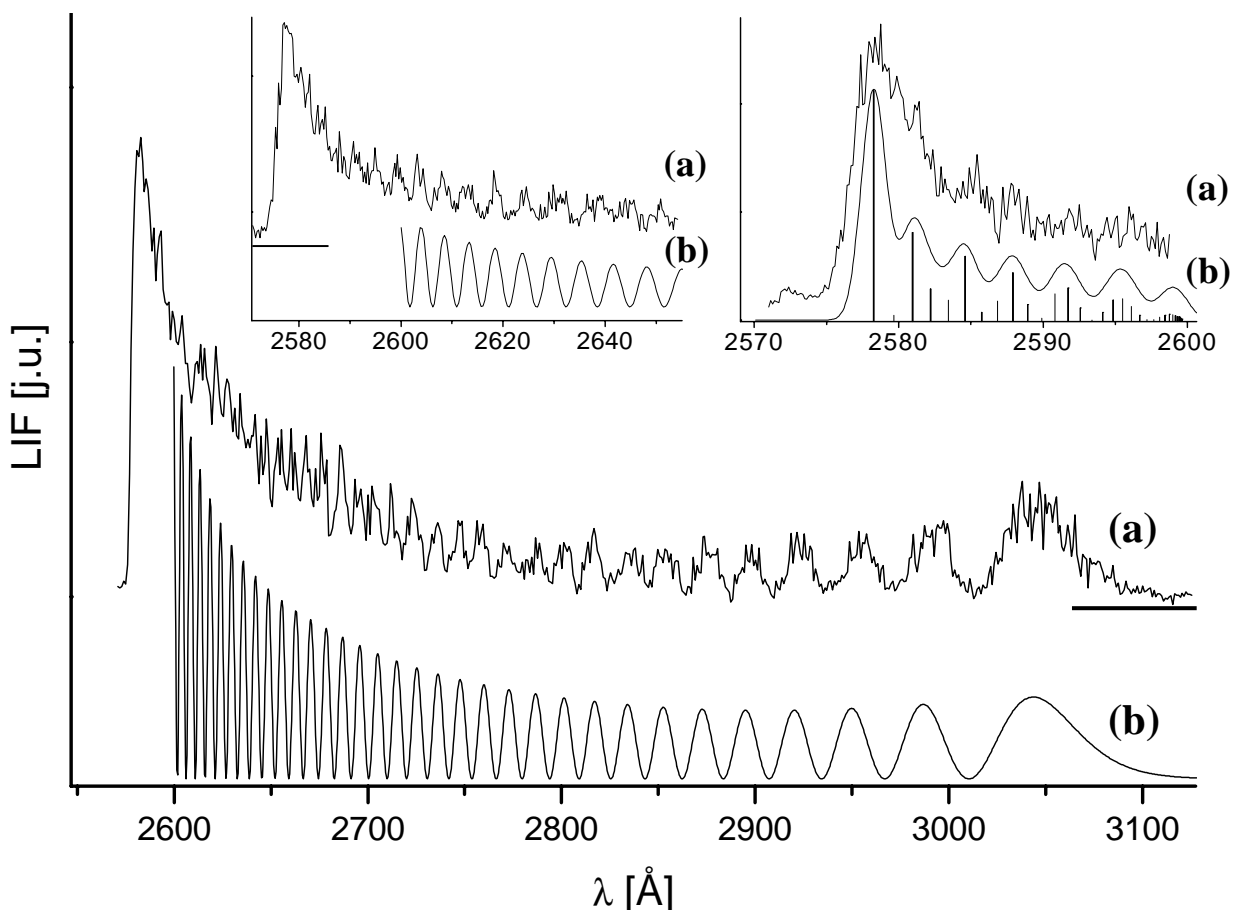
Rys. 54. Konstrukcja przyciągającej części krzywej energii potencjalnej stanu XO_g^+ cząsteczki Cd_2 . Parametr R_c został wyznaczony przez najlepsze dopasowanie potencjału M-vdW do punktów reprezentujących funkcję Morse’a w okolicy dna studni potencjału i punktów opisujących potencjał dyspersyjny dla $R > R_{LR}$.



Rys. 55. Krzywe energii potencjalnej stanu $X0_g^+$: (a) potencjał hybrydowy wyznaczony na podstawie przedstawionej analizy, (b) potencjał Morse'a wyznaczony w oparciu o [57], (c) i (d) wyniki obliczeń *ab initio* odpowiednio Dolga i Czuchaja (na podstawie komunikatów prywatnych oraz odpowiednio publikacji [66] i [9]).

Tabela 13. Potencjał hybrydowy stanu $X0_g^+$ cząsteczki Cd_2 .

zakres	potencjał	wartości parametrów
$2.5 \text{ \AA} < R < 4 \text{ \AA}$	$U = y_0 + Ae^{-bR}$	$y_0 = -362.91 \pm 6.04 \text{ cm}^{-1}$ $A = 6.178 \cdot 10^7 \pm 2.76 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$ $b = 3.63 \pm 0.01 \text{ \AA}^{-1}$
$R > 4 \text{ \AA}$	$U_{M-vdW} = D_e''(1 - e^{-\beta(R-R_e'')})^2 - (1 - e^{-(R/R_c)''}) \frac{C_6''}{R^6}$	$D_e'' = 330.5 \text{ cm}^{-1}$ $\beta = 1.1531 \text{ \AA}^{-1}$ $R_e'' = 4.07 \text{ \AA}$ $R_c = 9.34 \pm 0.11 \text{ \AA}$ $C_6'' = 2452903.376 \text{ cm}^{-1} / \text{\AA}^6$



Rys. 56. (a) Doświadczalne widmo fluorescencji $0_u^+(v' = 39) \rightarrow X0_g^+$ cząsteczki Cd_2 porównane z (b) wynikiem symulacji wykonanej w oparciu o reprezentację stanu $X0_g^+$ przy pomocy wyznaczonego potencjału hybrydowego. Powiększone fragmenty pokazują symulacje krótkofalowej części widma „bound-free” i „bound-bound”. Na wynik symulacji części „bound-bound” widma nałożono funkcję Gaussa FWHM = 2 Å (por. Rys. 52).

części „bound-bound”. Lepsza znajomość teoretycznych wartości stałych C_6 , C_8 , C_{10} , ... mogłaby znacznie ułatwić wyznaczenie studni potencjału stanu $X0_g^+$. Niestety tylko stała C_6 jest dostępna w literaturze natomiast brak jest danych na temat stałych C_8 i C_{10} .

W ramach prowadzonej analizy wykonano próbę przedstawienia krzywej energii potencjalnej stanu $X0_g^+$ przy pomocy jednej funkcji analitycznej. Wybrano w tym celu potencjał Tanga i Toenniesa U_{T-T} [72] który jest szczególnym przypadkiem potencjału Buckinghamama [73]:

$$U_{T-T} = Ae^{-bR} - F(R) \times \left(\frac{C_6}{R^6} + \frac{C_8}{R^8} + \dots \right) \quad (7.6)$$

$$F(R) = 1 - \left(\sum_{k=0}^{2n} \frac{(bR)^k}{k!} \right) e^{-bR}$$

gdzie $k = 0, \dots, 2n$, oraz $2n = m$, a $F(R)$ reprezentuje tzw. człon tłumiący mający na celu zminimalizowanie wkładu potencjału dyspersyjnego do krzywej energii potencjalnej dla małych R . Wybór tej funkcji analitycznej daje możliwość opisanie stanu cząsteczkowego wyłącznie w oparciu o krótko i długozaasięgową część krzywej energii potencjalnej bez wprowadzania dodatkowych parametrów związanych z charakterystycznym kształtem studni potencjału. Niestety dowolność dopasowania jest bardzo duża i udaje się uzyskać stosunkowo dobrą reprezentację energii potencjalnej stanu podstawowego cząsteczki Cd_2 dla diametralnie różnych parametrów opisujących potencjał Tanga i Toenniesa. Jakość uzyskanych przez autora wyników doświadczalnych wskazuje na to, iż lepsza znajomość stałych opisujących długozaasięgowy kształt potencjału (tj. C_6, C_8, \dots) pozwoliłaby na usunięcie tej dowolności i, w efekcie, opisanie stanu $X0_g^+$ cząsteczki Cd_2 przy pomocy jednej funkcji analitycznej.

7.2.2.6. Podsumowanie

Wykonane przez autora pomiary widm wzbudzenia i fluorescencji zaowocowały wyznaczeniem krzywych energii potencjalnej stanów elektronowych 0_u^+ i $X0_g^+$ cząsteczki Cd_2 . Wyznaczone dla tych stanów stałe spektroskopowe oraz ich porównanie z wynikami innych prac doświadczalnych oraz obliczeń teoretycznych przedstawiono w Tabeli 14 (dokładną charakterystykę potencjałów badanych stanów przedstawiono w Tabelach 9 i 13).

Tabela 14. Stałe spektroskopowe stanów cząsteczki 0_u^+ i $X0_g^+$ cząsteczki Cd_2

	$0_u^+(5^1P_1)$	$X0_g^+$
ω_e (cm^{-1})	100.66 ± 0.31 ; 100.5^1 ; 92 ± 10^3 ; 105.3 ± 1.0^4	23^2
$\omega_e x_e$ (cm^{-1})	0.327 ± 0.004 ; 0.325^1 ; 0.26 ± 0.04^3 ; 0.44 ± 0.03^4	0.4^2
D_e (cm^{-1})	8691.12 ± 19.00 ; 8688^1 ; 8250 ± 200^3 ; 7470^5	330.5^2 ; 316.5^5 ; 293.61^6
R_e (Å)	3.02 ± 0.01 ; 2.91^5	4.07^2 ; 4.44^5
R_c (Å)	-	9.34 ± 0.11
ν_{00} (cm^{-1})	35370.7 ± 18.8 ; 35373.6^1	-

¹ wyznaczone na podstawie danych doświadczalnych otrzymanych w Windsor [74]

² na podstawie [57]

⁵ na podstawie [9]

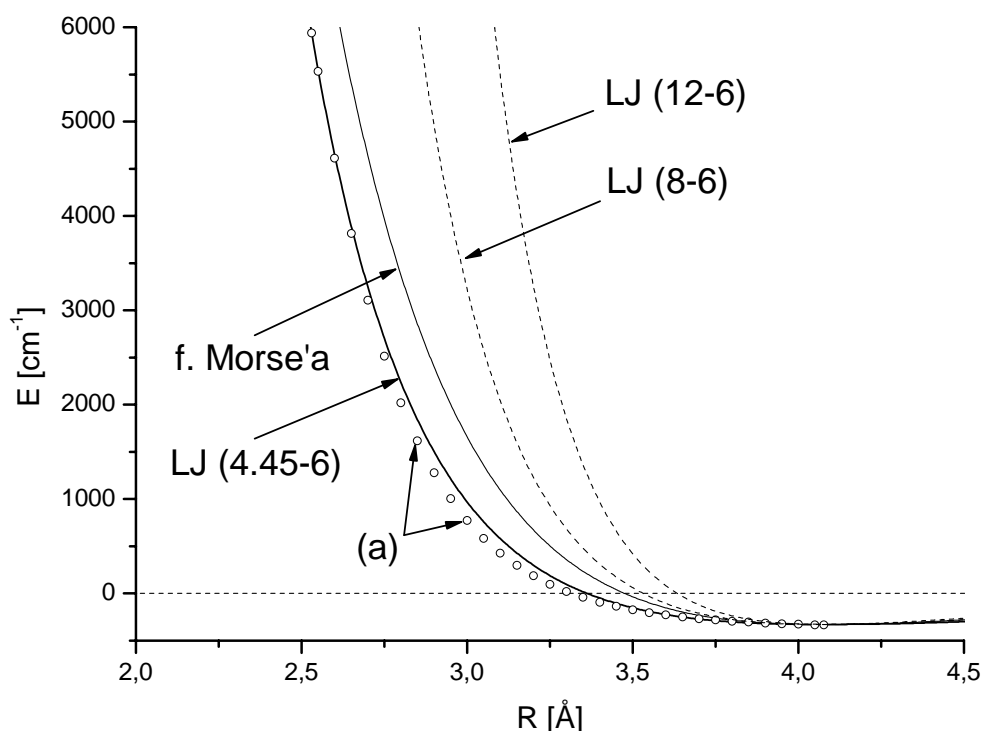
³ na podstawie [67]

⁶ na podstawie [65]

⁴ na podstawie [68]

W zaprezentowanej analizie do interpretacji wyników doświadczalnych wykorzystano szeroką gamę metod obliczeniowych. Kompleksowe podejście do pomiarów widm cząsteczkowych obejmujące rejestracje widm wzbudzenia i fluorescencji z różnych poziomów wibracyjnych wykonane równoległe w dwóch ośrodkach badawczych pozwoliły na uzyskanie wiarygodnych wyników, obarczonych błędami niekiedy o rząd wielkości mniejszymi w porównaniu z wcześniejszymi pracami.

Na szczególną uwagę zasługują rezultaty analizy części „bound-free” widma fluorescencji $0_u^+ \rightarrow X0_g^+$. Kształt wyznaczonej gałęzi odpychającej potencjału stanu podstawowego cząsteczki Cd_2 znacznie odbiega od opisującej czysto van der waalsowskie oddziaływanie funkcji Lennarda Jonesa (12-6). Testując różne wartości parametru n wybrano funkcję Lennarda Jonesa (4.45-6) jako tę, która najlepiej opisuje odpychającą część potencjału stanu $X0_g^+$ cząsteczki Cd_2 (taka reprezentacja nie odtwarza zbyt dokładnie kształtu wyznaczonego w wyniku numerycznej analizy punktów, co świadczy o tym, że wybrany potencjał $L-J$ ($n-6$) nie najlepiej nadaje się do opisu badanego stanu). Wynik dopasowania pokazano na Rys. 57.



Rys. 57. Dopasowanie funkcji Lennarda-Jonesa (4.45-6) do (a) otrzymanych na podstawie numerycznej analizy widma punktów opisujących odpychającą gałąź potencjału $X0_g^+$ cząsteczki Cd_2 . Na wykresie pokazano również funkcję Morse'a wykreśloną na podstawie danych z [57] (Eden i Tran [68] zaproponowali użycie funkcji Morse'a do reprezentacji gałęzi odpychającej potencjału tego stanu). Dla porównania pokazano funkcje Lennarda-Jonesa: LJ(12-6) i LJ(8-6) opisujące czysto van der waalsowskie oddziaływanie.

Znacznie niższa od typowych dla cząsteczek van der Waalsowskich ($n \approx 12 - 8$) wartość współczynnika n świadczyć może o kowalencyjnej domieszce do wiązania stanu podstawowego cząsteczki Cd_2 (wkład taki przewidują teoretyczne prace [65, 66]). Hipoteza ta opiera się na analogii z wynikami analizy stanu podstawowego cząsteczki Hg_2 [69], w której gałąź odpychającą potencjału przedstawiono w postaci funkcji Lennarda - Jonesa (6.21-6), co z kolei potwierdziło wyniki teoretycznych obliczeń uwzględniających istnienie kowalencyjnej domieszki do wiązania tego stanu. W chwili obecnej wyniki prezentowane w tej rozprawie są jedynymi doświadczalnymi przesłankami popierającymi tezę z prac [65,66]. Być może uzyskane przez autora rezultaty spowodują wzrost aktywności zarówno w dziedzinie doświadczalnych jak i teoretycznych badań dimerów 12 grupy układu okresowego pierwiastków.

Podsumowanie

W ramach przeprowadzonych badań dokonano charakterystyki potencjałów cząsteczkowych stanów elektronowych $B1(5^3P_1)$ w CdKr oraz $1_u(5^3P_2)$, $0_u^+(5^1P_1)$ i $X0_g^+(5^1S_0)$ w Cd₂. Zastosowana technika doświadczalna pozwoliła na wytworzenie cząsteczek w różnych stanach energetycznych, dzięki czemu możliwe było zarejestrowanie szerokiej gamy cząsteczkowych widm wzbudzenia i fluorescencji, które następnie poddano gruntownej analizie teoretycznej.

Badania potencjałów cząsteczkowych wykonano przy pomocy analitycznych i numerycznych metod obliczeniowych. Przeprowadzona przez autora dwustopniowa procedura obliczeniowa polegająca na połączeniu metod obu typów pozwoliła na wyznaczenie krzywej energii potencjalnej o nieregularnym kształcie ($B1$ w CdKr) na podstawie stosunkowo niewielkiej ilości danych doświadczalnych. Takie dwustopniowe podejście (wykonanie numerycznych obliczeń perturbacyjnych w oparciu o wyznaczoną na podstawie klasycznej analizy krzywą energii potencjalnej badanego stanu cząsteczkowego) dało również bardzo dobre efekty w przypadku badania stanu $0_u^+(5^1P_1)$ w Cd₂. Zdaniem autora procedura ta może być traktowana jako integralna metoda analizy elektronowych widm cząsteczkowych.

Uzyskane przez autora wyniki stanowią istotne uzupełnienie stanu wiedzy na temat własności dimerów van der waalsowskich, a prezentowane porównanie otrzymanych krzywych energii potencjalnej z dostępnymi wynikami obliczeń *ab initio* może stanowić przyczynek do budowy spójnego modelu oddziaływań w tych cząsteczkach. Wyznaczona gałąź odpychająca stanu $X0_g^+(5^1S_0)$ w Cd₂ jest wynikiem nowym i trudnym do opisu w ramach istniejącej teorii wiązania van der waalsowskiego. Niekompletność teoretycznego modelu opisującego wiązanie stanu podstawowego cząsteczki Cd₂ jest silną motywacją do prowadzenia dalszych badań mogących wyjaśnić rzeczywisty charakter oddziaływań van der waalsowskich.

Bibliografia

- [1] Th. Walther, *Formation of ultra-cold molecules: prospects of trapping neutral mercury*, Workshop on Prospects of Cold Molecules, Heidelberg, November 1999.
- [2] F. London, *Z. Phys.* **63** (1930) 245.
- [3] M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **84** (1922) 457.
- [4] H. Haken, H.C. Wolf, *Fizyka molekularna z elementami chemii kwantowej*; PWN Warszawa, 1998.
- [5] G. Herzberg *Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules*; D. Van Nostrand, Princeton, 1950.
- [6] L.D. Landau, E.M. Lifszyc, *Mechanika Kwantowa: Teoria nierelatywistyczna*; PWN Warszawa 1979.
- [7] J. L. Dunham, *Phys. Rev.* **41** (1932) 721.
- [8] J. Koperski, *Phys. Rep.* **369** (2002) 177.
- [9] E. Czuchaj, F. Reberstrost, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **225** (1994) 233.
- [10] E. Czuchaj, H. Stoll, *Chem. Phys.* **248** (1999) 1.
- [11] E. Czuchaj, M. Krośnicki, H. Stoll, *Theor. Chem. Acc.* **105** (2001) 219.
- [12] E. Czuchaj, M. Krośnicki, J. Czub, *Mol. Phys.* **99** (2001) 255.
- [13] P.M. Morse, *Phys. Rev.* **34** (1929) 57.
- [14] J. Koperski, M. Łukomski, M. Czajkowski *Acta Phys. Polon. B* **33** (2002) 2283.
- [15] J.E. Lennard-Jones, *Proc. R. Soc. A* **2** (1970) 1932.
- [16] H.L. Kramer, D.R. Herschbach, *J. Chem. Phys.* **53** (1970) 2729.
- [17] G.C. Maitland, M. Rigby, E.B. Smith, W.A. Wackchem, *Intermolecular Forces*; Clarendon, Oxford, 1987.
- [18] J.C. Slater, J.G. Kirkwood, *Phys. Rev.* **37** (1931) 682.
- [19] G.C. Maitland, E.B. Smith, *Chem. Phys. Lett.* **22** (1973) 443.
- [20] R.J. Le Roy, w: R.F. Barrow, D.A. Long, D.J. Millen, *Molecular Spectroscopy, vol. I*, London, 1973.
- [21] G. York, R. Scheps, A. Gallagher, *J. Chem. Phys.* **63** (1975) 1025.
- [22] R. Rydberg, *Z. Phys.* **73** (1931) 376.
- [23] O. Klein, *Z. Phys.* **76** (1932) 226.
- [24] A.L.G. Rees, *Proc. Phys. Soc.* **59** (1947) 998.

- [25] R.J. Le Roy, *A Computer Program Implementing the First-Order RKR Method for Determining Diatom Potential Energy Curves from Spectroscopic constants*, University of Waterloo Chemical Physics Research Report CP-327 (1988).
- [26] M. S. Child, H. Essén, R. J. LeRoy, *J. Chem. Phys.* **78** (1983) 6732.
- [27] R. J. LeRoy, W. J. Keogh, *J. Chem. Phys.* **89** (1988) 4564.
- [28] R.J. Le Roy, *A Computer Program for Inversion of Oscillatory Bound-Continuum Spectra*, University of Waterloo Chemical Physics Research Report CP-425R (1992).
- [29] W. Kosman, J. Heinze, *J. Mol. Spectrosc.* **56** (1975) 93.
- [30] C. Vidal, H. Shreingraber, *J. Mol. Spectrosc.* **65** (1977) 46.
- [31] A. Pashov, W. Jastrzębski, P. Kowalczyk, *Computer Phys. Comm.* **128** (2000) 622.
- [32] O. Allard, A. Pashov, H. Knoeckel, E. Tiemann, *Phys. Rev. A* **66** (2002) 042503.
- [33] A. Pashov, W. Jastrzębski, P. Kowalczyk, *J. Phys. B* **33** (2000) 611.
- [34] J. Franck, *Trans. Faraday Soc.* **21** (1925) 536.
- [35] E.U. Condon, *Phys. Rev.* **32** (1928) 858.
- [36] E.U. Condon, *Phys. Rev.* **41** (1932) 759.
- [37] R.T. Birge, H. Sponer, *Phys. Rev.* **28** (1926) 259.
- [38] R.J. Le Roy, R.B Berstein, *J. Chem. Phys.* **52** (1970) 3869.
- [39] R.J. Le Roy, R.B Berstein, *Chem. Phys. Lett.* **5** (1970) 42.
- [40] J. Koperski, S. Kiełbasa, M. Czajkowski, *Spectrochim. Acta Part A* **56** (2000) 1631.
- [41] R.J. Le Roy, *A Computer Program for Solving the Radial Schrödinger Equation for Bound and Quasibound Levels*, University of Waterloo Chemical Physics Research Report CP-642R (2002).
- [42] R.J. Le Roy, *A Computer Program for Calculating Bound \rightarrow Continuum Transition Intensities for Diatomic Molecules*, University of Waterloo Chemical Physics Research Report CP-650R (2002).
- [43] D.M. Lubman, C.T. Rettner, R.N. Zare, *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 1129.
- [44] R. Sievert, I. Čadež, J. Van Doren, A.W. Castleman Jr, *J. Phys. Chem.* **88** (1984) 4502.
- [45] A.N. Nesmeyanov, *Vapor Pressure of the Elements*; Academic Press, New York 1963.
- [46] *Laser Dye Catalog*; Exciton 1989.
- [47] U. Brackmann, *Lambdachrome Laser Dyes*; Lambda Physik GmbH, D-37078 Göttingen, Germany, 1994.
- [48] R.W. Boyd, *Nonlinear Optics*; Academic Press, San Diego, 1992
- [49] <http://www.inrad.com/pages/crystals.html>
- [50] W. Demtröder in: G. Scoles (ed.), *Atomic and Molecular Beam Methods*, Oxford University Press, Oxford, 1992.
- [51] M. Łukomski, J. Koperski, M. Czajkowski, "Interatomic potentials for the $A0^+(5^3P_1)$, $B1(5^3P_1)$, $D1(5^1P_1)$ and $X0^+(5^1S_0)$ states of CdKr complex ", Join Polish-German Conference on Modern Optics 2000: Fundamental aspects of spectroscopy and

- environmental applications, *Book of Abstracts*, report #11; 4th Polish Meeting of FAMO, Jurata 2000, plakat.
- [52] J. Koperski, M. Łukomski, M. Czajkowski, "Absorption and fluorescence laser spectroscopy of CdKr molecule in ultraviolet region", in *Spectral Line Shapes, vol. 11, 15th ICSLS*, Ed. J. Seidel (American Institute of Physics, Melville, New York, 2001), pp. 304-306.
- [53] J. Koperski, M. Łukomski, M. Czajkowski, *Spectrochim. Acta Part A* **58** (2002) 2709.
- [54] A. Kowalski, M. Czajkowski, W.H. Breckenridge, *Chem. Phys. Lett.* **121** (1985) 217.
- [55] A. Kvaran, D.J. Funk, A. Kowalski, W.H. Breckenridge, *Chem. Phys.* **89** (1988) 6069.
- [56] M. Czajkowski, R. Bobkowski, L. Krause, *Phys. Rev. A* **44** (1991) 5730.
- [57] M. Czajkowski, J. Koperski, *Spectrochim. Acta Part A* **55** (1999) 2221.
- [58] J. Koperski, M. Czajkowski, w przygotowaniu.
- [59] M. Łukomski, J. Koperski, M. Czajkowski *Spectrochim. Acta Part A* **58** (2002) 1757.
- [60] M. Łukomski, J. Koperski, M. Czajkowski "Spectroscopical study of CdKr and Cd₂ molecules in extreme conditions: vibrationally and rotationally cold vdW molecules", Cold Molecules and Bose-Einstein Condensation, 2002, Les Houches, France, plakat.
- [61] M. Czajkowski, M. Łukomski, J. Koperski, „Laser Spectroscopy of CdKr Molecules of B1-X0 Transition – the Case of Double-Well Potential Energy Curve”, The 17th Annual Symposium on Chemical Physics at the University of Waterloo November 9-11, 2001, komunikat ustny.
- [62] G.D. Roston, M.S. Helmi, *Chem. Phys.* **258** (2000) 55.
- [63] J. Koperski, M. Łukomski, M. Czajkowski, *Spectrochim. Acta A* **58** (2002) 927.
- [64] M. Łukomski, M. Ruszczak, J. Koperski, M. Czajkowski, "Vibrationally cold molecules in supersonic beam: spectroscopy of the CdAr and Cd₂ complexes", International Conference and Annual Meeting of European Optical Society: From Quantum Optics to Photonics (EOSAM 2001 Zakopane), *Book of Abstracts*, report III.10, plakat.
- [65] M. Yu, M. Dolg, *Chem. Phys. Lett.* **273** (1997) 329.
- [66] F. Schautz, H.J. Flad, M. Dolg, *Theor. Chem. Acc.* **99** (1998) 231.
- [67] G. Rodriguez, J.G. Eden, *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 5539.
- [68] H.C. Tran, J. G. Eden, *J. Chem. Phys.* **105** (1996) 16.
- [69] J. Koperski, J.B. Atkinson, L. Krause, *J. Mol. Spectrosc.* **184** (1997) 300.
- [70] R.M. Tennent (Ed.), *Science Data Book*, Olivier & Boyd, Edinburgh, 1976.
- [71] M. Born and J. E. Mayer, *Z. Phys.* **75** (1932) 1.
- [72] K. T. Tang, J.P. Toennies, *J. Chem. Phys.* **80** (1984) 3726.
- [73] R.A. Buckingham, *Proc. Roy. Soc.* **168** (1938) 264.
- [74] J. Koperski, M. Czajkowski, w przygotowaniu.