

Badanie struktur energetycznych cząsteczek Zn_2 w wiązce naddźwiękowej

Agnieszka Pilch

Praca magisterska
wykonana pod kierunkiem
dra hab. Jarosława Koperskiego, prof. nadzw. UJ



Uniwersytet Jagielloński
Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej

Kraków 2007

*Składam serdeczne podziękowania
Mojemu Promotorowi
dr hab. Jarosławowi Koperskiemu, prof. nadzw. UJ, za poświęcony czas i cenne
uwagi,
a także mgr Marcinowi Strojeckiemu i dr Markowi Ruszczakowi*

Spis treści

<i>Wstęp</i>	5
<i>1 Podstawy teoretyczne</i>	6
1.1 Cząsteczki van der Waalsa	6
1.2 Formalizm kwantowy ruchu swobodnej cząsteczki	7
1.2.1 Równanie Schrödingera swobodnej cząsteczki	7
1.2.2 Rozwiązanie przybliżonego równania Schrödingera swobodnej cząsteczki – przybliżenie Borna – Oppenheimera	8
1.2.3 Rozwiązanie przybliżonego równania Schrödingera swobodnej cząsteczki – przybliżenie adiabatyczne	11
1.2.4 Odstępstwa od przybliżenia Borna – Oppenheimera oraz przybliżenia adiabatycznego	12
1.2.5 Opis rotacji i oscylacji w cząsteczce dwuatomowej	13
1.2.5.1 Model sztywnego rotora	14
1.2.5.2 Model niesztywnego rotora	16
1.2.5.3 Przybliżenie oscylatora anharmonicznego	19
1.3 Metody wyznaczania krzywych energii potencjalnej, analizowania oraz symulowania widm cząsteczek	22
1.3.1 Potencjał Morsa	23
1.3.2 Wykres Birge – Sponer	24
1.3.3 Opis programów służących do symulacji komputerowych widm fluorescencji oraz widm wzbudzenia	26
1.3.3.1 Program BCONT 2.2	26
1.3.3.2 Program LEVEL 8.0	34
1.4 Rozkład natężeń linii widmowych. Zasada Francka – Condon	39
1.5 Typy sprzężeń Hunda	42
1.5.1 Typy sprzężeń Hunda dla cząsteczki dwuatomowej	42
1.5.1.1 Sprzężenie Hunda typu „a”	43
1.5.1.2 Sprzężenie Hunda typu „c”	45

1.6 Symetrie elektronowych funkcji falowych dimerów	46
2 Symulacje komputerowe widm wzbudzenia oraz widm fluorescencji dla cząsteczki Zn ₂	
	49
3 Część doświadczalna	71
3.1 Wiązka naddźwiękowa	71
3.1.1 Źródło wiązki naddźwiękowej - piecyk molibdenowy	74
3.2 Opis eksperymentu	75
3.2.1 System laserowy	76
3.2.2 Układ detekcji	77
3.3 Próba rejestracji widm wzbudzenia Zn ₂ z użyciem przejścia A ¹ O _u ⁺ (4 ¹ P ₁) ← X ¹ O _g ⁺	79
Dodatek A	82
Dodatek B	94
Podsumowanie	97
Bibliografia	98

Wstęp

Praca ta powstała w Grupie Laserowej Spektroskopii cząsteczek przy Zakładzie Optyki Atomowej Instytutu Fizyki UJ w Krakowie i dotyczy badania struktur energetycznych cząsteczek van der Waalsa metodą spektroskopii laserowej. Stanowi ona kontynuację prac dotyczących cząsteczek typu Me_2 i $MeRG$, gdzie Me oznacza metal z 12. grupy układu okresowego, zaś RG oznacza gaz szlachetny. Przed rozpoczęciem doświadczeń opisanych w niniejszej pracy badanymi cząsteczkami były Cd_2 oraz $CdRG$, natomiast obecnie skoncentrowano się na dimerach cynku i do nich odnoszą się zamieszczone tu wyniki.

Praca dzieli się na trzy zasadnicze części. Pierwsza z nich przybliża pojęcie cząsteczek van der Waalsa oraz prezentuje teorię potrzebną do zrozumienia zjawisk zachodzących w cząsteczkach dwuatomowych w wyniku ich oddziaływania ze światłem.

Druga część zawiera wyniki symulacji komputerowych, które posłużyły do analizowania i modelowania stanów: $X^10_g^+$, $B^11_u(4^1P_1)$, $a^31_u(4^3P_1)$ oraz $b^31_u(4^3P_2)$. Symulacje te przeprowadzone zostały z użyciem programów BCONT 2.2 oraz LEVEL 8.0, a wykorzystano przy nich numeryczną reprezentację krzywych energii potencjalnej, opierając się na wynikach *ab initio*.

Część trzecia zawiera opis eksperymentu mającego na celu rejestrację widm wzbudzenia cząsteczek Zn_2 ze stanu podstawowego $X^10_g^+$ do wyżej wymienionych stanów wzbudzonych. Wzbudzenia realizowane były z wykorzystaniem metody wiązki naddźwiękowej, skrzyżowanej z wiązką przestrajalnego lasera barwnikowego. W ostatnich latach z zastosowaniem tej metody otrzymano i przestudiowano cząsteczki vdW oraz określono ich stałe spektroskopowe z obserwacji fluorescencji indukowanej laserem. Metoda chłodzenia przez rozprężenie adiabatyczne stała się bardzo użyteczna do dokładnej identyfikacji obserwowanych przejść optycznych.

1 Podstawy teoretyczne

1.1 Cząsteczki van der Waalsa

Łączenie się atomów w cząsteczki uzasadnić można tym, że atomy w stanie swobodnym posiadają energię wyższą niż atomy związane ze sobą. Z punktu widzenia sposobu wiązania wyróżniamy trzy zasadnicze rodzaje cząsteczek. Pierwszy z nich stanowią cząsteczki takie jak: H_2 , N_2 , O_2 , w których *kowalencyjne* (homopolarne) wiązania powstają dzięki utworzeniu nowych orbitali przez elektrony z niezapełnionych orbitali atomowych każdego z partnerów. Orbitale te są zazwyczaj wspólne dla obu partnerów – nazywamy je wtedy orbitalami molekularnymi [1]. Drugim rodzajem cząsteczek są *cząsteczki jonowe*, takie jak $NaCl$, ze wspólnym elektronem przemieszczonym ku jednemu z atomów. Trzeci typ cząsteczek stanowią – najbardziej interesujące z punktu widzenia niniejszej pracy – *cząsteczki van der Waalsa* takie jak Zn_2 , Hg_2 , $ArCO$. Powstają one na ogół w wyniku słabego wiązania się neutralnych atomów o zapełnionych powłokach elektronowych poprzez oddziaływanie trwałych lub indukowanych momentów dipolowych. Zachodzą tu zatem trzy przypadki: oddziaływanie pomiędzy dwoma trwałymi dipolami, oddziaływanie indukcyjne pomiędzy trwałym i wyindukowanym momentem dipolowym, oraz oddziaływanie dyspersyjne występujące między dwoma wyindukowanymi momentami dipolowymi. To ostatnie często nazywane są oddziaływaniami van der Waalsa (dalej w skrócie oddziaływaniami vdW).

Indukowany moment dipolowy pojawia się, gdy dochodzi do zaburzenia rozkładu ładunków wewnątrz atomu. Ruch elektronów powoduje, że ładunek ujemny ulega koncentracji w pewnym obszarze atomu, w wyniku czego powstaje chwilowy moment dipolowy. Efektem tego jest pojawienie się słabego pola elektrycznego, indukującego dipole w sąsiednich atomach.

Potencjał tego oddziaływania, jak zauważył F. London [2] jest odwrotnie proporcjonalny do szóstej potęgi odległości między oddziałującymi atomami. Jest to spowodowane tym, że natężenie pola elektrycznego E wytwarzanego przez wyindukowany dipol jest odwrotnie proporcjonalne do R^3 (R – odległość od dipola).

Pole to indukuje moment dipolowy w sąsiednim atomie, który wynosi $p_2 = \alpha_2 E$ (α_2 – polaryzowalność drugiego atomu), a potencjał oddziaływania jest proporcjonalny do iloczynu E i p_2 .

Dla małych odległości między atomami (tj. dla odległości mniejszych niż tzw. promień równowagowy R_e) w ich oddziaływaniu dominuje kulombowskie odpychanie pomiędzy jądrami a także między orbitalami elektronowymi. Zatem potencjał oddziaływania maleje ze wzrostem R . Jednak dla $R > R_e$ potencjał $V(R)$ oddziaływania można rozpisać w szereg potęgowy

$$V(R) = -\sum_m \frac{C_m}{R^m},$$

w którym pierwszym nie znikającym wyrazem w przypadku dyspersyjnego oddziaływania vdW jest C_6/R^6 . Wartości C_m zależą od rodzaju oddziałujących atomów. Energia ta jest rosnącą funkcją odległości R , w związku z czym pojawia się minimum potencjału osiągnięte w R_e .

1.2 Formalizm kwantowy ruchu swobodnego cząsteczki

1.2.1 Równanie Schrödingera swobodnej cząsteczki

Całkowitą energię E stanu cząsteczki można otrzymać rozwiązując problem własny operatora energii \hat{H}

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (1.1)$$

gdzie operator Hamiltona \hat{H} ma postać:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^K \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 + V(\vec{r}, \vec{R}), \quad (1.2)$$

natomiast r_i, R_k oznaczają odpowiednio współrzędne elektronów i współrzędne jąder [3].

Operator

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^K \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 \quad (1.3)$$

jest operatorem energii kinetycznej (sumowanie przebiega po wszystkich elektronach i jądrach, z których składa się cząsteczka), zaś funkcja $V(\vec{r}, \vec{R}) = V_{nuk,nuk} + V_{nuk,el} + V_{el,el}$, będąca sumą trzech członów: odpychania kulombowskiego pomiędzy poszczególnymi jądrami, przyciągania pomiędzy elektronami i jądrami oraz odpychania pomiędzy elektronami, jest pełną energią potencjalną cząsteczki, zależną od położenia jąder i elektronów. Dla uproszczenia zignorowano oddziaływanie pomiędzy spinami elektronów i spinami jąder.

W układzie środka masy dokładne równanie Schrödingera nie rotującej cząsteczki będącej w spoczynku i składającej się z N elektronów i K jąder przyjmuje postać:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^K \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 + V(\vec{r}, \vec{R}) \right) \psi = E \psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1.4)$$

i jest analitycznie nierozwiązywalne w sposób ścisły nawet dla najprostszych układów (cząsteczek). Zatem w celu znalezienia energii własnych i funkcji falowych opisujących ten układ należy aproksymować powyższy model, co prowadzi do rozwiązania przybliżonego równania Schrödingera.

1.2.2 Rozwiązanie przybliżonego równania Schrödingera swobodnej cząsteczki – przybliżenie Borna – Oppenheimera

Przybliżenie to bazuje na spostrzeżeniu, że lekkie elektrony poruszają się szybciej od ciężkich jąder i w związku z tym można przyjąć, że elektrony reagują na ruch jąder natychmiastowo [4]. Zatem rozkład elektronów dostosowuje się do danego położenia

jąderek \vec{R} i jest opisywany funkcją falową $\phi_n^{el}(\vec{r}, \vec{R})$, określoną dla danego stanu elektronowego $|n\rangle$ zależnego od \vec{R} . Matematycznie przekłada się to na fakt, iż pochodne elektronowej funkcji falowej względem składowych \vec{R} są zanedbywalnie małe. Tak więc, zamiast rozwiązywać równanie dla kilku ruchomych jąder i elektronów, przyjmujemy że dla każdej konfiguracji elektrony poruszają się w polu potencjału wytwarzanego przez statyczny układ jąder. Istnieje możliwość wyboru różnych układów jąder (konformacji) i rozwiązywania równania dla każdego z nich. Możliwe jest zatem skonstruowanie krzywej obrazującej zmiany energii cząsteczki przy zmianach konfiguracji oraz znajdowanie konformacji równowagi, odpowiadającej minimum takiej krzywej.

Stosując rachunek zaburzeń wyrażamy hamiltonian

$$\hat{H} = \hat{T}_{el} + \hat{T}_{nuk} + V \quad (1.5)$$

jako

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}', \quad (1.6)$$

gdzie $\hat{H}_0 = \hat{T}_{el} + V$, a zaburzenie $\hat{H}' = \hat{T}_{nuk}$ stanowi energię kinetyczną jąder.

Zakładamy ponadto, że \hat{H}' jest na tyle małe, iż można stosować metodę perturbacji.

Rozwiązaniem nie zaburzonego równania Schrödingera

$$\hat{H}_0 \phi_n^{el}(\vec{r}, \vec{R}) = E_n^{(0)}(\vec{R}) \phi_n^{el}(\vec{r}, \vec{R}), \quad (1.7)$$

jest z jednej strony ortogonalny zbiór elektronowych funkcji falowych $\phi_n^{el}(\vec{r}, \vec{R})$, zależnych tylko od \vec{r} (\vec{R} stanowi tu jedynie parametr), a z drugiej strony potencjał $E_n^{(0)}(\vec{R})$ wyznaczany przez średni rozkład elektronów.

Każde rozwiązanie $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ zaburzonego równania Schrödingera można przedstawić jako

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_m \chi_m(\vec{R}) \phi_m^{el}(\vec{r}, \vec{R}). \quad (1.8)$$

Podstawiając powyższy szereg do zaburzonego równania Schrödingera i po krótkich przekształceniach (mnożenie przez $\phi_n^{el} * (\vec{r}, \vec{R})$ oraz całkowanie po współrzędnych elektronowych \vec{r}) otrzymujemy równanie na jądrowe funkcje falowe $\chi_n(\vec{R})$:

$$\hat{H}' \chi_n(\vec{R}) + \sum_m C_{nm} \chi_m(\vec{R}) = (E - E_n^{(0)}(\vec{R})) \chi_n, \quad (1.9)$$

gdzie $C_{nm} = \int \phi_n^* \hat{H}' \phi_m dr - \frac{\hbar^2}{2} \left(\int \phi_n^* \sum_k \frac{1}{M_k} \frac{\partial}{\partial R_k} \phi_m dr \right) \frac{\partial}{\partial R_k}$ informują, jak w wyniku ruchu jąder różne stany elektronowe wpływają na siebie.

Równanie (1.9) wraz z nie zaburzonym równaniem Schrödingera (1.7) stanowi układ równań sprzężonych ze sobą poprzez współczynniki $C_{nm}(\phi)$.

Przybliżenie Borna – Oppenheimera zakłada brak sprzężenia pomiędzy rozkładami elektronów a ruchem jąder, co oznacza, że współczynniki C_{nm} w równaniu na jądrowe funkcje falowe wynoszą zero. Przyjmując $U_n(\vec{R}) = E_n^{(0)}(\vec{R})$ (energia potencjalna $U_n(\mathbf{R})$ jest równa całkowitej energii sztywnej cząsteczki) oraz $\hat{H}_{nuk} = \hat{H}' + E_n^{(0)}(\vec{R}) = \hat{T}_{nuk} + U_n(\vec{R})$, otrzymujemy równanie (1.9) w następującej postaci:

$$\hat{H}_{nuk} \chi_n = E \chi_n. \quad (1.10)$$

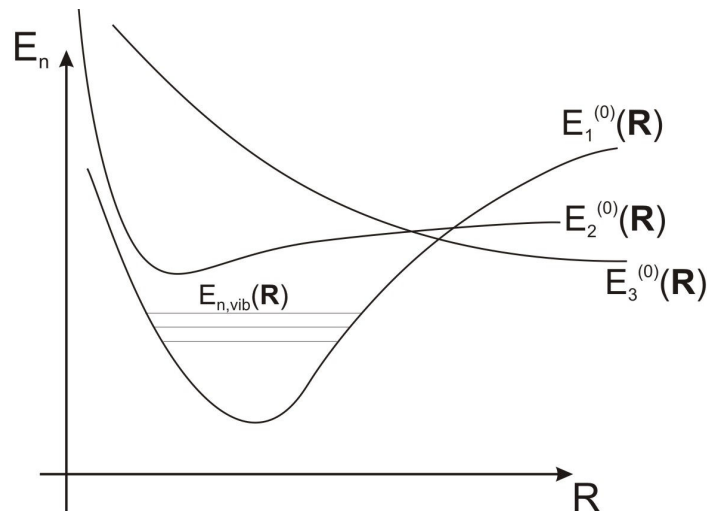
Opisuje ono ruch jąder atomowych w potencjale $E_n^{(0)}(\vec{R})$. Oznacza to, że przy przyjętych dotychczas założeniach, ogólne równanie Schrödingera dla konkretnego stanu elektronowego $|n\rangle$ można przedstawić w postaci dwóch osobnych równań:

$$\hat{H}_0 \phi_n^{el}(\vec{r}) = E_n^{(0)}(\vec{R}) \phi_n^{el}(\vec{r}), \quad (1.11)$$

oraz

$$(\hat{T}_{nuk} + E_n^{(0)}) \chi_n(\vec{R}) = E_{n,i} \chi_{n,i}(\vec{R}), \quad (1.12)$$

gdzie jądrowe funkcje falowe $\chi_{n,i}(\vec{R})$ o energii $E_{n,i}$ odpowiadają określonym stanom elektronowym $\phi_n^{el}(\vec{r})$ o energii $E_n^{(0)}(\vec{R})$, zaś i oznacza różne stany oscylacyjne (ozn. v) i rotacyjne (ozn. rot).



Rys. 1. Energia potencjalna w funkcji odległości międzyjądrowej R .

$E_1^{(0)}$ - elektronowy stan podstawowy;

$E_2^{(0)}, E_3^{(0)}$ - wzbudzone stany elektronowe cząsteczki;

$E_{n,vib}$ - oscylacyjny poziom n – tego stanu elektronowego.

1.2.3 Rozwiązanie przybliżonego równania Schrödingera swobodnej cząsteczki – przybliżenie adiabatyczne

Innym sposobem aproksymowania ogólnego równania Schrödingera jest tzw. przybliżenie adiabatyczne. Zasadnicza różnica między nim a omówionym powyżej przybliżeniem Borna-Oppenheimera polega na uwzględnieniu elementów macierzowych

$$C_{nm} = \int \phi_n^* \hat{H}' \phi_m dr - \frac{\hbar^2}{2} \left(\int \phi_n^* \sum_k \frac{1}{M_k} \frac{\partial}{\partial R_k} \phi_m dr \right) \frac{\partial}{\partial R_k},$$

podczas gdy poprzednio zostały one pominięte. Elementy diagonalne mają postać:

$$C_{nm} = \int \phi_n^{el*} \hat{H}' \phi_n^{el} dr = \sum_N \frac{\hbar^2}{2} \frac{1}{M_N} \int \left(\frac{\partial}{\partial R_N} \phi_n^{el} \right)^2 dr,$$

natomiast $C_{nm}(\phi) = 0$ ($n \neq m$).

Równanie na $\chi_n(\vec{R})$ po podstawieniu $C_{nm}(\phi)$ i zaniechaniu elementów niediagonalnych, przyjmie postać:

$$\left(\hat{H}' + U_n'(\vec{R}) \right) \chi_n = E \chi_n, \quad (1.13)$$

gdzie $U_n'(\vec{R}) = E_n^{(0)}(\vec{R}) + \sum_N \frac{\hbar^2}{2} \frac{1}{M_N} \int \left(\frac{\partial}{\partial R_N} \phi_n^{el} \right)^2 dr$ i różni się od potencjału

z przybliżenia Borna – Oppenheimera: $U_n(\vec{R}) = E_n^{(0)}(\vec{R})$, zawiera bowiem małą poprawkę (przesunięcie energii E^{el}) zależną od mas jąder, a więc jest różny dla różnych izotopomerów.

Chmura elektronowa podąża za ruchem jąder z pewnym opóźnieniem, jednak ruch jąder nie modyfikuje elektronowych funkcji falowych - przybliżenie to nie miesza różnych funkcji $\phi_n^{el}(\vec{r})$ oraz $\phi_m^{el}(\vec{r})$.

1.2.4 Odstępstwa od przybliżenia Borna – Oppenheimera oraz przybliżenia adiabatyicznego

Jeżeli elementy niediagonalne $C_{nm}(\phi)$ nie są zaniechwalne to nie można stosować żadnego z omówionych dotychczas przybliżeń. W takim przypadku nie jesteśmy w stanie odseparować ruchu elektronów od ruchu jąder atomowych, a elektronowe funkcje falowe dla różnych stanów ulegają zmieszaniu; możliwe jest bowiem generowanie poprzez ruch jąder przejść elektronowych między stanami.

Jeśli przyjmiemy

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{T}_{mik} = \hat{H}_0 + (\hat{T}_{vib} + \hat{T}_{rot}) = \hat{H}_0 + \lambda W, \quad (1.14)$$

gdzie \hat{H}_0 jest hamiltonianem nie zaburzonym sztywnej cząsteczki, to rozwiązując równanie Schrödingera otrzymujemy:

$$E_n = E_n^{(0)} + W_{nn} + \sum_{k \neq n} \frac{W_{nk}W_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}, \quad (1.15)$$

gdzie W_{nn} to adiabaticzna korekta do energii $E_n^{(0)}$, przy czym

$$W_{nk} = \int \phi_n^{el(0)*} \hat{T}_{nuk} \phi_k^{el(0)} dr.$$

Odstępstwa od przybliżeń są tym większe, im różnica energii elektronowych pomiędzy stanami jest mniejsza (duże przekrywanie funkcji falowych), w związku z czym, oscylacyjny i rotacyjny ruch jąder może generować przejścia elektronowe pomiędzy różnymi elektronowymi funkcjami falowymi.

1.2.5 Opis rotacji i oscylacji w cząsteczce dwuatomowej

Równanie własne dla jądrowych funkcji falowych opisujących m-ty poziom rotacyjno-oscyłacyjny w potencjale $E_n^{(0)}(\vec{R})$ stanu elektronowego $|n\rangle$ można zapisać jako:

$$\left(\hat{H} + E_n^{(0)}\right) \chi_{nm} = E_{nm} \chi_{nm}. \quad (1.16)$$

Dla dimerów w układzie związanym z cząsteczką, energia potencjalna $E_n^{el}(\vec{R}_1, \vec{R}_2)$ redukuje się do funkcji $E_n^{el}(R) = V(R)$, gdzie $R = |\vec{R}_1 - \vec{R}_2|$ (odległość międzyjądrowa).

Równanie (1.16) sprowadza się wówczas do:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2M_2} \nabla_2^2 + E_n^{(0)}(R)\right) \chi_{nm}(\vec{R}_1, \vec{R}_2) = E_{nm} \chi_{nm}(\vec{R}_1, \vec{R}_2). \quad (1.17)$$

Przechodząc do układu środka masy i wprowadzając masę zredukowaną $\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$,

otrzymujemy:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 E_n^{(0)}(R) \right) \chi_{nm}(\vec{R}) = E_n \chi_{nm}(\vec{R}). \quad (1.18)$$

Sferyczna symetria $E_n^{(0)}(R)$ pozwala wyrazić (1.18) we współrzędnych sferycznych, a następnie rozseparować na część radialną i kątową:

$$\chi_{nm}(\vec{R}) \rightarrow \chi(\vec{R}, \theta, \varphi) = S(R) \times Y(\theta, \varphi), \quad (1.19)$$

gdzie $S(R)$ jest funkcją radialną, a harmoniki sferyczne $Y(\theta, \varphi)$ określają rozkłady kątowe jądrowych funkcji falowych. Stąd otrzymujemy układ równań:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} \left(R^2 \frac{dS}{dR} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E - E_n^{(0)}(R) - \frac{C\hbar^2}{2\mu R^2} \right) \cdot S = 0 \\ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} + CY = 0 \end{array} \right. \quad (1.20)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} \left(R^2 \frac{dS}{dR} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E - E_n^{(0)}(R) - \frac{C\hbar^2}{2\mu R^2} \right) \cdot S = 0 \\ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} + CY = 0 \end{array} \right. \quad (1.21)$$

Równanie (1.20) opisuje radialne ruchy jąder w cząsteczce, natomiast równanie (1.21) charakteryzuje ich ruchy azymutalne. C to stała, równa $J(J+1)$, gdzie $J = 0, 1, 2, \dots$

oznacza rotacyjną liczbę kwantową. Składnik $\frac{C\hbar^2}{2\mu R^2} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_e^2} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}$

to energia odśrodkowa (I - moment bezwładności).

1.2.5.1 Model sztywnego rotora

Model ten zakłada, że $R = R_e = const.$ oraz, że $S(R) = const.$ Wówczas stałą jest także moment bezwładności $I = \mu R^2 = const.$ W równaniu (1.20) możemy położyć

$\frac{dS}{dR} = 0$, gdyż założyliśmy brak oscylacji. Zanedbujemy ponadto $E_n^{(0)}(R)$, ponieważ zawsze możemy przyjąć minimalną możliwą energię $E_n^{(0)}(R_e) = 0 = const.$

Po tych podstawieniach wyliczamy energię sztywnego rotora:

$$E(J) = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_e^2} \quad (1.22)$$

(wyrażona w dżulach), która okazuje się być wielomianem stopnia drugiego ze względu na rotacyjną liczbę kwantową J . Możemy wyrazić energię w $[\text{cm}^{-1}]$ wprowadzając pojęcie termu energetycznego

$$F(J) = \frac{E(J)}{hc} \quad (1.23)$$

Zatem term rotacyjny:

$$F(J) = B_e J(J+1), \quad (1.24)$$

gdzie $B_e = \frac{\hbar}{4\pi c\mu R_e^2}$. Zgodnie z ogólnie przyjętą konwencją, wyższe energetycznie

stany oznaczamy primami, a niższe bisami.

Mamy więc:

$$\begin{aligned} F(J') - F(J'') &= B_e J'(J'+1) - B_e J''(J''+1) \\ &= B_e [(J'^2 - J''^2) + (J' - J'')] = B_e (J' - J'')(J' + J'' + 1), \end{aligned} \quad (1.25)$$

co dla $J' = J'' + 1$ daje wynik $\Delta F = 2B_e(J'' + 1)$ (kwant energii rotacji w cm^{-1}). Inaczej mówiąc, liczby falowe dla przejść pomiędzy sąsiednimi poziomami rotacyjnymi wynoszą

$$\tilde{\nu}_{rot} = F(J+1) - F(J) = 2B_e(J+1). \quad (1.26)$$

Rotacyjne widmo sztywnego rotora stanowią zatem termy jednakowo oddalone o $2B_e$.

1.2.5.2 Model nieszywnego rotora

Modelowanie cząsteczki jako rotora sztywnego nie uwzględnia ważnych efektów związanych z działaniem siły odśrodkowej na jądra atomowe. Aby opisać ilościowo rotacje dwuatomowej cząsteczki, zakładamy że pomiędzy atomami istnieje sprężyste wiązanie, charakteryzowane stałą siłową k . Rotacja, a ściślej generowana przez nią siła odśrodkowa, powoduje rozciąganie wiązania w cząsteczce do $R > R_e$. Siła ta daje się przedstawić jako:

$$F_c = \mu \omega_{rot}^2 R = \frac{|\vec{J}|^2}{\mu R^3}, \quad (1.27)$$

gdzie moment pędu (kręt) związany z rotacją

$$\vec{J} = \sqrt{J(J+1)}\hbar\hat{e}_\perp, \quad (1.28)$$

\hat{e}_\perp jest wersorem skierowanym prostopadle do osi międzyjądrowej. W modelu rotora sztywnego siła odśrodkowa równoważona była przez siłę elektrostatyczną. Teraz jednak należy uwzględnić fakt, że oddalające się od siebie jądra odpychają się słabiej, co prowadzi do zwiększenia działającej na nie wypadkowej, przyciągającej siły elektrostatycznej. Przyrost tej siły przeciwdziała wzrostowi R i dla małych odkształceń można go wyrazić jako:

$$F_r = -\frac{\partial}{\partial R}(E_n^{(0)}(R)) = k(R - R_e). \quad (1.29)$$

Zatem energia rotacji daje się przedstawić w postaci sumy energii rotora sztywnego i składnika proporcjonalnego do kwadratu odkształcenia:

$$E_{rot} = \frac{|\vec{J}|^2}{2\mu R^2} + \frac{1}{2}k(R - R_e)^2. \quad (1.30)$$

Wyrażając odkształcenie odśrodkowe jako

$$\Delta R = R - R_e = \frac{|\vec{J}|^2}{k\mu R^3} \cong \frac{|\vec{J}|^2}{k\mu R_e^3}, \quad (1.31)$$

i biorąc pod uwagę, że

$$R^3 = (R_e + \Delta R)^3 = R_e^3 \left(1 + \frac{\Delta R}{R_e} + \dots \right), \quad \frac{\Delta R}{R_e} \ll 1, \quad (1.32)$$

w kilku prostych krokach otrzymujemy całkowitą energię rotacyjną w postaci:

$$\begin{aligned} E_{rot} &= \frac{|\vec{J}|^2}{2\mu R_e^2} - \frac{|\vec{J}|^4}{2k\mu^2 R_e^6} + \frac{3|\vec{J}|^6}{2k^2\mu^3 R_e^{10}} - \dots \\ &= \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_e^2} - \frac{J^2(J+1)^2\hbar^4}{2k\mu^2 R_e^6} + \frac{3J^3(J+1)^3\hbar^6}{2k^2\mu^3 R_e^{10}} - \dots \end{aligned} \quad (1.33)$$

Zatem termny rotacyjne możemy opisać szeregiem potęgowym

$$F(J) = \frac{E_{rot}}{hc} = B_e J(J+1) - D_e J^2(J+1)^2 + H_e J^3(J+1)^3 + \dots \quad (1.34)$$

Pierwszy wyraz odpowiada przypadkowi rotora sztywnego, a pozostałe to poprawki opisujące odkształcenie odśrodkowe wiązania w cząsteczce. Odśrodkowe stałe rotacyjne wynoszą:

$$D_e = \frac{\hbar^3}{4\pi ck\mu^2 R_e^6}, H_e = \frac{3\hbar^5}{4\pi ck^2\mu^3 R_e^{10}} \quad (H_e \ll D_e \ll B_e).$$

Uwzględnienie siły odśrodkowej prowadzi do przesunięcia stanów rotora sztywnego, co pociąga za sobą niewielką modyfikację widma. Zastosowanie reguły wyboru $\Delta J = \pm 1$ pozwala uzyskać częstości linii w widmie rotacyjnym rotora nieszywnego. Tym sposobem otrzymujemy:

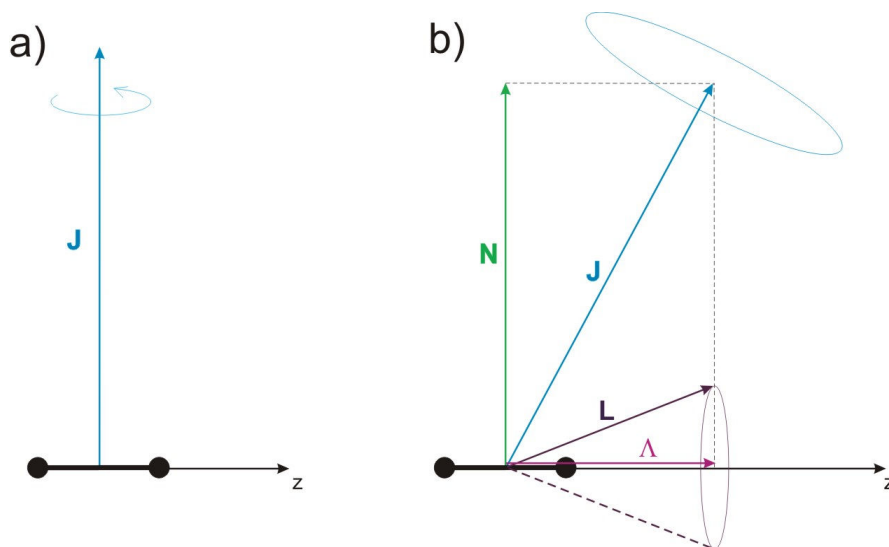
$$\Delta F(J) = F(J+1) - F(J) = 2B_e(J+1) - 4D_e(J+1)^3. \quad (1.35)$$

Widzimy zatem, że linie w widmie przestają być równoodległe.

W powyższym modelu należałoby jeszcze uwzględnić wpływ rotacji chmury elektronów względem osi z , zawierającej oś międzyjądrową. Jeżeli przez Λ oznaczymy rzut krętu elektronowego \mathbf{L} na oś międzyjądrową, to całkowity kręt \mathbf{J} będzie wypadkową Λ oraz krętu rotacyjnego \mathbf{N} . Zachodzą przy tym związki: $J_z^2 = \Lambda^2 \hbar^2$, $J_x^2 + J_y^2 = N^2 \hbar^2 = (J(J+1) - \Lambda^2) \hbar^2$.

W przypadku, gdy $\Lambda = 0$, mamy do czynienia z sytuacją omówioną powyżej (Rys.2a). Lecz dla innych wartości Λ , wektor \mathbf{J} przestaje być prostopadły do osi z (Rys.2b). Prowadzi to do pojawienia się pewnej modyfikacji we wzorze na term rotacyjny:

$$F(J) = B_e [J(J+1) - \Lambda^2] - D_e J^2 (J+1)^2 + H_e J^3 (J+1)^3 + \dots, \quad (1.36)$$



Rys. 2. Wpływ rotacji chmury elektronów na kierunek wektora \mathbf{J} .

1.2.5.3 Przybliżenie oscylatora anharmonicznego

W miarę zwiększania odległości między atomami, cząsteczka traci stabilność; następuje to gdy energia przekroczy wartość tzw. granicy dysocjacji (odpowiadającej energii dwóch swobodnych atomów). Oznacza to, że krzywa opisująca potencjał takiej cząsteczki nie jest symetryczna, jak to ma miejsce w przypadku oscylatora harmonicznego. Z tego powodu jedynie pokrótce omówimy tutaj przypadek oscylatora harmonicznego, koncentrując się następnie na oscylatorze anharmonicznym, stanowiącym lepsze przybliżenie potencjału cząsteczki dwuatomowej.

Zakładając, że wychylenia są niewielkie, możemy przyjąć potencjał harmoniczny postaci:

$$E_{pot}(R) = E_n^{(0)}(R) = \frac{1}{2}k(R - R_e)^2, \quad (1.37)$$

gdzie $k = \mu\omega_0^2$. Rozwiązaniem równania Schrödingera okazują się wówczas energie

$$E(\nu) = \hbar\omega_0\left(\nu + \frac{1}{2}\right) \quad (1.38)$$

z częstością oscylacji $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ ($\nu \in N$) i odpowiednie funkcje falowe. W związku z tym termy oscylacyjne mają postać:

$$G(\nu) = \frac{E(\nu)}{hc} = \frac{\omega_0}{2\pi c}\left(\nu + \frac{1}{2}\right) = \omega_e\left(\nu + \frac{1}{2}\right). \quad (1.39)$$

Stosując regułę wyboru $\Delta\nu = \pm 1$ dostajemy:

$$\nu = G(\nu') - G(\nu'') = \frac{E(\nu')}{hc} - \frac{E(\nu'')}{hc} = \omega_e. \quad (1.40)$$

Otrzymalibyśmy tym sposobem jedynie przejścia na częstości ω_e , a widmo oscylatora harmonicznego stanowiłyby równoodległe linie, co nie jest zgodne z obserwacjami. Należy zatem rozszerzyć model.

Znacznie lepiej opisuje studnię potencjału funkcja dana równaniem:

$$U = f(R - R_e)^2 - g(R - R_e)^3, \quad (1.41)$$

$g \ll f$. Rozwiązaniem równania Schrödingera z tak zadany potencjałem są energie:

$$E(v) = hc\omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right) - hc\omega_e x_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + hc\omega_e y_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^3 - \dots, \quad (1.42)$$

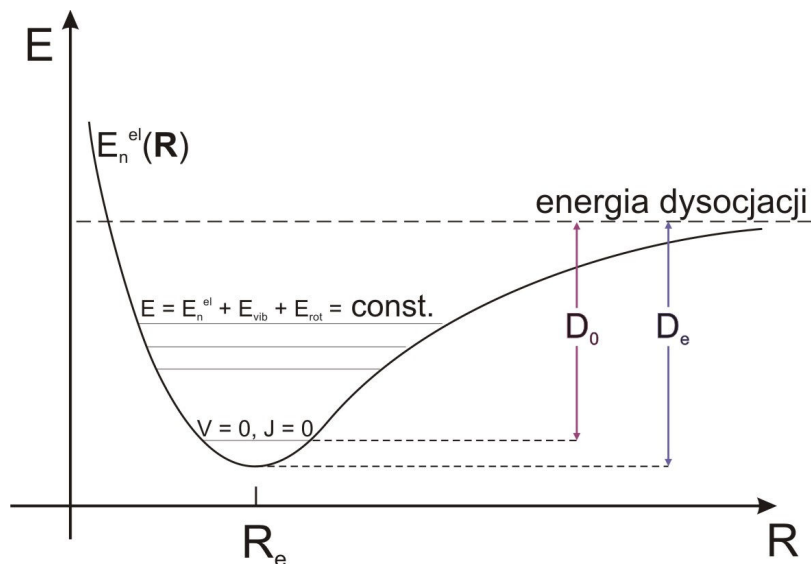
gdzie częstość oscylatora harmonicznego ω_e , anharmoniczność $\omega_e x_e$, oraz anharmoniczność drugiego rzędu $\omega_e y_e$ są stałymi, pomiędzy którymi zachodzą relacje:

$$\omega_e y_e \ll \omega_e x_e \ll \omega_e.$$

Ponieważ otrzymujemy nowe funkcje falowe w stosunku do funkcji falowych oscylatora harmonicznego, obowiązywać też będą nowe reguły wyboru: $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$. Linie widmowe nie będą już jednakowo odległe, gdyż podstawiając w wyrażeniu:

$$\begin{aligned} \nu &= G(v') - G(v'') = G_0(v') - G_0(v''=0) \\ &= G_0(v') - 0 = \omega_0 v' - \omega_0 x_0 (v')^2 + \omega_0 y_0 (v')^3, \end{aligned} \quad (1.43)$$

kolejno $v' = 0, 1, 2, \dots$ widać, że z powodu anharmoniczności poziomy energetyczne zagęszczają się ze wzrostem v . Indeks dolny „0” oznacza, że poziomem odniesienia jest tutaj nie dno studni potencjału lecz poziom $v = 0$ (rysunek 3).



Rys. 3. Energia potencjalna E w funkcji odległości międzyjądrowej R .

D_0 – energia dysocjacji, D_e – energia odpowiadająca głębokości studni potencjału, R_e – odległość równowagowa.

Poziom o $v=0, J=0$ - tzw. energia punktu zerowego.

Ponieważ częstość rotacji jest około 100-krotnie mniejsza od częstości oscylacji, więc uzasadnione jest uśrednienie odległości międzyjądrowej R dla jednego v . Skoro $|\psi_{vib}(R)|^2 dR$ stanowi prawdopodobieństwo znalezienia jąder w przedziale $(R, R+dR)$, to wartość średnia R dana jest wzorem:

$$\langle R \rangle = \int \psi_{vib}^*(R, \nu) R \psi_{vib}(R, \nu) dR. \quad (1.44)$$

Podobnie

$$\langle R^{-2} \rangle = \int \psi_{vib}^*(R, \nu) R^{-2} \psi_{vib}(R, \nu) dR. \quad (1.45)$$

Zdefiniujmy teraz stałą rotacyjną zależną od oscylacji B_v , przydatną do określenia termu

$$\text{rotacyjnego: } B_v = \frac{\hbar}{4\pi\mu c} \langle R^{-2} \rangle = \frac{\hbar}{4\pi\mu c} \int \psi_{vib}^*(R, \nu) R^{-2} \psi_{vib}(R, \nu) dR.$$

Pozostałe stałe rotacyjne (D_e, H_e) również zależą od R, ale nie będziemy ich tutaj wypisywać w sposób jawny.

Ostatecznie, na energię całkowitą oscylującego rotora niesztynnego składają się: energia potencjalna elektronów oraz energia rotacyjna i energia oscylacyjna jąder.

Całkowity term będzie równy:

$$\begin{aligned}
 T(\nu, J) &= G(\nu) + F(\nu, J) \\
 &= \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots + B_v J(J+1) - D_v J^2 (J+1)^2 + \dots \quad (1.46)
 \end{aligned}$$

Dla oscylującego rotora niesztynnego stosują się zarówno reguły wyboru dla oscylatora anharmonicznego jak i dla rotora niesztynnego.

1.3 Metody wyznaczania krzywych energii potencjalnej, analizowania oraz symulowania widm cząsteczek

Metody te służą jak najdokładniejszemu scharakteryzowaniu elektronowych krzywych energii potencjalnej $E_n(R)$ w sposób przybliżony, gdyż jak było wspomniane w rozdziale 1.2 elektronowa część równania Schrödingera jest nierozwiązywalna analitycznie w sposób ścisły nawet dla najprostszycych układów. Najbardziej powszechną metodę stanowi metoda *ab initio*, w której stosuje się przybliżenie jednoelektronowe, przypisując każdemu elektronowi cząsteczki jednoelektronową funkcję falową. Ponieważ funkcje te muszą być wyrażone w odpowiedniej (skończonej) bazie, jej wybór ma zasadniczy wpływ na dokładność wyników [5]. Drugą metodę stanowi wykorzystanie analitycznych postaci potencjału cząsteczkowego, takich jak omówiony poniżej potencjał Morsa i analiza Birge – Sponer, pozwalająca określić w jakim zakresie potencjał Morsa jest dobrą reprezentacją badanego stanu elektronowego. Metody numeryczne pozwalają natomiast na wyznaczenie kształtu krzywych energii potencjalnej cząsteczkowych stanów elektronowych w oparciu o uzyskane doświadczalnie widma. Do najbardziej

powszechnych metod numerycznych należą metoda Rybderga-Kleina-Reesa (RKR) oraz Inverse Perturbation Approach (IPA), których opis można znaleźć na przykład w pracy [6].

Bardzo istotną część tej pracy stanowią symulacje komputerowe, mające na celu odtworzenie eksperymentalnych widm cząsteczkowych przy zastosowaniu programów autorstwa Roberta J. Le Roya. Do symulacji widm fluorescencji posłużył tu program BCONT 2.2 [7], natomiast symulacje widm wzbudzenia przeprowadzono przy użyciu programu LEVEL 8.0 [8].

1.3.1 Potencjał Morsa

Gdy odległość jąder atomów bliska jest R_e , potencjał oscylatora anharmonicznego, pomijając człony wyższych rzędów rozwinięcia względem ν , bardzo dobrze aproksymuje krzywą energii potencjalnej. Ideę tę realizuje potencjał zaproponowany przez Morsa [9]:

$$\begin{aligned} E_p(R) &= D_e [1 - \exp[-\beta(R - R_e)]]^2 \\ &= D_e (1 - 2 \exp[-\beta(R - R_e)] + \exp[-2\beta(R - R_e)]), \end{aligned} \quad (1.47)$$

przy czym: D_e jest głębokością studni potencjału, $\lim_{R \rightarrow \infty} E_p(R) = D_e$, $E_p(R_e) = 0$,

$\lim_{R \rightarrow 0} E_p(R) = D_e (1 - e^{\beta R_e})^2$, a β to stała określająca szerokość studni potencjału. Funkcja Morsa posiada bardzo ważną zaletę, mianowicie pozwala na dokładne rozwiązanie równania Schrödingera. Dostajemy energie

$$E(\nu) = \hbar \omega_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \frac{\hbar^2 \omega_0^2}{4D_e} \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (1.48)$$

i funkcje falowe odpowiadające kolejnym stanom kwantowym. Termy oscylacyjne w pierwszym rzędzie przybliżenia mają postać:

$$G(\nu) = \frac{E(\nu)}{hc} \approx \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2, \quad (1.49)$$

gdzie $\omega_e = \frac{\omega_0}{2\pi c}$, a anharmoniczność $\omega_e x_e = \frac{\hbar \omega_0^2}{8\pi c D_e} = \frac{hc \omega_e^2}{4D_e}$. Przyrównując te wielkości do analogicznych członów dla oscylatora anharmonicznego otrzymujemy:

$$\omega_e = \beta \sqrt{\frac{D_e h}{2\pi^2 c \mu}} \quad \text{oraz} \quad \omega_e x_e = \frac{h\beta^2}{8\pi^2 c \mu}.$$

Potencjał Morsa jest szczególnie dobrą reprezentacją okolicy dna potencjału cząsteczkowego.

Przegląd metod pozwalających na odtworzenie z większą dokładnością zachowania rzeczywistego potencjału w jego części opychającej oraz w pobliżu poziomu dysocjacji można znaleźć w pracach [5], [6].

1.3.2 Wykres Birge – Sponer

Odległość między kolejnymi poziomami oscylacyjnymi $\Delta G_{\nu+1}$ lub $\Delta G_{\nu+1/2}$ w obrębie jednego stanu elektronowego zmniejsza się ze wzrostem oscylacyjnej liczby kwantowej ν . Na tym bazuje metoda analizy widm wzbudzenia, zaproponowana przez R.T. Birge i H. Sponer [10].

Korzystając z zależności $G(\nu) = E(\nu)/hc$ i ograniczając rozwinięcie do członu drugiego rzędu, otrzymujemy:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\nu+1} &= G(\nu+1) - G(\nu) \\ &= \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} + 1 \right) - \omega_e x_e \left(\nu + \frac{1}{2} + 1 \right)^2 - \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + \omega_e x_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 \\ &= \omega_e - 2\omega_e x_e (\nu + 1), \end{aligned} \quad (1.50)$$

co w odniesieniu do poziomu $\nu = 0$, mając na uwadze, że

$$G_0(\nu) = \omega_0 \nu - \omega_0 x_0 \nu^2 + \omega_0 y_0 \nu^3 + \dots$$

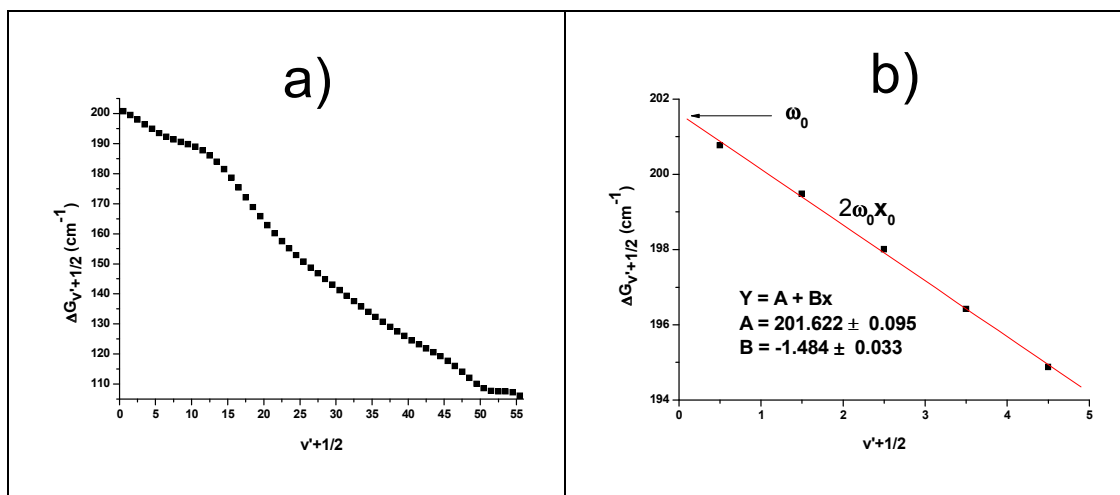
można zapisać jako:

$$\begin{aligned}
 \Delta G_{\nu+1/2} &= G_0(\nu+1) - G_0(\nu) \\
 &= \omega_0(\nu+1) - \omega_0 x_0 (\nu+1)^2 - \omega_0 \nu + \omega_0 x_0 \nu^2 \\
 &= \omega_0 - 2\omega_0 x_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right).
 \end{aligned}
 \tag{1.51}$$

Miejsca przecięć prostych ilustrujących zależność $\Delta G_{\nu+1}$ od $(\nu+1)$ lub $\Delta G_{\nu+1/2}$ od $(\nu+1/2)$ (tzw. wykresy Birge – Sponer) z osią pionową, wyznaczają odpowiednio wartości ω_e i ω_0 , zaś współczynniki kierunkowe tych prostych są równe $2\omega_e x_e$ i $2\omega_0 x_0$. Możemy stąd wyznaczyć ostatni poziom wibracyjny ν_D (najbliższy poziomowi dysocjacji) $\nu_D \cong \frac{\omega_0}{2\omega_0 x_0}$ oraz energię dysocjacji $D_0 = \sum \Delta G_{\nu+1/2}$ (pole pod wykresem), a następnie głębokość studni potencjału $D_e = D_0 + G(0)$, gdzie $G(0)$ jest wartością najniższej położonej termu oscylacyjnego.

Opisana procedura daje dobre wyniki przy założeniu, że mamy do czynienia z płytkimi studniami potencjału i niewielkimi wartościami oscylacyjnych liczb kwantowych ν . Problemy napotykamy w pobliżu granicy dysocjacji, gdzie pojawiają się zbyt duże odstępstwa przybliżenia Morsa od faktycznego potencjału cząsteczkowego. W konsekwencji różnice energii kolejnych poziomów oscylacyjnych tracą charakter liniowy, co prowadzi do błędnych szacunków energii dysocjacji. Sposób, w jaki wykres Birge – Sponer odbiega od prostej, zależy od kształtu długozasięgowej części potencjału cząsteczkowego (charakterystyczny dla konkretnego stanu cząsteczkowego).

Poniższe wykresy stanowią przykład zastosowania metody Birge – Sponer do wyznaczenia stałych cząsteczkowych na podstawie widm uzyskanych w wyniku przeprowadzenia symulacji komputerowych programem Level 8.0.



Rys. 4. Wykres Birge – Sponer dla stanu $B^1 1_u(4^1 P_1)$ cząsteczki Zn_2 (izotop $^{64}Zn^{64}Zn$); do symulacji komputerowej wykorzystano wyniki obliczeń *ab initio* [11]:

- a) - wykres ilustrujący wszystkie punkty będące wynikiem symulacji (przejście $v' = 0, 1, \dots, 57 \leftarrow v'' = 0$);
- b) - ilustracja liniowej zależności w obszarze, w którym metoda daje wiarygodne wyniki oraz sposobu wyznaczenia $\omega_0' = 201,62 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$ i $\omega_0'x_0' = -0,74 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$ (okolice dna studni potencjału).

1.3.3 Opis programów służących do symulacji komputerowych widm fluorescencji oraz widm wzbudzenia

1.3.3.1 Program BCONT 2.2

Działanie tego programu polega na obliczaniu natężeń przejść ze stanu związanego do stanów niezwiązanych (z ang. „bound – free”), mających związek z którymś z trzech rodzajów tego typu procesów w cząsteczce [7].

Pierwszym z nich jest zjawisko *fotodysocjacji*, polegające na wzbudzeniu cząsteczki ze stanu związanego do kontinuum. W tym przypadku określić można, czy wzbudzenie następuje z jednego czy więcej stanów początkowych lub założyć termiczne obsadzenie poziomu oscylacyjno – rotacyjnego danego stanu początkowego. Wzbudzenie to następuje do jednego lub większej ilości elektronowych stanów końcowych. Wynik

symulacji stanowi przekrój czynny na ten proces (σ_s) określający prawdopodobieństwo zajścia takiego zjawiska.

Drugim rodzajem zjawiska, które można symulować programem BCONT jest *emisja spontaniczna (fluorescencja)*. Również i w tym przypadku określić można, czy zachodzi ona z jednego czy więcej stanów początkowych lub założyć termiczne obsadzenie poziomu oscylacyjno – rotacyjnego określonego stanu początkowego. Wynikiem takiej symulacji jest rozkład współczynnika Einsteina (A) na jednostkę częstości.

Trzeci proces stanowi *predysocjacja*, która zachodzi pomiędzy blisko siebie leżącymi stanami elektronowymi, mającymi różne wartości energii dysocjacji. Jeżeli w jednym ze stanów elektronowych związany poziom energetyczny znajduje się powyżej poziomu dysocjacji drugiego ze stanów elektronowych, wówczas istnieje pewne prawdopodobieństwo zajścia bezpromienistego przejścia z rozważanego poziomu do kontinuum drugiego stanu elektronowego. Należy pamiętać, że zjawisko to może zachodzić z jednego lub więcej poziomów danego stanu elektronowego do jednego bądź większej liczby elektronowych stanów końcowych. Prawdopodobieństwo zajścia predysocjacji jest większe w przypadku, gdy krzywe energii potencjalnej tych stanów elektronowych przecinają się.

Wynik symulacji to w tym przypadku prawdopodobieństwo zajścia tego procesu na jednostkę czasu.

Wszystkie te sytuacje zostaną dokładnie omówione poniżej.

Program umożliwia uwzględnienie w symulacji charakteru zależności dipolowego momentu przejścia M_s od odległości między jądrami atomów tworzących cząsteczkę ($M_s(R)$), co wpływa na rozkład natężenia w symulowanym widmie.

W symulacjach można korzystać zarówno z analitycznej jak i numerycznej postaci gałęzi odpychającej potencjału stanu, do którego prowadzi fluorescencja, a ponadto możliwe jest jednoczesne przetwarzanie danych dla kilku izotopomerów oraz wyznaczanie różnych obserwabli (np. przekroje czynne, stosunki natężeń fluorescencji do różnych „kanałów”).

Fotodysocjacja, bądź absorpcja światła o częstości ν prowadzi do przejścia z poziomu opisanego liczbami kwantowymi ν i J , odpowiadającego energii $E_{\nu,J}$ i radialnej części funkcji falowej $\Psi_{\nu,J}(R)$, na poziom „s” leżący w obszarze kontinuum, o energii

$E = E_{v,J} + h\nu$ z radialną częścią funkcji falowej $\Psi_{E,J}^s(R)$. Przekrój czynny na ten proces wyrażony w [$\text{\AA}/\text{moleku\l{e}}$] dany jest równaniem:

$$\sigma_s(\nu, J; \nu) = [8\pi^3 \nu / 3hc] \sum_{J'} \frac{S_J^{J'}}{2J+1} \left| \langle \Psi_{E,J'}(R) | M_s(R) | \Psi_{\nu,J}(R) \rangle \right|^2, \quad (1.52)$$

gdzie $S_J^{J'}$ to rotacyjny czynnik Hönl-Londona, a $M_s(R)$ jest funkcją dipolowego momentu przejścia wyrażoną w [debajach], zawierającą odpowiednie stosunki współczynników degeneracji stanu początkowego i końcowego.

Aby ułatwić porównanie z doświadczeniem, wielkością którą oblicza program w rzeczywistości jest tzw. „dekadowy molowy współczynnik zaniku” fluorescencji w [$l/\text{mol}\cdot\text{cm}$]:

$$\varepsilon_s(\nu, J; \nu) = N_A \sigma_s(\nu, J; \nu) \times 10^{-19} / \ln(10), \quad (1.53)$$

gdzie N_A – liczba Avogadro.

Powyższe równanie dostarcza współczynnika absorpcji z pojedynczego poziomu (ν, J) stanu podstawowego. Interesującą nas obserwacją jest zwykle całkowita absorpcja populacji cząsteczek znajdujących się w stanie równowagi termodynamicznej w temperaturze T . Współczynnik absorpcji zależny od temperatury można zapisać jako:

$$\varepsilon_s(T; \nu) = \sum_{\nu} \sum_J F_{\nu,J}(T) \varepsilon_s(\nu, J; \nu), \quad (1.54)$$

gdzie $F_{\nu,J}(T) = (2J+1)e^{-E_{\nu,J}/k_B T} / Q(T)$ jest tym ułamkiem populacji stanu początkowego, który znajduje się na konkretnym poziomie oscylacyjno – rotacyjnym (ν, J); $Q(T) = \sum_{\nu} \sum_J (2J+1)e^{-E_{\nu,J}/k_B T}$ to molekularna funkcja rozdziału dla poziomów początkowego stanu elektronowego. Równania (1.53) i (1.54) są opisem częściowych współczynników absorpcji do konkretnego elektronowego stanu końcowego „s”. Często naturalną obserwacją stanowi całkowity współczynnik absorpcji

$$\varepsilon_{tot}(\nu, J; \nu) = \sum_s \varepsilon_s(\nu, J; \nu) \quad (1.55)$$

lub

$$\varepsilon_{tot}(T; \nu) = \sum_s \varepsilon_s(T; \nu) , \quad (1.56)$$

lub suma po konkretnych podzbiorach (1.55) i (1.56), np. suma po końcowych stanach, które mają wspólną asymptotę energii potencjalnej.

Drugim rozpatrywanym zjawiskiem jest *spontaniczna emisja (fluorescencja)* z jednego lub więcej poziomów dyskretnych do kontinuum.

Współczynnik Einsteina dla emisji spontanicznej światła o częstości ν zachodzącej z poziomu opisanego (ν, J) o energii $E_{\nu, J}$ początkowego stanu elektronowego do kontinuum wyrażony w $[s^{-1}/cm^{-1}]$ dany jest równaniem:

$$A_s(\nu, J; \nu) = [64\pi^4 \nu^3 / 3h] \sum_{J'} \frac{S_J^{J'}}{2J+1} \left| \langle \Psi_{E, J'}(R) | M_s(R) | \Psi_{\nu, J}(R) \rangle \right|^2 . \quad (1.57)$$

To wyrażenie ma tę samą postać co (1.52) i (1.53) i zmienne posiadają ten sam sens.

Zsumowanie po wszystkich dozwolonych przejściach $J \rightarrow J'$ nie może być doświadczalnie rozróżnione. Jednakże częściowe współczynniki dla emisji do różnych końcowych stanów elektronowych mogą, ale nie muszą być w doświadczeniu separowalne. Jeśli nie są, to w obserwabli występuje po prostu suma po wszystkich uczestniczących stanach końcowych

$$A_{tot}(\nu, J; \nu) = \sum_s A_s(\nu, J; \nu) . \quad (1.58)$$

Podobnie, powyższe wyrażenia istnieją dla emisji z pojedynczego poziomu (ν, J) . Jeśli emisja pochodzi z populacji stanów znajdujących się w równowadze termodynamicznej, całkowity współczynnik emisji będzie dany

$$A_{tot}(T; \nu) = \sum_{\nu} \sum_J F_{\nu, J}(T) A_{tot}(\nu, J; \nu) , \quad (1.59)$$

gdzie $F_{\nu,J}(T)$ jest częścią populacji znajdującą się w stanie początkowym opisanym liczbami kwantowymi (ν, J) . To, co program policzy zależy od doboru parametrów wejściowych.

Trzecim rodzajem zjawiska, które odtwarza BCONT jest *predysocjacja* z jednego lub więcej stanów związanych poziomu początkowego do kontinuum jednego lub więcej stanów, których asymptoty potencjału leżą poniżej (ν, J) . „Złota reguła” dla takich współczynników predysocjacji dana jest

$$k_s(\nu, J) = [4\pi^2 / h] \left| \langle \Psi_{E,J'}(R) | M_s(R) | \Psi_{\nu,J}(R) \rangle \right|^2 \quad (1.60)$$

w $[s^{-1}]$.

Wszystkie zmienne mają takie samo znaczenie jak dla równań (1.52) – (1.57) z wyjątkiem funkcji operatora momentu dipolowego $M_s(R)$. W przypadku predysocjacji wyrażony jest on w jednostkach energii $[cm^{-1}]$ i opisuje sprzężenie pomiędzy początkowym a końcowym stanem (lub stanami) elektronowym. Jego natura zależy od konkretnego przypadku. Dla różnych stanów może to być: prosta funkcja zależna od R, funkcja zależna od R przemnożona przez $J(J+1)$, a czasem może to być operator różniczkowy. Dla tej wersji programu dozwolone są możliwości pierwsza i ostatnia z wymienionych.

Zasada nieokreśloności wiąże współczynnik predysocjacji dla danego poziomu z jego poszerzeniem, którego FWHM (z ang. full width at half maximum) wynosi:

$$\Gamma_{FWHM} = \sum_s k_s(\nu, J) / 2\pi c \quad (1.61)$$

Gdy obserwabłą stanowi szerokość poziomu, to zależy ona od sumy po wkładach dla wszystkich dozwolonych stanów końcowych.

Wszystko to można policzyć wykorzystując program BCONT.

Można pracować z programem BCONT w jednym z dwóch sposobów. Pierwszy, to proste bezpośrednie obliczenia danej własności, wykorzystujące potencjał stanu podstawowego i jeden lub cały zestaw potencjałów stanów końcowych oraz momentów przejścia lub funkcji sprzężenia. Drugi to dopasowanie metodą

najmniejszych kwadratów do danych doświadczalnych jednej lub więcej własności dla jednego lub więcej izotopomerów w celu zoptymalizowania parametrów określających analityczne wyrażenia na odpychającą część potencjałów stanu końcowego i funkcji momentów przejścia. W każdym z powyższych sposobów wyniki mogą zależeć od jednego lub kilku końcowych stanów elektronowych. Program bierze jednak pod uwagę tylko jeden początkowy stan elektronowy, pozwalając jedynie na drobną modyfikację kształtu jego potencjału ze względu na różne izotopomery. Ponadto, podczas gdy parametry stanu końcowego mogą być fitowane, parametry stanu początkowego muszą być ustalone.

Program rozwiązuje jednowymiarowe równanie Schrödingera, by określić dyskretne funkcje i wartości własne danego potencjału stanu początkowego oraz radialne funkcje własne w kontinuum, ponad asymptotą końcowego stanu elektronowego. Dokonuje tego rozwiązując równanie:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\Psi_{v,J}(R)}{dR^2} + V_J(R)\Psi_{v,J}(R) = E_{v,J}\Psi_{v,J}(R) , \quad (1.62)$$

gdzie μ - masa efektywna lub zredukowana, J – rotacyjna liczba kwantowa, $V_J(R)$ - suma potencjałów elektronowych i siły odśrodkowej.

W zwyczajnym zagadnieniu cząsteczki dwuatomowej, rotującej w trzech wymiarach, ten potencjał ma postać:

$$[J(J+1) - \Omega^2] \hbar^2 / 2\mu R^2 ,$$

gdzie Ω jest rzutem całkowitego elektronowego momentu pędu na oś międzyjądrową.

Program definiuje masę jako zmodyfikowaną ładunkiem masę zredukowaną, $\mu_w = (M_1 M_2) / (M_1 + M_2 - m_e Q)$, gdzie M_1 i M_2 to masy obu atomów, m_e stanowi masę elektronu, a Q to całkowity ładunek na molekułę.

Istotę programu stanowi liczenie równania (1.62), by wyznaczyć wartości własne i funkcje własne $E_{v,J}$ i $\Psi_{v,J}$ dla potencjału $V_J(R)$. Wykonywane jest ono za pomocą algorytmu SCHRQ, opartego na procedurach SCHR (Cooley – Caschion – Zare) [12], który ma dodatkowe możliwości, tj. automatyczną lokalizację i wyliczanie szerokości poziomów kwazizwiązanych i tunelowo – predysocjacyjnych. Owe stany metastabilne leżą ponad granicą dysocjacji, ale ich dysocjacja może być zabroniona przez np. barierę

energii potencjalnej. Dokładność uzyskanych wyników w dużym stopniu zależy od rozmiaru siatki (RH), wykorzystywanego w całkowaniu numerycznym równania (1.62). Dla potencjałów niezbyt stromych lub nie za bardzo zakrzywionych, dobra dokładność uzyskiwana jest przy wykorzystaniu wartości RH, która ma minimum 15 do 30 punktów siatki między kolejnymi węzłami funkcji falowej w dozwolonym klasycznie obszarze. Odpowiedni rozmiar siatki może być określony przy wykorzystaniu wyrażenia:

$$RH = \pi / (NPN \times [(\mu / 16.85762908) \times \max\{E - V(R)\}]^{1/2}), \quad (1.63)$$

gdzie NPN to wybrana minimalna liczba punktów siatki na węzeł funkcji falowej, $\max\{E - V(R)\}$ to maksimum lokalnej energii kinetycznej w $[\text{cm}^{-1}]$ dla rozważanych poziomów (proporcjonalne do głębokości studni potencjału).

Zbyt niska wartość NPN daje mało wiarygodne wyniki, podczas gdy za wysoka powoduje zbyt długie obliczenia. Odpowiednie dobranie RH jest zatem ważne, a dokonujemy tego empirycznie metodą „prób i błędów”.

W ogólności, całkowania muszą się zaczynać w odległościach RMIN i RMAX (w pliku linia #4), które leżą odpowiednio głęboko w klasycznie wzbronionych obszarach, by amplituda funkcji falowej zanikła tam o kilka rzędów wielkości w porównaniu z obszarem klasycznie dostępnym. Algorytm ostrzega, jeśli amplituda nie zaniknie o czynnik co najmniej 10^{-9} . Jeśli to nastąpi, trzeba wówczas wstawić mniejsze RMIN lub większe RMAX, ażeby uzyskać odpowiednią dokładność. Z drugiej strony, jeśli RMIN i RMAX leżą zbyt daleko, to $[V_j(R) - E]$ może się okazać zbyt duża i numeryczne całkowanie staje się niestabilne numerycznie dla danego rozmiaru siatki. Dla rzeczywistych dwuatomowych krzywych potencjału takie sytuacje zdarzają się tylko dla RMIN. Z problemem tym program radzi sobie automatycznie, wyświetlając jednocześnie ostrzeżenie na ekranie. Podwyższanie RMIN spowoduje zniknięcie ostrzeżenia i zmniejsza wysiłek procesora przy obliczeniach. Rozsądny poziom RMIN to zwykle około 0.7 – 0.8 razy niżej niż najmniejszy punkt zwrotu napotkany w oscylacjach. Program definiuje zasięg całkowania numerycznego RMAX jako mniejszą z wartości wyczytanej z linii #4 pliku z danymi.

Podobnie jak RMIN, wybór RMAX nie jest bardzo ważny tak długo, jak funkcja falowa zdąży zaniknąć w tym przedziale (zmniejszyć się o 10^{-9}). Dla wysoko wzbudzonych

stanów oscylacyjnych RMAX są dużo wyższe w związku z anharmonicznością potencjału.

Generacją potencjału stanu początkowego zajmuje się algorytm PREPOT, używający pakietu GENIT do interpolacji/ekstrapolacji na serii wczytywanych punktów zwrotu oraz POTGEN do generacji potencjału w postaci funkcji analitycznej. Wartości potrzebnych parametrów są wczytywane z pozycji #5-15; dla przypadku dwustanowego, który uruchamia się przyjmując NUMPOT = 2, ten blok wczytywany jest dwukrotnie.

Jak już wcześniej było wspomniane, potencjał definiować można dwojako: albo wpisując zestaw punktów zwrotu NTP (pozycja wczytywania #8) albo (przy $NTP \leq 0$) podając funkcję analityczną. W tym drugim przypadku interpolacja po wczytywanych punktach zwrotu w celu utworzenia siatki o rozmiarze RH potrzebnej do numerycznego całkowania równania (1.62) wykorzystywana jest w sposób wyznaczony przez parametr NUSE. Dla $NUSE > 0$ zakłada to użycie wielomianów dopasowywanych do punktów (zwykle $NUSE = 8$ lub 10), podczas gdy $NUSE \leq 0$ używa do tego interpolacji kwadratowej (funkcja spline).

Jeśli użytkownik chce zdefiniować wejściowy (początkowy) potencjał jako funkcję analityczną a nie zestaw punktów, liczbowy parametr wejściowy NTP w linii #5 powinien zostać ustawiony jako ≤ 0 . Program pomija wówczas #6-8, a zamiast nich wykonuje #9-15, skąd wczytuje wartości parametrów definiujących wybrany potencjał analityczny. Obecnie kod programu pozwala m.in. na następujące funkcje potencjału:

- (i) potencjały Lennarda – Jonesa(m, n):

$$V(R) = D_e [n(R_e / R)^m - m(R_e / R)^n] / (m - n).$$

- (ii) zmodyfikowany potencjał Lennarda – Jonesa (MLJ):

$$V(R) = D_e [1 - (R_e / R)^n e^{\beta(z)z}]^2,$$

gdzie $\beta(z)$ jest rozwinięciem w szereg w zmiennej $z = (R - R_e) / (R + R_e)$.

- (iii) rozszerzony oscylator Morsa (EMO):

$$V(R) = D_e [1 - e^{\beta(z)(R-R_e)}]^2.$$

Można także wprowadzić własny potencjał zastępując algorytm POTGEN własnym.

W Dodatku A przedstawiona została struktura pliku z danymi oraz definicje parametrów, które można wprowadzać, a które program następnie przetwarza. Znajduje się tam również przykład pliku „wsadowego” wykorzystywanego do symulacji z użyciem programu BCONT.

1.3.3.2 Program LEVEL 8.0

Narzędziem stosowanym w niniejszej pracy do symulowania widm wzbudzenia jest program komputerowy LEVEL 8.0 [8], w swoim działaniu i strukturze bardzo zbliżony do opisanego wcześniej programu BCONT. Program ten rozwiązuje radialne lub jednowymiarowe równanie Schrödingera dla cząsteczki dwuatomowej z założoną postacią krzywej energii potencjalnej. Znalezione stany związane elektronowych stanów cząsteczkowych są następnie używane w symulacji widma wzbudzenia. Obecna wersja programu zawiera dodatkowe funkcje, które nie były dostępne w jego podstawowej wersji. Są to między innymi:

- i) automatyczna lokalizacja i obliczanie szerokości poziomów kwazizwiązanych;
- ii) dla cząsteczki dwuatomowej obliczanie stałych: bezwładności, siły odśrodkowej oraz elementy macierzowe momentu dipolowego lub dowolnego innego operatora zależnego od odległości międzyjądrowej;
- iii) lokalizacja poziomów z dominującą amplitudą funkcji falowej w dowolnej z dwu studni asymetrycznego dwu-minimowego potencjału;
- iv) automatyczna lokalizacja i wyznaczanie (przewidywanie wartości) wszystkich poziomów oscylacyjno – rotacyjnych dowolnego jedno- lub „dwu-minimowego” potencjału;
- v) generacja współczynników Francka – Condon opisujących względny rozkład natężeń składowych oscylacyjnych widma i wyznaczanie czasów życia dla wszystkich możliwych dyskretnych przejść dozwolonych przez wprowadzone uprzednio reguły wyboru. Obecna wersja programu dokonuje tego wyliczając współczynniki Einsteina A , wykorzystując przy tym współczynniki Hönl – Londona dla przypadku przejścia elektronowego typu singlet \leftrightarrow singlet, ale istnieje możliwość rozszerzenia na pozostałe przypadki.

Istotę programu stanowi obliczanie funkcji własnych oraz wartości własnych dla radialnego lub jednowymiarowego równania Schrödingera (1.62) (tak, jak to miało miejsce w przypadku programu BCONT).

W przypadku, gdy rozpatrujemy rotację cząsteczki dwuatomowej rotującej w dwóch wymiarach, przyjmujemy parametr $\text{OMEGA} > 99$.

Podstawowe obliczenia wykonuje algorytm SHRQ, oparty na wspomnianych już podczas omawiania programu BCONT procedurach SHR (Cooleya – Cashiona – Zarea), ale wzbogacona została o uprzednio wymienione elementy (i – v).

Również w tym programie dokładność obliczeń uwarunkowana jest właściwym doбором stałej siatki RH (wczytywana z linii #4 pliku wsadowego). Odpowiedni rozmiar RH można wyznaczyć korzystając z równania (1.63). Zbyt małe NPN daje mało wiarygodne wyniki, natomiast zbyt duże powoduje problemy obliczeniowe. Dlatego należy próbować różnych wartości RH, by zoptymalizować symulacje.

Całkowanie równania Schrödingera odbywa się w zakresie RMIN do RMAX. Aby uruchomić ten proces, należy wyznaczyć wartości początkowe funkcji falowej na dwóch kolejnych punktach, znajdujących się przy końcach tego zakresu. Dla stanów związanych funkcja w RMAX jest inicjowana na dowolnej wartości (np. 1), a jej wartość na kolejnym punkcie jest wyznaczana z pierwszego rzędu półklasycznej funkcji WKB:

$$\Psi_{v,J}(R) \propto [V_J(R) - E_{v,J}]^{-1/4} \exp\left(-\sqrt{2\mu/\hbar^2} \int^R [V_J(R') - E_{v,J}]^{1/2} dR'\right). \quad (1.64)$$

Na małych odległościach R większość realistycznych potencjałów międzycząsteczkowych rośnie bardzo stromo, co powoduje szybki zanik funkcji falowej wraz ze zmniejszającym się R. W efekcie funkcja falowa na wewnętrznym końcu zakresu całkowania jest zwykle inicjowana przez umieszczenie węzła na dolnej granicy tego zakresu (RMIN). Dokonuje się tego wpisując $\Psi_{v,J}(R = \text{RMIN})$ i zadając dowolną niezerową wartość parametrowi $\Psi_{v,J}(R = \text{RMIN} + \text{RH})$. Tak postępuje się w przypadku cząsteczki dwuatomowej. Zwykle jednak zadaje się $\text{RMIN} > 0$, ponieważ wkład od siły odśrodkowej staje się równy jeden w $R = 0$.

W procedurze Cooley'a do znajdowania wartości własnych równania (1.62) dla danej energii całkowanie przebiega od RMAX do RMIN tak długo, dopóki dwa fragmenty

rozwiązania nie spotkają się w wybranym punkcie r_x . Nieciągłość w r_x jest następnie wykorzystywana do określania poprawki energii, która pozwoli zbliżyć wynik do zadanej na początku wartości. Proces ten jest powtarzany, aż do osiągnięcia zadanej dokładności (parametr EPS, linia #4 pliku). Tak długo, jak r_x znajduje się w klasycznie dozwolonym obszarze, dokładna wartość r_x jest nieistotna. Zwykle, by uzyskać zadowalającą dokładność, parametr EPS powinien być dwa rzędy wielkości mniejszy, niż rzeczywista wymagana dokładność.

Dla asymetrycznego potencjału dwustudniowego funkcje falowe mają zwykle bardzo różne amplitudy w zależności od tego, w której studni się znajdują. Algorytm potrafi stać się niestabilny, jeżeli r_x znajdzie się w studni, w której funkcje falowe mają mniejsze amplitudy. Może więc być konieczne wymaganie od r_x położenia w studni, gdzie amplitudy są większe. Wyboru dokonuje się za pomocą parametru INNER.

Całkowanie, w ogólności, musi zaczynać się na RMIN i RMAX, które leżą dostatecznie głęboko w obszarach klasycznie zabronionych. Kryterium stanowi, podobnie jak w programie BCONT, spadek amplitudy funkcji falowej przynajmniej rzędu 10^{-9} . Jeżeli to nie nastąpi, może zmniejszyć się dokładność obliczeń.

Ze względu na anharmoniczność większości potencjałów, RMAX powinno być dużo wyższe dla wysoko wzbudzonych poziomów oscylacyjnych. By zminimalizować wysiłek obliczeniowy, górna granica całkowania $R_{\text{end}}(\nu, J)$ jest określona przez wynik równania (1.64), który pokazuje, że funkcja wygasa eksponencjalnie jak:

$$-\sqrt{2\mu/\hbar^2} \int_{R_2(\nu, J)}^{R_{\text{END}}(\nu, J)} [V_J(R) - E_{\nu, J}]^{-1/2} dR. \quad (1.65)$$

Punkt zwrotu $R_2(\nu, J)$ oznacza koniec klasycznie dostępnego obszaru dla energii $E_{\nu, J}$. Algorytm SCHRQ najpierw dla każdego poziomu znajduje $R_2(\nu, J)$, a następnie określa wartość $R_{\text{end}}(\nu, J)$, zgodnie z kryterium, by zanik amplitudy funkcji falowej nastąpił przynajmniej o 10^{-9} .

Najbardziej wydajną metodę znajdowania poziomów kwazizwiązanych i określenie ich energii stanowi zastosowanie warunku granicznego funkcji Airy na najdalszym (trzecim) punkcie zwrotu i obliczanie ich szerokości przy wykorzystaniu półklasycznej metody. Dla stanów długo żyjących metoda ta jest niemal doskonała, dla krótko żyjących można określić ją jako bardzo dokładną.

Poziomy rotacyjne dla danych poziomów oscylacyjnych cząsteczek są zazwyczaj reprezentowane poprzez równanie (patrz również równanie 1.34):

$$E_{\nu,J} = G(\nu) + B_{\nu}[J(J+1)] - D_{\nu}[J(J+1)]^2 + H_{\nu}[J(J+1)]^3 + \dots \quad (1.66)$$

Jeśli zachodzi taka konieczność, program może policzyć stałe rotacyjne zależne od oscylacji (patrz podrozdział 1.2.5.3, str. 17) $B_{\nu} = (\hbar^2 / 2\mu) \langle \nu, J | 1/R^2 | \nu, J \rangle$ (pierwsze sześć stałych, występujących w powyższym rozwinięciu). Ich obliczanie włączamy ustawiając parametr LCDC > 0 (wczytywany w linii #17).

Program może policzyć wartości oczekiwane lub elementy macierzowe funkcji $M(R)$, która może być zdefiniowana poprzez:

- interpolację na zbiorze danych wejściowych
- funkcję analityczną zadaną przez użytkownika
- szereg potęgowy danej zmiennej RFN(R)

$$M(R) = \sum_{i=0}^{MORDR} DM(i) \times RFN(R)^i \quad , \quad (1.67)$$

gdzie MORDR, IRFN i RREF określają, do którego wyrazu chcemy rozwinąć szereg oraz charakter zmiennej RFN(R), a wprowadzamy je w linii #19. Współczynniki potęgowe szeregu DM(i) wprowadzamy w linii #20. RFN jest określone przez wybór IRFN w zakresie $-4 \leq IRFN \leq 9$, $IRFN \geq 10$ inicjuje interpolację, a $IRFN \leq -10$ inicjuje wprowadzanie funkcji przez użytkownika. Jeżeli $M(R)$ ma być interpolowana na zestawie punktów, potrzebne dane wpisujemy w liniach #21 – 24.

Współczynnik Francka – Condon, $FCF = \left| \langle \Psi_{\nu',J'} | \Psi_{\nu'',J''} \rangle \right|^2$ jest kwadratem elementu macierzowego zerowej potęgi RFN(R) i będzie generowany każdorazowo, gdy liczony jest element pozadiagonalny. Program zakłada wówczas, że $M(R)$ jest funkcją przejścia dipolowego i wykorzystuje jej element macierzowy do obliczania współczynnika Einsteina A w $[s^{-1}]$, sprzęgającego wybrane dwa poziomy. Współczynnik ten określa szybkość emisji spontanicznej ze stanu początkowego, opisywanego liczbami kwantowymi (ν', J') , do stanu końcowego, opisywanego (ν'', J'') , a dany jest jako:

$$A(\nu, J; \nu) = 3.1361891 \times 10^{-7} \frac{S(J', J'')}{2J'+1} \nu^3 \left| \langle \Psi_{\nu, J'} | M(R) | \Psi_{\nu, J''} \rangle \right|^2, \quad (1.68)$$

Obecna wersja programu pozwala jedynie na wyznaczenie współczynników Einsteina A dla przejść pomiędzy elektronowymi stanami singlet \leftrightarrow singlet.

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, połączonych w zdefiniowany przez użytkownika sposób). Pakiet funkcji potencjałów, który czyta wprowadzane przez nas dane i zwraca nam siatkę potencjału wraz z jej parametrami, jest kontrolowany przez algorytm PREPOT. Wykorzystuje on przy tym procedurę GENIT do interpolacji/ekstrapolacji na zestawie punktów zwrotu oraz procedurę POTGEN do generowania analitycznych funkcji potencjału. Dozwolone są m.in. takie postacie potencjałów analitycznych, jak:

- i) potencjał Lennarda – Jonesa, (patrz str.28)
- ii) rozszerzony oscylator Morsa, (patrz str.28)
- iii) funkcje Morsa dalekiego zasięgu (MLR) oraz Morsa/Lennarda – Jonesa (MLJ), w których elastyczna postać dla studni potencjału zawiera jeden (dla MLJ) lub więcej (MLR) wiodących członów odwrotności potęg, definiujących teoretycznie przewidywaną energię oddziaływań długozasięgowych

$$V(R) = D_e [1 - (u_{LR}(R)/u_{LR}(R_e)) e^{-\phi(R)y_p(R)}]^2,$$

gdzie $\phi(R) = [1 - y_p(R)] \sum_{i=0}^N \phi_i [y_p(R)]^i + y_p(R) \phi_\infty$ jest skończonym

wielomianem, w którym $\phi_\infty = \lim_{R \rightarrow \infty} \phi(R) = \ln\{2D_e / u_{LR}(R_e)\}$, a

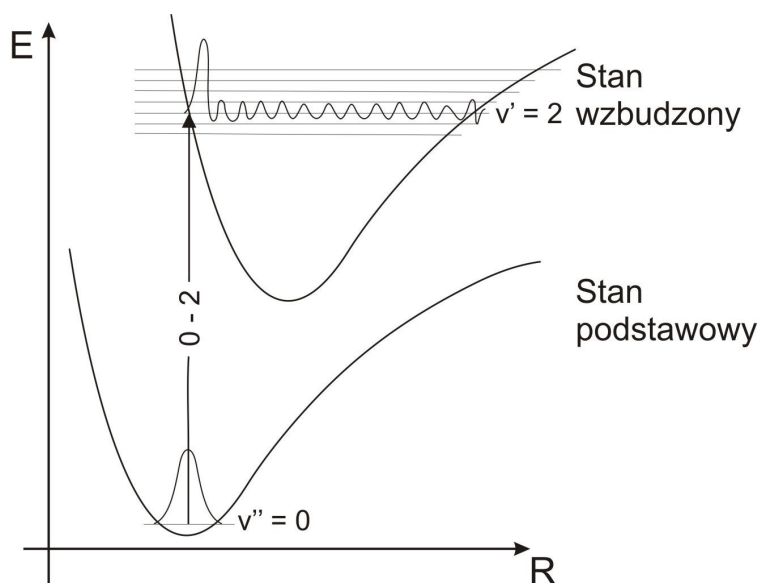
$$u_{LR}(R) = \frac{C_{m_1}}{R^{m_1}} + \frac{C_{m_2}}{R^{m_2}} + \dots$$

W Dodatku B przedstawione zostały przykłady plików „wsadowych” wykorzystywanych przy symulacjach z użyciem programu LEVEL.

1.4 Rozkład natężeń linii widmowych. Zasada Francka – Condon

Dla wszystkich przejść pomiędzy stanami elektronowymi w cząsteczkach obowiązuje zaproponowana w 1925 roku przez Francka i wyprowadzona na gruncie mechaniki kwantowej w 1928 przez Condon [13] tzw. zasada Francka – Condon. Można sformułować ją w następujący sposób [14]: *przejścia między stanami elektronowymi cząsteczki zachodzą tak szybko, w porównaniu z oscylacyjnym ruchem jąder atomów tworzących cząsteczkę, że odległość atomów, jak również ich prędkości nie zmieniają się podczas przejścia.*

Inaczej mówiąc, odległość międzyjądrowa jest stała, a przejścia elektronowe są przejściami pionowymi. Najbardziej prawdopodobne są te przejścia, które zachodzą między maksimami oscylacyjnej funkcji falowej, tj. między tymi położeniami jąder, w których prawdopodobieństwo ich znalezienia jest największe.



Rys. 5. Ilustracja zasady Francka – Condon

Zajmiemy się najpierw absorpcją promieniowania [1]. Natężenie przejścia elektronowo-oscylacyjnego jest określone przez macierzowe elementy przejść i reguły wyboru dla przejść elektronowych. Część elektronowa takich elementów macierzowych jest w pierwszym przybliżeniu niezależna od oscylacyjnej liczby kwantowej. Dla części

oscylacyjnej macierzowych elementów przejść, łączącej stany oscylacyjne o liczbach kwantowych v' i v'' , nie ma ścisłych reguł wyboru; reguły takie wynikają właśnie z zasady Francka – Condon.

W obrazie fizyki klasycznej jądra przebywają najdłużej w punktach zwrotnych oscylacji, tzn. w punktach, w których poziomy oscylacyjne przecinają krzywe energii potencjalnej (jest to również prawdziwe w obrazie kwantowomechanicznym, z tą jednak różnicą, że w najniższym poziomie oscylacyjnym, $v = 0$ prawdopodobieństwo znalezienia jądra jest największe w połowie drogi pomiędzy punktami zwrotnymi). Ponieważ jednak szerokość rozkładu prawdopodobieństwa jest skończona, zamiast jednego „ostrego” przejścia o dobrze zdefiniowanej oscylacyjnej energii wzbudzenia występuje cała seria przejść oscylacyjnych do sąsiadujących poziomów o różniących się prawdopodobieństwach przejścia i długościach fal promieniowania absorbowanego (bądź emitowanego). W sformułowaniu kwantowomechanicznym prawdopodobieństwo przejścia jest określone przez czynnik (całkę) Francka – Condon:

$$\int \chi_{v'}(\vec{R}) \chi_{v''}(\vec{R}) dV_m \quad (1.69)$$

tzn. przez całkę przekrywania się oscylacyjnych funkcji $\chi_{v''}$ w podstawowym stanie elektronowym E'' i funkcji $\chi_{v'}$ w elektronowym stanie wzbudzonym E' , przy tej samej odległości międzyjądrowej \vec{R} . Całkowanie następuje po współrzędnych jądrowych cząsteczki.

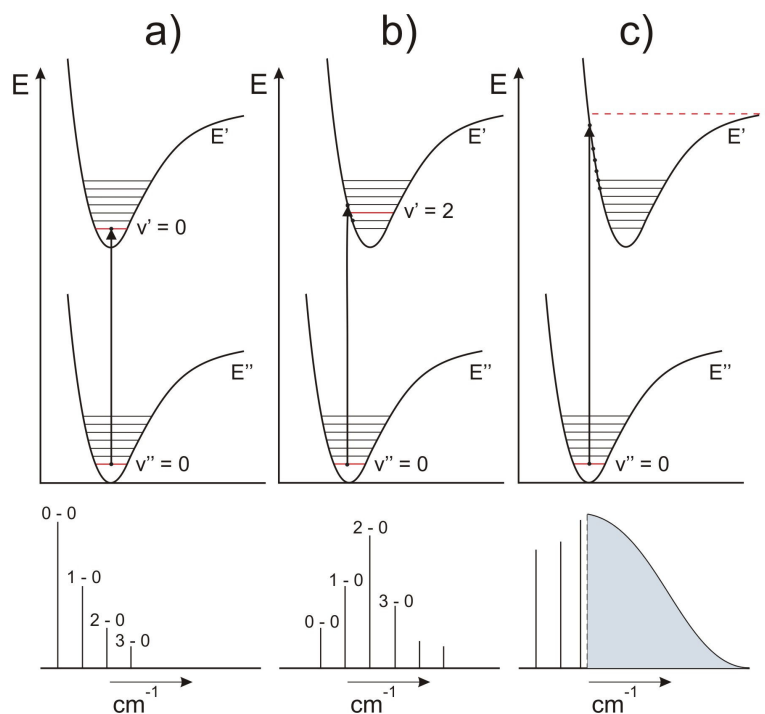
Rysunek 6 przedstawia różne rozkłady natężeń. Jeśli odległość międzyjądrowa nie zmienia się podczas wzbudzenia (tzn. $R_e'' = R_e'$), to minima krzywych energii potencjalnej leżą dokładnie nad sobą. Największe natężenie mają wówczas linie odpowiadające przejściom $v' = n \leftarrow v'' = n$, $n = 0, 1, 2$. W szczególności, gdy stanem początkowym cząsteczki jest stan podstawowy z $v'' = 0$, przejściem o największym natężeniu jest przejście pionowe z $v'' = 0$ do $v' = 0$, a wszystkie pozostałe przejścia mają mniejszą intensywność. Taki przypadek ilustruje rysunek 6a. Ponieważ wzbudzenie elektronu na ogół osłabia wiązanie, zazwyczaj odległość równowagowa w stanie wzbudzonym jest większa, tzn. $R_e'' < R_e'$. Jeżeli w podstawowym stanie elektronowym obsadzony jest tylko poziom oscylacyjny o $v'' = 0$, to obserwowane będą przejścia z tego poziomu do kilku poziomów v' , zależnie od wielkości całki Francka-Condon

(rozkład natężeń wygląda jak na rysunku 6b). Różnice energii pomiędzy stanem początkowym i stanami końcowymi, są wówczas dane przez

$$\Delta E = h\nu = E_{el}' + h\nu_e' \left[\left(\nu' + \frac{1}{2} \right) - x_e' \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] - \left[E_{el}'' + h\nu_e'' \left[\left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) - x_e'' \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \right] \quad (1.70)$$

W wyrażeniu tym $h\nu_e''$ i $h\nu_e'$ są kwantami oscylacyjnymi w stanie podstawowym i w stanie wzbudzonym, ekstrapolowanymi (w przybliżeniu Morsa) do międzyjądrowej odległości równowagi.

Jeżeli w wyniku wzbudzenia elektronowego zmiana długości wiązania jest bardzo duża, tak jak w części c rysunku 6, to przejścia pionowe prowadzą do poziomów o coraz większych wartościach ν' , aż do obszaru continuum (powyżej poziomu dysocjacji).



Rys. 6. Zasada Francka – Condona

Inny jest rozkład natężeń w widmie wtedy, gdy absorpcji promieniowania towarzyszy wzrost siły wiązania cząsteczki. Natężenie linii o najniższej energii przejścia nie jest już największe, a rozkład natężeń jest zbliżony do rozkładu pokazanego w części b rysunku 6. W takim przypadku oprócz linii przejścia $\nu' = 0 \leftarrow \nu'' = 0$ występują linie z $\nu' = 1, 2$ itd., o natężeniu większym niż natężenie linii $\nu' = 0 \leftarrow \nu'' = 0$.

1.5 Typy sprzężeń Hunda

Złożony charakter widm elektronowych wiąże się z obecnością kilku źródeł momentu pędu w cząsteczce oraz obecnością struktury oscylacyjnej i rotacyjnej w widmie cząsteczkowym. Aby należycie zinterpretować widmo, niezbędne jest zrozumienie sposobu sprzęgania się ze sobą różnych momentów pędu.

Oddziaływania pomiędzy atomami prowadzą do pojawienia się pola elektrycznego, w wyniku czego odpowiedni moment pędu elektronów precesuje wokół osi cząsteczki. W rezultacie zachowany jest jedynie rzut tego momentu pędu na oś międzycząsteczkową. Należy przy tym określić liczby kwantowe, które opiszą molekularne stany kwantowe. Liczby te zależą od charakteru sprzężeń pomiędzy różnymi całkowitymi momentami pędu.

1.5.1 Typy sprzężeń Hunda dla cząsteczki dwuatomowej

W cząsteczce dwuatomowej występują cztery źródła momentu pędu: wypadkowy orbitalny moment pędu elektronów \mathbf{L} , wypadkowy spin elektronów \mathbf{S} , rotacyjny moment pędu jąder \mathbf{N} oraz wypadkowy moment spinowy jąder \mathbf{I} . Alternatywnie można rozważać poszczególne spiny i momenty orbitalne sprzęgające się razem, tworząc wypadkowy elektronowy moment pędu \mathbf{J}_a . Momenty pędu sprzęgają się ze sobą z różną siłą na skutek występujących w cząsteczce trzech typów oddziaływań: pomiędzy \mathbf{L} i osią międzyjądrową, którego źródłem jest pole elektrostatyczne

wytwarzane przez dwa ładunki jądrowe, pomiędzy \mathbf{L} i \mathbf{S} , oraz pomiędzy \mathbf{N} i całkowitym elektronowym momentem pędu $\mathbf{\Omega}$ (Rys.7). $\mathbf{\Omega}$ jest sumą rzutów \mathbf{L} (Λ) oraz \mathbf{S} (Σ) na oś międzyjądrową:

$$\mathbf{\Omega} = |\Lambda + \Sigma|.$$

W zależności od oddziaływań, które prowadzą do sprzężenia odpowiednich momentów pędu, zmienia się sposób składania tychże momentów. W odniesieniu do pewnych szczególnych (granicznych) przypadków stosują się tak zwane typy sprzężeń Hunda [15] (pięć typów sprzężeń „a” – „e”). Do opisu stanów elektronowych cząsteczek Zn_2 najkorzystniej jest zastosować przypadek „a” lub „c” [14].

1.5.1.1 Sprzężenie Hunda typu „a”

Typ sprzężenia Hunda „a” zakłada, że sprzężenie pomiędzy rotacją cząsteczki i elektronowym momentem pędu (krętem elektronowym) jest bardzo słabe, podczas gdy kręt elektronowy jest silnie sprzężony z osią cząsteczki. W konsekwencji \mathbf{S} i \mathbf{L} są sprzężone z osią międzyjądrową. Kręt elektronowy $\mathbf{\Omega}$ jest dobrze zdefiniowany i składając się z krętem \mathbf{N} , odpowiadającym rotacji cząsteczki, daje wypadkowy całkowity moment pędu \mathbf{J} . Następuje nutacja $\mathbf{\Omega}$ i \mathbf{N} względem kierunku wektora \mathbf{J} , mającego stały kierunek i amplitudę. Wkład rotacji do energii termu elektronowego w tym przypadku wyraża wzór:

$$F_v = B_v [J(J+1) - \Omega^2], \quad (1.71)$$

Ponieważ $J = \Omega + N$, $N = 0, 1, 2, \dots$, J jest liczbą całkowitą, gdy Ω jest całkowita (przypadek parzystej liczby elektronów), natomiast J jest połówkowe dla Ω połówkowego (przypadek nieparzystej liczby elektronów). Całkowita energia termu elektronowego w ograniczeniu do zerowego rzędu przyjmuje postać:

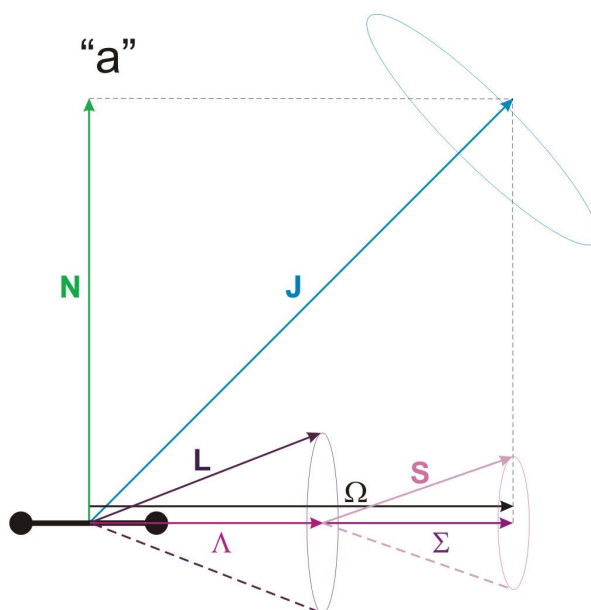
$$E = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_e + A_e \Omega^2 + B_e [J(J+1) - \Omega^2], \quad (1.72)$$

gdzie A_e oznacza stałą sprzężenia spin – orbita dla danego stanu elektronowego.
 W rozważanym przypadku, gdy \mathbf{L} i \mathbf{S} precesują niezależnie wokół osi międzyjądrowej, dobrze określone są ich rzuty na oś kwantyzacji:

$$\Lambda = |M_L|; \quad \Lambda = 0, 1, 2, \dots, L; \quad \Sigma = M_S = S, \dots, -S; \quad \Omega = |\Lambda + \Sigma|,$$

a zatem oznaczenia stanów mają następującą postać:

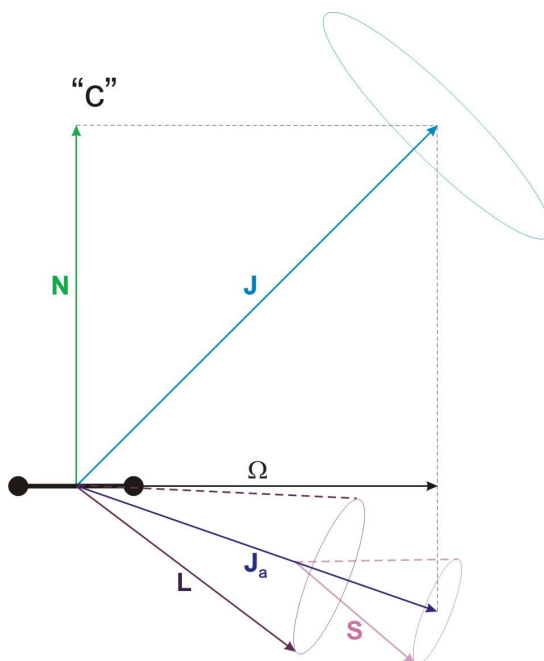
$$\text{zdegenerowane} \begin{cases} \Lambda = 0 & \text{ozn. } \Sigma \\ \Lambda = 1 & \text{ozn. } \Pi \\ \Lambda = 2 & \text{ozn. } \Delta \\ \Lambda = 3 & \text{ozn. } \Phi \\ \vdots & \end{cases}$$



Rys. 7. Typ „a” sprzężenia Hunda

1.5.1.2 Sprzężenie Hunda typu „c”

W pewnych przypadkach, szczególnie dla ciężkich molekuł, sprzężenie pomiędzy \mathbf{L} i \mathbf{S} jest silniejsze niż sprzężenie każdego z tych krętów z osią międzyjądrową (silne sprzężenie spin – orbita). W tym przypadku Λ i Σ nie są zdefiniowane. Oddziaływanie \mathbf{L} i \mathbf{S} daje w rezultacie elektronowy moment pędu \mathbf{J}_a , którego długość wynosi $|J_a| = \sqrt{J_a(J_a + 1)}\hbar$. \mathbf{J}_a następnie sprzęga się z osią cząsteczki dając całkowity kręt elektronowy $\mathbf{\Omega}$. W tym przypadku $\Omega = |M_{J_a}| = J_a, J_a - 1, \dots, \frac{1}{2}$ lub 0. Z kolei sprzężenie całkowitego krętu elektronowego $\mathbf{\Omega}$ i momentu pędu rotacji jądrowej \mathbf{N} daje w rezultacie całkowity moment pędu \mathbf{J} , tak jak w poprzednim przypadku. Wyrażenie na energię będzie teraz takie samo jak w przypadku „a”, jednakże układ termów jest tutaj nieco inny, co spowodowane jest bardzo dużą wartością stałej A_e .



Rys. 8. Typ „c” sprzężenia Hunda

Energia stanu elektronowego cząsteczki zależy zatem od Ω , od głównej liczby kwantowej n i od rzutów całkowitego orbitalnego momentu pędu oraz całkowitego spinu na oś międzyjądrową. Stosowana jest przy tym notacja:

- przypadek Hunda „a”: $X^{2S+1}\Lambda_{\Omega}$

- przypadek Hunda „c”: $X^{2S+1}\Omega$

Przez „X” należy tutaj rozumieć odpowiednią literę łacińską, przy czym stan podstawowy oznaczany jest właśnie X, a wzbudzone stany elektronowe kolejnymi literami alfabetu: A, B, C,... Zwykle, dla jednoznacznego zdefiniowania poziomu elektronowego, podaje się również informację do jakiej asymptoty atomowej koreluje dany stan elektronowy.

1.6 Symetrie elektronowych funkcji falowych dimerów

Analiza symetrii elektronowej funkcji falowej ψ_{el} jest niezbędna do pełnej klasyfikacji stanów elektronowych cząsteczek, a także do określenia reguł wyboru w przejściach elektronowych. Symetria ψ_{el} zależy od symetrii pola wytwarzanego przez jądra atomowe, w którym poruszają się elektrony. Skupimy uwagę na symetrii ψ_{el} względem dowolnej płaszczyzny zawierającej oba jądra oraz względem środka osi międzyjądrowej O, z którym można związać początek układu współrzędnych. Założymy przy tym, że rozkład elektronów nie ulega zmianie podczas odbić względem wspomnianej płaszczyzny i punktu O.

Dla takich cząsteczek jak Zn_2 , każda płaszczyzna zawierająca oś cząsteczki stanowi płaszczyznę symetrii. Odbicia symetryczne względem takiej płaszczyzny można opisać operatorem σ [3]. Dwukrotne odbicie przywraca układ do stanu wyjściowego, zatem:

$$\sigma(\sigma\psi_{el}) = \sigma^2\psi_{el} = +\psi_{el} \Rightarrow \sigma\psi_{el} = \pm\psi_{el}.$$

Mówimy, że funkcja falowa niezdegenerowanych stanów elektronowych (tzw. stany Σ) jest parzysta, jeśli zachowuje ona znak podczas odbicia. Oznaczamy ją wtedy ψ^+ :

$$\sigma\psi_{el}^+ = +\psi^+ .$$

W przeciwnym przypadku funkcja jest nieparzysta, co oznaczamy ψ^- :

$$\sigma\psi_{el}^- = -\psi^- .$$

Konwencji tej nie stosuje się do zdegenerowanych stanów elektronowych, ze względu na bardziej złożony charakter opisywanych operacji.

Symetryczne względem punktu O są jedynie cząsteczki homojądrowe ($Z_A = Z_B$). W identycznym układzie współrzędnych jak opisany powyżej i przy zachowanym położeniu jąder, przekształcenie symetrii I pociąga za sobą zmianę wszystkich współrzędnych określających położenie elektronów:

$$I|\psi_{el}(r)|^2 = |\psi_{el}(-r)|^2 = |\psi_{el}(+r)|^2 .$$

Podobnie jak dla symetrii względem płaszczyzn, wyróżniamy stany dla których elektronowa funkcja falowa nie zmienia się mimo zmiany znaku współrzędnych elektronów (stany parzyste) oznaczane są literą „g” (niem. „gerade”), oraz takie, dla których zmienia znak (stany nieparzyste) oznaczane są „u” („ungerade”):

$$I^2\psi_{el} = \psi_{el} \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} I\psi_g = +\psi_g \\ I\psi_u = -\psi_u \end{cases} .$$

Dzięki obserwacji zmian funkcji falowej cząsteczki i elementu macierzowego operatora momentu dipolowego, z uwzględnieniem własności operacji symetrii, otrzymujemy reguły wyboru przejść [16]:

1) główne reguły wyboru:

- $\Delta J = 0, \pm 1$ z wykluczeniem przejść $J = 0 \leftrightarrow J = 0$

dozwolone są wyłącznie te przejścia pomiędzy stanami rotacyjnymi, które mieszają parzystość stanów:

- $+ \leftrightarrow -$; $+ \leftrightarrow +$; $- \leftrightarrow -$

- $g \leftrightarrow u$; $g \leftrightarrow g$; $u \leftrightarrow u$

2) reguły wyboru obowiązujące dla przypadku Hunda „a”:

$$- \Delta \Lambda = 0, \pm 1 \Rightarrow \begin{cases} \Sigma \leftrightarrow \Sigma, \Sigma \leftrightarrow \Pi, \Pi \leftrightarrow \Delta, \text{ itd.} \\ \Delta \leftrightarrow \Sigma, \Phi \leftrightarrow \Sigma, \text{ itd.} \end{cases}$$

- dozwolone są tylko przejścia bez zmiany parzystości

$$\Rightarrow \begin{cases} \Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+, \Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-, 0^+ \leftrightarrow 0^+, 0^- \leftrightarrow 0^-; \\ \Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-, 0^+ \leftrightarrow 0^-. \end{cases}$$

- dozwolone są tylko przejścia między stanami o jednakowej multipletowości

$$\Rightarrow \Delta S = 0$$

- zachowany jest rzut spinu na oś międzyjądrową $\Rightarrow \Delta \Sigma = 0$

$$- \Delta \Omega = 0, \pm 1$$

- wzbronione są przejścia pomiędzy stanami o $\Omega = 0$ w których $\Delta J = 0$

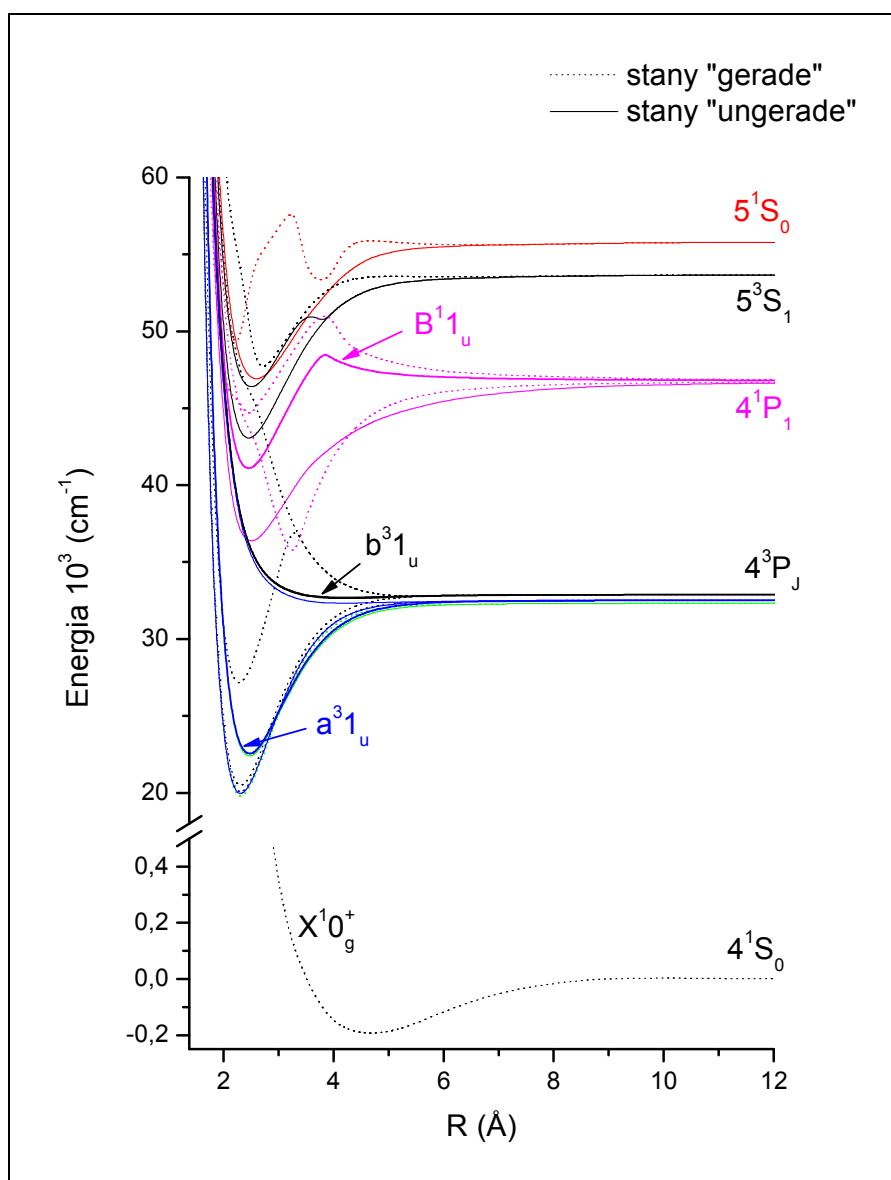
3) reguły wyboru obowiązujące dla przypadku Hunda „c”:

$$- \Delta \Omega = 0, \pm 1$$

$$- 0^+ \leftrightarrow 0^+ ; 0^- \leftrightarrow 0^- ; 0^+ \leftrightarrow 0^-.$$

2 Symulacje komputerowe widm wzbudzenia oraz widm fluorescencji dla cząsteczki Zn_2

Wszystkie symulacje w niniejszej pracy wykonane zostały dla dimera cynku, dla przejść pomiędzy stanem podstawowym $X^10_g^+$ a trzema stanami wzbudzonymi: $B^11_u(4^1P_1)$, $a^31_u(4^3P_1)$, $b^31_u(4^3P_2)$. W nawiasach umieszczone zostały asymptoty, do których stany te korelują (patrz rysunek poniżej).



Rys. 9. Krzywe energii potencjalnej cząsteczki Zn_2 , otrzymane w wyniku obliczeń *ab initio* Krośnickiego [17].

Różne izotopy danego pierwiastka charakteryzują się różną energią poziomów oscylacyjnych [16], co uzasadnić można rozpatrując częstość oscylatora harmonicznego: $\nu_{osc}^i \propto (k/\mu_i)^{1/2}$, gdzie i oznacza izotop o masie zredukowanej μ_i . Cynk występuje w pięciu różnych odmianach – izotopach, różniących się między sobą liczbą masową A atomów (liczba nukleonów w jądrze atomu pierwiastka) wchodzących w ich skład (${}^A\text{Zn}$: ${}^{64}\text{Zn}$, ${}^{66}\text{Zn}$, ${}^{67}\text{Zn}$, ${}^{68}\text{Zn}$ i ${}^{70}\text{Zn}$). Poniższa tabela przedstawia izotopomery Zn_2 i liczby masowe (A_1, A_2) w jednostkach mas atomowych [u] ($1\text{u} = 1.66043 \times 10^{-27}$ kg) wraz z poszczególnymi kombinacjami ($m_{A_1} + m_{A_2}$) w [u] oraz zawartość procentową danego izotopu (tzw. abundancję) w naturalnym cynku.

Tabela 1. Izotopomery Zn_2 (objaśnienia w tekście). μ_{SR} oznacza średnią masę zredukowaną.

A_1	A_2	$A_1 + A_2$	m_{A_1}	m_{A_2}	$m_{A_1} + m_{A_2}$	μ_{SR}	abundancja
64	64	128	63,92914	63,92914	127,8583	31,96457	23,6196
64	66	130	63,92914	65,92603	129,8552	32,45612	27,1188
64	67	131	63,92914	66,92712	130,8563	32,69689	3,9852
64	68	132	63,92914	67,92484	131,854	32,94812	18,2736
66	66		65,92603	65,92603	131,8521		7,7841
66	67	133	65,92603	66,92712	132,8532	33,2114	2,2878
64	70	134	63,92914	69,92532	133,8545	33,43843	0,5832
66	68		65,92603	67,92484	133,8509		10,4904
67	67		66,92712	66,92712	133,8542		0,1681
67	68	135	66,92712	67,92484	134,852	33,71114	1,5416
66	70	136	65,92603	69,92532	135,8514	33,94791	0,3348
68	68		67,92484	67,92484	135,8497		3,5344
67	70	137	66,92712	69,92532	136,8524	34,19669	0,0492
68	70	138	67,92484	69,92532	137,8502	34,45528	0,2256
70	70	140	69,92532	69,92532	139,8506	34,96266	0,0036

Poniższa tabela zawiera wyniki obliczeń *ab initio* Czuchaja z roku 2004 [11], które posłużyły do wysymulowania krzywych energii potencjalnej dla stanu podstawowego i wymienionych już stanów wzbudzonych.

Tabela 2. Wyniki obliczeń *ab initio* [Czuchaj 2004 [11]].

Energie podano w [cm^{-1}].

R [bohr]	R [Å]	$X^10_g^+$	$B^11_u(^1P_1)$	$a^31_u(^3P_1)$	$b^31_u(^3P_2)$
3,5	1,85	24747,27	9397,25	9676,2	24059,47
3,75	1,98	15319,569	968,98	323,95	15496,45
4	2,12	9558,4317	-3482,19	-5007,97	10095,61
4,25	2,25	5999,3273	-5557,76	-7817,25	6622,21
4,5	2,38	3775,6097	-6231,33	-9080,98	4400,9
4,75	2,51	2368,2192	-6064,96	-9387,59	2950,18
5	2,65	1463,7154	-5399,29	-9107,32	1978,35
5,25	2,78	871,8981	-4445,67	-8479,18	1308,95
5,5	2,91	478,6041	-3337,11	-7660,98	835,77
5,75	3,04	213,1441	-2384,6	-6757,19	493,37
6	3,18	34,3113	-1535,01	-5840,01	239,22
6,25	3,31	-84,2115	-728,65	-4964,52	43,24
6,5	3,44	-160,1287	19,31	-4173,75	-107,99
6,75	3,57	-206,1486	719,44	-3482,63	-209,61
7	3,7	-231,4104	1364,7	-2886,53	-269,51
7,25	3,84	-242,2245	1940,37	-2378,89	-307,513
7,5	3,97	-242,8097	2424,1	-1966,49	-329,719
7,75	4,1	-236,1151	1920,85	-1597,33	-333,474
8	4,23	-224,365	1516,57	-1303,68	-327,305
8,25	4,37	-209,3334	1302,36	-1062,92	-316,04
8,5	4,5	-192,4385	1152,03	-866,49	-303,53
8,75	4,63	-174,8294	1034,82	-707,81	-287,95
9	4,76	-157,3478	938,48	-580,07	-269,51

9,25	4,89	-140,5741	857,49	-477,36	-249,99
9,5	5,03	-124,9129	788,13	-395,5	-229,58
9,75	5,16	-110,593	727,79	-329,86	-209,15
10	5,29	-97,7008	675,55	-276,76	-188,75
10,5	5,56	-76,2909	587,09	-198,19	-150,78
11	5,82	-60,1616	514,45	-144,64	-118,08
11,5	6,09	-47,951	454,54	-107,54	-91,52
12	6,35	-39,8103	402,95	-82,53	-72,43
13	6,88	-28,1663	321,31	-54,64	-49,6
14	7,41	-21,1309	259,63	-40,6	-37,53
15	7,94	-16,75092	212,45	-31,61	-29,64
16	8,47	-13,42253	175,36	-25,45	-23,92
17	9	-10,96	145,73	-20,85	-19,53
18	9,53	-8,7941077	124	-17,34	-16,25
19	10,05	-7,3109011	104,69	-14,26	-13,6
20	10,58	-6,0664118	88,89	-12,07	-11,63
21	11,11	-5,1596868	76,38	-10,31	-9,88
22	11,64	-4,369381	65,62	-8,67658	-8,42373
23	12,17	-3,6905686	56,62	-7,24	-7,02
24	12,7	-3,1452623	49,17	-5,87897	-5,71
25	13,23	-2,6928094	42,8	-4,68	-4,61
26	13,76	-2,3073866	37,53	-3,51	-3,51
27	14,29	-1,9963	32,92	-2,48189	-2,38634
28	14,82	-1,703	29,41	-1,68257	-1,46815
30	15,88	-1,2238	22,6	-0,65	-0,65
32	16,93	-1,0553	17,35	-0,21	-0,38302
34	17,99	-0,9146	13,17	-0,22	-0,2439
36	19,05	-0,789	9,22	-0,22	-0,22
38	20,11	-0,6408	6,81	-0,22	-0,22
40	21,17	-0,4868	4,83	-0,22	-0,22
50	26,46	0	0	0	0

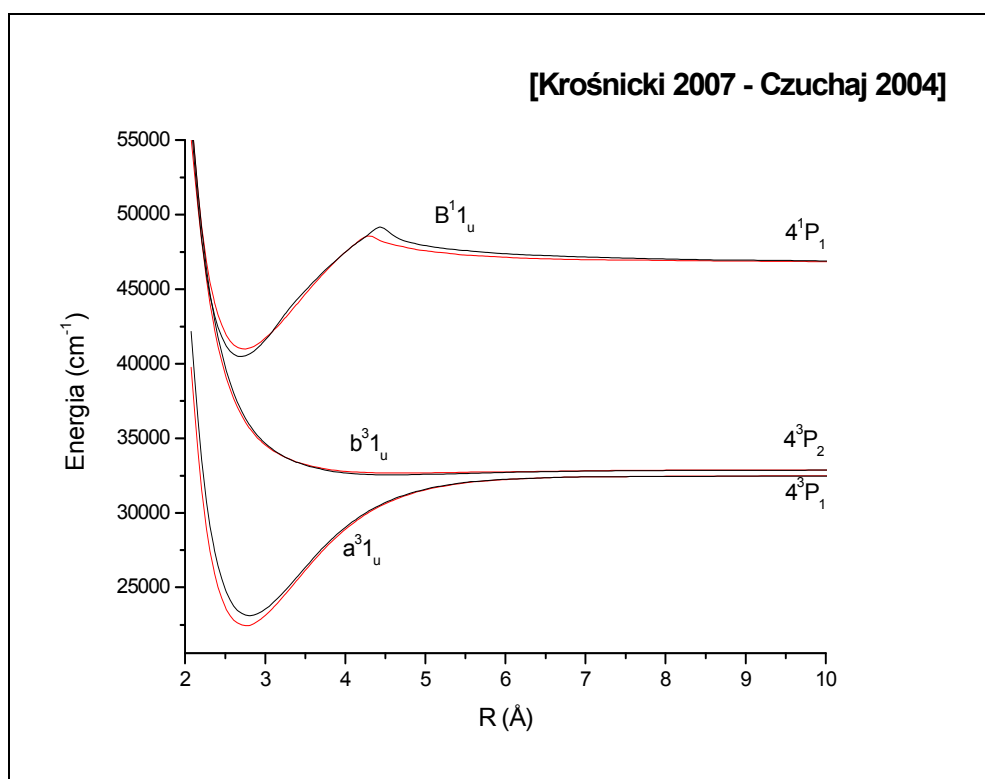
Tabela 3 przedstawia wyniki obliczeń *ab initio* Krośnickiego otrzymane w 2007 roku [17]. Należy zwrócić uwagę, że w wynikach tych do każdego z obliczonych punktów stanu wzbudzonego dodana została wartość energii asymptoty, do której dany stan koreluje. Tak przygotowane punkty mogą bezpośrednio zostać użyte w symulacji. Używając jednak w pliku „wsadowym” programu punktów z uwzględnioną już energią asymptoty, w miejscu, gdzie należy podać jej wartość wpisujemy zero. Nie prowadzi to do żadnych błędów obliczeniowych. Energie asymptot rozważanych w tej pracy stanów wynoszą: (4^1P_1) = 46745,40; (4^3P_1) = 32501,40; (4^3P_2) = 32890,33 [18].

Tabela 3. Wyniki obliczeń *ab initio* [Krośnicki 2007 [17]].
Energie w [cm^{-1}]. W punktach dla stanów wzbudzonych uwzględniono wartości energii asymptot (szczegóły w tekście).

R [bohr]	R [\AA]	$X^1O_g^+$	$B^11_u(^1P_1)$	$a^31_u(^3P_1)$	$b^31_u(^3P_2)$
3,5	1,85	21748,16	56748,71	39763,6	55129,63
3,75	1,98	12984,58	48591,01	30859,95	47563,54
4	2,12	7792,425	44133,33	25960,86	42314,26
4,25	2,25	4704,527	41908,86	23526,69	39038,36
4,5	2,38	2866,119	41071,7	22601,75	36969,18
4,75	2,51	1771,775	41073,67	22477,6	35623,18
5	2,65	1117,653	41529,19	22925,55	34747,83
5,25	2,78	719,5695	42258,03	23679,86	34147,78
5,5	2,91	468,0735	43128,84	24583,32	33717,97
5,75	3,04	300,8119	44057,23	25535,71	33402,89
6	3,18	183,3052	44988,58	26473,22	33170,88
6,25	3,31	98,12711	45884,91	27355,51	33001,18
6,5	3,44	32,78951	46719,62	28158,63	32879,02
6,75	3,57	-24,1642	47475,35	28870,78	32793,39
7	3,7	-74,2922	48143,04	29488,98	32735,75
7,25	3,84	-113,117	48572,14	30016,49	32699,36
7,5	3,97	-141,583	48259,36	30460,53	32678,84

7,75	4,1	-162,17	48014,38	30830,36	32669,91
8	4,23	-176,326	47826,91	31135,76	32669,27
8,25	4,37	-185,39	47680,19	31386,23	32674,36
8,5	4,5	-190,526	47562,07	31590,43	32683,21
8,75	4,63	-192,611	47464,86	31756,24	32694,4
9	4,76	-192,282	47383,64	31890,36	32706,87
9,25	4,89	-189,582	47315,14	31998,71	32719,9
9,5	5,03	-184,842	47257,09	32086,2	32733,05
9,75	5,16	-178,543	47207,75	32156,89	32745,98
10	5,29	-170,795	47165,76	32214,15	32758,53
10,5	5,56	-152,162	47099,39	32298,71	32781,97
11	5,82	-131,334	47050,52	32355,49	32802,67
11,5	6,09	-110,286	47013,65	32394,34	32820,23
12	6,35	-90,3797	46984,94	32421,49	32834,73
13	6,88	-56,7122	46942,78	32455,02	32855,76
14	7,41	-32,6359	46912,38	32473,44	32868,82
15	7,94	-17,3165	46888,5	32483,91	32876,61
16	8,47	-5,37713	46868,51	32489,83	32881,09
17	9	1,360743	46851,83	32493,37	32883,76
18	9,53	3,160435	46837,58	32495,56	32885,43
19	10,05	3,467699	46825,67	32496,99	32886,55
20	10,58	3,160435	46815,33	32497,93	32887,25
22	11,64	1,404638	46798,96	32499,45	32888,51
24	12,7	0,351159	46786,88	32499,91	32888,9
26	13,76	-0,39505	46778	32500,21	32889,16
28	14,82	-0,63648	46771,37	32500,48	32889,43
32	16,93	-0,4609	46763,14	32500,76	32889,69
36	19,05	-0,32921	46757,98	32501,03	32889,95
40	21,17	-0,24142	46754,56	32501,14	32890,06
50	26,46	-0,13168	46750,1	32501,25	32890,2

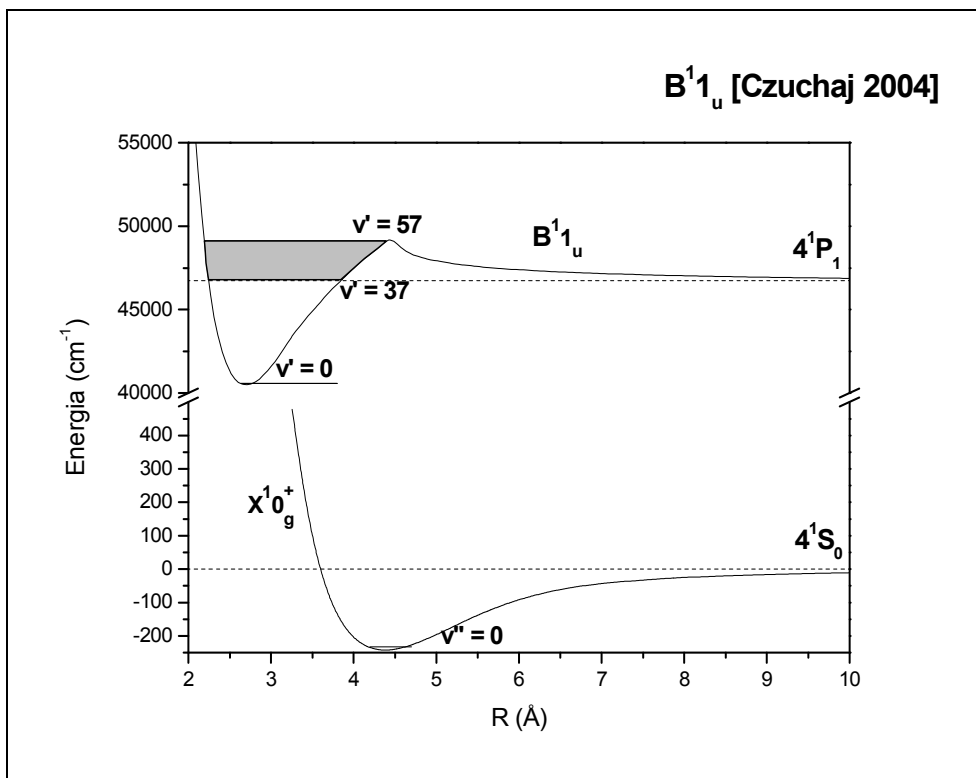
Wyniki te, podobnie jak wyniki Czuchaja, zostały użyte przy symulacji krzywych energii potencjalnej stanu podstawowego i trzech interesujących nas stanów wzbudzonych, a następnie do określenia zależności współczynników Francka – Condona (F – C) od długości fali, wyrysowania wykresów Birge – Sponer (zależności $\Delta G_{v'+1/2}(v'+1/2)$) oraz do wysymulowania widm fluorescencji. Rysunek 10 stanowi porównanie krzywych energii potencjalnej rozpatrywanych stanów wzbudzonych, otrzymanych na podstawie wyników Krośnickiego [17] i Czuchaja [11].



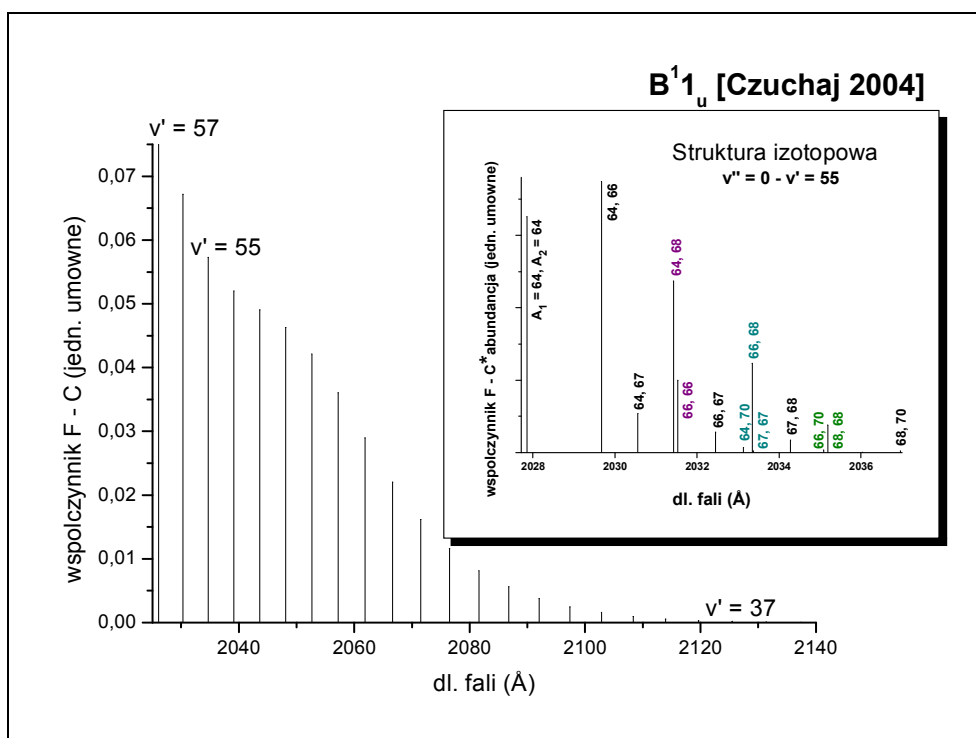
Rys. 10. Porównanie krzywych energii potencjalnej stanów: B¹1_u(¹P₁), a³1_u(³P₁), b³1_u(³P₂), otrzymanych w wyniku obliczeń *ab initio* Czuchaja (kolor czarny) [11] i Krośnickiego (kolor czerwony) [17].

Poniżej zamieszczone zostały wyniki symulacji przeprowadzonych przy użyciu programów komputerowych BCONT 2.2 (patrz rozdział 1.3.3.1) oraz LEVEL 8.0 (rozdział 1.3.3.2). Zarówno widma fluorescencji jak i widma wzbudzenia (zależność współczynników Francka – Condon od długości fali) wykonane zostały dla izotopomera $^{64}\text{Zn}^{64}\text{Zn}$. Dla uwidocznienia złożonej struktury każdego pojedynczego pików ze względu na istniejącą strukturę izotopową, na wszystkie wykresy odpowiadające wzbudzeniu naniesione zostały dodatkowe, ilustrujące to zjawisko dla wybranego przejścia $v' \leftarrow v'' = 0$. Kolorami wyszczególniono izotopy o takiej samej sumie A_1 i A_2 (przyporządkowanie kolorów jak w Tabeli 1). Należy zauważyć, że na każdym z wykresów struktury izotopowej nie został zaznaczony pik odpowiadający izotopomerowi $^{70}\text{Zn}^{70}\text{Zn}$, ze względu na zbyt małą jego wartość (iloczyn wyznaczonego współczynnika F–C i abundancji). Powodem tego jest najniższa ze wszystkich izotopomerów cynku abundancja $^{70}\text{Zn}^{70}\text{Zn}$ (0,0036%). Pik jemu odpowiadający, w porównaniu z pozostałymi zawsze znajdował się w największych długościach fal.

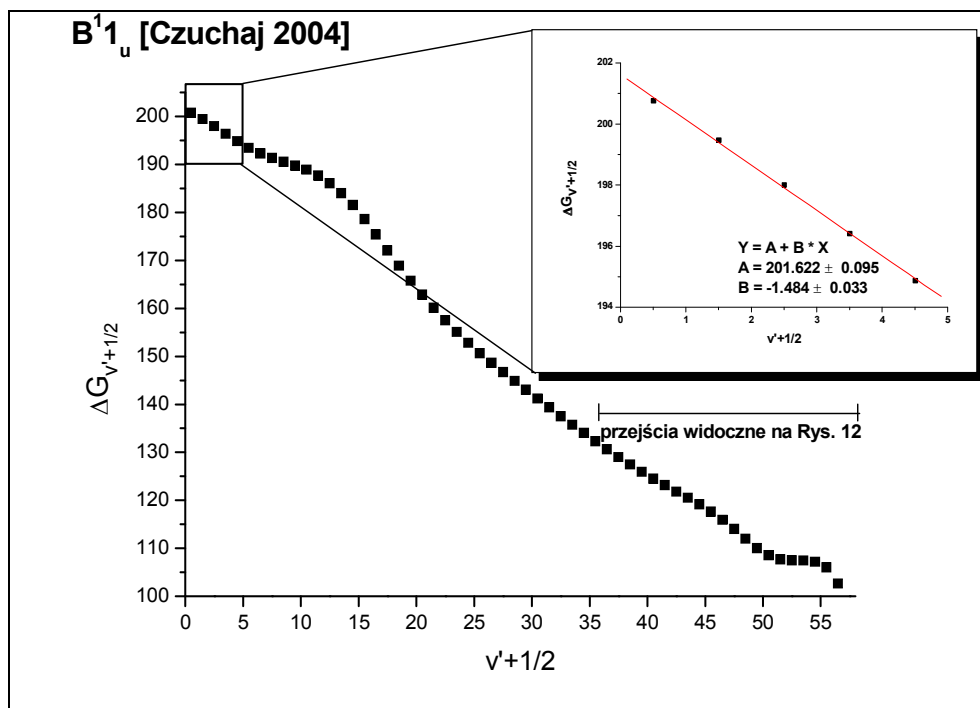
Stan B^1I_u



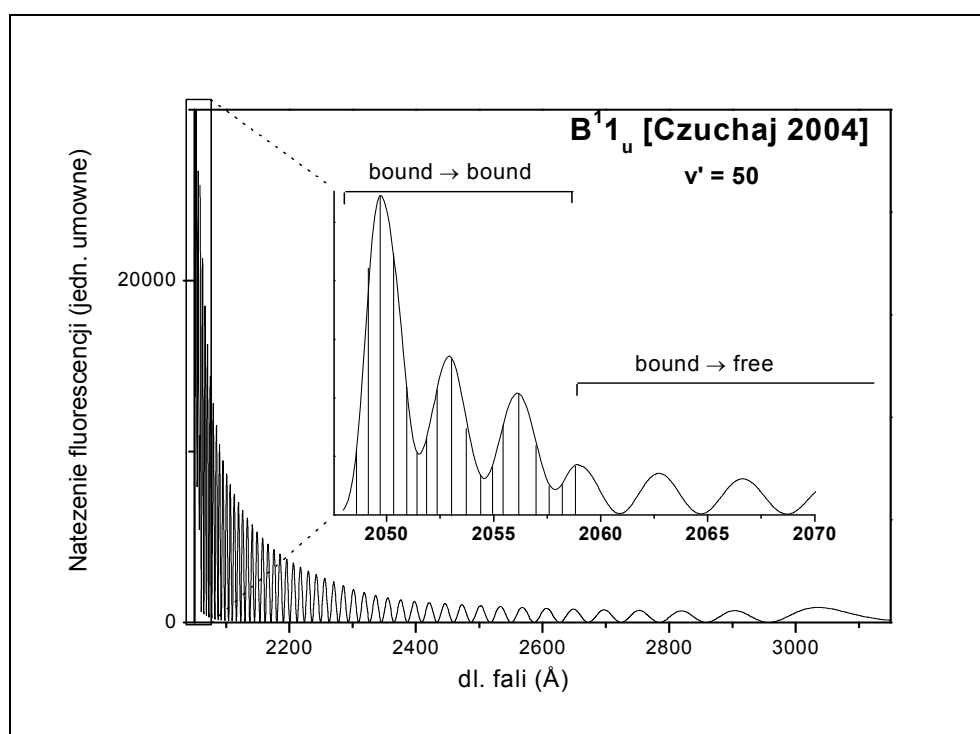
Rys. 11. Krzywe energii potencjalnej stanów X^1O_g oraz B^1I_u na podstawie wyników *ab initio* Czuchaja [11]. Szarym kolorem zaznaczono obszar poziomów oscylacyjnych widocznych na wykresie F – C w funkcji długości fali.



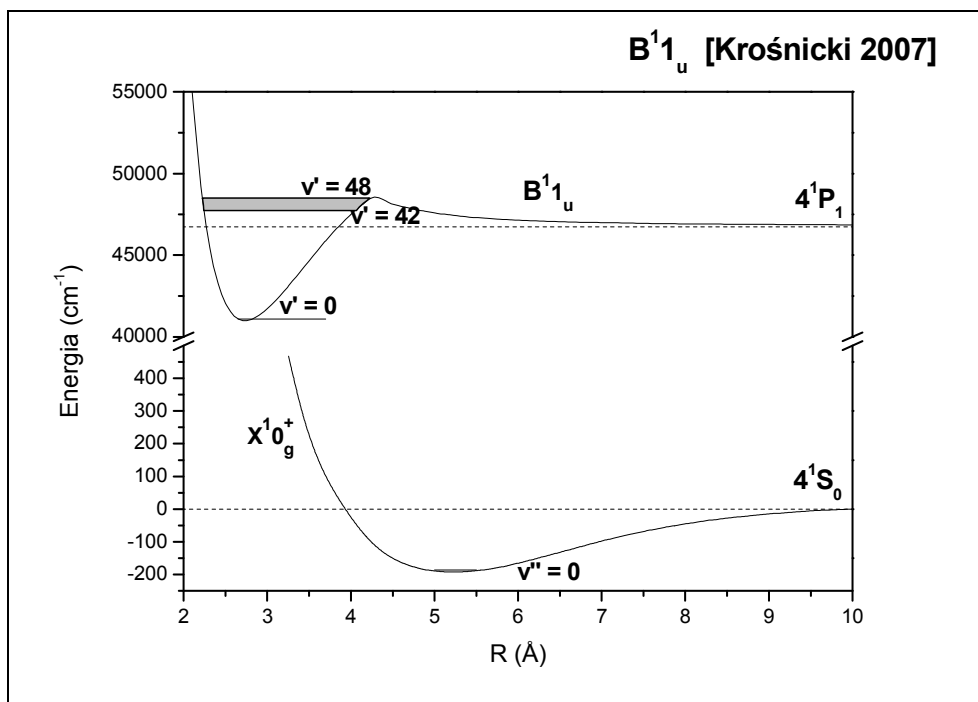
Rys. 12. Współczynniki Francka – Condon w funkcji długości fali dla przejścia $B^1I_u \leftarrow X^1O_g$ i krzywych energii potencjalnej widocznych na Rys. 11.



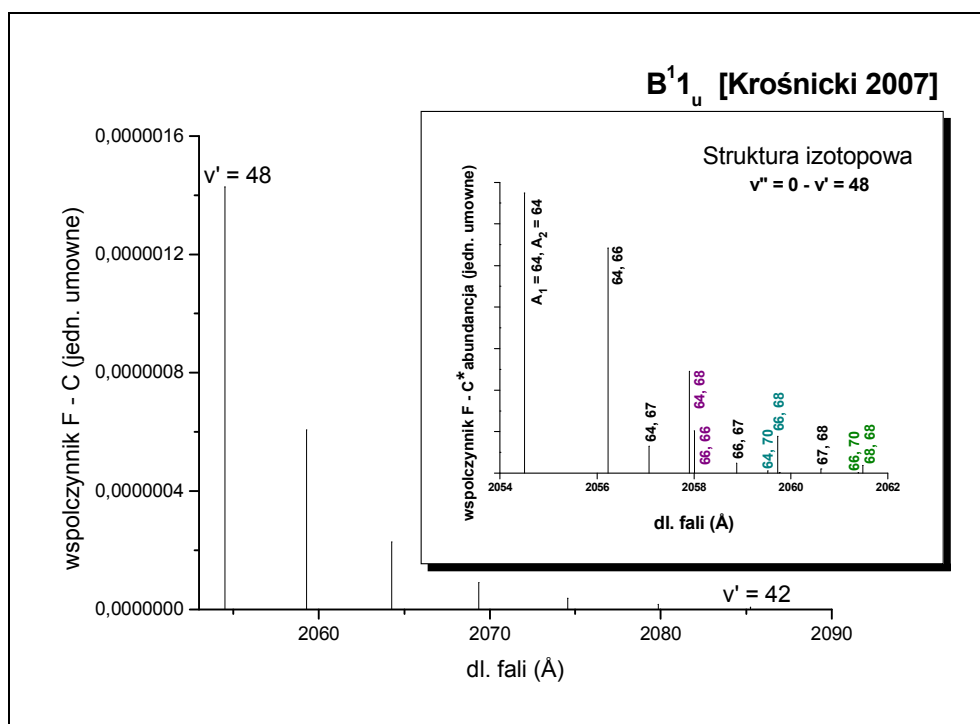
Rys. 13. Zależność $\Delta G_{v'+1/2}(v'+1/2)$ (tzw. wykres Birge – Sponer) dla przejścia $B^1 1_u \leftarrow X^1 0_g^+$ i krzywych energii potencjalnej widocznych na Rys. 11.



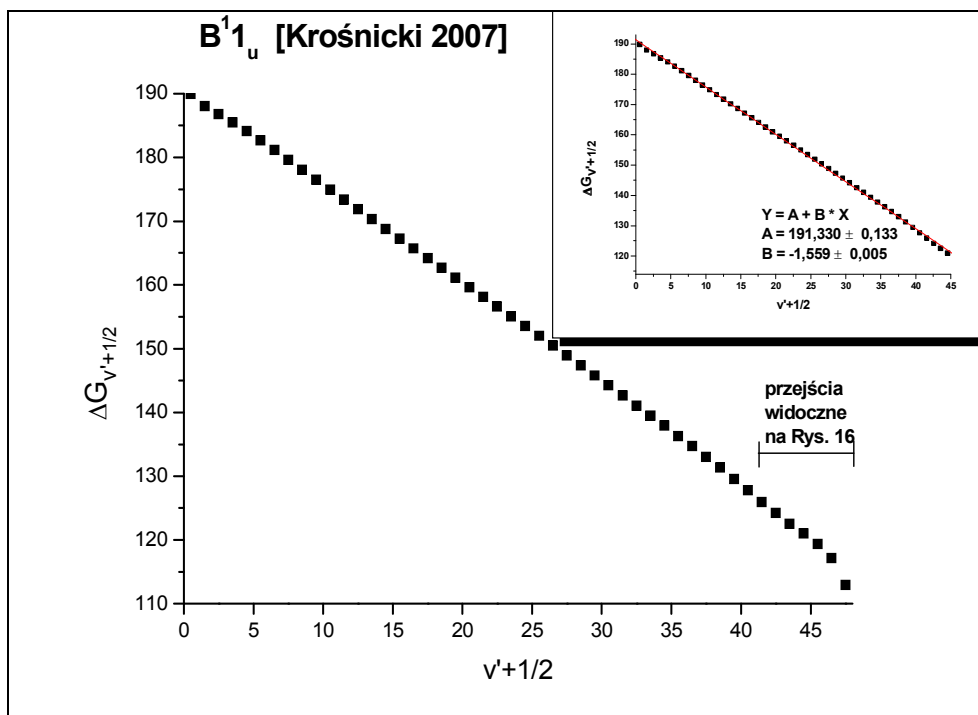
Rys. 14. Symulacja widma fluorescencji w funkcji długości fali dla przejścia $B^1 1_u(v' = 50) \rightarrow X^1 0_g^+$. Wyniki odpowiadające krzywym energii potencjalnej zilustrowanym na Rys. 11.



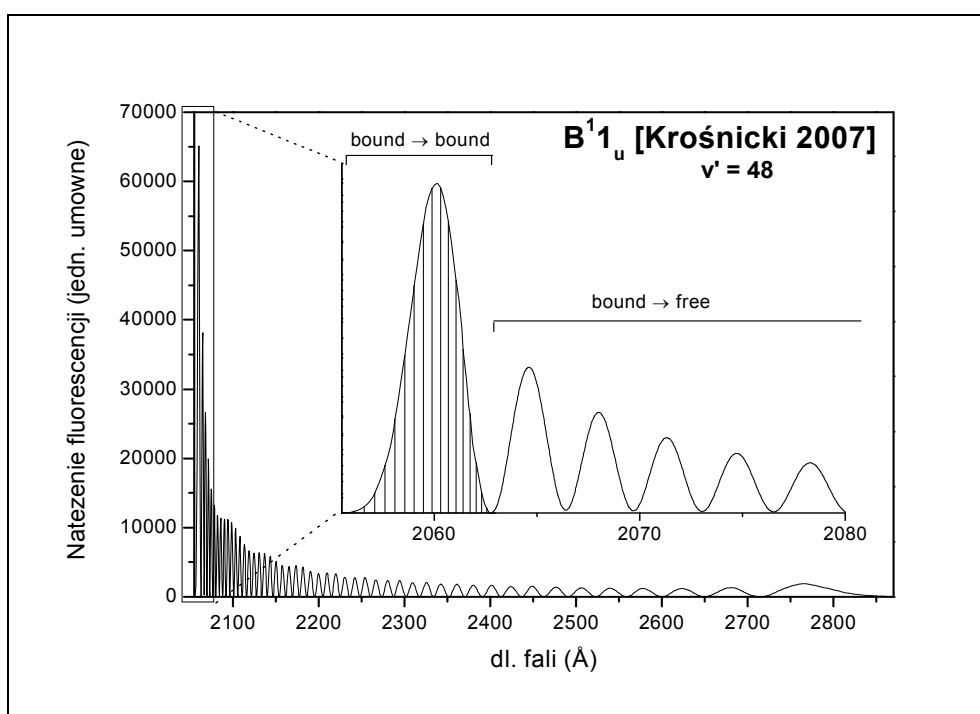
Rys. 15. Krzywe energii potencjalnej stanów $X^10_g^+$ oraz B^11_u na podstawie wyników *ab initio* Krośnickiego [17]. Szarym kolorem zaznaczono obszar poziomów oscylacyjnych widocznych na wykresie $F - C$ w funkcji długości fali.



Rys. 16. Współczynniki Francka – Condona w funkcji długości fali dla przejścia $B^11_u \leftarrow X^10_g^+$ i krzywych energii potencjalnej widocznych na Rys. 15.

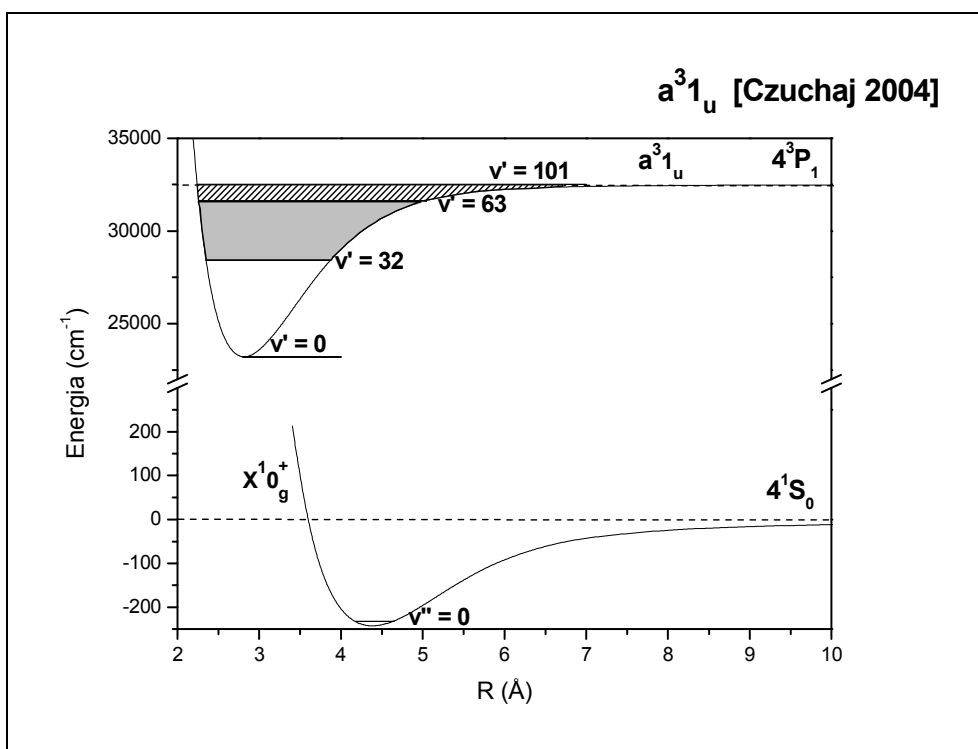


Rys. 17. Zależność $\Delta G_{v'+1/2}(v'+1/2)$ dla przejścia $B^1 1_u \leftarrow X^1 0_g^+$ oraz krzywych energii potencjalnej widocznych na Rys. 15.

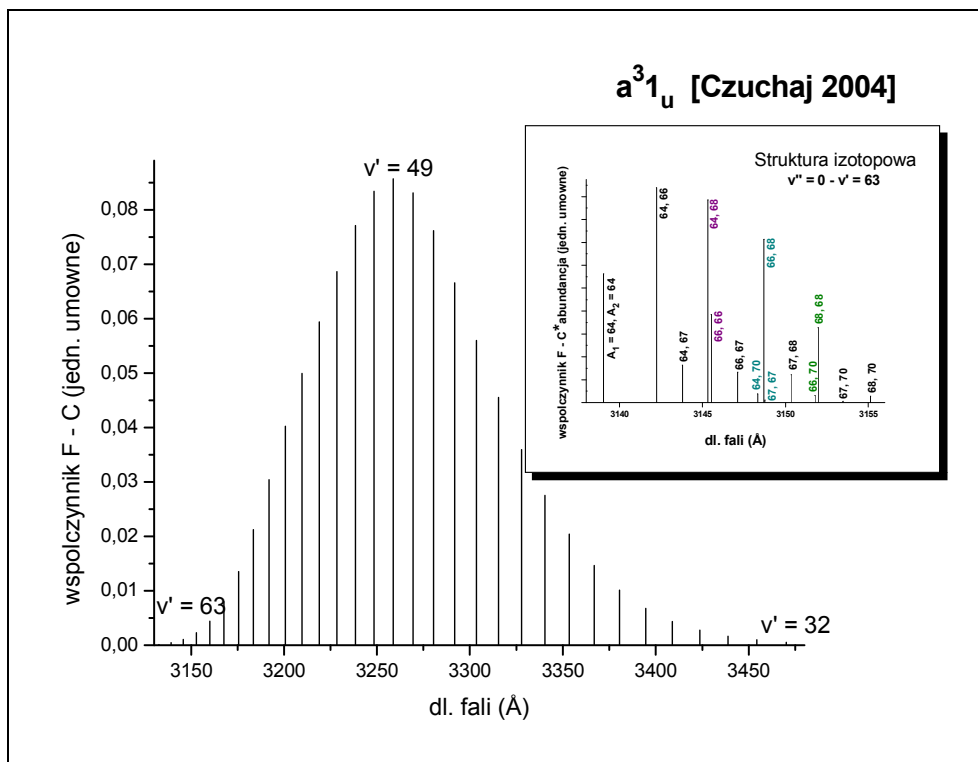


Rys 18. Symulacja widma fluorescencji w funkcji długości fali dla przejścia $B^1 1_u(v' = 48) \rightarrow X^1 0_g^+$. Wyniki odpowiadające krzywym energii potencjalnej zilustrowanym na Rys. 15.

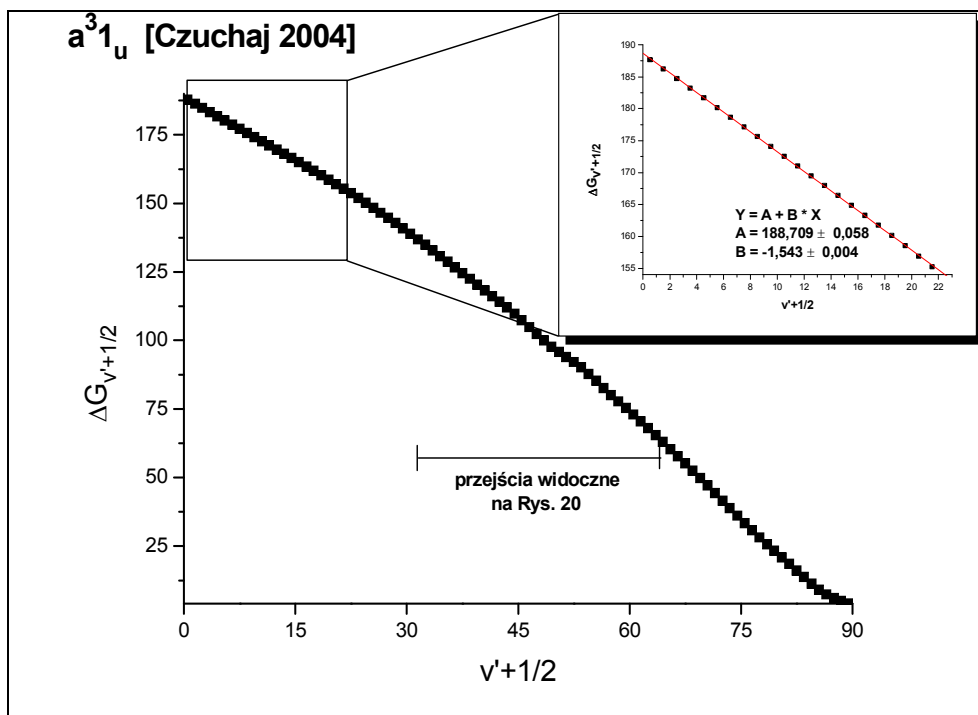
Stan a^31_u



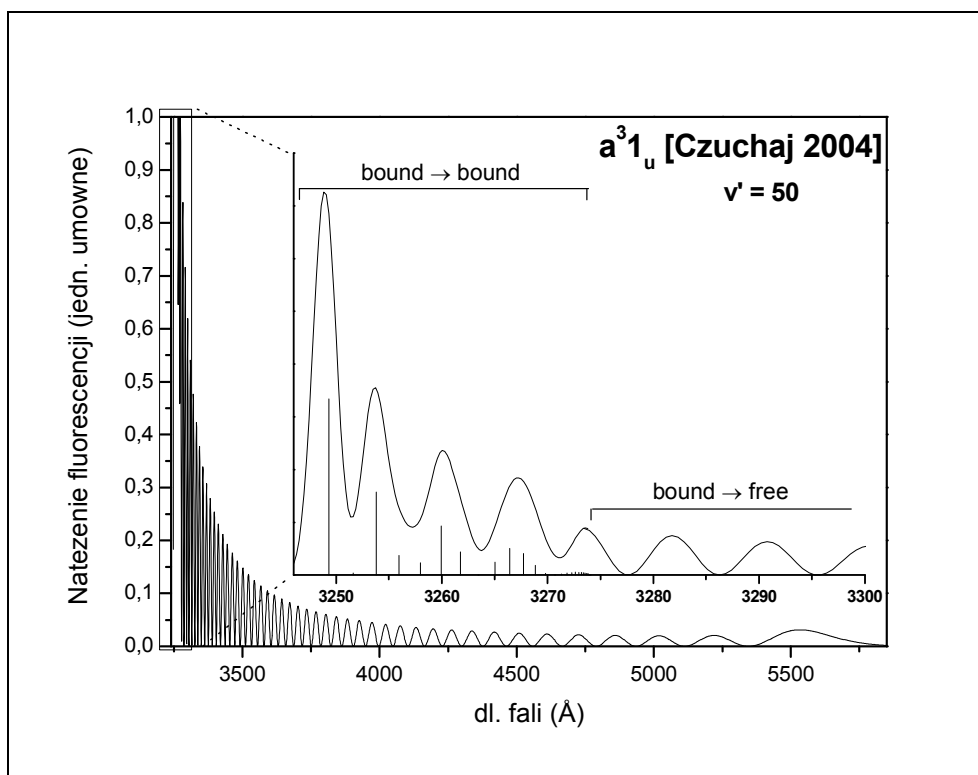
Rys. 19. Krzywe energii potencjalnej stanów $X^10_g^+$ oraz a^31_u na podstawie wyników *ab initio* Czuchaja [11]. Zakreskowana część pokazuje poziomy oscylacyjne policzone przez program, ale nie widoczne na Rys. 20.



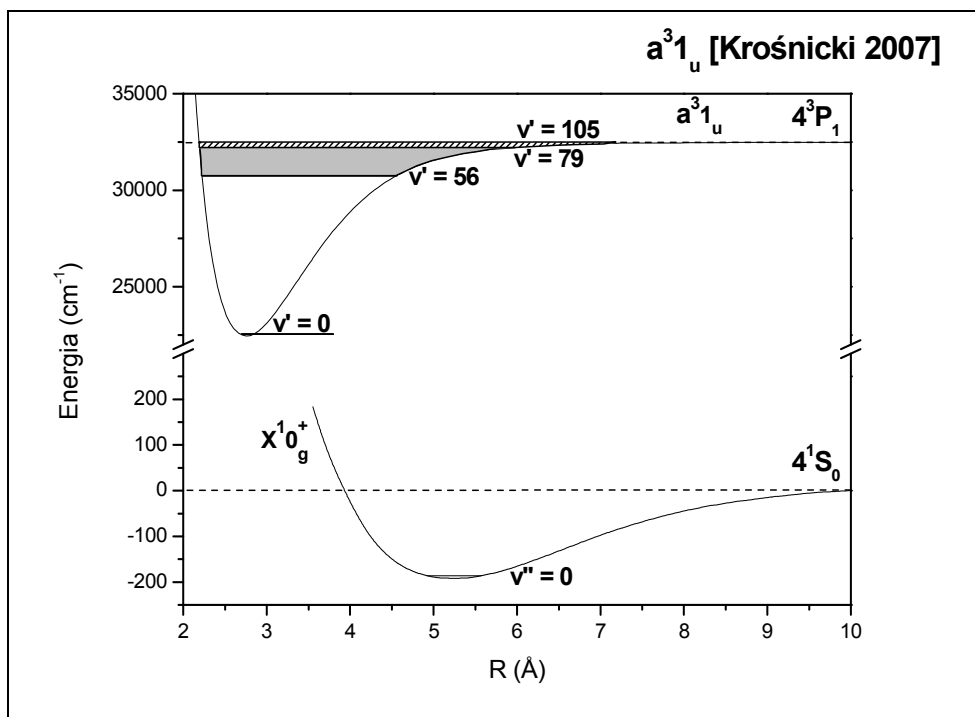
Rys. 20. Współczynniki Francka – Condona w funkcji długości fali dla przejścia $a^31_u \leftarrow X^10_g^+$ i krzywych energii potencjalnej przedstawionych na Rys. 19.



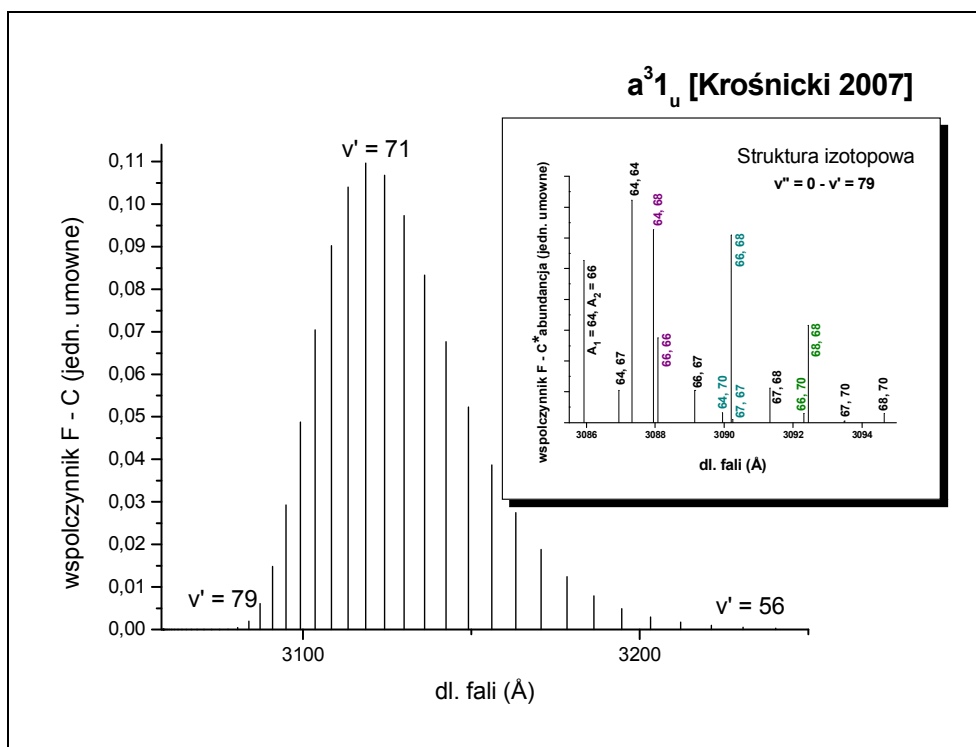
Rys. 21. Zależność $\Delta G_{v'+1/2}(v'+1/2)$ (tzw. wykres Birge – Sponer) dla przejścia $a^31_u \leftarrow X^10_g^+$ i krzywych energii potencjalnej widocznych na Rys. 19.



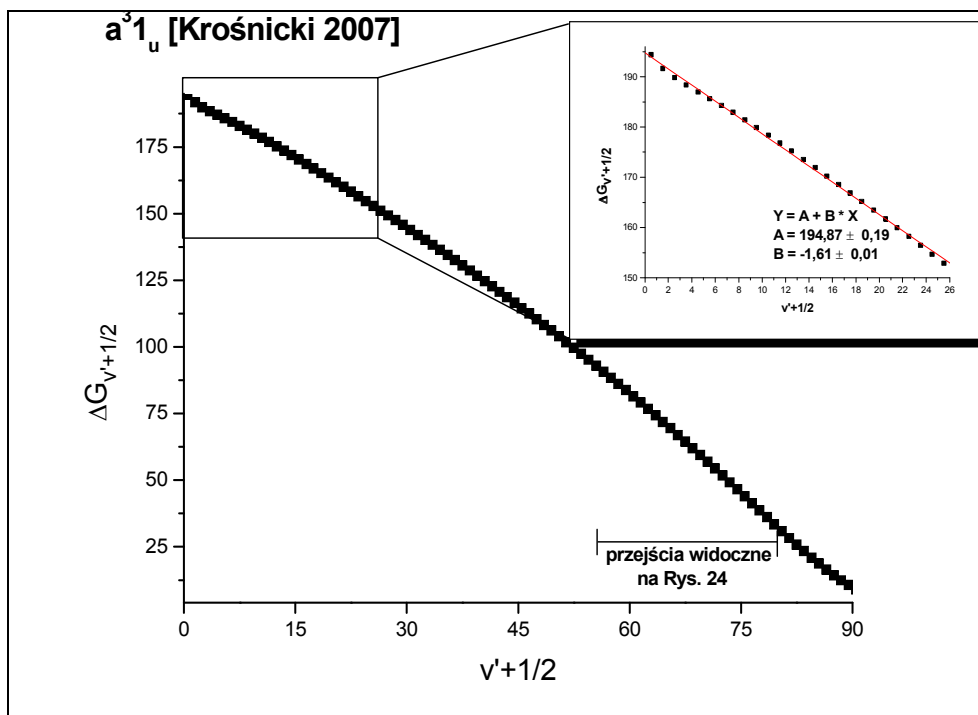
Rys. 22. Symulacja widma fluorescencji w funkcji długości fali dla przejścia $a^31_u(v' = 50) \rightarrow X^10_g^+$. Wyniki odpowiadające krzywym energii potencjalnej zilustrowanym na Rys. 19.



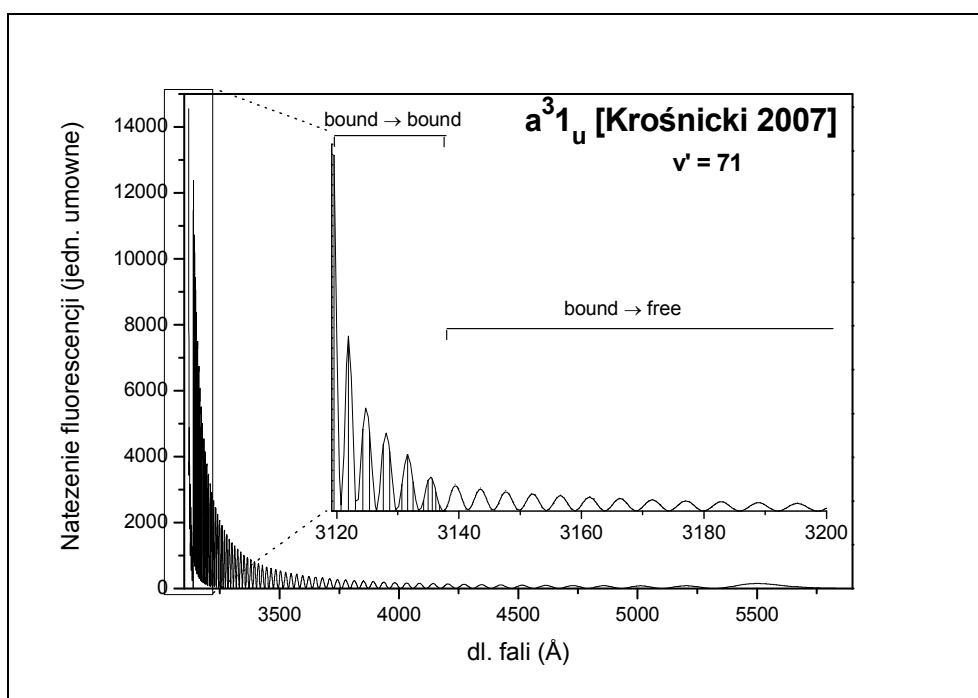
Rys. 23. Krzywe energii potencjalnej stanów $X^10_g^+$ oraz a^31_u na podstawie wyników *ab initio* Krośnickiego [17]. Zakreskowana część pokazuje poziomy oscylacyjne policzone przez program, ale nie widoczne na Rys. 24.



Rys. 24. Współczynniki Francka – Condon w funkcji długości fali dla przejścia $a^31_u \leftarrow X^10_g^+$ i krzywych energii potencjalnej przedstawionych na Rys. 23.

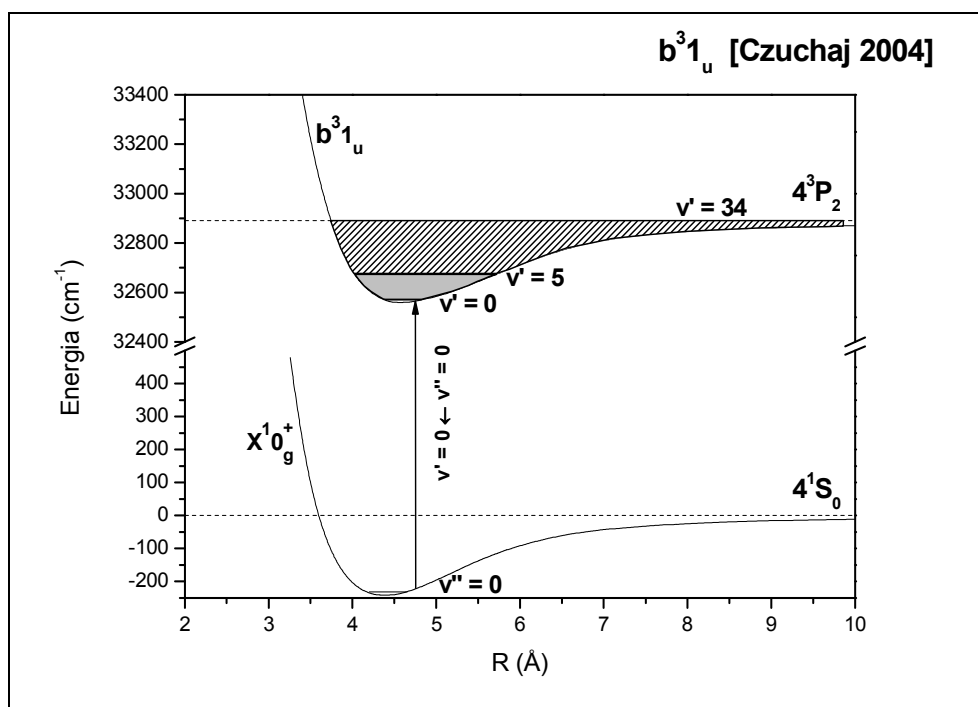


Rys. 25. Zależność $\Delta G_{v'+1/2}(v' + 1/2)$ (tzw. wykres Birge – Sponer) dla przejścia $a^3 1_u \leftarrow X^1 0_g^+$ i krzywych energii potencjalnej widocznych na Rys. 23.

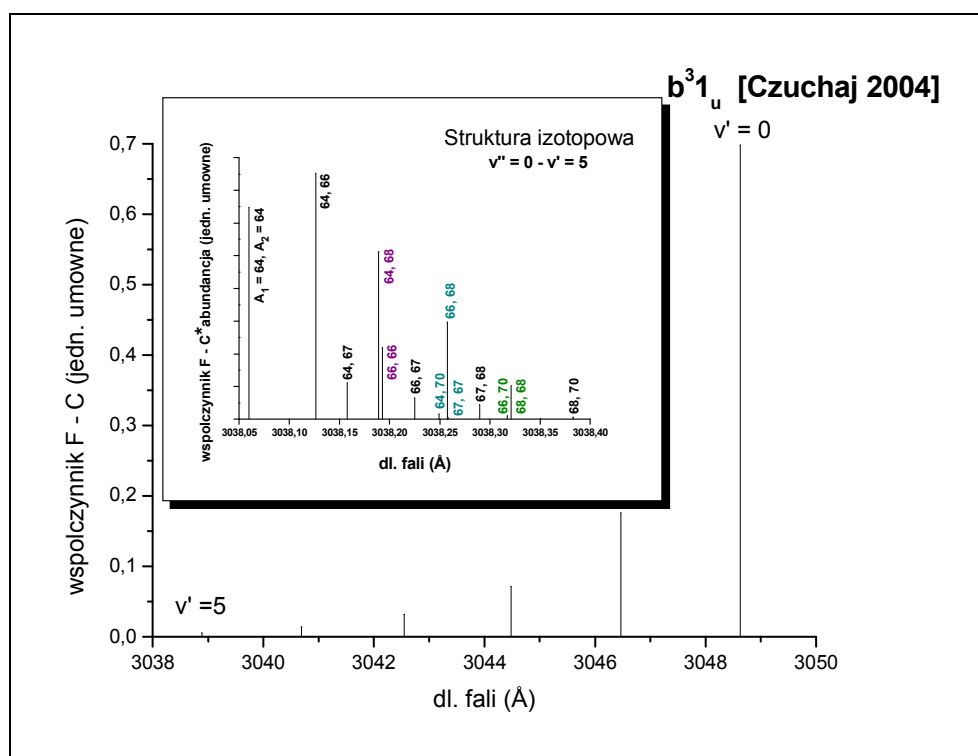


Rys. 26. Symulacja widma fluorescencji w funkcji długości fali dla przejścia $a^3 1_u(v' = 71) \rightarrow X^1 0_g^+$. Wyniki odpowiadające krzywym energii potencjalnej zilustrowanym na Rys. 23.

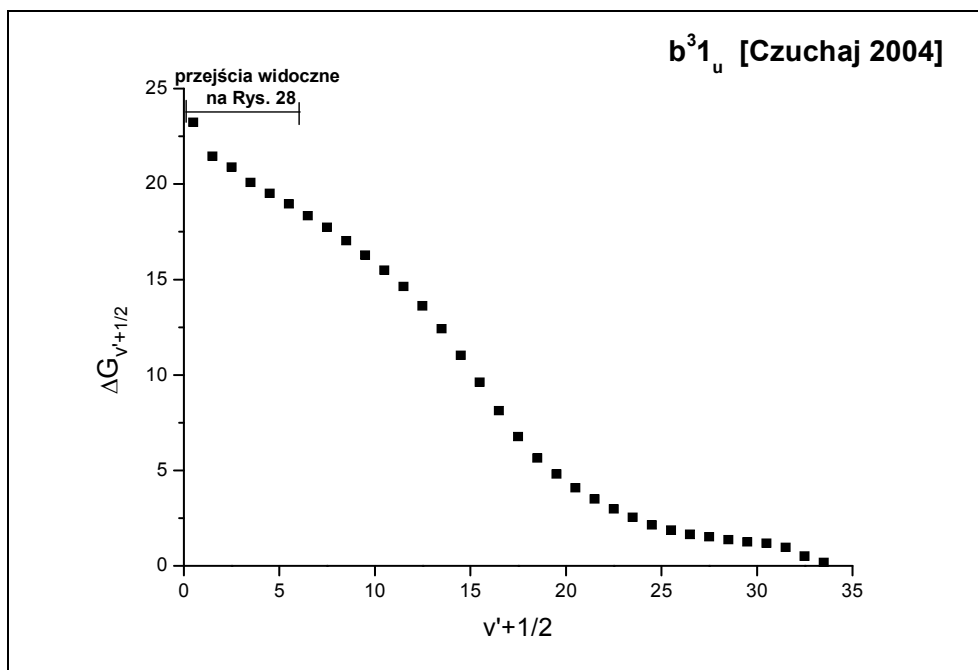
Stan b^31_u



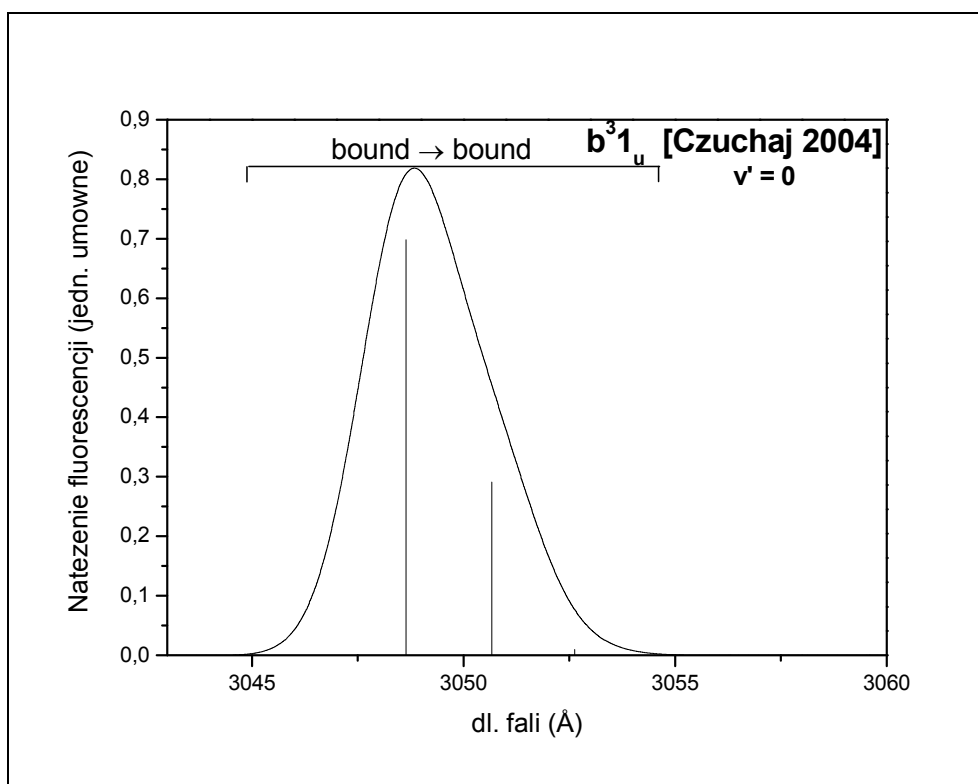
Rys. 27. Krzywe energii potencjalnej stanów $X^10_g^+$ oraz b^31_u przy wykorzystaniu wyników *ab initio* Czuchaja [11]. Zakreskowana część pokazuje obszar występowania poziomów oscylacyjnych policzonych przez program, ale nie widocznych na wykresie współczynników F – C w funkcji długości fali.



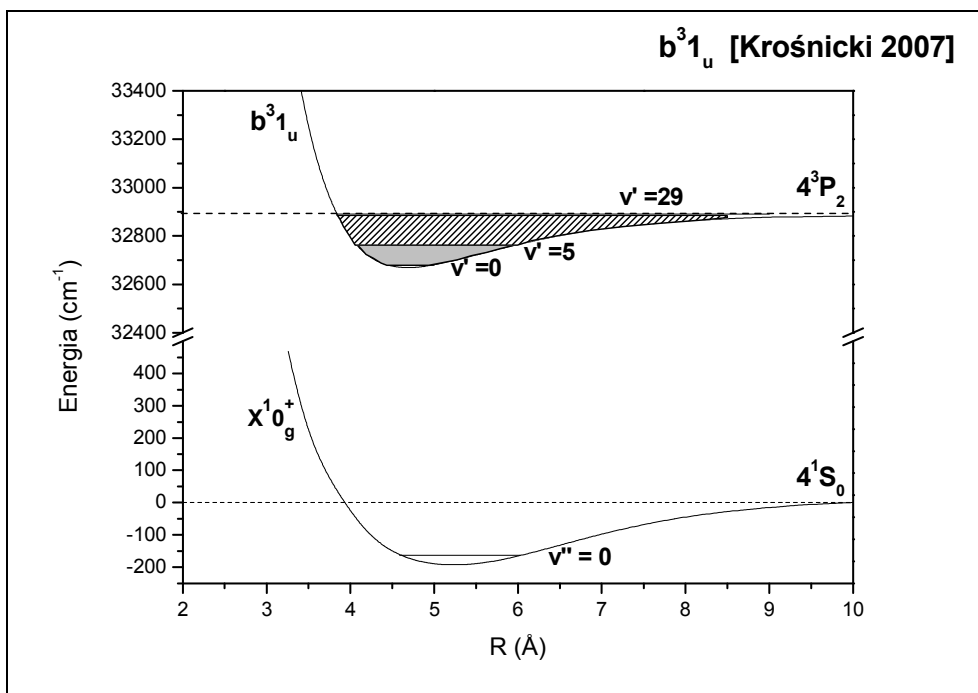
Rys. 28. Współczynniki Francka – Condona w funkcji długości fali dla przejścia $b^31_u \leftarrow X^10_g^+$ i krzywych energii potencjalnej przedstawionych na Rys. 27.



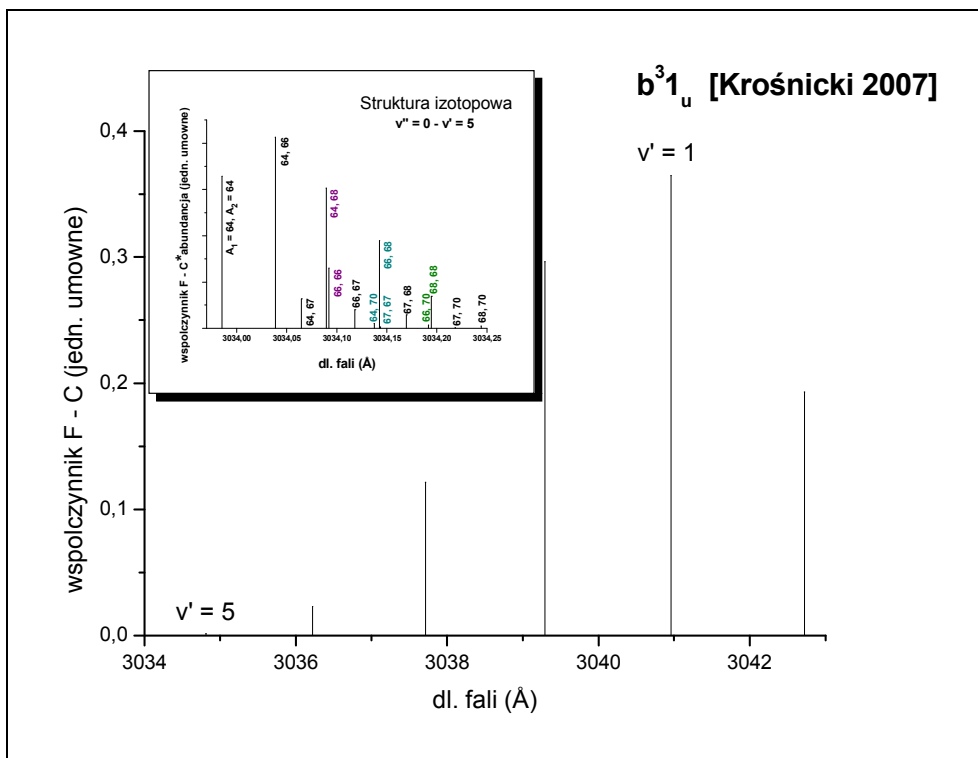
Rys. 29. Zależność $\Delta G_{v'+1/2}(v' + 1/2)$ dla przejścia $b^3 1_u \leftarrow X^1 0_g^+$ i krzywych energii potencjalnej widocznych na Rys. 27.



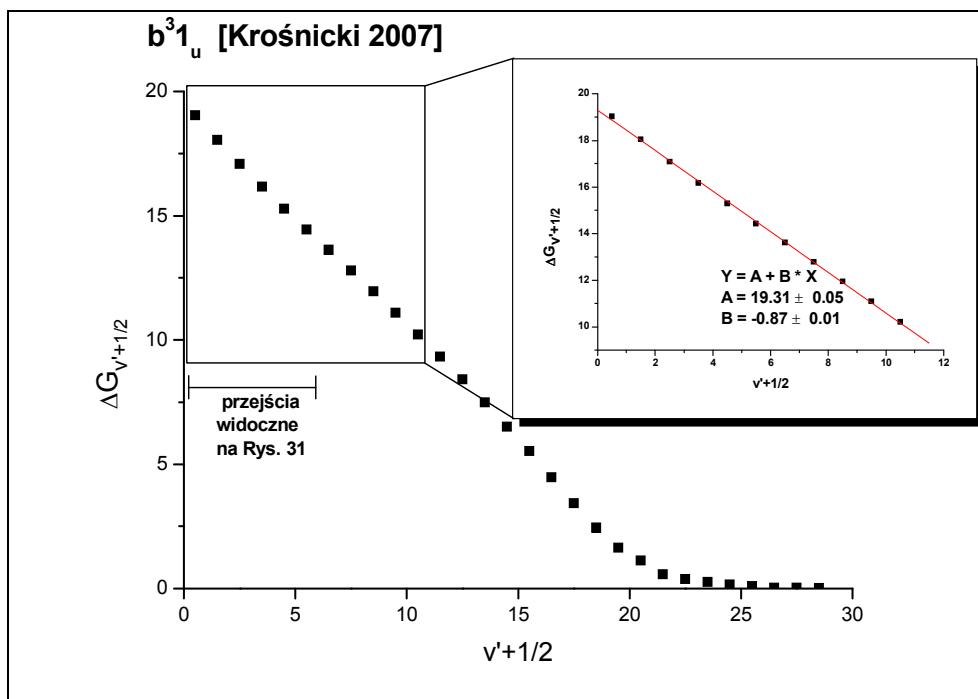
Rys. 30. Symulacja widma fluorescencji w funkcji długości fali dla przejścia $b^3 1_u (v' = 0) \rightarrow X^1 0_g^+$. Wyniki odpowiadające krzywym energii potencjalnej zilustrowanym na Rys. 27. Występują jedynie przejścia typu bound \rightarrow bound.



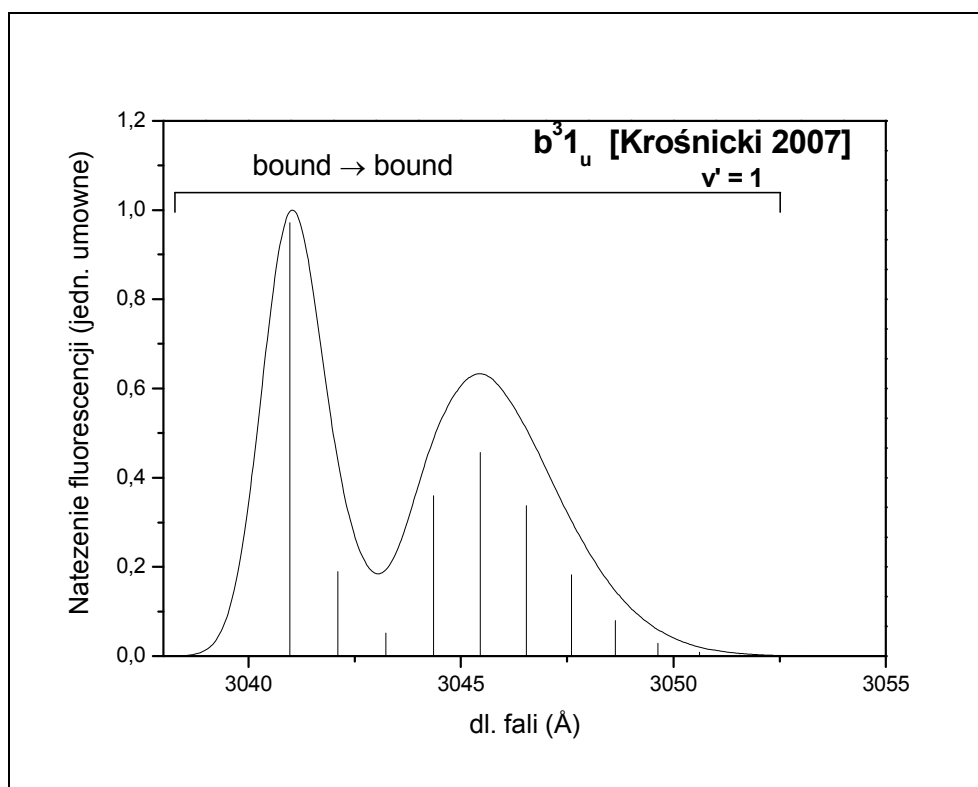
Rys. 31. Krzywe energii potencjalnej stanów $X^10_g^+$ oraz b^31_u przy wykorzystaniu wyników *ab initio* Krośnickiego [17]. Zakreskowana część pokazuje poziomy oscylacyjne policzone przez program, ale nie widoczne na wykresie współczynników F – C w funkcji długości fali.



Rys. 32. Współczynniki Francka – Condon w funkcji długości fali dla przejścia $b^31_u \leftarrow X^10_g^+$ krzywym energii potencjalnej przedstawionym na Rys. 31.

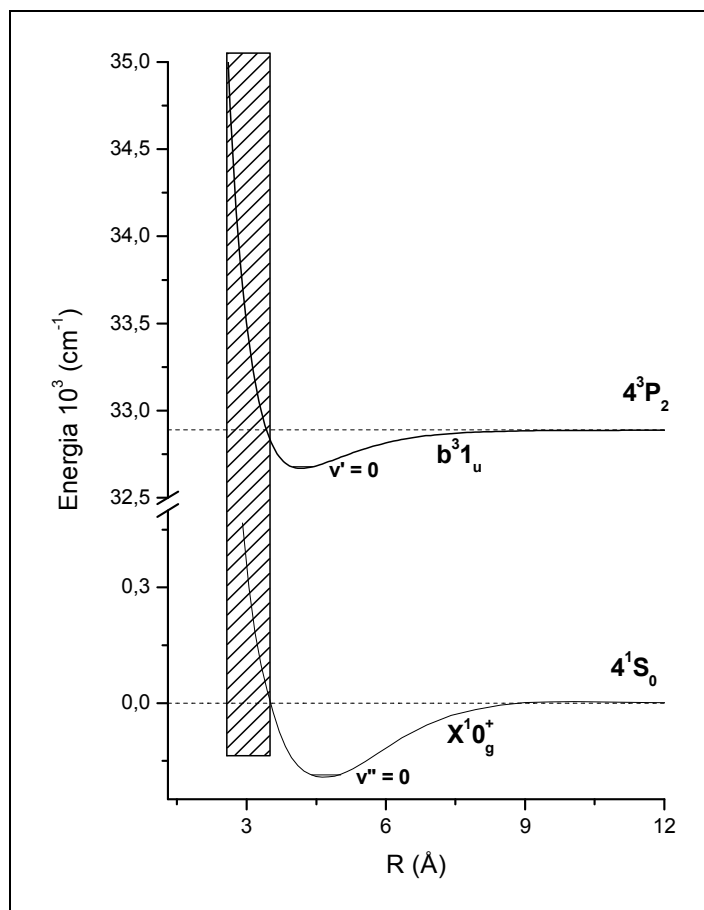


Rys. 33. Zależność $\Delta G_{v'+1/2}(v'+1/2)$ dla przejścia $b^3 1_u \leftarrow X^1 0_g^+$ i krzywych energii potencjalnej widocznych na Rys. 31.



Rys. 34. Symulacja widma fluorescencji w funkcji długości fali dla przejścia $b^3 1_u(v' = 1) \rightarrow X^1 0_g^+$. Wyniki odpowiadające krzywym energii potencjalnej zilustrowanym na Rys. 31. Występują jedynie przejścia typu bound \rightarrow bound.

Symulacje widm fluorescencji w funkcji długości fali dla przejścia $b^31_u(v' = 0,1) \rightarrow X^10_g^+$ nie zawierają przejść typu bound \rightarrow free, ponieważ nie uzyskano żadnych wyników przy obliczeniach z użyciem programu BCONT 2.2. Przyczyny tego dopatrywać się można we wzajemnym położeniu krzywych energii potencjalnej (patrz Rys. 35).



Rys. 35. Krzywe energii potencjalnej dla stanów $X^10_g^+$ oraz b^31_u . Zakreskowany obszar pozwala zrozumieć brak występowania fluorescencji z $v' = 0,1$ do kontinuum stanu podstawowego (szczegóły w tekście).

Z najniżej położonych poziomów w studni potencjału stanu b^31_u , tj. z poziomów $v' = 0,1$ nie zachodzi fluorescencja do odpychającej gałęzi potencjału stanu podstawowego powyżej poziomu zero (kontinuum), ponieważ odpowiadające $v' = 0,1$

funkcje falowe leżą poza obszarem zaznaczonym na Rys. 35. Obszar ten ilustruje zakres energii, dla których możliwe jest wystąpienie pionowych przejść (zgodnie z zasadą Francka – Condon) typu bound \rightarrow free, pomiędzy stanem $b^3 1_u$ a $X^1 0_g^+$.

3 Część doświadczalna

3.1 Wiązka naddźwiękowa

W badaniach układów molekularnych słabo związanych pożądane jest schłodzenie gazu, gdyż eliminuje ono szkodliwy wpływ zderzeń termicznych na trwałość cząsteczek [19]. Dzięki temu zabiegowi upraszczają się także widma cząsteczek, ponieważ chłodzenie prowadzi do zmniejszenia liczby obsadzanych oscylacyjnych i rotacyjnych stanów kwantowych. Najprostszym sposobem oziębienia gazu jest zaproponowana 50 lat temu metoda doświadczalna [20], pozwalająca na osiągnięcie bardzo niskich temperatur bez towarzyszącej temu kondensacji. Metoda ta nosi nazwę techniki wiązki naddźwiękowej i wykorzystuje adiabatyczne rozprężanie gazu. Gaz wypływa przez wąski kanalik (dyszę) z wysokociśnieniowego zbiornika (pieca) do komory próżniowej. Duża liczba zderzeń, którym podlegają cząsteczki w dyszy, powoduje wyrównywanie się wektorów ich prędkości (co jest równoważne spadkowi temperatury opisującej rozkład energii kinetycznej) oraz znaczny wzrost koncentracji cząsteczek w pobliżu osi wiązki. Lokalna prędkość dźwięku maleje wraz z temperaturą gazu, toteż prędkości wszystkich cząsteczek w wiązce stają się większe od prędkości dźwięku w ośrodku, w którym propaguje (próżni). Początkowy etap rozprężania gazu zachodzi w warunkach równowagi termodynamicznej między translacją a wewnętrznymi stopniami swobody cząsteczki, więc w miarę spadku temperatury kinetycznej obniżają się także temperatury charakteryzujące rozkład obsadzeń stanów oscylacyjnych i rotacyjnych. Na skutek wyrównywania się wektorów prędkości ustają zderzenia między cząsteczkami i powstaje zbiór izolowanych cząsteczek o doskonałych własnościach spektroskopowych. Chociaż długość wiązki naddźwiękowej ze źródła strumienia swobodnego (ang. free jet) nie przekracza kilkunastu milimetrów, wystarcza to do prowadzenia badań z wykorzystaniem laserów.

Jeżeli pojemnik wypełniony jest gazem jednoatomowym o temperaturze T_0 i ciśnieniu p_0 , to jego średnią energię opisuje tzw. temperatura translacyjna T_T . W przypadku gazów o cząsteczkach dwu- lub więcej atomowych należy ponadto uwzględnić temperaturę oscylacyjną T_V , opisującą rozkład Boltzmann¹ obsadzeń

¹ Rozkład Boltzmann jest tu wystarczająco dobrym przybliżeniem

poziomów oscylacyjnych, oraz temperaturę rotacyjną T_R , charakteryzującą obsadzenia poziomów rotacyjnych cząsteczki. W zamkniętym pojemniku panuje równowaga termodynamiczna, toteż $T_T = T_V = T_R$. Prędkości atomów (lub cząsteczek) gazu są zróżnicowane, zgodnie z rozkładem Maxwella, a kierunki ich wektorów są rozłożone izotropowo w przestrzeni. Gdyby obniżyć T_0 , to izotropowy rozkład przestrzenny wektorów prędkości gazu pozostanie bez zmian, ale zmniejszy się średnia długość tych wektorów. Gdyby w pojemniku powstała cząsteczka związana siłami vdW, dla którego typowa wartość energii dysocjacji nie przekracza kilkuset cm^{-1} , to w czasie krótszym niż 1ns uległaby ona najprawdopodobniej rozpadowi na skutek zderzeń z cząsteczkami gazu. Ponieważ stany wzbudzone takich układów vdW zanikają promieniście w średnim czasie rzędu 10ns i dłuższym, badania fluorescencji z wyselekcjonowanych stanów kwantowych są w tych warunkach praktycznie wykluczone.

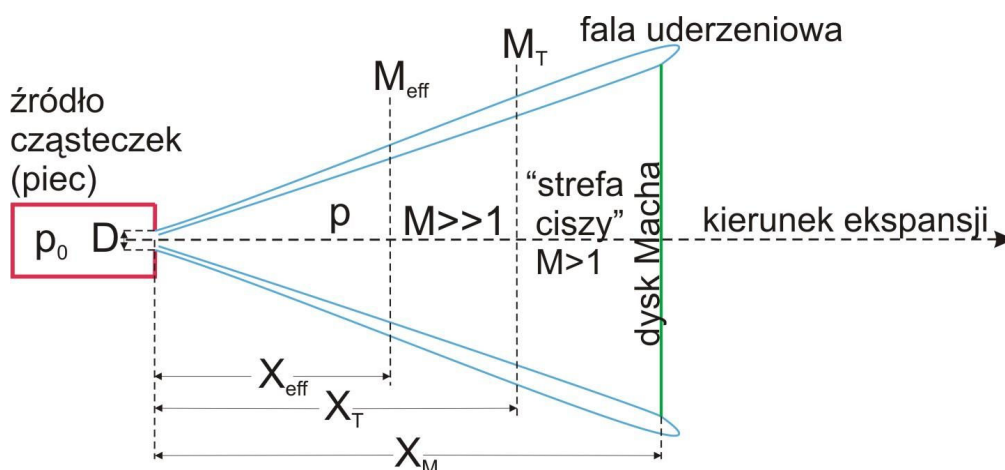
Rozważany pojemnik umieścimy w próżni oraz zaopatrzymy w dyszę o średnicy D i długości kilkakrotnie większej od średnicy. Wypływ gazu z dyszy klasyfikuje się w zależności od parametru λ_s / D , gdzie λ_s to średnia droga swobodna cząsteczki gazu. Jeśli zwiększymy p_0 do wartości rzędu 0,1 – 10 MPa, to parametr ten będzie znacznie mniejszy od 1 i wypływ gazu nabierze charakteru strumienia ciągłego, co prowadzi do powstania wiązki naddźwiękowej.

W dyszy dochodzi do dużej liczby zderzeń między cząsteczkami, przez co ich wektory prędkości wyrównują się tak dokładnie, że w pewnej odległości od wylotu z pojemnika praktycznie ustają wszelkie zderzenia i cząsteczki w wiązce poruszają się odizolowane od wpływu otoczenia. Sytuacja ta równoważna jest transportowi masy gazu o bardzo niskiej temperaturze translacyjnej (zazwyczaj mniejszej niż 0,1K). Metodami spektroskopowymi można wykazać, że w gazie cząsteczkowym nie ma wówczas równowagi termodynamicznej [19]. Okazuje się, że temperatura rotacyjna jest rzędu 1K, a temperatura oscylacyjna może wynosić nawet 50K. Wynika to z tego, że o ile przekazywanie energii translacyjnej zachodzi w każdym zderzeniu, to do przemiany energii rotacyjnej w energię translacyjną ($R \rightarrow T$) dochodzi raz na kilkadziesiąt zderzeń – podobnie jest z przemianą $V \rightarrow R$. Nie stanowi to poważnego problemu, ponieważ praktycznie dla wszystkich cząsteczek oznacza to, że obsadzony jest jedynie najniższy stan oscylacyjny i kilka najniższych stanów rotacyjnych.

Przemiana energii wewnętrznej gazu w energię translacyjną powoduje wzrost średniej prędkości cząsteczek o wartość odpowiadającą ubytkowi ich energii rotacyjnej

i oscylacyjnej. Maleje też prędkość dźwięku, ponieważ jest ona wprost proporcjonalna do pierwiastka z temperatury translacyjnej (w ośrodku, w którym wszystkie elementy poruszają się prawie z tą samą prędkością, takie zaburzenie mechaniczne jak dźwięk rozchodzi się bardzo powoli). Stosunek prędkości strumienia gazu do prędkości dźwięku w tym gazie (zwany liczbą Macha M) staje się większy niż 1.

Na rysunku 36 przedstawiony został przekrój swobodnego strumienia gazu wydostającego się ze źródła wiązki (pieca) pod wpływem różnicy ciśnień między źródłem wiązki a komorą próżniową ($p_0 - p$). Strumień taki tworzy silną falę uderzeniową, otoczoną elipsoidalną warstwą graniczną pomiędzy rozprężającym się zimnym gazem i cząsteczkami „tła” o temperaturze pokojowej, które wypełniają komorę próżniową. Warstwa graniczna chroni ochłodzony gaz przed zderzeniami z cząsteczkami tła do odległości od źródła równej X_M , w której tworzy się tzw. dysk Macha. Wiązka naddźwiękowa miesza się tu z tłem i zanika. Po wylocie cząsteczek ze źródła wektory ich prędkości, aczkolwiek bardzo do siebie zbliżone, wciąż nieznacznie się różnią, skutkiem czego dochodzi do zderzeń między cząsteczkami. Dlatego liczba M osiąga największe wartości tuż przed dyskiem Macha.



Rys. 36. Schemat przekroju przez wiązkę naddźwiękową.

M – liczby Macha: M_{eff} – efektywna, M_T – graniczna;

D – średnica otworu wylotowego pieca;

p_0 – ciśnienie w źródle, p – ciśnienie w komorze próżniowej.

Ponieważ koncentracja cząsteczek, a co za tym idzie liczba ich zderzeń, szybko maleje ze wzrostem odległości od wylotu dyszy pieca (X_{eff}), po przebyciu $X_{\text{eff}} = X_T$ cząsteczki praktycznie przestają być chłodzone. Wielkości X_T i M_T wyznaczają początek obszaru zwanego - ze względu na występujący tam brak zderzeń między cząsteczkami - „strefą ciszy”.

Efekt chłodzenia rośnie wraz z iloczynem p_0D , który jest ograniczony wydajnością pompowania układu próżniowego, mającego za zadanie usuwanie rozprężonego gazu z komory próżniowej, aby X_M nie zmalało poniżej kilku milimetrów.

Fenomenologiczna teoria naddźwiękowej ekspansji gazów pozwala na odpowiednie dobranie parametrów wiązki, co znacznie ułatwia przygotowanie doświadczenia.

Typowa wartość $X_M = 0,67 \cdot D \left(\frac{p_0}{p} \right)^{1/2}$ wynosi 10 – 50 mm, a ponieważ cząsteczki w wiązce naddźwiękowej poruszają się z prędkością rzędu 1 km/s zatem przez 10-50 μs każda „zimna” cząsteczka może być badana spektroskopowo.

Aby zapobiec skraplaniu i zatykaniu dyszy, podczas chłodzenia tą metodą powszechnie stosuje się wiązki domieszkowane (ang. seeded beams), stanowiące mieszaninę badanych cząsteczek i gazu szlachetnego (nośnego). Wiązkę tworzą atomy badanego pierwiastka, unoszone przez gaz szlachetny (Ar lub Kr). W wiązce takiej gaz złożony z atomów badanego pierwiastka ma znacznie mniejszą gęstość od gazu nośnego, w związku z czym procesy adiabatycznego chłodzenia dotyczą w pierwszym rzędzie właśnie gazu nośnego.

3.1.1 Źródło wiązki naddźwiękowej - piecyk molibdenowy

Z powodu wysokich temperatur (850 – 950 K) potrzebnych do wydajnej produkcji cząsteczek cynku oraz z powodu agresywności par cynku, w doświadczeniach opisywanych w niniejszej pracy zdecydowano się odejść od stosowania piecyków wykonanych ze stali nierdzewnej i zastosować piecyk ze spieku molibdenowego (sprasowany pod wysokim ciśnieniem proszek molibdenowy). Zaletę molibdenu

stanowi wysoka temperatura topnienia, wynosząca 2883 K [21]. Niestety jest to materiał bardzo twardy i kruchy, a co za tym idzie trudny w obróbce mechanicznej.

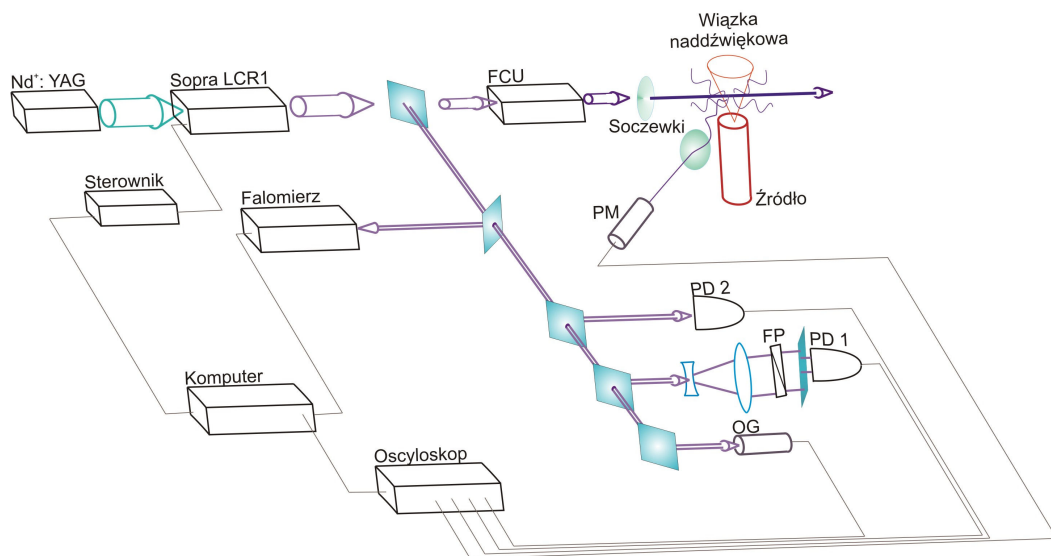
Piecyk stosowany w tych doświadczeniach składał się z dwóch części: z korpusu, we wnętrzu którego umieszczany był cynk, oraz nakrętki zaopatrzonej w dyszę z otworem średnicy 0,2 mm. Zarówno korpus jak i nakrętka posiadały wydrążone rowki, w których umieszczane były druty grzejne. Zastosowano oddzielne systemy grzejne dla korpusu i dla nakrętki, co pozwalało osiągnąć różnicę temperatur (około 50 K) pomiędzy obszarem dyszy a dnem piecyka, zapewniając przepustowość otworu wylotowego. Temperatura korpusu pieca monitorowana była przy pomocy termopar przymocowanych jedna u góry w pobliżu nakrętki, druga zaś w okolicy jego dna. Termoparę do kontroli temperatury nakrętki umieszczono blisko dyszy. Regulacja temperatury drutów grzejnych następowała poprzez zmianę przepływającego przez nie prądu. Wewnątrz korpusu znajdowała się rurka z wykonanym w poboczniczy otworem, doprowadzająca gaz nośny (w tym przypadku argon).

Tak przygotowany piec umieszczony był w chłodzonej wodą obudowie (odprowadzającej nadmiar ciepła), a następnie w komorze próżniowej. Komora próżniowa zaopatrzona była w cztery poziome ramiona, usytuowane prostopadle względem siebie (na kształt krzyża) i prostopadle względem wiązki naddźwiękowej. Dwa ramiona umieszczone naprzeciw siebie zamknięte były okienkami kwarcowymi, ustawionymi tak, by zminimalizować wszelkie odbicia przechodzącej przez nie wiązki laserowej (kął Brewstera). Pozostała para ramion domknięta soczewkami służyła do obserwacji fluorescencji, powstałej w wyniku oddziaływania wiązki laserowej z wiązką cząsteczkową.

3.2 Opis eksperymentu

Celem prowadzonych badań jest zarejestrowanie widm wzbudzenia cząsteczki Zn_2 ze stanu podstawowego do trzech stanów wzbudzonych: B^11_u , a^31_u , $b^31_u \leftarrow X^10_g^+$. Jako pierwsze zdecydowano zarejestrować widmo $B^11_u \leftarrow X^10_g^+$. Metoda doświadczalna polegała na skrzyżowaniu cząsteczkowej wiązki naddźwiękowej z wiązką przestrajalnego lasera barwnikowego. Służył do tego układ eksperymentalny

schematycznie przedstawiony na rysunku 37. Aparatura w nim wykorzystana szczegółowo opisana została w pracy [5].



Rys. 37. Schemat układu eksperymentalnego.

Lasery: $\text{Nd}^+:\text{YAG}$, LCR1 firmy Sopra; FCU – układ konwersji częstotliwości (ang. frequency conversion unit); OG – komórka optogalwaniczna; PD1, PD2 – fotodiody; FP – etalon Fabry – Perot; PM – fotopowielacz.

3.2.1 System laserowy

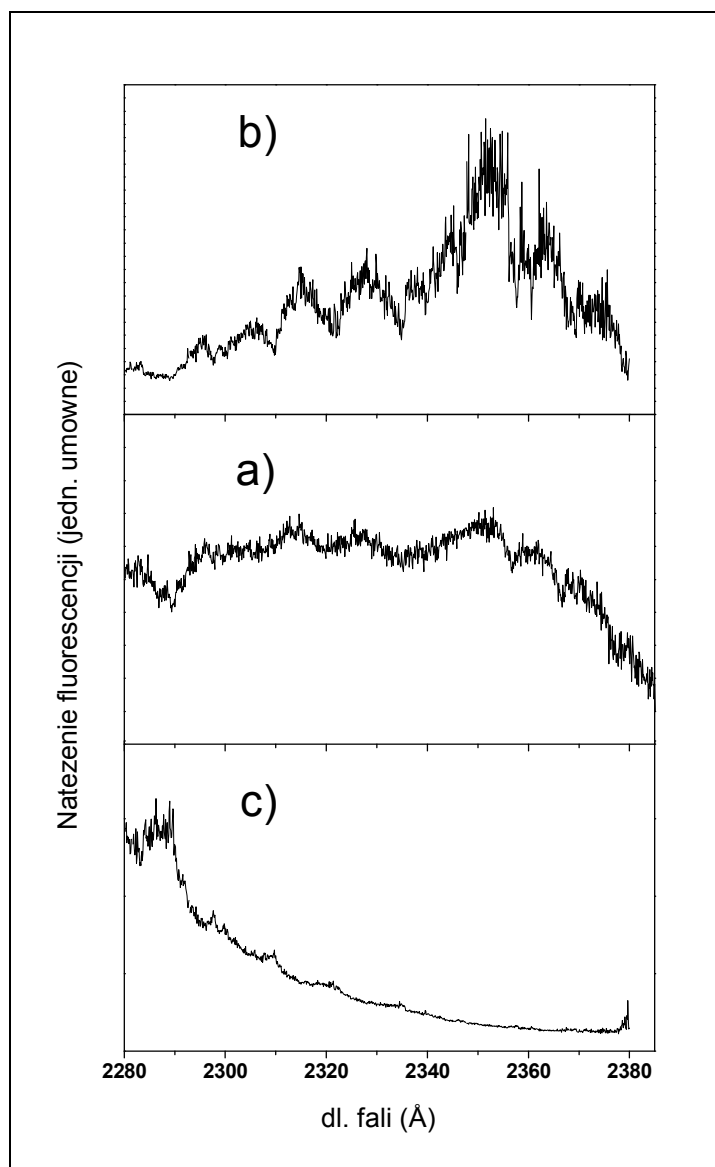
W doświadczeniach zastosowano system laserowy: pracujący w szerokim zakresie długości fal laser barwnikowy LCR1 firmy Sopra, pompowany drugą harmoniczną (532 nm) lasera $\text{Nd}^+:\text{YAG}$ firmy Continuum. Wiązka lasera pompującego padając na płytkę światłodzielącą dzielona była na dwie w stosunku natężeń 1:4. Po przejściu przez teleskopy obie wiązki były poszerzane przestrzennie. Poszerzone wiązki ogniskowano przy pomocy soczewek cylindrycznych w taki sposób, by kuwety z barwnikiem oświetlane były wąskim paskiem na całej swej szerokości. Oświetlając kuwety powodowały inwersję obsadzeń w cząsteczkach barwnika. Słabsza z wiązek oświetlała kuetę wewnątrz oscylatora, silniejsza natomiast oświetlała kuetę

wzmacniacza. Wyjście z oscylatora stanowiło lustro, z przeciwnej zaś strony oscylator zamknięty był siatką dyfrakcyjną w ustawieniu Littrowa, umożliwiając przestrajanie lasera i pozwalając tym samym na studiowanie widm wzbudzenia. Przestrajanie odbywało się przy pomocy silnika krokowego obracającego siatką dyfrakcyjną przy użyciu specjalnie zbudowanego w tym celu układu elektronicznego połączonego z komputerem. Wygenerowana w oscylatorze wiązka promieniowania laserowego o określonej długości fali ulegała wzmocnieniu w kuwecie wzmacniacza. Tak przygotowana wiązka kierowana była do układu podwajania częstości (jednostka FCU), wykorzystującego kryształ nieliniowy BBO (β -barium borate). Wiazka drugiej harmonicznej kierowana była następnie do komory z wiązką naddźwiękową. Prostopadły kierunek przecinania się wiązki laserowej z naddźwiękową wiązką cząsteczkową oraz prostopadły do nich kierunek obserwacji (jak to zostało schematycznie przedstawione na rysunku 37) pozwalał na zredukowanie poszerzenia dopplerowskiego.

3.2.2 Układ detekcji

Wiązka lasera barwnikowego ogniskowana była przy pomocy soczewki umieszczonej przed komorą próżniową. W obszarze, gdzie oddziaływała ona z wiązką cząsteczkową (w odległości X_{eff} od wylotu dyszy piecyka) średnica jej przekroju poprzecznego wynosiła około 0.5 mm. Pochodząca z tego obszaru fluorescencja rejestrowana była za pomocą fotopowielacza w kierunku prostopadłym do płaszczyzny zawierającej obie wiązki. 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 typ FACT-50 MK III. Zakres czułości katody fotopowielacza obejmował obszar od około 2000 Å do 4000 Å i urządzenie to praktycznie nie rejestrowało światła o długości fali powyżej 6000 Å. Sygnał z fotopowielacza (LIF, z ang. laser induced fluorescence) był z kolei przekazywany do oscyloskopu cyfrowego TDS-210 firmy Tektronix, wyzwalanego fotodiodą rejestrującą impulsy lasera barwnikowego i odczytywany przez komputer. Równocześnie sygnał rejestrowała jedna z fotodiod jednostki FCU w celu monitorowania pracy lasera. Rejestrowany sygnał na fotodiodzie odzwierciedlał zmiany

natężenia drugiej harmonicznej podczas trwania doświadczenia, dlatego nazywany był sygnałem normalizującym. Dysponując takimi danymi, właściwy sygnał LIF można było znormalizować poprzez podzielenie go przez sygnał normalizujący (patrz Rys. 38). Należy jednak pamiętać, że sygnał normalizujący nie może być dowolnie mały, gdyż po podzieleniu przez niego sygnału LIF dostalibyśmy sygnał obciążony dużym błędem.

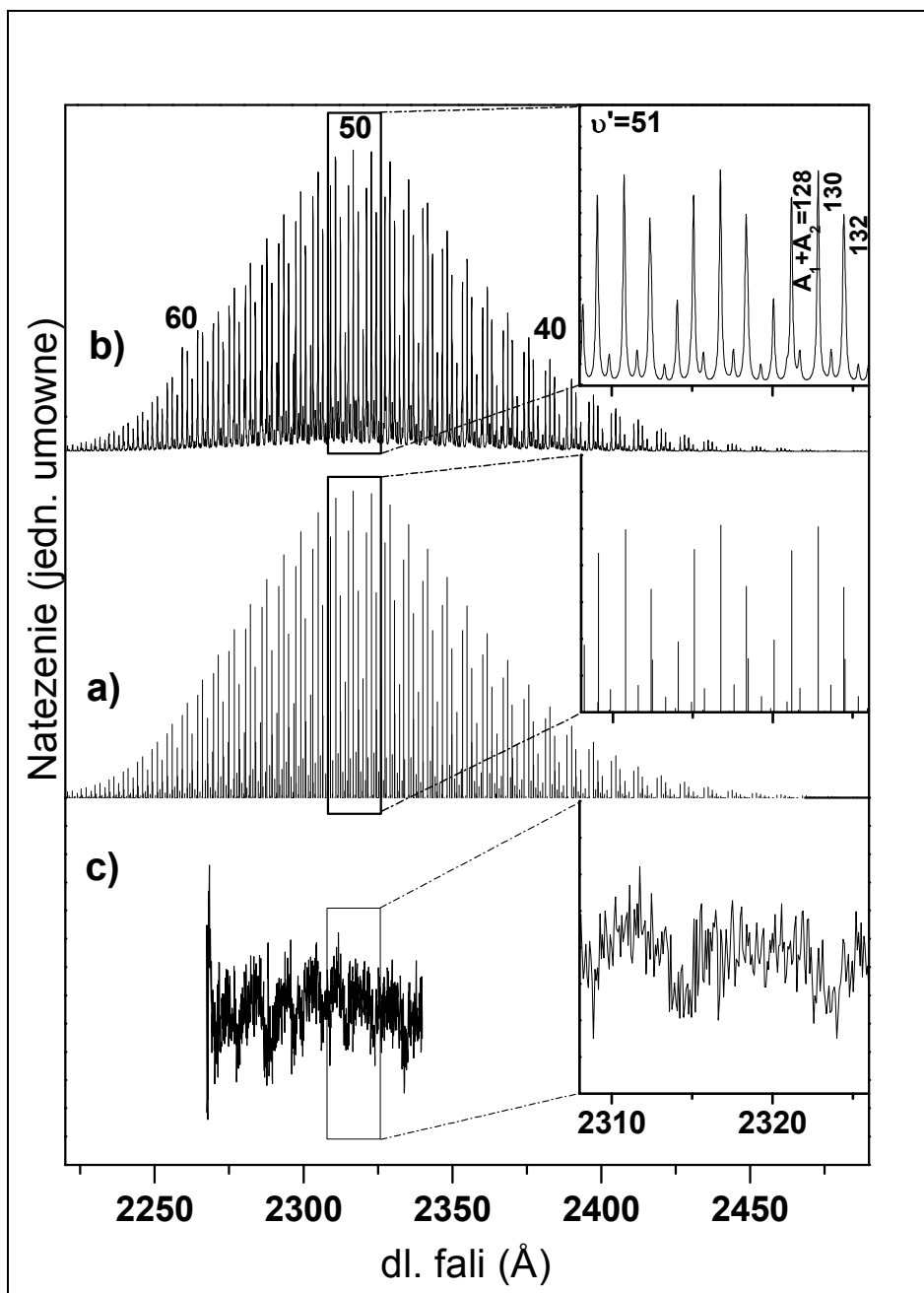


Rys. 38. Ilustracja normalizacji sygnału LIF w wyniku podzielenia go przez sygnał normalizujący. Fluorescencja pochodziła z rozproszenia na kawałku papieru.

- a) - sygnał LIF rejestrowany przez fotopowielacz;
- b) - sygnał normalizujący;
- c) - sygnał znormalizowany.

3.3 Próba rejestracji widm wzbudzenia Zn_2 z użyciem przejścia $A^10_u^+ (4^1P_1) \leftarrow X^10_g^+$

Stosując metodę wiązki naddźwiękowej przy użyciu opisanej wcześniej aparatury próbowano zarejestrować widmo wzbudzenia cząsteczki Zn_2 z wykorzystaniem przejścia pomiędzy stanem podstawowym $X^10_g^+$ a wzbudzonym stanem $A^10_u^+$ korelującym do asymptoty 4^1P_1 . Jako ośrodek czynny w laserze Sopra wykorzystano barwnik Coumarin 460 firmy Lambda Physik rozpuszczony w metanolu. Tak dobrany barwnik pozwalał na przestrajanie lasera w zakresie długości fal od 2200 Å do 2370 Å (po podwojeniu). Dla uzyskania wysokiej prężności par cynku piec molibdenowy podgrzewano do temperatury równej 730 °C wewnątrz korpusu i 795 °C w pobliżu dyszy. Przy ciśnieniu gazu nośnego (Argon, czystość 99,999% firmy Linde) wynoszącym $P_{Ar} = 7$ Br, ciśnienie w komorze próżniowej ustaliło się na poziomie $P_{Kom} = 1,9 \cdot 10^{-1}$ mBr. Oddziaływanie wiązki lasera barwnikowego z wiązką cząsteczkową miało miejsce w odległości $X_{eff} = 5$ mm. Przestrajanie lasera barwnikowego następowało z krokiem 0,15 Å. Wyniki zilustrowane zostały na Rys. 39. Rysunek ten przedstawia również symulacje komputerowe przejść elektronowych pomiędzy $A^10_u^+ (4^1P_1) \leftarrow X^10_g^+$. Do obliczeń energii poziomów oscylacyjnych i odpowiadających im współczynników Francka – Condon zastosowano program LEVEL 8.0 (szczegółowo opisany w paragrafie 1.3.3.2), korzystając z potencjałów w postaci wyników obliczeń *ab initio* Czuchaja [11]. Dla wyznaczonych współczynników F - C dodatkowo wykonana została konwolucja (dopasowanie) funkcji Lorentza o szerokości połówkowej (FWHM) równej 0,2 Å (część b Rys. 39), wynikającej z szerokości spektralnej użytego w doświadczeniu lasera.



Rys. 39. Widmo wzbudzenia dla przejścia $A^1 0_u^+ (4^1 P_1) \leftarrow X^1 0_u^+$:

- a) - symulacja komputerowa; współczynniki F-C w funkcji długości fali dla przejść pomiędzy $\nu' \leftarrow \nu'' = 0$ z uwzględnioną strukturą izotopową. Wyróżniono trzy składowe oscylacyjne o największym natężeniu i powiększono dla większej przejrzystości (insert);
- b) - dla każdej składowej izotopowej wykonano konwolucję funkcją Lorentza o $FWHM = 0,2 \text{ \AA}$;
- c) - zarejestrowane widmo doświadczalne.

Jak widać na Rys. 39 (c), zarejestrowane widmo w znacznym stopniu odbiega od przewidywań teoretycznych. Istnieje wiele możliwych przyczyn, dla których tak się stało. Po pierwsze, nie ma pewności, że wykorzystane do symulacji komputerowych wyniki obliczeń *ab initio* są poprawne. Może to prowadzić do błędnych szacunków długości fal, które skanuje się w celu znalezienia widma. Po drugie, nie można być pewnym, że sygnał pochodzi od wiązki cząsteczkowej. Dzieje się tak dlatego, że nie dysponowano linią atomową która pozwoliłaby precyzyjnie dobrać warunki doświadczenia, a jedynie stosowano ustawienie czysto geometryczne. I po trzecie, dobrana długość kroku z jakim przestrajany był laser barwnikowy mogła być zbyt duża. Analogiczne pomiary przeprowadzane dla cząsteczek Cd_2 [5] wykonywane były z trzykrotnie gęstszym krokiem ($0,03 \text{ \AA}$). Dlatego w przyszłych pomiarach może okazać się koniecznym skanowanie w większym zakresie długości fal, a z pewnością zmniejszenie kroku przestrajania lasera.

Dodatek A

Struktura pliku z danymi programu BCONT 2.2 oraz definicje parametrów, które użytkownik może wprowadzać (na podstawie [7]):

#1:

- tekst: tytuł (do 75 znaków);
- dane układu atomowego:

#2:

AN1 i AN2 - liczby atomowe atomów tworzących cząsteczkę.

CHARGE - liczba, całkowity ładunek na molekułę, wykorzystywany do generowania masy zredukowanej:

$$\mu = M_A M_B / (M_A + M_B - m_e \times CHARGE),$$

gdzie m_e - masa elektronu.

NISTP - liczby masowe opisujące izotopomer, który ma być wzięty pod uwagę przy wykonywaniu symulacji. Ma być on > 1 , gdy jednocześnie fitujemy różne zestawy danych dla różnych izotopomerów danego rodzaju.

NFS - liczba różnych elektronowych stanów końcowych, mających wpływ na obliczenia.

NSETS - liczba różnych zestawów właściwości, które mają zostać policzone lub liczba różnych zestawów danych eksperymentalnych, które program ma równolegle brać pod uwagę przy fitowaniu (np. termiczny współczynnik absorpcji przy różnych temperaturach, i/lub dla różnych izotopomerów).

FITIT - decyduje o tym, czy wykonać obliczenia z zestawu danych potencjałów (≤ 0), czy fitować do zestawu danych wejściowych tak, ażeby zoptymalizować funkcję potencjału stanu końcowego i/lub momenty przejść lub współczynniki funkcji sprzężenia.

Pętla po NISTP wczytuje liczby masowe atomów.

#3:

MN1 i MN2 - masy atomów tworzących dany izotopomer.

Jeśli AN1 i/lub AN2 są > 109 lub ≤ 0 w linii #4 a/b możemy wpisać nazwę naszej cząsteczki i jej masę w amu.

#5:

RH - rozmiar siatki wykorzystywanej do całkowania.

RMIN i RMAX – granice całki.

OVRCRT – kryterium względne oceny amplitudy dla funkcji falowych (zwykle 10^{-6}).

#6:

IWRSCH/IWROVR – decydują o tym, co będzie drukowane w obliczeniach dyskretnych poziomów funkcji / funkcji ciągłych.

#7:

Jeżeli wykonujemy fit do danych eksperymentalnych, tu znajdują się parametry rządzące fitowaniem i tym, co później z tego otrzymujemy.

IROUND - parametr decydujący o zaokrągleniu wyników:

= 0 – nie zaokrąglamy;

$\neq 0$ – zaokrąglamy do danego miejsca po przecinku (zalecane tylko do danych, z których ma być publikacja).

LPDER – parametr, który pozwala na pokazywanie czegoś, co ma związek z każdym kolejnym cyklem fitowania (dla nas nieużyteczny).

UCUTOFF - pozwala selektywnie ominąć niechciane dane bez konieczności utworzenia oddzielnego pliku.

DFACT - ustawić należy na 1.0, ponieważ w tej wersji programu jeszcze nie działa.

LPRINT - decyduje o tym, ile informacji program uzyskuje przy dopasowywaniu metodą najmniejszych kwadratów:

= 0 - dostajemy jedynie informacje o błędach;

> 0 - dostajemy dodatkowe informacje.

Pętla programu po NSETS przypadkach decydująca o tym, jakie własności będą fitowane. Dla każdego przypadku używamy linii #8 i #9 i dowolnej kombinacji #10-22 oraz #23 - 24.

#8: daje nam informacje o danym przypadku (może zawierać do 70 znaków).

#9:

ISOT - liczba całkowita ($1 \leq \text{ISOT} \leq \text{NISTP}$) decydująca o tym, który z izotopomerów jest brany pod uwagę w tym konkretnym przypadku.

BOLTZ - liczba całkowita:

> 0, jeśli liczona własność wymaga uwzględnienia wag Boltzmana w sumowaniu po poziomach stanu podstawowego (początkowego);

≤ 0, jeśli własność (np. predysocjacja, absorpcja lub emisja) liczona jest dla pojedynczego poziomu stanu początkowego.

DTYPE - liczba całkowita:

= 1, jeśli własność dotyczy przejścia do jednego lub więcej stanów końcowych (absorpcja, emisja, współczynnik predysocjacji);

= 2, jeśli własność jest stosunkiem natężeń przejść do różnych „kanałów”

IFRPW - liczba całkowita, pozwalająca zdefiniować własność, która ma być liczona:

= 0 dla predysocjacji;

= 1 dla współczynnika absorpcji;

= 3 dla emisji spontanicznej;

= -1 dla współczynnika absorpcji przy założeniu, że mamy stały współczynnik częstotliwości;

= -3 dla emisji przy tym samym założeniu, że mamy stały współczynnik częstotliwości.

PQR:

= 1 jeśli chcemy liczyć natężenia P, Q i R ważone współczynnikiem Hönl – Londona i sumowane;

= 0 jeśli stosowane jest tzw. „przybliżenie gałęzi Q” z ustalonym $J' = J''$.

#10: wczytywane, gdy DTYPE = 1; liczba całkowita, wagi natężeń poszczególnych stanów końcowych.

#11 i #12: wczytywane, gdy DTYPE = 2; opisują to, co #10 tylko dla stosunku natężeń przejść do różnych „kanałów”;

CN - liczba całkowita, stanowiąca wagi dla natężeń stanów końcowych, wzbogaconych o wartość:

$$I_{tot} = CN(1) \times I_1 + CN(2) \times I_2 + \dots + CN(NFS) \times I_{NFS},$$

gdzie I_i jest natężeniem przejścia do i -tego stanu końcowego.

Dla pojedynczego stanu końcowego ($NFS = 1$), wczytujemy $CN(1) = 1$.

Jeśli mamy do czynienia z predysocjacją, to wczytujemy linie #13-17.

#13:

NVJ – liczba początkowych stanów opisywanych liczbami kwantowymi $\{v, J\}$, z których chcemy liczyć predysocjację.

Dla prostej kalkulacji (nie dla fitu), należy użyć linii #14 lub #15, by sprecyzować poziomy, z których ma miejsce predysocjacja oraz należy wówczas pominąć #16 i #17 (odwrotnie dla fitu).

#16:

PUNITS – decyduje o jednostkach:

> 0 dla szerokości (FWHM) w cm^{-1} ;

= 0 dla czasów życia w [s];

< 0 dla szybkości w [1/s].

#17:

VFIX i JFIX - liczby kwantowe v i J poziomu, z którego następuje predysocjacja.

OBS i UNC - obserwowane szybkości predysocjacji (lub szerokości) i ich niepewność.

Jeżeli liczone jest natężenie emisji bądź absorpcji, to odbywa się to dla dwóch przypadków:

1° dla absorpcji lub emisji z termicznej populacji stanu początkowego

#18:

TEMP – [K]

VMAX – górne ograniczenie na v

NJ: określa, jak ma następować sumowanie po termicznej populacji

“rotacyjnej”:

= 0 liczenie następuje dla J (początkowego) = 0;

< 0 wykonanie bezpośrednio sumowania po przyczynkach z $J = 0$, aż do maksymalnego $J = |NJ|$ (obcinane, jeśli 99.9% populacji zostanie wcześniej wzięta pod uwagę);

2° dla absorpcji lub emisji z konkretnego poziomu (v, J).

#19:

V1ST i J1ST – liczby kwantowe v i J poziomu, dla którego chcemy liczyć (lub fitować) współczynnik absorpcji lub emisji.

Dla obliczeń „wprost” (nie dla fitu) należy zdecydować, dla których częstości mają być wykonane obliczenia.

#20:

NFREQ - liczba energii przejścia, dla których mają być wykonane symulacje.

FREQ1 i DFREQ – używane do obliczeń NFREQ energii przejść w [cm⁻¹]
wg wzoru:

$$\bar{\nu}(i) = \text{FREQ1} + (i - 1) \times \text{DFREQ}.$$

#21:

Dla fitu (FITIT > 0):

NFREQ - liczba danych eksperymentalnych w tym zestawie.

FREQYN – liczba całkowita:

> 0, gdy dane to energie przejść w [cm⁻¹];

≤ 0, gdy dane to długość fali w [nm].

#22:

FREQ – energia przejścia lub długość fali dla tej danej.

OBS – doświadczalne stosunki natężeń fluorescencji do różnych „kanałów”
w [l/(mol*cm)] dla absorpcji i w [s⁻¹] dla emisji.

UNC – niepewność, jednostki takie jak wyżej.

#23 i #24:

- dodanie skalowania:

SF - mnożący czynnik skalujący.

SCALE - decyduje, czy SF powinien być ustalony (= 0), czy zmienny (> 0)

Specyfikacja potencjału stanu początkowego:

#25: zawsze rozpoczyna definicję, następnie:

#26-28:

używane do interpolacji numerycznej po zestawie wprowadzonych punktów
zwrotu lub

#29 – 35: używane, gdy podajemy analityczną funkcję potencjału.

Ten segment jest identyczny z programem LEVEL.

#25:

NTPI - liczba punktów zwrotu, gdy ≤ 0 decyduje o generacji potencjału
analitycznego;

LPPOTI - drukowanie zakresu potencjału:

- = 0 – brak drukowania;
- > 0 – drukowanie na kanał 6 (standard);
- < 0 – zapisuje potencjał w formie skondensowanej na kanał 8;

OMEGA(0) - rzut liczby kwantowej Ω lub Λ dla początkowego stanu elektronowego;

VLIMI - energia bezwzględna asymptoty potencjału stanu podstawowego w [cm^{-1}] (ustala bezwzględną skalę energii używaną w obliczeniach).

Jeśli NTPI > 0, to należy zdefiniować, jak wykonać interpolację a jak ekstrapolację dla dużych R.

#26:

NUSE1 - decyduje o tym, jak przeprowadzić interpolację:

- > 0 – wielomianowa;
- ≤ 0 – jakaś inna;
- 8, 10 lub 12 – gdy dysponujemy dużą ilością punktów;
- 4, 6 lub ≤ 0 – jeżeli mamy mało punktów lub są one mało dokładne.

IR2I - dla stromych części odpychających potencjału, interpolacja jak $R^2 \times V(R)$ jest zwykle najlepsza:

- > 0 włącza taką interpolację;
- ≤ 0 – interpolacja zachodzi po $V(R)$, co pozwala nam określić „szumy wprowadzone przez interpolację”.

ILRI - decyduje, jak ma wyglądać ekstrapolacja z ostatniego z punktów, które wprowadzamy do RMAX. Zwykle = -1, 0, 1 są dobre. Jeśli mamy punkty stosunkowo blisko dysocjacji możemy obrać $ILRI \geq 2$, ale wtedy należy podać NCNI i CNNI. NCNI - przy $ILRI \geq 2$, $NCNI > 0$ daje dominujący człon potęgowy wg wzoru:

$$V(R) \propto VLIMI - CNNI/R^{NCNI},$$

przy $ILRI < 2$ zostaje zignorowane.

CNNI - przy $ILRI \geq 2$ ustawienie $CNNI \neq 0$ powoduje, że współczynnik przy wiodącej potędze zostaje zafiksowany na wartości $CNNI = C_{NCNI} [\text{Å} \text{ i } \text{cm}^{-1}]$ i nie jest dopasowywany.

#27:

RFACTI i EFACTI to czynniki potrzebne, by przekształcić jednostki odległości

między NTPI – XI (i) i energie YI (i) na Å i cm⁻¹. Jeżeli są niepotrzebne, to należy wczytać 1.D0.

VSHIFTI - przesunięcie energetyczne, dodawane do wejściowych punktów potencjału w celu dopasowania ich do VLIMI.

Jeżeli zero energii punktów jest inne od VLIMI to:

#28: następuje wczytywanie punktów zwrotu

XI (i) i YI (i) (odległość i energia) – punkty zwrotu, definiują krzywą potencjału.

Jeżeli NTPI ≤ 0, to wykorzystywane są poniższe linie do generacji potencjału:

#29:

IPOTL: rodzaj funkcji, np.:

= 1 generuje funkcje Lennarda – Jonesa (MPAR, NPAR);

= 2 Morsa/Lennarda – Jonesa (MLJ);

= 3 Morsa (NVARB = 1) lub rozszerzonego oscylatora Morsa (EMO)
(NVAR > 1).

MPAR i NPAR – liczby charakteryzujące konkretne potencjały

NVARB – liczba rzeczywista, odpowiadająca liczbie parametrów PARM(i), które mają zostać wczytane, by zdefiniować dany potencjał.

IBOB – decyduje, czy należy uwzględnić (> 0) czy nie (< 0) poprawki Borna – Oppenheimera w potencjale i/lub sile odśrodkowej.

DSCM – głębokość studni potencjału D_e [cm⁻¹].

REQ – odległość punktu równowagi R_e [Å].

Jeżeli mają być brane pod uwagę poprawki Borna – Oppenheimera, wówczas parametr IBOB > 0 i należy użyć linii #31 (w razie potrzeby również #32 – 35).

W algorytmie POTGEN są to addytywne poprawki, wyrażone przez szeregi potęgowe w $z = (R - R_e)/(R + R_e)$. Jeżeli poprawki te nie mają być uwzględnione, co odpowiada parametrowi IBOB < 0, wówczas linie #31 – 35 zostają pominięte.

#31:

RMN1 i RMN2 – liczby masowe izotopów.

NC1 i NC2 - dla atomów (i = 1, 2), liczba wyrazów w adiabaticznej poprawce

do potencjału: $\left[(M_i^\alpha - M_i^r) / M_i^\alpha \right] \sum_{m=0}^{NCi-1} u_m^i z^m$, gdzie M_i^α to masa badanego

izotopu, a M_i^r jest masą izotopu odniesienia (liczba masowa RMNi), do którego

poprawka jest definiowana. Ustawienie tych parametrów jako < 0 powoduje

ominięcie poprawek.

NG1 i NG2 – liczba wyrazów w nie adiabatycznych funkcjach poprawek

$q_i^\alpha = [M_i^r / M_i^\alpha] \sum_{m=0}^{NG_i-1} q_m^i z^m$ włączonych do potencjału siły odśrodkowej

$(\hbar^2 / 2\mu) J(J+1)[1 + q_1^\alpha(z) + q_2^\alpha(z)] / R^2$, gdzie M_i^α oraz M_i^r zdefiniowane są jak wyżej.

Ustawienie tych parametrów jako < 0 powoduje pominięcie tych poprawek.

RX – zmienna rzeczywista, którą można ustawić $\neq 0$, by wywołać inną form poprawek dla siły odśrodkowej, wyrażoną poprzez człony postaci

$[(R - R_x)^m - (R_e - R_x)^m]$. Dla większości przypadków $RX = R_x = 0$.

#32 – 35:

CA1(i) i CA2(i) - rzeczywiste parametry definiujące adiabatyczne poprawki do funkcji potencjału: $CA1(m) = u_m^1$, $CA2(m) = u_m^2$ w $[\text{cm}^{-1}]$.

GA1(i) & GA2(i): rzeczywiste parametry definiujące poprawki dla potencjału związanego z siłą odśrodkową: $GA1(m) = q_m^1$, $GA2(m) = q_m^2$.

Specyfikacja stanu końcowego:

#36:

REXFS – odległość odniesienia, do której rozciąga się potencjał stanu końcowego.

REXTMS – odległość odniesienia, do której rozciąga się funkcja momentu przejścia.

LPFS - odpowiada za drukowanie potencjałów stanu końcowego (włączone, gdy > 0).

#37:

FSTYPE - decyduje o rodzaju potencjału stanu końcowego:

- FSTYPE = 1 dla potencjału odpychającego;
- FSTYPE = 2 dla potencjału zdefiniowanego poprzez zespół punktów zwrotu i potencjał odpychający;
- FSTYPE = 3 rozszerzony oscylator Morsa.

OMEGA - rzut całkowitego elektronowego momentu pędu dla stanu końcowego,

wymagana do obliczania czynników Hönl – Londona.

NFSPRM - liczba parametrów wczytywanych dla danego potencjału stanu końcowego.

VLIMF – bezwzględna granica energii [cm^{-1}] (asymptota, do której potencjał koreluje).

Specyfikacja funkcji momentu przejścia:

#44:

TMFTYPE - cyfra, określająca naturę funkcji momentu przejścia lub funkcji sprzężenia w całkach przekrywania dla przejść typu stan związany – kontinuum (ang. bound – free).

Dla $\text{TMFTYP} \geq 0$ jest to rozwinięcie w szereg potęgowy w R , definiowany jako np. $\text{TMFTYP} = 0$ odpowiada zmiennej definiowanej przez interpolację po zestawie wpisanych punktów. Pozwala na użycie funkcji momentu przejścia *ab initio*, w tym przypadku zwykle $\text{OTMF} = 1$ i dwa powiązane z nim parametry (wczytywane w linii #42) równe są: $\text{TMFPRM}(m) = 0.0$ oraz 1.0 dla $m = 0$ lub $m = 1$.

$\text{TMFTYP} < 0$ wówczas operator sprzężenia jest sumą wyrażeń modułu TMFTYP , biorących pod uwagę cząstkowe pochodne radialne, każda postaci:

$$-(\hbar^2 / 2\mu) \left\{ \frac{dW(R)}{dR} + 2W(R) \frac{d}{dR} \right\}, \text{ gdzie } W(R) \text{ jest Lorencjanem danym jako:}$$

$$W(R) = a / [4a^2 + (R - R_c)^2].$$

Jeśli $\text{TMFTYP} = -1$ wprowadzamy (i jeśli jest to konieczne fitujemy do nich) parametry a oraz R_c . Jeśli $\text{TMFTYP} = -2$, wówczas podajemy dwa zestawy takich parametrów: $a_1, R_{c,1}, a_2, R_{c,2}$. Wprowadzono tę opcję w celu umożliwienia rozpatrywania nie adiabatycznej predysocjacji pomiędzy dwoma potencjałami adiabatycznymi z uniknięciem przecięcia w R_c .

#45:

TMFPRM – prawdziwa wartość współczynników rozwinięcia w szereg momentu przejścia lub funkcji sprzężenia. Dla $\text{TMFTYP} < 0$ są to 2 lub 4 współczynniki Lorencjanów.

Jeżeli dopasowujemy dane eksperymentalne ($FITIT > 0 \#1$), musimy w tym miejscu określić, które momenty przejścia lub funkcje sprzężenia są dopuszczone do fitowania.

TMFVAR: cyfra, dla każdego z OTMF + 1 parametrów z powyższej linii, TMFVAR(m, if) = 1, gdy parametr m stanu „if” ma być fitowany (lub podlegać zmianie podczas fitowania).

Jeżeli funkcja momentu przejścia lub funkcja sprzężenia są zdefiniowane zestawem wczytywanych punktów (TMFTYP = 0), wczytuje się liczbę punktów zwrotu NPTMF oraz parametry określające, jak ma wyglądać interpolacja po nich i ekstrapolacja poza nimi. Definicje tych parametrów są dokładnie takie same, jak dla potencjału stanu początkowego, definiowanego przy pomocy wprowadzanych przez użytkownika punktów (patrz linie #22 – 25).

Poniżej zamieszczony został przykładowy plik „wsadowy” do programu BCONT 2.2, który posłużył do wysymulowania widma fluorescencji ze stanu wzbudzonego B^1_{1u} do stanu podstawowego $X^1_{0g^+}$ dla izotopomera $^{64}\text{Zn}^{64}\text{Zn}$ (patrz część bound \rightarrow free, Rys. 14). Jako punkty *ab initio* zostały tutaj użyte punkty Czuchaja [11].

```

#1   ' Fluorescencja Zn_2 B^11_u ->X^10_g^+ dla izotopomera 64 64'
#2   30 30 0 1 1 1 0           % AN1; AN2; CHARGE; NISTP; NFS; NSETS;
                                   FITIT;
#3   64 64                     % MN1; MN2;
#5   0.001 1.4 99 0.00001     % RH; RMIN; RMAX; OVRCRT;
#6   -1 -1                     % IWRSCH; IWROVR;
#8   " B^11_u ->X^10_g^+ v"=0"% INFO;
#9   1 0 1 3 1                 % ISOT; BOLTZ; DTYPE; IFRPW; P Q R;
#19  50 1                       % V1ST; J1ST;
#20  3000 26600 8.0           % NFREQ; FREQ1; DFREQ;
#25  53 0 0 46745.404        % Stan początkowy: NTPI; LPPOTI; OMEGA(0);
                                   VLIMI;
#26  -8 0 2 1 0.5           % NUSEI; IR2I; ILRI; NCNI; CNNI;
#27  0.5291772083 1.0 46745.404% RFACTI; EFACTI; VSHIFTI;

3.5  9397.25                 % punkty ab initio dla stanu wzbudzonego
                                   (53 punkty);
3.75 968.98
4   -3482.19
    :
36  9.22
38  6.81
40  4.83                     % ostatni punkt;

#35  1.0 1.0 0 0             % CA1(i); CA2(i); GA1(i); GA2(i);

#37  2 0 1 0 1             % Stan końcowy: FSTYPE; OMEGA; NFSPRM;
                                   VLIMF; XCOORD;

```

#38	<i>1</i>	% <i>FSPRM</i> ;
#40	53	% <i>NTPFS</i> ;
#41	-8 4 -2 1 0.5	% <i>NUSEF</i> ; <i>IR2F</i> ; <i>ILRF</i> ; <i>NCNF</i> ; <i>CNNF</i> ;
#42	0.5291772083 1.0 0.0	% <i>RFACTF</i> ; <i>VFACTF</i> ; <i>VSHIFTF</i> ;
3.5	24747.27	% punkty <i>ab initio</i> dla stanu podstawowego (53 punkty)
3.75	<i>15319.569</i>	
4	9558.4317	
	:	
36	-0.789	
38	-0.6408	
40	-0.4868	% ostatni punkt;
#44	1 0 0	% Moment przejścia: <i>GFS</i> ; <i>TMFTYPE</i> ; <i>OTMF</i> ;
#45	1	% <i>TMFPRM</i> ;
#46	0	% <i>TMFVAR</i> ;
#47	<i>2 3.11332</i>	% <i>NPTMF</i> ; <i>TMFLIM</i> ;
#48	-8 -2 1 0.5	% <i>NUSETMF</i> ; <i>ILRTMF</i> ; <i>NCNTMF</i> ; <i>CNNTMF</i> ;
#49	0.529177208319 1.0	% <i>RFACTMF</i> ; <i>MFACTMF</i> ;

Dodatek B

Ponizej został zamieszczony przykładowy plik „wsadowy” do programu LEVEL 8.0 [8], który posłużył do wysymulowania widma wzbudzenia ze stanu podstawowego $X^10_g^+$ do stanu wzbudzonego B^11_u dla izotopomera $^{64}\text{Zn}^{64}\text{Zn}$ (patrz część bound \rightarrow bound, Rys. 12). Jako punkty *ab initio* zostały tutaj użyte wyniki otrzymane przez Czuchaję w roku 2004 [11]. Definicje parametrów w [8].

```
30 64 30 64 0 2          % AN1; AN2; MN1; MN2; CHARGE; NUMPOT;
Wzbudzenia Zn2: 1^1_u(1^P_1),v' <- X0+g,v''=0
0.001 1.5 90.D0 0.00001  % RH; RMIN; RMAX; EPS;
54 0 0 0                % Stan podstawowy; NTP; LPPOT; IOMEG1;
                          VLIM;
-8 4 -2 1 0.5          % NUSE; IR2; ILR; NCN; CNN;
0.5291772083 1.0 0.0   % RFACT=Ang.; EFACT=cm-1; VSHIFT;

3.5    24747.27          % punkty ab initio dla stanu podstawowego
                          (54 punkty);
3.75   15319.569
4      9558.4317
      :
38     -0.6408
40     -0.4868
50     0                  % ostatni punkt;

53 0 1 46745.404       % Stan wzbudzony; NTP; LPPOT; IOMEG1;
                          VLIM;
-8 4 -2 1 0.5          % NUSE; IR2; ILR; NCN; CNN;
0.5291772083 1.0 46745.404 % RFACT=a0 w Ang.; EFACT=cm-1; VSHIFT;
```

3.5 9397.25	% punkty <i>ab initio</i> dla stanu wzbudzonego (53 punkty);
3.75 968.98	
4 -3482.19	
⋮	
36 9.22	
38 6.81	
40 4.83	% ostatni punkt;
1 1 0 4 0 0 -1 0	% NLEV2; AUTO1; LCDC; LXPCT; NJM; JDJR; IWR; LPRWF;
0 0	% V"; J";
0 0 0	% MORDR; IRFN; RREF;
1	
-58 1 1 1 1	% NLEV1:V' <- v"; AUTO2; J2DL; J2DU; P,Q,R;

Poniżej został zamieszczony przykładowy plik „wsadowy” do programu LEVEL 8.0, który posłużył do wysymulowania widma fluorescencji ze stanu wzbudzonego $B^1_1_u$ do stanu podstawowego $X^1_0_g^+$ dla izotopomera $^{64}\text{Zn}^{64}\text{Zn}$ (patrz część bound \rightarrow bound, Rys. 14). Jako punkty *ab initio* zostały tutaj użyte punkty Czuchaja [11].

30 64 30 64 0 2	% AN1; AN2; MN1; MN2; CHARGE; NUMPOT;
Fluorescencja Zn2: $1^1_1_u(1^1P_1)$, $v'=50 \rightarrow X^1_0_g^+$, $v''=0, 1, \dots$	
0.001 1.5 90.D0 0.00001	
53 0 1 46745.404	% Stan wzbudzony; NTP; LPPOT; OMEGA; VLIM;
-8 4 -2 1 0.5	% NUSE; IR2; ILR; NCN; CNN;

0.5291772083 1.0 46745.404	% RFACT=a0 w Ang.; EFACT=cm-1; VSHIFT;
3.5 9397.25	% punkty <i>ab initio</i> dla stanu wzbudzonego (53 punkty);
3.75 968.98	
4 -3482.19	
⋮	
36 9.22	
38 6.81	
40 4.83	% ostatni punkt;
53 0 0 0	% Stan podstawowy; NTP; LPPOT; OMEGA; VLIM;
-8 4 -2 1 0.5	% NUSE; IR2; ILR; NCN; CNN;
0.5291772083 1.0 0.0	% RFACT=Ang.; EFACT=cm-1; VSHIFT;
3.5 24747.27	% punkty <i>ab initio</i> dla stanu podstawowego (53 punkty);
3.75 15319.569	
4 9558.4317	
⋮	
36 -0.789	
38 -0.6408	
40 -0.4868	% ostatni punkt;
1 1 0 4 0 0 -1 0	% NLEV2; AUTO1; LCDC; LXPCT; NJM; JDJR; IWR; LPRWF;
50 0	% V'; J';
0 0 0	% MORDR; IRFN; RREF;
1	
-32 1 1 1 1	% NLEV1:V' <- v"; AUTO2; J2DL; J2DU; P,Q,R

Podsumowanie

Celem niniejszej pracy było przedstawienie teoretycznych i doświadczalnych wyników badań cząsteczek Zn_2 . Wykonane symulacje dotyczą obliczenia energii poziomów oscylacyjnych i odpowiadających im współczynników Francka-Condon dla przejść typu bound \leftarrow bound oraz bound \rightarrow free pomiędzy elektronowym stanem podstawowym a trzema stanami wzbudzonymi. W ich wyniku scharakteryzowano potencjały cząsteczkowe stanów elektronowych $X^10_g^+$, $B^11_u(4^1P_1)$, $a^31_u(4^3P_1)$ oraz $b^31_u(4^3P_2)$ w dimerze cynku. Wybór najodpowiedniejszego $(v', 0)$ do symulowania widm fluorescencji podyktowany był odpowiednio dużym natężeniem, określonym na podstawie wykonanej wcześniej symulacji widm wzbudzenia (współczynniki Francka – Condon w funkcji długości fali). Dla tej konkretnej składowej oscylacyjnej wysymulowano strukturę izotopową. Dla każdego z widm wzbudzenia wykonano wykres Birge-Sponer, do którego następnie, jeśli było to możliwe, dopasowano prostą regresji, co pozwoliło wyznaczyć częstość oscylacji i anharmoniczność w określonych fragmentach studni badanych stanów. Żadna z symulacji widm wzbudzenia i widm fluorescencji nie uwzględnia w rachunku momentu przejścia $M(R)$ (brak danych teoretycznych). Opisano gruntownie także zastosowane programy komputerowe BCONT 2.2 i LEVEL 8.0. Przeprowadzone symulacje widm pomogą zaplanować przyszłe pomiary, a ponadto będą dobrym testem poprawności modeli teoretycznych opisujących oddziaływanie w dimerach.

Plany doświadczalne obejmowały rejestrację widm wzbudzenia ze stanu podstawowego do wymienionych powyżej stanów wzbudzonych. Wykonanie ich uniemożliwiły jednak problemy natury technicznej. Szereg awarii lasera i pieca (wykonanego z bardzo kruchego spieku molibdenowego) spowodowały, że w przewidzianym czasie nie wykonano wszystkich zaplanowanych pomiarów. Dlatego w pracy przedstawione zostały jedynie wyniki przeprowadzonej próby rejestracji widma fluorescencji z użyciem przejścia $A^10_u^+(4^1P_1) \leftarrow X^10_g^+$.

Bibliografia

- [1] H. Haken and H.Ch.Wolf, *Fizyka molekularna z elementami chemii kwantowej*, PWN, Warszawa 1998.
- [2] F. London, *Z. Phys.* **63**, 245 (1930).
- [3] W. Demtröder, *Molecular Physics*, WILEY-VCH, Weinheim 2005.
- [4] M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **84**, 457 (1922).
- [5] M. Ruszczak, *Rozprawa doktorska*, Uniwersytet Jagielloński, Kraków 2007.
- [6] M. Łukomski, *Rozprawa doktorska*, Uniwersytet Jagielloński, Kraków 2003.
- [7] R.J. Le Roy, G.T. Kraemer, BCONT 2.2: *A Computer Program for Calculating Bound \rightarrow Continuum Transition Intensities for Diatomic Molecules*, University of Waterloo Chemical Physics Research Report CP-650R (2004)
<http://scienide.uwaterloo.ca/~leroy/bcont/>.
- [8] R.J. Le Roy, LEVEL 8.0: *A Computer Program for Solving the Radial Schrödinger Equation for Bound and Quasibound Levels*, University of Waterloo Chemical Physics Research Report CP-663 (2007)
<http://scienide.uwaterloo.ca/~leroy/level/>.
- [9] P.M. Morse, *Phys. Rev.* **34**, 57 (1929).
- [10] R.T. Birge and H. Sponer, *Phys. Rev.* **28**, 259 (1926).
- [11] E. Czuchaj, komunikat prywatny, 2004.
- [12] R.N. Zare i J.K. Cashion, *The IBM Share Program D2 NU SCHR 1072 for Solution of the Schrödinger Radial Equation, by J.W. Cooley: Necessary and Useful Modifications for its Use on an IBM 7090*, University of California, Lawrence Radiation Laboratory Report UCRL-10881 (1963).
- [13] E. U. Condon, *Phys. Rev.* **32**, 858 (1928).
- [14] J. Koperski, *Laser – spectroscopic characterisation of diatomic van der Waals complexes produced in supersonic expansion beams*, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków 2001 (rozprawa habilitacyjna).
- [15] F. Hund, *Z. Phys.* **36**, 637 (1926).
- [16] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic*

Molecules, D. Van Nostrand, Princeton 1950.

[17] M. Krośnicki, komunikat prywatny, 2007.

[18] <http://physics.nist.gov>.

[19] A. Kowalski, *Postępy Fizyki* **53D**, 128 (2002).

[20] A. Kantrowitz and J. Grey, *Rev. Sci. Instrum.* **22**, 328 (1951).

[21] <http://www.lenntech.com>.