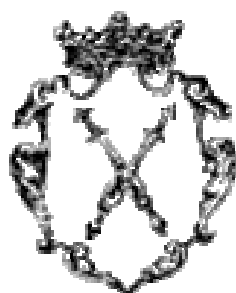


Marek Ruszczak

**Badanie dynamiki fluorescencji
cząsteczek wzbudzonych selektywnie
w wiązce naddźwiękowej**



Instytut Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego

Promotor dr hab. Jarosław Koperski

Szczególne podziękowania pragnę złożyć:
mojemu Promotorowi dr hab. Jarosławowi Koperskiemu za cenne rady i opiekę,
mgr Michałowi Łukowskiemu za pomoc w pomiarach z wiązką naddźwiękową,
oraz Olgierdowi Cybulskiemu za pomoc w uruchamianiu BOXCAR-a.

Spis treści:

I. WPROWADZENIE	3
II. WSTĘP TEORETYCZNO-OPISOWY	4
1. PRZYBLIŻENIE BORNA – OPPENHEIMERA	4
2. SKŁADANIE KRĘTÓW W CZĄSTECZKACH DWUATOMOWYCH (PRZYPADKI HUND’A)	5
3. FLUORESCENCJA CZĄSTECZEK W WIĄZCE NADDŹWIĘKOWEJ	8
4. WIĄZKA NADDŹWIĘKOWA	10
5. WPLYW ZDERZEŃ NA OBSERWOWANY CZAS ZANIKU	12
III. APARATURA POMIAROWA, URUCHOMIENIE UKŁADU	14
1. LASER IMPULSOWY	14
2. KOMORA PRÓŻNIOWA Z WIĄZKĄ NADDŹWIĘKOWĄ	15
3. BOXCAR:	15
4. POZOSTAŁE ELEMENTY UKŁADU POMIAROWEGO.	19
IV. WYKONANE POMIARY	22
1. POMIARY TESTOWE Z UŻYCIEM BARWNIKÓW ORGANICZNYCH	23
2. BOXCAR RZECZYWISTY – SYMULACJA KOMPUTEROWA	24
3. POMIAR CZASU ŻYCIA POZIOMU 5^3P_1 ATOMU KADMU	26
4. POMIAR CZASU ZANIKU FLUORESCENCJI CZĄSTECZKI CdAr	28
5. POMIAR CZASU ZANIKU FLUORESCENCJI CZĄSTECZKI Cd ₂	28
6. BADANIE WPLYWU ZDERZEŃ NA POMIAR CZASU ZANIKU.	31
V. DYSKUSJA WYNIKÓW	33
VI. DODATEK – OPIS SYMULACJI KOMPUTEROWEJ BOXCAR-A RZECZYWISTEGO	34
VII. LITERATURA	36

I. Wprowadzenie

Od pewnego czasu istnieje zainteresowanie spektroskopią ekscimerów metali grupy II-b, takich jak Hg_2 , Zn_2 oraz Cd_2 [1] [2]. Zainteresowanie to było spowodowane nadzieją, iż cząsteczki te staną się podstawą do zbudowania lasera emitującego promieniowanie w zakresie ultrafioletowym. Wszystkie te cząsteczki są bardzo nietrwałe w temperaturach pokojowych, gdyż mają bardzo płytką studnię potencjału (niewielka energia dysocjacji w stanie podstawowym). Dodatkowo cząsteczki te posiadają dużą ilość stanów wzbudzonych. Niewielka głębokość studni potencjału w stanie podstawowym powoduje, że cząsteczki te mogą być produkowane w wiązce naddźwiękowej, którą otrzymuje się w wyniku ekspansji do próżni gazu szlachetnego zawierającego pary danego metalu.

Praca ta prezentuje badanie czasowych zaników fluorescencji cząsteczek Cd_2 oraz CdAr przy użyciu BOXCAR-a, ponieważ niosą one dane o czasie życia wzbudzonych poziomów cząsteczkowych oraz oszacowanie ilości zderzeń między atomami i cząsteczkami w wiązce naddźwiękowej.

II. Wstęp teoretyczno-opisowy

Dla układów bardziej skomplikowanych niż układ wodoropodobny (elektron w polu kulombowskim) nie potrafimy podać dokładnego rozwiązania równania Schrödingera, dlatego stosuje się metody przybliżone. W przypadku cząsteczek dwuatomowych stosuje się następujące przybliżenia:

1. Przybliżenie Borna – Oppenheimera

Układ cząsteczki dwuatomowej reprezentowany będzie przez hamiltonian typu:

$$\hat{H} = \sum_i \frac{\hat{P}_i^2}{2M_i} + \sum_j \frac{\hat{p}_j^2}{2m} + V(r, R), \quad (\text{II.1})$$

gdzie \mathbf{r} oznacza położenia elektronów, a \mathbf{R} położenie jąder. Pierwsza suma to energia kinetyczna jąder, drugą sumę stanowi energia kinetyczna elektronów, natomiast $V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ to potencjał oddziaływania elektronów i jąder.

W przybliżeniu Borna – Oppenheimera wykorzystuje się fakt, iż elektrony są o wiele lżejsze (a przez co ruchliwsze) od jąder atomowych. Z tego powodu można powiedzieć, że elektrony poruszają się w polu elektrostatycznym jąder, które można uznać za stacjonarne (z punktu widzenia elektronów). Tak powstaje hamiltonian szybkich stopni swobody (II.2), w którym zamraża się położenia jąder, by stanowiły jedynie parametr:

$$\hat{H}_s = \sum_j \frac{\hat{p}_j^2}{2m} + V(r; R), \quad (\text{II.2})$$

Rozwiązując równanie Schrödingera (II.3) dla hamiltonianu (II.2) szybkich stopni swobody, gdzie \mathbf{R} jest parametrem, uzyskujemy funkcję falową elektronów oraz wartości własne E parametrycznie zależące od \mathbf{R} :

$$\hat{H}_s \psi_s(r; R) = E(R) \psi_s(r; R), \quad (\text{II.3})$$

Drugim krokiem tej metody jest wprowadzenie hamiltonianu opisującego ruch powolnych stopni swobody: $H_{ef} \Phi(\mathbf{R}) = E \Phi(\mathbf{R})$. Jako funkcję falową całej cząsteczki przyjmujemy iloczyn: $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Phi(\mathbf{R}) \psi_s(\mathbf{r}; \mathbf{R})$. Przy takiej postaci funkcji falowej należy oczekiwać, że hamiltonian powolnych stopni swobody H_{ef} będzie miał postać podaną poniżej (II.4):

$$\hat{H}_{ef} = \sum_i \frac{\hat{P}_i^2}{2M_i} + E(R), \quad (\text{II.4})$$

Taka postać hamiltonianu powinna stanowić dobre przybliżenie, gdyż do energii kinetycznej jąder dodajemy uśrednioną energię elektronów $E(\mathbf{R})$. Funkcja $E(\mathbf{R})$ spełnia tu rolę potencjału oddziaływania między jądrami. Przybliżenie to dobrze opisuje większość właściwości cząsteczek.

Należy jednak zwrócić uwagę, że hamiltonian H_S zależy tylko parametrycznie od \mathbf{R} więc funkcja falowa $\Psi_S(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ może być poprawiana o dowolną fazę zależną od \mathbf{R} , co nie powinno mieć wpływu na wyniki:

$$\psi'_s(r; R) = e^{i\chi(R)} \psi_s(r; R), \quad (\text{II.5})$$

Natomiast funkcja falowa całej cząsteczki $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ nie może mieć tej własności, więc konsekwencją tego faktu jest to, że funkcja falowa powolnych stopni swobody musi niwelować ten efekt:

$$\Phi'(R) = e^{-i\chi(R)} \Phi(R), \quad (\text{II.6})$$

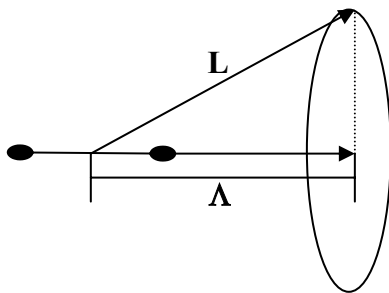
Czyli ostatecznie hamiltonian powolnych stopni swobody (II.4) powinien być niezmienniczy względem transformacji cechowania. W konsekwencji należy zwrócić uwagę, aby operatory i funkcje falowe użyte w hamiltonianie powolnych stopni, były zgodne z bieżącym cechowaniem, wynikającym z przybliżenia.

Więcej na temat przybliżenia Borna Oppenheimera oraz cechowania można znaleźć w literaturze [3].

W fizyce cząsteczek dwuatomowych stosuje się to przybliżenie wielokrotnie, nie tylko rozdzielając ruch jąder i elektronów, ale rozdzielając również ruch oscylacyjny (zmiany odległości między jądrami jako szybki stopień swobody) od rotacyjnego (ruchy obrotowe cząsteczek jako powolny stopień swobody). Z tego powodu opisując stan cząsteczki dwuatomowej podaje się stan elektronowy, stan oscylacyjny oraz stan rotacyjny.

Stan elektronowy podstawowy oznacza się jako X, a kolejne stany wzbudzone A, B, C, ... Stany oscylacyjne opisuje liczba kwantowa oznaczana jako v ($v = 0, 1, 2, 3, \dots$). Natomiast stany rotacyjne oznaczane są przez N ($N = 0, 1, 2, 3, \dots$).

2. Składanie krętów w cząsteczkach dwuatomowych (przypadki Hund'a)



Rysunek 1. Precesja krętu orbitalnego wokół osi cząsteczki. $\Lambda = |M_L|$

Kręt orbitalny cząsteczki.

Rozpatrzmy cząsteczkę dwuatomową. Stosując przybliżenie Borna-Oppenheimera, zamrażamy powolne stopnie swobody. W takim przypadku mamy elektrony poruszające się w efektywnym potencjale nie mającym symetrii sferycznej jak swobodny pojedynczy atom. Jedyne wzdłuż osi cząsteczki potencjał wykazuje symetrię względem obrotu. W wyniku tego całkowity kręt orbitalny elektronów cząsteczki L precesuje wokół osi symetrii cząsteczki, gdyż jedynie składowa wzdłuż tej osi M_L ulega

zachowaniu (Rysunek 1). Sytuacja jest podobna do atomu w silnym polu elektrycznym, lecz tu mamy pole elektryczne od dwóch jąder. Dozwolone wartości M_L to: $-L, -L+1, \dots, L-1, L$.

Należy zwrócić uwagę, że zmiana kierunku pola elektrycznego nie zmienia energii układu, ale zmienia \mathbf{M}_L na $-\mathbf{M}_L$ i na odwrót, więc cząsteczki o tym samym na moduł M_L mają tę samą energię. Natomiast cząsteczki o różnym $|M_L|$ różnią się znacznie energią jeśli pole elektryczne wywołujące rozszczepienie jest silne. Wraz ze wzrostem pola \mathbf{L} precesuje coraz szybciej i coraz bardziej traci swoje znaczenie natomiast $|M_L|$ jest zawsze dobrze określone. Z tego powodu elektronowe stany cząsteczki lepiej jest opisywać używając $|M_L|$ niż L . Stąd wprowadza się:

$$A = |M_L| \quad (\text{II.7})$$

o dozwolonych wartościach: $A = 0, 1, 2, \dots, L$. Wartości te są oznaczane często jako: Σ dla $A=0$; Π dla $A=1$; Δ dla $A=2$; Φ dla $A=3$ (podobnie jak orbitale w atomach są oznaczane s, p, d, f). Stan Σ jest niezdegenerowany, natomiast stany o wartości A niezerowej to dublety.

Spin cząsteczki.

Podobnie jak dla atomów liczba kwantowa S ma wartość całkowitą lub połówkową. W stanie Σ (podobnie jak stan s w atomie) całkowity spin cząsteczki nie ma wpływu na energię cząsteczki (jeśli nie ma zewnętrznych pól magnetycznych i cząsteczka nie rotuje). W pozostałych stanach ($A \neq 0$) orbitujące elektrony wytwarzają wewnętrzne pole magnetyczne skierowane wzdłuż cząsteczki. To pole magnetyczne wywołuje precesję spinu S wokół kierunku pola. Rzut spinu na to pole magnetyczne oznaczane jest w cząsteczkach jako Σ (nie mylić ze stanem Σ) a nie jako M_S . Dozwolone wartości Σ to oczywiście:

$$\Sigma = -S, -S+1, \dots, S-1, S \quad (\text{II.8})$$

Jak widać Σ może być ujemna w przeciwieństwie do A . Natomiast dla $A=0$ (czyli stanu Σ) Σ (liczba kwantowa) jest niezdefiniowana.

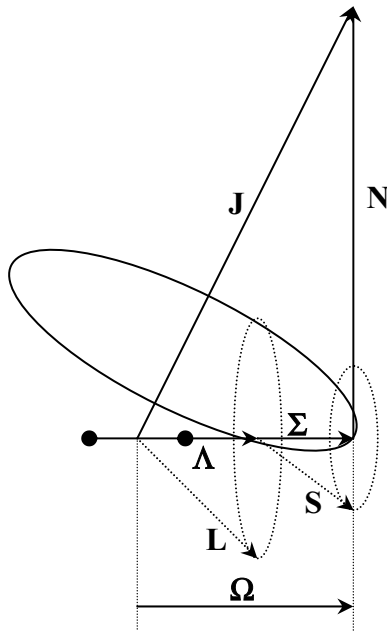
Całkowity kręt elektronów; multiplety.

Całkowity kręt elektronów cząsteczki Ω otrzymujemy przez dodanie A i Σ , analogicznie jak w atomie otrzymujemy J przez dodanie L i S . Jednak nie należy dodawać A i Σ jak wektory (jak w atomie). Dodawanie odbywa się na sposób algebraiczny, ponieważ oba wektory leżą wzdłuż osi cząsteczki.

$$\Omega = |A + \Sigma| \quad (\text{II.9})$$

Jeśli $A \neq 0$ to Ω ma $2S + 1$ różnych wartości.

Przypadek Hund'a „a”.



Rysunek 2. Wektorowa reprezentacja przypadku Hund'a „a”.

W tym wypadku zakładamy, że sprzężenie pomiędzy rotacją cząsteczki a stanem elektronowym cząsteczki (kręt orbitalny i spin elektronów) jest bardzo słabe. Natomiast stan elektronowy jest bardzo silnie związany z osią cząsteczki. W związku z tym liczba kwantowa Ω całkowitego krętu elektronowego cząsteczki jest dobrze zdefiniowana. Złożenie Ω i rotacji cząsteczki N ($N=0, 1, 2, 3, \dots$ i zawsze jest prostopadłe do osi cząsteczki) daje oznaczane jest jako J (patrz reprezentacja wektorowa: Rysunek 2). Wektor J jest zachowany natomiast Ω i N precesują wokół J . Podobnie wektory L i S precesują niezależnie wokół osi cząsteczki. Poprawka energetyczna jest postaci:

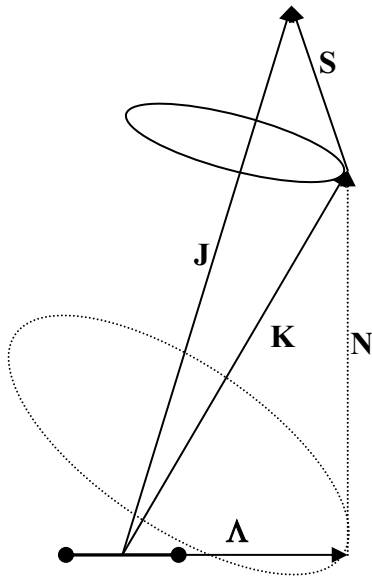
$$F_v = B_v [J(J+1) - \Omega^2], \quad (\text{II.10})$$

Dozwolone wartości J to:

$$J = \Omega, \Omega+1, \Omega+2, \Omega+3, \dots \quad (\text{II.11})$$

W tej pracy przykładem przypadku Hund'a „a” jest stan Σ_g^+ oraz stan Π_u dla cząsteczki Cd_2 .

Przypadek Hund'a „b”.



Rysunek 3. Wektorowa reprezentacja przypadku Hund'a „b”

Jak pisano wcześniej, gdy $A = 0$ oraz $S \neq 0$ to wektor spinu S nie ulega rozszczepieniu. W takim wypadku liczby kwantowe Σ oraz Ω nie są zdefiniowane co oznacza, że przypadek Hund'a „a” nie będzie tu działał. Czasami nawet, gdy $A \neq 0$ (szczególnie dla lekkich cząsteczek), S może być bardzo słabo związane z osią cząsteczki i nie ulegać rozszczepieniu (wtedy liczba kwantowa Σ nie jest zdefiniowana). A nadal jest dobrze określona. To jest właśnie miejsce, gdzie należy użyć przypadku Hund'a „b”.

W tym przypadku kręt orbitalny A (jeśli jest różny od zera) składany jest z rotacją cząsteczki N , tak definiuje się liczbę kwantową K czyli całkowity kręt cząsteczki bez spinu.

Dozwolone wartości K to:

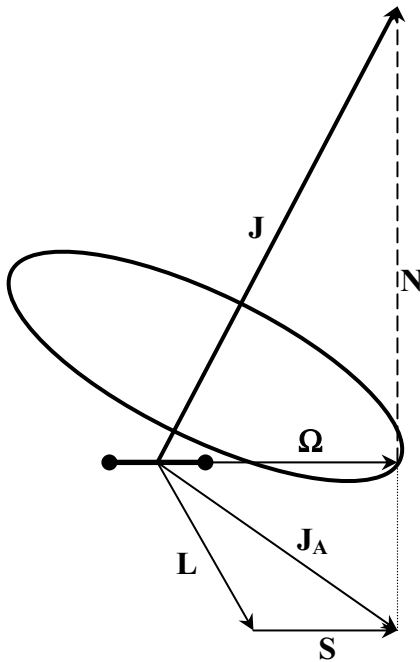
$$K = A, A+1, A+2, A+3, \dots \quad (\text{II.12})$$

Jeśli $A = 0$ to K jest identyczne z N .

Następnym krokiem jest złożenie K z S , otrzymując całkowity kręt cząsteczki J o dozwolonych wartościach:

$$J = (K+S), (K+S-1), (K+S-2), \dots, |K-S| \quad (\text{II.13})$$

Przypadek Hund'a „c”.



Rysunek 4. Wektorowa reprezentacja przypadku Hund'a „c”.

W tym przypadku pole elektryczne między atomami jest niewielkie w wyniku czego kręty elektronowe nie są związane z osią cząsteczki. Kręty L i S składają się tak samo jak w pojedynczym atomie dając analogiczną (do atomu) liczbę kwantową. Jednak z powodu zbieżności symboli jest oznaczana jako J_A . Dopiero ten wektor ulega związaniu z osią cząsteczki dając liczbę kwantową Ω dobrze już znaną z poprzednich przypadków Hund'a.

Pozostaje jedynie sprząc ten wektor z rotacją cząsteczki N , a uzyskamy całkowity kręt cząsteczki J .

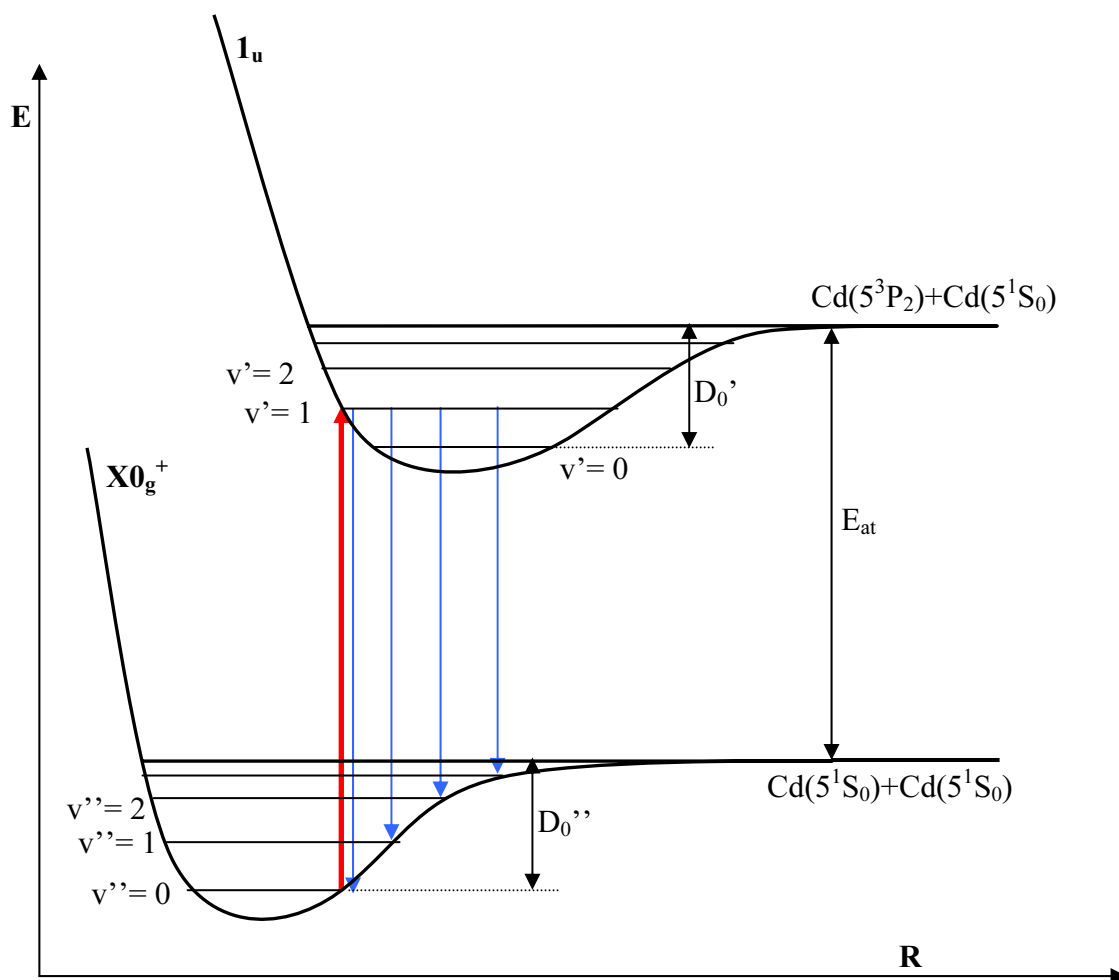
Stany 1_u , 0^+ są przykładem (z tej pracy) przypadku Hund'a „c”.

3. Fluorescencja cząsteczek w wiązce naddźwiękowej

Wiązka naddźwiękowa powoduje schładzanie wewnętrznych stopni swobody, w efekcie czego prawie wszystkie cząsteczki znajdują się w najniższym stanie oscylacyjnym $v=0$ (w podstawowym stanie elektronowym: $X0_g^+$ dla Cd_2 , $X0^+$ dla $CdAr$). Fluorescencję indukuje laser dostrojony do jednego z przejść. Ilość wzbudzonych cząsteczek jest proporcjonalna do czynnika Franck'a-Condona dla danego przejścia.

Rysunek 5 przedstawia schemat poziomów cząsteczki Cd_2 (stany elektronowe $X0_g^+$ i 1_u) oraz przykładowe wzbudzenie (czerwona strzałka). Fluorescencja powoduje powrót cząsteczki do podstawowego stanu elektronowego, ale do różnych stanów oscylacyjnych v'' (niebieskie strzałki). Z tego przykładu widać, że fluorescencja następuje na tej samej długości fali świetlnej co długość fali światła, które wywołało wzbudzenie, oraz na kilku dłuższych długościach fal. Liczby fotonów dla poszczególnych długości fali światła fluorescencji odzwierciedlają odpowiednie czynniki Franck'a-Condona ($1_u \rightarrow X0_g^+$). Suma liczby tych fotonów jest proporcjonalna liczby wzbudzonych cząsteczek

Dla cząsteczek $CdAr$ (w stanach elektronowych: $X0^+$ i $B1$) schemat poziomów oraz fluorescencja jest analogiczna jak dla poprzedniej sytuacji z Cd_2 . Zmianie ulegają jedynie energie dysocjacji: $D_0' = 54,0 \text{ cm}^{-1}$, $D_0'' = 97,2 \text{ cm}^{-1}$, według pracy Koperski i inni [5].



Rysunek 5. Schemat poziomów cząsteczki Cd_2 w stanach 1_u i $X0_g^+$. $E_{\text{at}} = 31827 \text{ cm}^{-1}$, $D_0' = 708 \text{ cm}^{-1}$, $D_0'' = 320 \text{ cm}^{-1}$, dane z pracy Koperskiego i innych [4].

Jedyną istotną różnicę stanowi do jakich stanów atomowych korelują te cząsteczki. W przypadku stanu podstawowego cząsteczki CdAr , kadm koreluje do stanu atomowego 5^1S_0 , a w stanie wzbudzonym B1 kadm koreluje do stanu atomowego 5^3P_1 . Te stany atomowe tworzą przejście $5^1S_0 \rightarrow 5^3P_1$, które jest dozwolone.

W przypadku Cd_2 w badanych stanach elektronowych, atomy kadmu stanowiące cząsteczkę korelują do stanów atomowych: 5^1S_0 dla cząsteczki w stanie $X0_g^+$, oraz 5^3P_2 dla cząsteczki w stanie 1_u . Wzbudzenie atomu w stanie 5^1S_0 do stanu 5^3P_2 w przybliżeniu dipolowym jest niemożliwe, gdyż $\Delta J_{\text{at}}=2$ jest zabronione. Mimo, że dla swobodnego atomu takie przejście jest wzbronione, to jest ono możliwe w cząsteczce Cd_2 (i dlatego możemy obserwować cząsteczkę Cd_2 w stanie 1_u). Wynika to z tego, że w cząsteczce Cd_2 liczba kwantowa J_{at} (która opisywała stan atomowy) nie jest dobrą liczbą do opisu stanu cząsteczki. Mamy tu do czynienia z przypadkiem Hund'a „c” (patrz rozdział II.2). W tym przypadku, zamiast liczby kwantowej J_{at} mamy Ω , które jest rzutem precesującego wektora J_{at} . Reguły wyboru dla cząsteczek są podobne do reguł wyboru dla atomu. W skrócie w cząsteczce zmiana liczb kwantowych opisujących kręt: Λ , Σ , Ω , N , J , J_{at} , K (zależnie od przypadku Hund'a), podczas przejścia musi być nie większa niż jeden [6].

4. Wiązka naddźwiękowa

Możliwość obserwacji słabo związanych cząsteczek van der Waalsa, znaczne uproszczenie widma, oraz wysoka zdolność rozdzielczą pomiarów, zapewnia zastosowanie metody wiązki naddźwiękowej [6]. Metoda ta jest analogiczna do metod wiązek molekularnych, w których to ekspansja gazu z pieca następuje do próżni tworząc dobrze skolimowaną wiązkę. W ten sposób zawęża się rozkład prędkości w kierunkach prostopadłych do wiązki umożliwiając zmniejszenie poszerzenia dopplerowskiego przy pomiarach dokonywanych pod kątem prostym do wiązki cząsteczkowej.

W wiązce naddźwiękowej dodatkowo kładzie się nacisk na to, by w wyniku rozprężania się gazu do próżni, adiabatyczny proces chłodzenia (zwłaszcza wewnętrznych stopni swobody) był jak najbardziej efektywny. Oznacza to, że przekaz energii z wewnętrznych stopni swobody do energii ruchu postępowego musi być wystarczająco szybki, dlatego należy zapewnić dużą liczbę zderzeń cząsteczek gazu u wylotu pieca. Liczba zderzeń u wylotu pieca jest proporcjonalna do iloczynu $n_0 \cdot d$, gdzie n_0 to koncentracja cząsteczek w piecu, a d średnica otworu pieca [6].

Przekrój czynny na zderzenia sprężyste jest dużo większy niż przekrój czynny na zderzenia wywołujące przejścia rotacyjne, a prawdopodobieństwo przejść oscylacyjnych jest jeszcze mniejsze. Z tego powodu chłodzenie translacyjne jest dużo bardziej efektywne niż chłodzenie wewnętrznych stopni swobody cząsteczki. W piecu, w warunkach równowagi termodynamicznej, wszystkie stopnie swobody mają tę samą średnią energię $kT/2$ co oznacza, że temperatura translacyjna T_t jest równa temperaturze rotacyjnej T_r i temperaturze oscylacyjnej T_v . Przy wylocie pieca stopnie swobody zostały ochłodzone adiabatycznie z różną efektywnością, co powoduje, że w miejscu oddziaływania wiązki ze światłem lasera, wymienione wcześniej temperatury stopni swobody nie są sobie równe:

$$T_t < T_r < T_v$$

Typowe wartości tych temperatur osiągane w wiązkach naddźwiękowych przy ciśnieniach w piecu rzędu kilku atmosfer wynoszą:

$$T_t \approx 0,5 - 20 \text{ K}, \quad T_r \approx 2 - 50 \text{ K}, \quad T_v \approx 10 - 100 \text{ K}.$$

W wiązkach naddźwiękowych, by zwiększyć liczbę zderzeń, stosuje się gazy szlachetne, nazywane gazami nośnymi, w których znajdują się pary badanych pierwiastków. Gazy te zapewniają dużą liczbę zderzeń mimo małej liczby badanych cząsteczek. W przypadku par kadmu będących tematem badań opisywanych w tej pracy zastosowanie gazu nośnego (argonu) jest konieczne, ponieważ techniczne uzyskanie wiązki naddźwiękowej przy użyciu wyłącznie par kadmu (wymagane wysokie ciśnienie i temperatura) byłoby bardzo trudne i kosztowne, a spowodowało by pojawienie się w wiązce dużej ilości klasterów (cząsteczek składających się z większej niż dwa liczby atomów). Tymczasem niewielka ilość par kadmu w gazie szlachetnym powoduje, że w wiązce naddźwiękowej pojawiają się głównie cząstki: atomy kadmu, atomy gazu szlachetnego (którego linie rezonansowe są w obszarze dalekiego UV), cząsteczki homojądrowe Cd_2 oraz cząsteczki heterojądrowe CdAr (w mniejszych ilościach pojawiają się również bardziej złożone cząsteczki jak np. CdAr_2 , CdAr_3). Manipulując ciśnieniem gazu szlachetnego, średnicą dyszy wiązki naddźwiękowej oraz temperaturą par kadmu, można w zadawalającym stopniu regulować stosunkiem populacji obu typu cząsteczek.

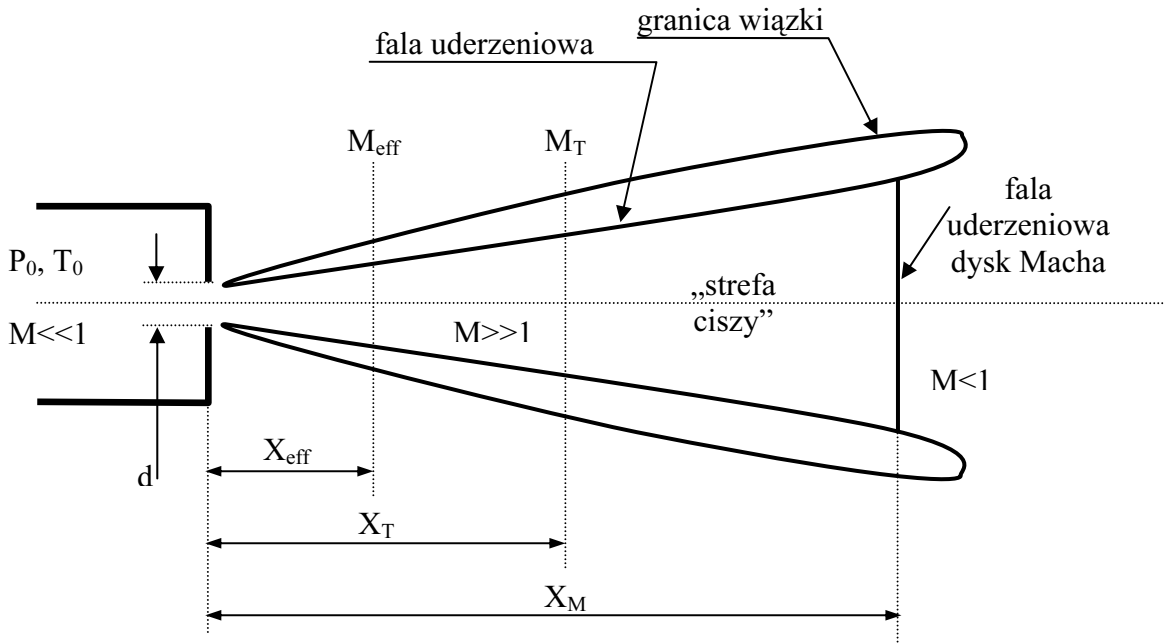
Schłodzenie wewnętrznych stopni swobody cząsteczki powoduje, że głównie obsadzone zostają najniższe poziomy oscylacyjne i rotacyjne elektronowego stanu podstawowego cząsteczek. Przy założeniu równowagi termodynamicznej dla każdego stopnia swobody obsadzenie poziomów cząsteczek opisuje wzór (II.14):

$$n_{Cz}(v, J) = \frac{N_{Cz} (2J + 1)}{Z} e^{-(v+1/2)\hbar\omega_e/kT_v} e^{-B_e J(J+1)/kT_r}, \quad (\text{II.14})$$

gdzie:

- Z – suma statystyczna;
- n_{Cz} – liczba cząsteczek w stanie opisywanym liczbami: (v, J)
- N_{Cz} – całkowita liczba cząsteczek;
- J – rotacyjna liczba kwantowa;
- v – oscylacyjna liczba kwantowa;
- $B_e J(J+1)$ – energia rotacyjna;
- $(v+1/2)\hbar\omega_e$ – energia oscylacyjna;
- B_e – stała rotacyjna;
- ω_e – częstość oscylacji;
- $\hbar = h/2\pi$; gdzie h – stała Plancka;
- k – stała Boltzmana.

Dzięki takiemu obsadzeniu widmo wzbudzenia cząsteczki ulega znacznemu uproszczeniu, ponieważ dominować będzie wzbudzenie z najniższego i najliczniej obsadzonego poziomu. W tej pracy natężenia składowych widma odpowiadające wzbudzeniom ze stanu oscylacyjnego $v''=0$ dla wszystkich obserwowanych cząsteczek były ponad dziesięć razy większe od składowych odpowiadających wzbudzeniom ze stanów oscylacyjnych $v''=1$, co obrazuje dużą skuteczność chłodzenia wewnętrznych stopni swobody.



Rysunek 6. Schemat przekroju podłużnego wiązki nadźwiękowej. M - liczby Macha: M_{eff} efektywna, M_T końcowa (terminal); X_{eff} , X_T odpowiednie odległości od dyszy, X_M odległość od dyszy, przy której zaczyna się $M \leq 1$ (wiązka jest już poddźwiękowa); P_0, T_0 ciśnienie i temperatura źródła; d średnica dyszy.

Opis ilościowy właściwości wiązki naddźwiękowej w obszarze, w którym liczba zderzeń jest duża (obszar pomiędzy dyszą a X_T) (patrz Rysunek 6), opisują fenomenologiczne wzory w pracy [2]. W tej właśnie strefie następuje proces chłodzenia wewnętrznych stopni swobody cząsteczek. W „strefie ciszy” (pomiędzy X_T a X_M) liczba zderzeń jest niewielka, więc proces chłodzenia wewnętrznych stopni swobody tam nie zachodzi.

Jak już wspomniano liczba zderzeń jest proporcjonalna do gęstości cząsteczek w wiązce naddźwiękowej.

$$n = n_0 \left[1 + \frac{1}{2} (\gamma - 1) M_{eff}^2 \right]^{-1/(\gamma-1)}, \quad (II.15)$$

$$M_{eff} = A \left(\frac{X_{eff}}{d} \right)^{\gamma-1}, \quad (II.16)$$

gdzie:

n = gęstość wiązki naddźwiękowej w X_{eff} ,

n_0 = początkowa gęstość wiązki naddźwiękowej,

M_{eff} = efektywna liczba Macha,

γ = C_p/C_v stosunek pojemności cieplnych gazu nośnego,

X_{eff} = odległość od dyszy wiązki naddźwiękowej,

$A = 3,26$ dla gazów nośnych mono-atomowych z wyjątkiem helu.

Jak widać gęstość cząsteczek zmienia się wraz z odległością od dyszy wiązki. Podobnie zmienia się liczba zderzeń w tym obszarze.

5. Wpływ zderzeń na obserwowany czas zaniku

Zderzenia cząsteczek w wiązce naddźwiękowej powodują chłodzenie wewnętrznych stopni swobody. Zderzenia te wywołują również przejścia oscylacyjne i rotacyjne w cząsteczkach. Powoduje to skrócenie obserwowanych czasów życia i poszerzenie obserwowanych linii absorpcyjnych. W opisanym w tej pracy eksperymencie, poszerzenie linii absorpcyjnych jest nie istotne, w stosunku do zdolności rozdzielczej aparatury. Natomiast obserwacja czasów życia zostaje wyraźnie zakłócona. Uwzględnienie wpływu zderzeń na czas życia prowadzi do poprawki opisanej wzorem poniżej [2]:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + n v_r Q, \quad (II.17)$$

gdzie:

Q – przekrój czynny na zderzenia;

τ_0 – właściwy czas zaniku (brak zderzeń);

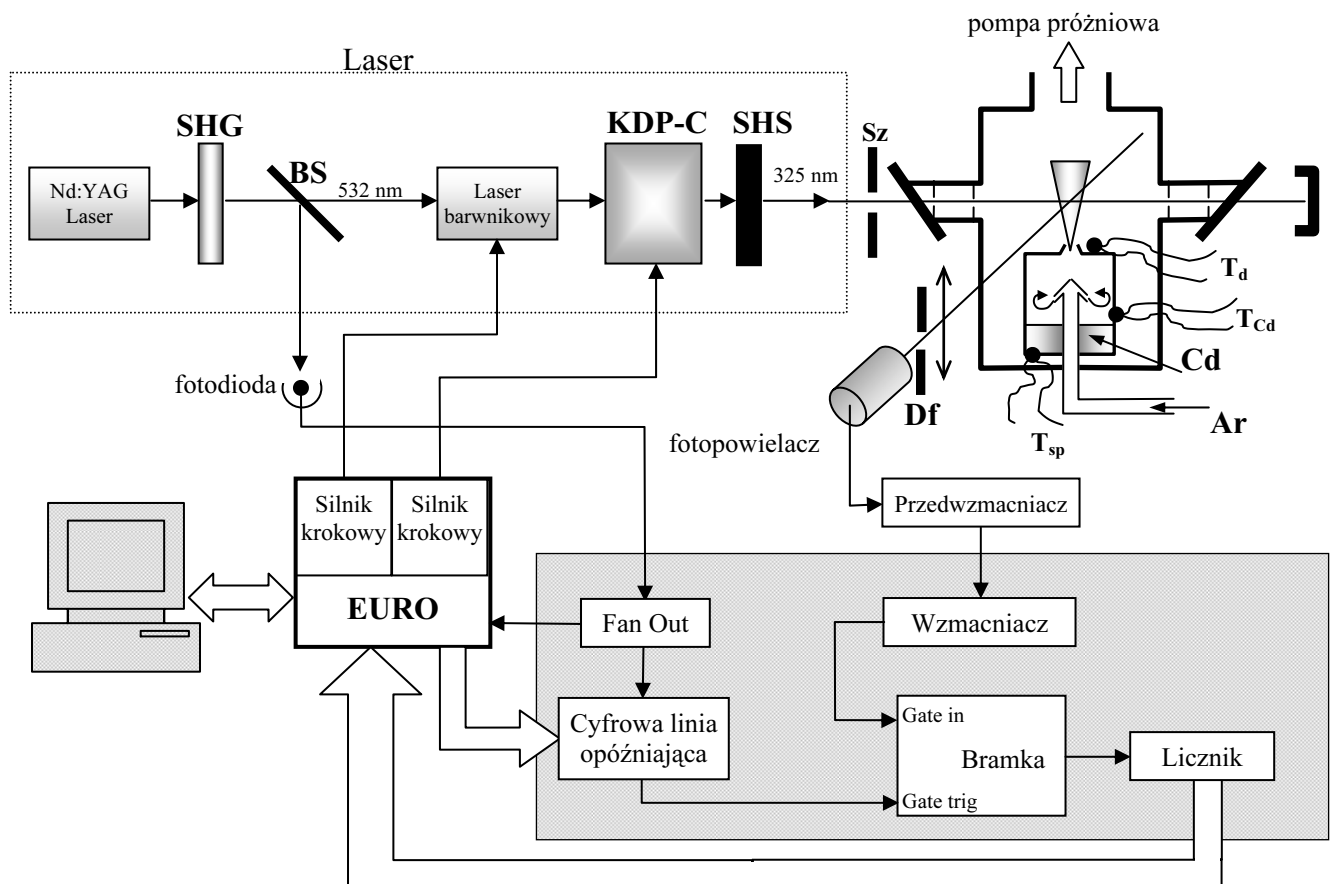
τ - obserwowany czas zaniku.

$v_r = (kT_t/\pi\mu)^{1/2}$ - względna prędkość termiczna
(μ - masa zredukowana cząsteczki)

Jak widać z tego wzoru wzrost gęstości wiązki naddźwiękowej pociąga za sobą skrócenie obserwowanego czasu życia.

Najlepszą metodą oszacowania czasu życia przy braku zderzeń jest wykonanie regresji liniowej, dla której na osi odciętych znajdzie się gęstość wiązki n , a na osi rzędnych odwrotność zmierzonego czasu życia $1/\tau$. Miejsce, w którym prosta przecnie oś OY określa wartość odwrotności właściwego czasu życia.

III. Aparatura pomiarowa, uruchomienie układu



Rysunek 7. Schemat blokowy układu pomiarowego i systemu detekcji. SHG – generator drugiej harmonicznej; BS – dzielnik wiązki; KDP-C – kryształ do generacji drugiej harmonicznej; SHS – separator drugiej harmonicznej; Sz – regulowana szczelina ograniczająca światło lasera docierające do wiązki nadźwiękowej; Df – diafragma ograniczająca światło docierające do fotopowielacza; T_d , T_{Cd} , T_{sp} – odpowiednie temperatury: dyszy, kadmu (bok pieca) oraz spodu pieca.

1. Laser impulsowy

Cały układ lasera tworzy: laser pompujący (Nd: YAG), strojny laser barwnikowy (barwnik DCM), układ wzmacniacza światła oraz kryształ KDP generujący drugą harmoniczną częstości promieniowania laserowego.

Laser impulsowy Nd:YAG emituje promieniowanie o długość fali 532 nm, pracując z częstością repetycji 10 Hz. Światło lasera Nd:YAG pompuje barwnik DCM lasera w oscylatorze oraz we wzmacniaczu.

Strojny laser emituje impulsy światła o długości fali w zakresie 645-660 nm o szerokości spektralnej około $0,6 \text{ cm}^{-1}$ i czasie trwania około 10 ns. Następnie światło lasera zostaje wzmocnione na tyle by była możliwa generacja drugiej harmonicznej w kryształ KDP. Kryształ ten jest obracany synchronicznie z obrotem elementu dyspersyjnego lasera barwnikowego. Na wyjściu otrzymujemy przestrajalny impuls światła od długości fali w zakresie 323-330 nm,.

Przestrajanie lasera barwnikowego i równoczesny obrót kryształu KDP odbywa się za pomocą silników krokowych, kontrolowanych przez komputer za pośrednictwem karty Euro.

2. Komora próżniowa z wiązką naddźwiękową.

Komora zbudowana jest ze stali nierdzewnej. Jej wnętrze utrzymane jest w niskiej próżni ($0,01 - 0,02 \text{ mBar}$) za pomocą układu pompy rotacyjnej i pompy Root'a (ważna jest szybkość usuwania gazów). Komora ma dwie pary wzajemnie prostopadłych okienek. Okienka te ułożone są w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku propagacji wiązki naddźwiękowej. Pierwsza para okienek umożliwia prostopadłe skrzyżowanie wiązki światła lasera z wiązką naddźwiękową. Przez drugą parę okienek rejestruje się fluorescencję cząsteczek w wiązce naddźwiękowej (z kierunku prostopadłego do propagacji wiązki naddźwiękowej oraz wiązki światła lasera).

W centrum komory znajduje się hermetyczny piecyk z kadmem o czystości 99,999%. Piecyk jest zakończony dyszą o bardzo małej średnicy (w tej pracy używano dysz o średnicy $0,115 \text{ mm}$ oraz $0,2 \text{ mm}$). Piecyk wyposażony jest w dwie grzałki. Pierwsza rozgrzewa kadm powyżej temperatury topnienia 321°C i powoduje powstanie par metalu, które są wypychane gazem nośnym (argonem) pod wysokim ciśnieniem (8-12 atm.). Druga z grzałek znajduje się na elemencie dyszy piecyka. Wyższa temperatura dyszy od temperatury par metalu zapobiega osadzaniu się kadmu na tej dyszy (i zatkaniu). Zalecana różnica temperatur między dyszą a piecem z parami kadmu to $40-50^\circ\text{C}$. Szybka ekspansja gazu wraz z parami metalu z pieca do komory próżniowej (patrz wyżej) tworzy wiązkę naddźwiękową. (Przez dyszę do komory dostają się duże ilości gazu, dlatego też ważne jest by pompa próżniowa była efektywna w szybkim usuwaniu nadmiaru gazów.)

Dodatkowo w komorze próżniowej znajduje się metalowy element chłodzony do niskiej temperatury. Dzięki temu pary metalu ekspandujące z dyszy pieca głównie osadzają się na tej płytce. W ten sposób zmniejsza się zawartość kadmu w komorze próżniowej i chroni się okienka komory przed osadzaniem się par kadmu.

3. BOXCAR:

Układ ten, w prezentowanym przeze mnie przypadku, służy do zliczania fotonów fluorescencji. Fluorescencja pochodzi ze wzbudzonych cząsteczek. Cząsteczki są wzbudzone przez światło lasera impulsowego. Impuls tego lasera dodatkowo rejestrowany jest za pomocą fotodiody. Sygnał fotodiody jest opóźniany przez sterowaną cyfrowo linię opóźniającą, a następnie służy jako impuls wyzwalający bramkę przepuszczającą sygnał rejestrowanych fotonów fluorescencji. Detekcja fluorescencji dokonywana jest za pomocą fotopowielacza pracującego w trybie zliczania fotonów. Sygnał z tego fotopowielacza, po wzmacnieniu trafia do wejścia wspomnianej już bramki. Bramka otwiera się jedynie na określony czas. W ten sposób aparatura umożliwia zliczanie fotonów w określonym przedziale czasu w stosunku do momentu wzbudzenia cząsteczek (momentu impulsu lasera). Gdy odpowiednio dobierze się badane przedziały czasu, otrzymuje się histogram czasowy występowania fotonów fluorescencji.

Kolejne elementy BOXCAR-a to:

Wzmacniacz impulsowy.

Wzmacniacz ten wyróżnia się nieliniową charakterystyką. Pojawienie się na wejściu ujemnych impulsów elektronicznych nie krótszych niż 2 ns o amplitudzie od 60 mV do 200 mV, powoduje ich wzmacnienie do impulsów o amplitudzie od -1.0 V do -1.5 V . Jeśli amplituda impulsu jest mniejsza niż 60 mV, to impuls jest traktowany jako część tła i pozostaje nie wzmacniony (dla dalszych podzespołów stanowi część tła). Jeśli natomiast amplituda impulsu przekracza 200 mV, to wzmacniacz ulega przesterowaniu. W efekcie tego przesterowania na wyjściu

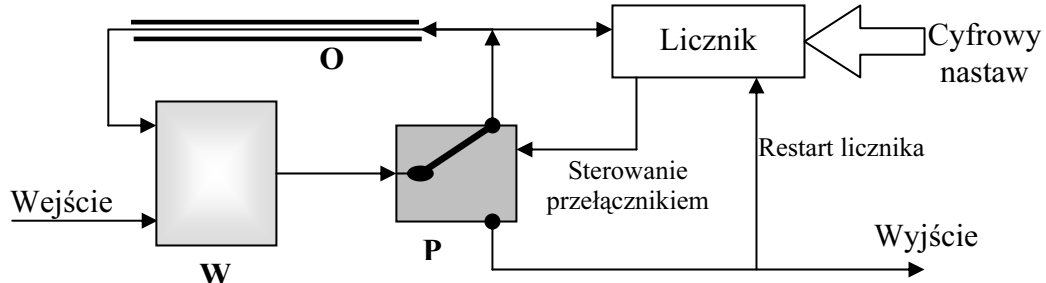
pojawia się poszerzony pik o amplitudzie $-1,5$ V. (Przy dużej amplitudzie impulsu wzmacniacz ulega nasyceniu, co oprócz poszerzenia piku powoduje obniżenie tła sygnału w stosunku do mierzonych impulsów).

Przed pierwszym użyciem wzmacniacza najlepiej jest go przetestować (czy działa zgodnie z instrukcją) i w razie potrzeby wykalibrować. W tym celu należy zamontować ten układ w niezależnej obudowie, tak by podczas pracy układu można było wygodnie wykonać jego regulację za pomocą potencjometru znajdującego się na płycie układu. Następnie obserwując na oscyloskopie sygnał wejściowy i wyjściowy tego wzmacniacza, należy ustawić potencjometr tak, by wzmacniacz działał zgodnie z dokumentacją (tzn. tak jak opisano wyżej).

Sterowana cyfrowo linia opóźniająca.

Układ ten wprowadza ustalone cyfrowo opóźnienie pojedynczego impulsu. Zasada funkcjonowania tego układu jest bardzo prosta. Schemat blokowy (Rysunek 8) pokazuje zasadę działania tego układu:

Rysunek 8. Zasada działania cyfrowej linii opóźniającej. W – wzmacniacz standaryzujący sygnał



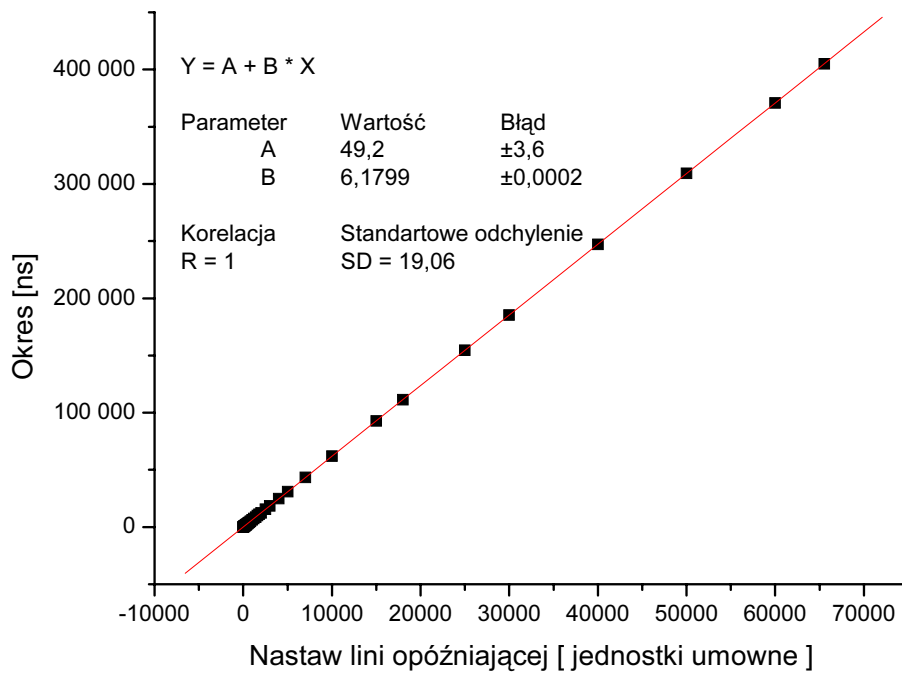
impulsu; P – przełącznik decydujący czy impuls ma opuścić układ; Licznik - zlicza ilość przejść przez odcinek opóźniający; O – krótki odcinek linii opóźniającej (około 5 ns).

Sygnał wejściowy najpierw jest standaryzowany, następnie kierowany jest przez przełącznik do licznika (gdzie jest zliczany) oraz odcinka linii opóźniającej wprowadzającej bardzo krótkie opóźnienie (około 5 ns). Po przejściu przez linię opóźniającą impuls ponownie trafia do wzmacniacza. Cały cykl powtarza się wielokrotnie dopóki licznik nie doliczy do końca i zmieni pozycję przełącznika (P) tak, by impuls opuścił układ. Impuls wyjściowy służy jednocześnie licznikowi jako sygnał rozpoczęcia zliczania impulsów od początku. Licznik zlicza ilość impulsów zadaną przez szesnastobitowe słowo stanowiące nastaw całego układu.

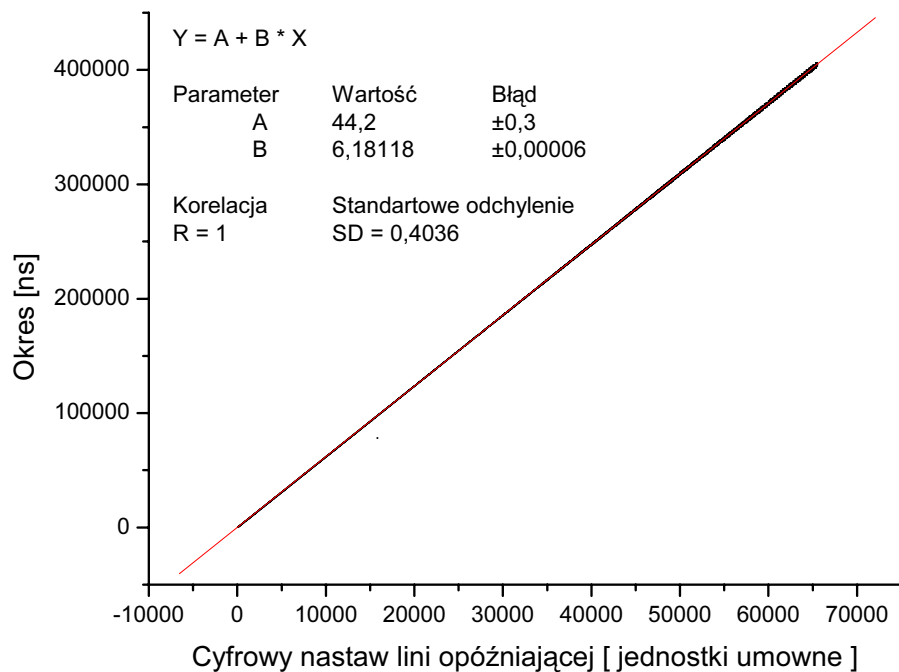
Znajomość zasady działania tego układu jest bardzo ważna, gdyż daje pojęcie o zaletach i wadach tego układu. Na wejściu nie może pojawić się nowy impuls dopóki poprzedni nie opuści układu. Minimalny nastaw cyfrowy wynosi 1. Najważniejszą zaletą tej konstrukcji jest zapewnienie wysokiego współczynnika liniowości pomiędzy powstałym opóźnieniem a cyfrowym sterowaniem.

Opisane właściwości układu zostały wykorzystane do kalibracji. W tym celu należy połączyć wejście z wyjściem układu tworząc generator impulsów, w którym można regulować cyfrowo okres drgań. Najpierw jednak należy zainicjować układ impulsem początkowym np. z innego generatora. Teraz mierząc częstotliwość pojawiania się impulsów w zależności od cyfrowego ustawienia można dokonać kalibracji układu.

W tym celu zastosowano dwa przyrządy pomiarowe. Pierwszy to częstotściomierz, którym mierzy się częstotć impulsów ręcznie ustawiając czas opóźnienia linii. Otrzymane tą metodą wyniki prezentuje na wykresie (Rysunek 9).



Rysunek 9. Kalibracja linii opóźniającej za pomocą częstotściomierza.



Rysunek 10. Kalibracja cyfrowej linii opóźniającej za pomocą licznika BOXCAR-a i generatora.

Drugi przyrząd pomiarowy składał się z licznika BOXCAR-a, karty EURO sterującej BOXCAR-em, oraz generatora impulsów o okresie drgań 1 ms. Generator utworzony z cyfrowej linii opóźniającej należy podłączyć do wejścia

licznika, a wzorcowy generator do tego wejścia karty EURO, które powoduje wyzwolenie odczytu stanu licznika oraz jego wyzerowanie. W ten sposób zlicza się impulsy z linii opóźniającej co 1 ms. Dodatkowo można wykorzystać program akwizycji danych AQUIS automatycznie zbierając liczbę zliczeń przypadających na 1 ms zależnie od ustawienia cyfrowej linii opóźniającej. Po przeliczeniu liczby zliczeń na okres drgań (uwzględniając możliwość przepełnień licznika) otrzymuje się wykres (Rysunek 10) podobny do poprzedniego otrzymanego z ręcznego pomiaru.

Wyniki obu kalibracji są zbliżone. Za wynik końcowy przyjęto współczynnik $B = (6,18 \pm 0,002)$ ns, gdyż błędy statystyczne obu pomiarów są bardzo niewielkie. Ten współczynnik należy wpisać w programie AQUIS w pozycję *Units Calibrate \ Delay* (patrz instrukcja do programu [7]).

Fan-Out.

Jest to wzmacniacz o dwóch wyjściach. Pierwsze wyjście kieruje się przez linię opóźniającą do wyzwolenia bramki. Sygnał z drugiego wyjścia zostaje unormowany do sygnału TTL przez układ: logic shaper and delay (generator opóźnienia). Wejście tego układu podłączone jest do fotodiody sygnalizującej pojawienie się impulsu lasera.

Gate - bramka.

To urządzenie przepuszcza impulsy przez określony przedział czasu (zależnie od ustawienia bramki na jedną z sześciu pozycji: Tabela 1). Bramka otwiera się na określony czas, gdy na wejściu „GATE TRIG” pojawi się ujemny impuls i tylko wtedy ujemne impulsy z wejścia „GATE IN” pojawiają się na wyjściu i zostają zliczone przez licznik. Czas otwarcia bramki regulowany jest przełącznikiem. Tabela 1 opisuje wartości tych czasów (dane zgodne z instrukcją BOXCAR-a [8], testy wykonane oscyloskopem nie wykazały różnic):

Pozycja przełącznika	1	2	3	4	5	6
Czas otwarcia bramki [ns]	~8	35	95	211	494	980

Tabela 1. Możliwe ustawienia czasu otwarcia bramki (wg [8]).

W tym miejscu rozstrzyga się jaki wpływ na działanie urządzenia mają opóźnienia powstałe w poprzednich układach. Z tego powodu zbadano z użyciem oscyloskopu jakie impulsy pojawiają się na obu wejściach tego układu. Do oceny wpływu na pomiary powstałych opóźnień, przydatne okazało się światło lasera rozproszone w komorze wiązki naddźwiękowej.

W tym celu zmierzono jaka odległość czasowa dzieli w tym miejscu sygnał rozproszonego światła lasera („GATE IN”) od wyzwolenia (GATE TRIG)–opóźniony sygnał z diody (linię opóźniającą należy ustawić na minimum czyli na $1 = 6,18$ ns). Okazało się, że wyzwolenie pojawia się na bramce o 24 ns (± 4 ns) wcześniej niż sygnał światła rozproszonego z komory. Pozostaje jeszcze uwzględnić 7 ns opóźnienia otwarcia bramki od impulsu bramkującego opisane w dokumentacji BOXCAR-a [8], a interesujący nas interwał czasu redukuje się do 14 ns (± 4 ns). W tej pracy stosowano czasy otwarcia bramki (95 ns, 210 ns)

dużo większe niż zmierzone opóźnienie, z tego powodu nie ma potrzeby by uwzględniać to opóźnienie w wynikach końcowych.

Czas otwarcia bramki 210 ns jest optymalny, biorąc pod uwagę, że dokonywane będą pomiary czasów zaniku rzędu 2-3 μ s (mniejszy czas otwarcia bramki zbyt wydłuży czas pomiaru lub pogorszy statystykę, natomiast większy czas otwarcia bramki może zbyt rozrzedzić punkty pomiarowe). Poniżej podany jest wzór (III.1) opisujący oczekiwaną liczbę zliczeń:

$$W(t) = \int_t^{t+\Delta t} C_0 \tau \exp\left(-\frac{t'}{\tau}\right) dt' = 2C_0 \exp\left(-\frac{t+\Delta t/2}{\tau}\right) \sinh\left(\frac{\Delta t}{2\tau}\right), \quad (\text{III.1})$$

gdzie:

$W(t)$ - oczekiwana liczba zliczeń BOXCAR-a idealnego;

Δt - czas otwarcia bramki;

τ - czas zaniku;

C_0 - początkowa częstość rejestrowania fotonów.

Jak widać czas otwarcia bramki nie ma istotnego wpływu na kształt wyników. Wpływ na kształt wyników ma niepewność chwili otwarcia i zamknięcia bramki. W takim wypadku dt' należy zastąpić $\rho(t'-t)dt'$ i całkować od zera do nieskończoności ($\rho(t)$ opisuje w tym wypadku właściwości bramki, czyli prawdopodobieństwo, że impuls zostanie przepuszczony przez bramkę w chwili t). W stosowanych w tej pracy czasach otwarcia bramki uwzględnienie $\rho(t)$ nie wnosi nic czego nie przewiduje wzór powyżej (III.1).

Counter - licznik.

Licznik zlicza impulsy o amplitudzie z przedziału od „-1,5 V” do „-0,8V” i o czasie trwania nie krótszym niż 2 ns (wg dokumentacji [8]) o maksymalnej repetycji 100 MHz. Wszystkie wcześniejsze elementy mają podobne wymagania co do amplitudy i czasu trwania impulsów, więc na wejściu licznika pojawiają się impulsy jedynie w tym standardzie (dlatego nie powinny pojawiać się efekty związane z niezastosowaniem się do tych ograniczeń). Sam licznik jest ośmiobitowy, ale dzięki karcie EURO, która kontroluje przepelnienia i zawiera dodatkowe osiem bitów, możliwość zliczeń została rozszerzona do szesnastu bitów. W rezultacie maksymalna liczba zliczeń do zarejestrowania to 65 535.

Zasilacz.

Dodatkowo w skład BOXCAR-a wchodzi zasilacz zapewniający napięcia: ± 24 V, ± 12 V, ± 5 V. Zasilacz poza wsparciem zapewnionym innym układom BOCAR-a, posiada dodatkowo dwa wyjścia zasilające. Jedno z tych wyjść służy do spolaryzowania fotodiody informującej o pojawieniu się impulsu lasera (spolaryzowana zaporowo dioda daje lepszy sygnał w reakcji na impulsy światła).

4. Pozostałe elementy układu pomiarowego.

Pozostałe elementy układu nie stanowią części BOXCAR-a ani części optycznej układu.

Logic shaper and delay – generator opóźnienia.

Element ten przekazuje sygnał wyzwala diody do karty EURO. Sygnał ten zostaje opóźniony i poszerzony czasowo oraz zmieniony na standard TTL,

następnie służy karcie EURO jako informacja kiedy należy odczytać, a następnie zrestartować licznik BOXCAR-a. Elektronika karty EURO jest znacznie powolniejsza od elementów BOXCAR-a dlatego najbezpieczniej jest ustawić wartość opóźnienia i poszerzenia impulsu na wartości rzędu 1ms (w wykonanych pomiarach wykorzystano maksymalne ustawienia dla tego urządzenia).

Karta EURO.

Element zbudowany przez Cybulskiego [7] służący do komunikacji BOXCAR – komputer. Służy również jako kontroler impulsowego lasera barwnikowego. Karta ta zawiera układy sterujące silnikami krokowymi obracającymi siatkę dyfrakcyjną lasera i kryształ KDP. Dodatkowo karta wyposażona jest w kontrolę przepełnienia licznika BOXCAR-a, co wraz z bajtem liczby wystąpień tych przepełnień rozszerza możliwą liczbę zliczeń fotonów.

Przedwzmacniacz

Jest to liniowy wzmacniacz impulsowy (200x) zasilany napięciem $-12V$, firmy EG&G typ VT120A. Z obserwacji oscyloskopowych wynika, że wzmacniacz ten nie wprowadza istotnych zmian do kształtu sygnału z fotonowielacza i równie dobrze wzmacnia duży sygnał rozproszonego światła lasera jak i małe impulsy pochodzące od fotonów fluorescencji.

Fotonowielacz

Jest to fotonowielacz firmy „THORN EMI Electron Tubes Inc.” model 9893 QB 350, z dzielnikiem napięcia VDN 295 i chłodziarką FACT 50 MK III (w celu ograniczenia szumu termicznego fotonowielacza). Maksymalne napięcie fotonowielacza w tym układzie to 2700 V, w pracy tej zastosowano napięcia 1830-2000 V i schłodzono fotonowielacz do temperatur rzędu $-20^{\circ}C$. (Nie stwierdzono na oscyloskopie ani w wynikach eksperymentów znaczącego wpływu temperatury fotonowielacza na właściwości sygnału w przedziale od $-25^{\circ}C$ do $-10^{\circ}C$, gdyż w porównaniu z badaną fluorescencją dla długości fali rzędu 330 nm, sygnał fotonów termicznych w tej temperaturze jest bardzo słaby.) Napięcie fotonowielacza posłużyło jako płynna regulacja wzmocnienia sygnału (dostępne wzmacniacze impulsowe nie miały możliwości regulacji wzmocnienia), co pozwoliło na uzyskanie na wyjściu przedwzmacniacza (wejściu wzmacniacza BOXCAR-a) impulsów fotonów fluorescencji o pożądanej amplitudzie (60-200 mV).

Z pomiarów wynika, że szerokość połowkowa impulsów pochodzących od pojedynczych fotonów wynosi od 6 ns do 8 ns.

Fotodioda

Faktycznie fotodioda jest wbudowana w układ polaryzujący (podłączony do zasilacza BOXCAR-a). Dzięki temu dioda pracuje sprawniej i jest mniej narażona na uszkodzenie. Do fotodiody należy dostarczyć tyle światła by ujemny impuls z tej fotodiody miał amplitudę około $-1,2 V$, gdyż taki impuls akceptuje Fan-Out (patrz wyżej). Jeśli impuls będzie miał za dużą amplitudę to zostanie poszerzony przez Fan-Out. W przeciwnym wypadku, jeśli impuls będzie za mały, to wtedy BOXCAR przestanie działać w wyniku braku wyzwiania.

Szerokość połowkowa impulsów z fotodiody wynosi 12-15 ns.

Oscyloskop

Jest to cyfrowy oscyloskop firmy „Tektronix” typu TDS 210,
z możliwością podłączenia do komputera za pomocą portu LPT lub COM.

IV. Wykonane pomiary.

Pomiary rozpoczęto od testów BOXCAR-a z użyciem barwników organicznych. Na podstawie doświadczeń z tymi barwnikami powstał schemat postępowania przy przeprowadzaniu pomiarów (patrz niżej). Po uruchomieniu całego układu pomiarowego i ustabilizowaniu się jego pracy kolejne kroki postępowania wyglądają następująco:

Krok 1. Obserwując sygnał z przedwzmacniacza na oscyloskopie, należy wyregulować napięcie fotopowielacza tak by amplituda impulsów fotonów była zgodna ze specyfikacją impulsów przyjmowanych przez wzmacniacz BOXCAR-a. Impulsy te powinny mieć amplitudę pomiędzy 60 mV a 200 mV (patrz opis wzmacniacza str. 15). Zwykle było to napięcie 1980 Volta.

Krok 2. Obserwując sygnał z przedwzmacniacza należy dobrać ilość światła docierającego do fotopowielacza, starając się ograniczyć sygnał rozproszonego światła lasera i ustalić odpowiednią gęstość rejestrowanych fotonów (najlepiej jest ograniczać ilość światła wywołującego fluorescencję – w tym celu użyto regulowanej szczeliny umieszczonej na drodze wiązki (Sz - Rysunek 7 na str. 14), gdyż zbyt duże zmniejszanie mocy lasera powoduje zmniejszenie stabilności jego pracy).

Krok 3. Po podłączeniu BOXCAR-a do źródła sygnału (wyjście przedwzmacniacza), ustaleniu czasu otwarcia bramki (zwykle 211 ns), oraz uruchomieniu programu AQUIS, ustawia się ręcznie linię opóźniającą na początek (6-100 ns) i na ekranie komputera obserwuje średnią zliczeń. Ta obserwacja służy do ostatecznego wyregulowania średniej ilości fotonów jaką chcemy zaobserwować. Liczbę tych zliczeń należy wyznaczyć doświadczalnie. Z przeprowadzanych oszacowań wynika, że średnia liczba zliczeń powinna być około pięć razy mniejsza niż maksymalna wartość zliczeń przy przesyleniu (patrz str. 24 „BOXCAR rzeczywisty ...”).

Krok 4. Ustawienie parametrów pomiaru: czas otwarcia bramki (211 ns – poz. 4), liczba powtórzeń pomiaru na 10 oraz 20-40 cykli pomiarowych. Liczba powtórzeń (patrz instrukcja do programu AQUIS [7]) oznacza, że każdy punkt pomiarowy (dla danego czasu opóźnienia) zostanie zmierzony pożądaną liczbę razy. Jeden cykl pomiarowy to wykonanie pomiarów dla wszystkich planowanych opóźnień (po uwzględnieniu powtórzeń). W sumie wykonywanych jest „liczba pomiarów” \times „liczba cykli” pomiarów dla każdego punktu (opóźnienia). Program jako wynik końcowy podaje średnią wszystkich zliczeń BOXCAR-a od ustalonych opóźnień. Taka metodyka pomiaru minimalizuje wpływ niestabilności układu na wynik pomiaru.

Częstość repetycji lasera to 10 Hz, więc (przy liczbie powtórzeń=10) planowany czas pomiaru wyrażony w sekundach to „liczba punktów pomiarowych” \times „liczba cykli” (zwykle ten zamykał się w przedziale od 30 min do 1,5 godz.).

Krok 5. Należy ustalić zakres pomiaru. Należy jednak pamiętać, że minimalny czas opóźnienia jaki może dać linia cyfrowa to 6,18 ns. Maksymalne opóźnienie nie powinno być większe niż trzykrotność oczekiwanego czasu zaniku gdyż w tym miejscu liczba zliczeń powinna być już zbyt mała ($e^3 \sim 20$ razy mniejsza niż na początku).

Krok 6. Po upewnieniu się, że wszystko działa poprawnie uruchamia się pomiar, a mniej więcej po dziesięciu minutach widać, czy nie należy wprowadzić jakiś poprawek do pomiaru (np. czy należy zmniejszyć ilość światła docierającego do fotopowielacza).

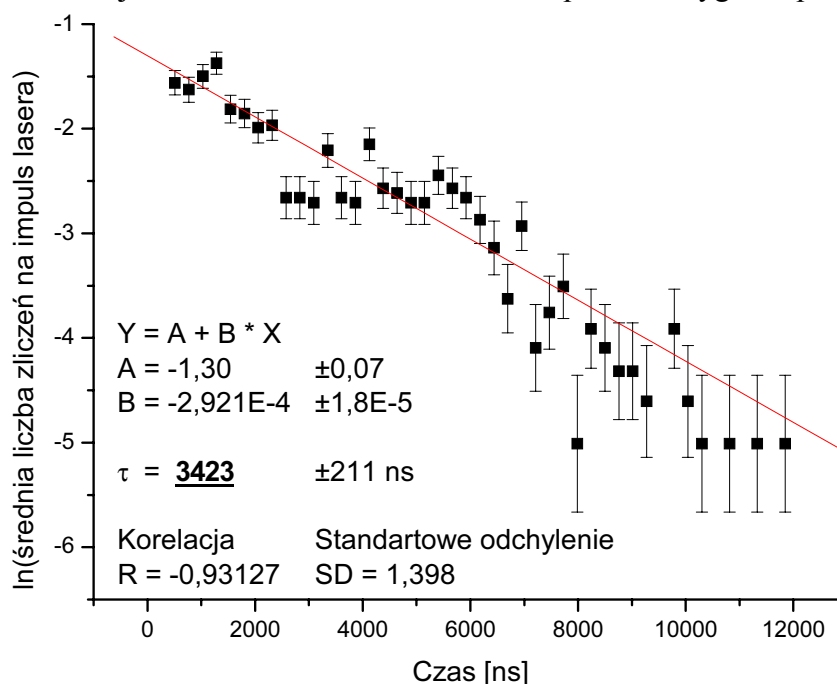
1. Pomiary testowe z użyciem barwników organicznych

Pomiary z wiązką naddźwiękowa rozpoczęto od badania czasu zaniku barwników organicznych: rodaminy 6G oraz DCM. Oba barwniki były wzbudzane światłem o długości fali 532 nm (drugiej harmonicznej lasera YAG). Fluorescencję obserwowano pod kątem prostym do wiązki lasera używając monochromatora (typ SPM 2) ustawionego na długość fali 650 nm, gdyż na tej długości fali rejestruje się maksimum fluorescencji dla tego barwnika. Pomiar czasu zaniku fluorescencji tego barwnika obrazuje Rysunek 11, należy jednak pamiętać, że obserwowany czas zaniku fluorescencji zależy od sposobu sporządzenia barwnika

Podczas pomiarów czasów zaniku fluorescencji barwników zaobserwowano kilka efektów fałszujących wyniki.

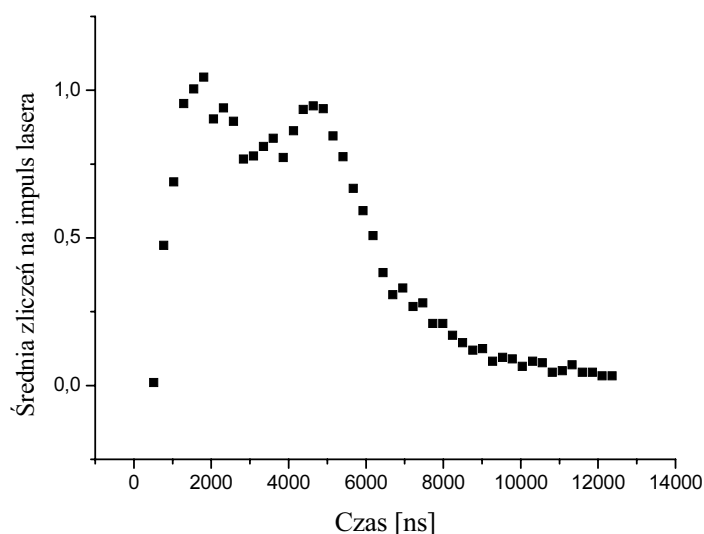
Pierwszy to bardzo wysoki impuls z fotopowielacza pochodzący od rozproszonego światła lasera. Jak już wspomniano, zbyt silny impuls powoduje zakłócenie działania wzmacniacza, wywołując jego nasycenie, czego konsekwencją jest poszerzenie piku na wyjściu wzmacniacza BOXCAR-a oraz obniżenie się poziomu zerowego na tym wyjściu, co prowadzi do zmniejszenia czułości wzmacniacza przez pewien czas (skutek tego efektu reprezentuje Rysunek 12, na początku rejestruje się mniej fotonów).

Drugim nieporządnym efektem jest zbyt duża liczba fotonów. Jeśli dwa lub więcej wykrytych fotonów dzieli zbyt mały interwał czasowy, to przestają być odróżnialne. Wynika to z tego że impulsy generowane przez fotopowielacz mają niezerową szerokość, a elektronika by rozróżnić dwa impulsy, wymaga też pewnego minimalnego czasu, w którym poziom sygnału jest wystarczająco niski. Pozornie mogło by się wydawać, że w tym wypadku, gdy ilość zarejestrowanych fotonów jest za duża wykres powinien utrzymywać się na pewnym maksimum, jednak gdy łapanych fotonów jest dużo to zaczynają one wypełniać cały zakres czasowy, więc pojawia się coraz mniej odstępów umożliwiających rozróżnianie impulsów więc liczba zliczeń spada. Efekt ten przedstawiony jest na wykresie (Rysunek 12). Fakt istnienia dwóch maksimów jest dowodem na efekt obniżenia poziomu sygnału po przesyleniu



Rysunek 11. Wynik pomiaru czasu zaniku fluorescencji rodaminy 6G. Otrzymany wynik to $\tau = (3,4 \pm 0,2) \text{ ms}$.

wzmacniacza dużym impulsem. Pierwsze maksimum odpowiada zmniejszonej czułości wzmacniacza (do licznika dociera mniej impulsów) wywołanej przesyleniem wzmacniacza, drugie maksimum to sytuacja, gdzie czułość wzmacniacza zaczyna wracać do normy (więc liczba impulsów trafiających do licznika wzrasta na krótko).



Rysunek 12. Efekt dużej amplitudy sygnału rozproszonego światła lasera i zbyt dużej liczby zliczeń.

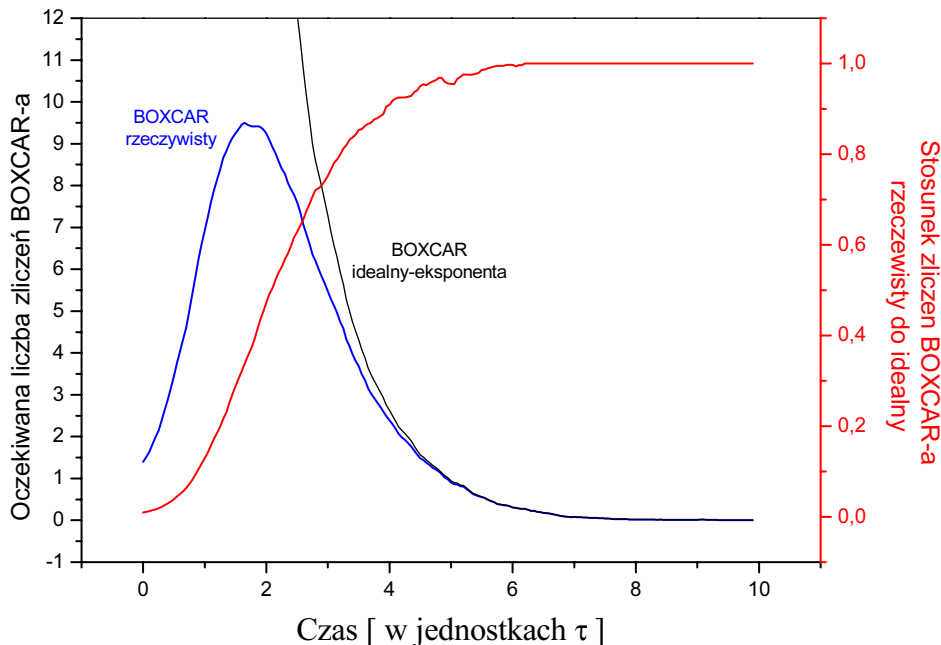
Najlepszym rozwiązaniem byłoby ograniczenie rozproszonego światła lasera docierającego do fotopowielacza. Jest to stosunkowo trudne do realizacji. W przypadku barwników (rodamina 6G i DCM) wystarczy użyć monochromatora, ponieważ fluorescencja tych barwników wytwarza światło o długości fali w przedziale od około 600 do około 700 nm, a laser emituje światło o długości fali 532 nm. Monochromator jednak nie likwiduje całkowicie problemów z rozproszonym światłem. W przypadku cząsteczek i atomów w wiązce naddźwiękowej fluorescencja następuje na tej samej oraz większych długościach fal co długości fali światła laserowego, które wywołuje fluorescencję (rozdział II.3).

Pozostaje jedynie ograniczyć ilość światła osiagającego fotopowielacz (przez zmniejszenie natężenia światła wywołującego fluorescencję lub częściowe przysłonięcie fotokatody fotopowielacza). W ten sposób redukuje się oba efekty. Wadą tego rozwiązania jest to, że stosunek amplitudy sygnału lasera do liczby zliczanych fotonów pozostaje bez zmian, więc próbując zmniejszyć amplitudę sygnału światła rozproszonego, traci się na statystyce pomiaru (co wymaga zniwelowania zwiększeniem czasu trwania pomiaru). Niestety jeśli stosunek ten jest zbyt duży, to wymagane zwiększenie czasu trwania pomiaru staje się nie do przyjęcia.

2. BOXCAR rzeczywisty – symulacja komputerowa.

By zobaczyć jak wygląda efekt zbyt dużej liczby zliczeń fotonów napisano w języku C++ symulację komputerową BOXCAR-a o zadanej zdolności rozdzielczej (oznaczonej jako ξ). Program generuje histogram czasowy fotonów fluorescencji rejestrowany przez BOXCAR o zadanej zdolności rozdzielczej oraz analogiczny histogram dla BOXCAR-a idealnego ($\xi=0$) (dla porównania i sprawdzenia poprawności programu). Symulacja okazała się bardzo przydatna przy ocenie wpływu zdolności rozdzielczej na kształt otrzymywanych wyników.

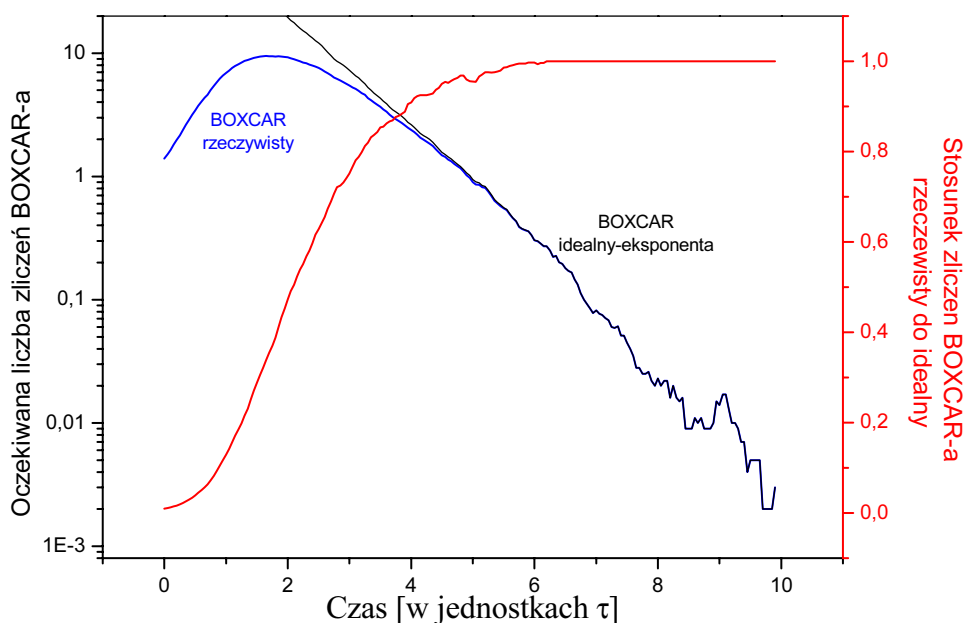
Symulacja pokazała kilka własności efektu nierozróżniania fotonów. Po pierwsze wysokość maksimum zależy jedynie od stosunku zdolności rozdzielczej BOXCAR-a do czasu otwarcia bramki (nie zależy od czasu zaniku). Położenie tego maksimum w czasie zależy od chwili, w której częstość pojawiania się fotonów przybiera określoną wartość. Rysunek 13 i Rysunek 14 pozwalają na określenie miejsca, w którym BOXCAR zaczyna pracować poprawnie. Na wykresie z osią



Rysunek 13. Wynik symulacji obrazujący jak zostaje zniekształcony zanik eksponencjalny w wyniku nie rozróżniania zbyt gęsto upakowanych w czasie fotonów. τ - czas życia.

logarytmiczną widać, w którym miejscu efekt przestaje być znaczący (w tym wypadku około $2,7 \tau$), a z wykresu liniowego widać, że następuje to gdy liczba zliczeń przyjmuje około 1/5 zliczeń w maksimum. Maksimum zliczeń miało wysokość około 1,6 zliczeń na strzał lasera przy bramce czasowej 211 ns, czyli należy starać się by początkowe zliczenia były rzędu 0,3-0,4 na strzał lasera (przy bramce 211 ns). Jak widać jest to niewiele, ale właśnie taki poziom zliczeń powinien zapewnić prawidłowe wyniki końcowe.

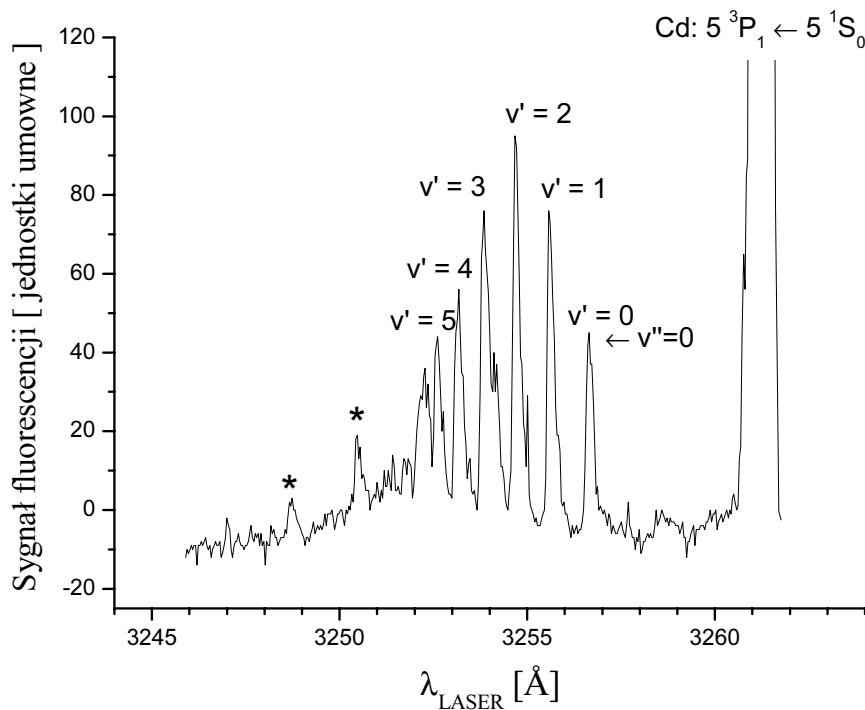
Dodatkowo, ustawiając symulację na warunki w jakich prowadzono eksperyment i tak zmieniając zdolność rozdzielczą aby odtworzyć otrzymane wyniki przy przesyleniu (ze szczególnym uwzględnieniem wysokości maksimum), należy starać się oszacować zdolność rozdzielczą BOXCAR-a w stosowanym przez mnie układzie. Otrzymane oszacowanie to około 60 ns, co stanowi pewne zaskoczenie, gdyż szacując zdolność rozdzielczą impulsów na podstawie szerokości połówkowej impulsów fotopowielacza (i uwzględniając, że efektywna szerokość powinna być mierzona bliżej tła), oraz dokumentacji BOXCAR-a wynik powinien nie być większy niż $20 \text{ ns} ((\text{szerokość połówkowa fotopowielacza } 8\text{ns}) * 2 + 4 \text{ ns od BOXCAR-a})$. Z tego wniosek, że jeden z elementów ma dodatkowy długi czas martwy (np. fotopowielacz po detekcji fotonu zmniejsza się na pewien czułość fotopowielacza, czas przelotu stosowanego przez mnie fotopowielacza wynosi $45 \pm 1,8 \text{ ns}$).



Rysunek 14. Wykres wyniku symulacji komputerowej w skali logarytmicznej. τ - czas życia.

3. Pomiar czasu życia poziomu 5^3P_1 atomu kadmu.

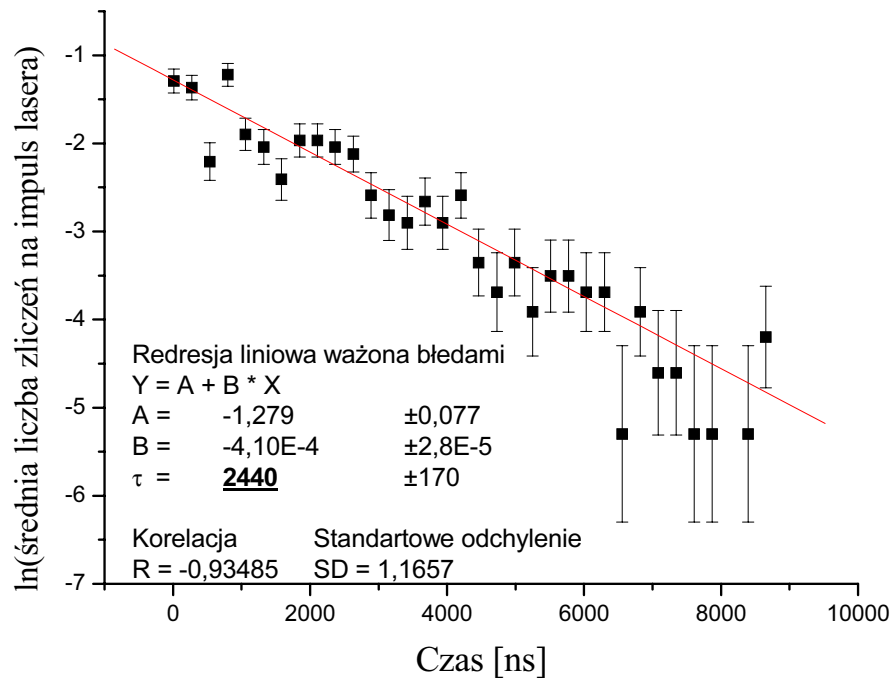
Pierwszym krokiem przed pomiarem czasów zaniku linii atomowej kadmu oraz czasów życia poziomów oscylacyjnych w cząsteczce CdAr, jest zarejestrowanie



Rysunek 15. Widmo wzbudzenia cząsteczki CdAr $B1 \leftarrow X0^+$ oraz linii atomowej kadmu $5^3P_1 - 5^1S_0$. Składniki oznaczone jako * to składniki widma wzbudzenia cząsteczek CdAr₂.

widma wzbudzenia $B1 \leftarrow X0^+$ CdAr wraz z linią rezonansową kadmu $5^3P_1 - 5^1S_0$. Warunki w jakich wykonywano eksperyment sprzyjały produkcji cząsteczek CdAr (dysza o średnicy $d = 0,115$ mm, temperatura dyszy: $T_d=536^\circ\text{C}$; temperatura pieca: $T_{Cd}=435^\circ\text{C}$; spód pieca: $T_{sp}=408^\circ\text{C}$, ciśnienie gazu nośnego: argonu wynosiło 8 atm.). Obszar oddziaływania światła lasera z wiązką naddźwiękową znajdował się $X_{eff}=5$ mm ponad dyszą, czyli $M_{eff}=41$.

Po zarejestrowaniu widma należy je zinterpretować i ustawić laser na wzbudzenie tego poziomu energetycznego, którego czas życia chcemy zbadać (czyli czas życia poziomu 3P_1 atomu kadmu). Linia atomowa jest najłatwiejsza do zmierzenia, ponieważ sygnał z tej linii jest bardzo silny (patrz Rysunek 15). Wynika to z tego, że w tych warunkach tylko niewielka część atomów wiąże się w cząsteczki, więc liczba atomów poddana obserwacji jest bardzo duża. Tak wysoki sygnał zapewnia bardzo dobry stosunek liczby zliczeń do wysokości sygnału zliczeń. Ponadto sygnał był tak silny, że należało zmniejszyć ilość dostępnego światła by liczba zliczeń nie była za duża (a rozproszone światło lasera przestało być widoczne). Otrzymany wynik czasu życia to $\tau = (2,44 \pm 0,17)$ μs (patrz Rysunek 16).



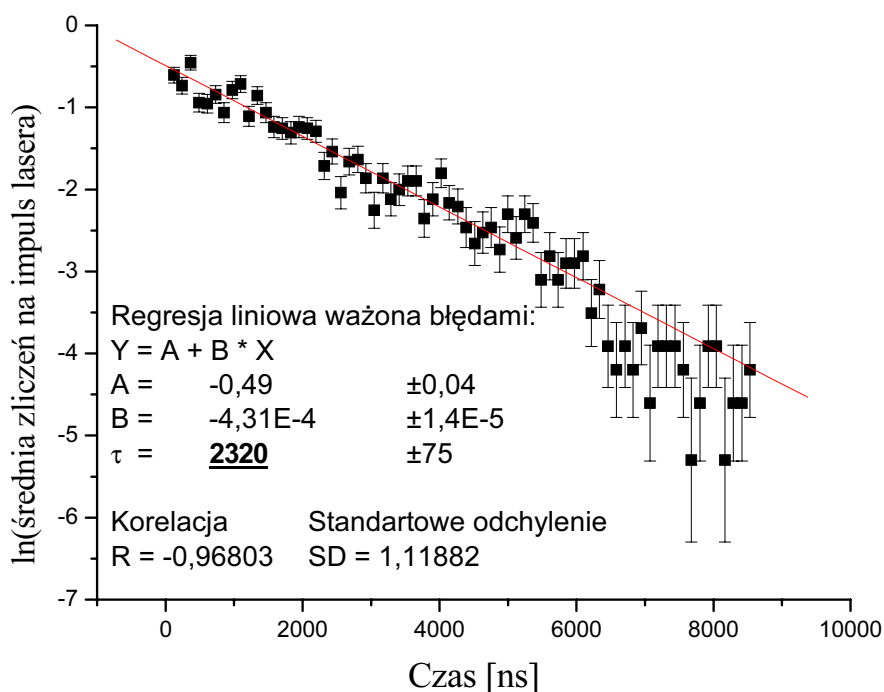
Rysunek 16. Wynik pomiaru czasu życia stanu 5^3P_1 atomu kadmu w wiązce naddźwiękowej. $X_{eff}=5$ mm; $D=0,115$ mm; $P_{Ar}=8$ atm; $T_{Cd}=435^\circ\text{C}$

Porównując ten wynik z pracą Czajkowskiego i innych [2], gdzie $\tau=(3,0 \pm 0,1)$ μs , należy wziąć pod uwagę fakt, że obecny pomiar nie zawiera poprawki na zderzenia w wiązce naddźwiękowej. Pełnowartościowy wynik wymaga dokonania kilku pomiarów w zależności od X_{eff} (odległość dyszy pieca od miejsca oddziaływania światła lasera z wiązką naddźwiękową) i ekstrapolacji wyników do $X_{eff}=\infty$, czyli do miejsca gdzie gęstość wiązki jest niewielka i zderzenia już nie zachodzą (patrz [2] lub rozdział „Wpływ zderzeń na obserwowany czas zaniku” str. 12). Po wzięciu tego pod uwagę mogę stwierdzić, że wynik tu prezentowany jest zgodny z pomiarami dokonanymi w [2].

4. Pomiar czasu zaniku fluorescencji cząsteczki CdAr.

Po dokonaniu pomiaru czasu życia atomu kadmu w stanie 5^3P_1 przystąpiono do pomiaru czasu życia cząsteczek CdAr w stanie B1. Ograniczono się do stanu oscylacyjnego $v'=2$ gdyż, jak widać na widmie (Rysunek 15) daje on najsilniejszy sygnał. Pomiaru dokonano w następujących warunkach: temperatura pieca z parami kadmu $T_{Cd} = 440^\circ C$, ciśnienie gazu nośnego $P_{Ar} = 8 \text{ atm.}$, odległość wiązka lasera-dysza $X_{eff} = 5 \text{ mm}$, średnica dyszy $d = 0,115 \text{ mm}$ czyli efektywna liczba Macha wynosi $M_{eff} = 41$.

Niestety stosunek liczby zliczeń do amplitudy impulsu odpowiadającego światłu rozproszonemu nie jest już tak wysoki jak dla fluorescencji atomów, dlatego należy zadbać by światło rozproszone lasera dawało wystarczająco niski impuls z fotopowielacza. Najlepszy wynik reprezentuje Rysunek 17, jak widać wyznaczony czas zaniku jest mniejszy od czasu zaniku fluorescencji linii atomowej w tych samych warunkach ($2,32 \pm 0,08$) μs .

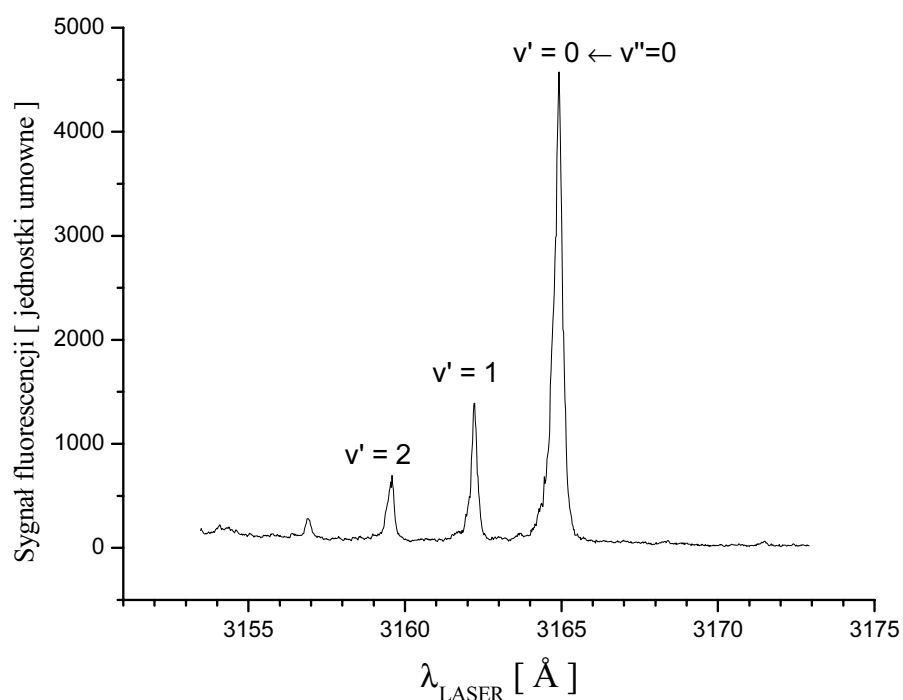


Rysunek 17. Pomiar czasu zaniku cząsteczki CdAr w stanie B1 $v'=2$. Warunki eksperymentu: $X_{eff}=5 \text{ mm}$; $d=0,115 \text{ mm}$; $P_{Ar}= 8 \text{ atm.}$; $T_{Cd}= 440^\circ C$; czas otwarcia bramki BOXCAR-a 95 ns.

5. Pomiar czasu zaniku fluorescencji cząsteczki Cd₂.

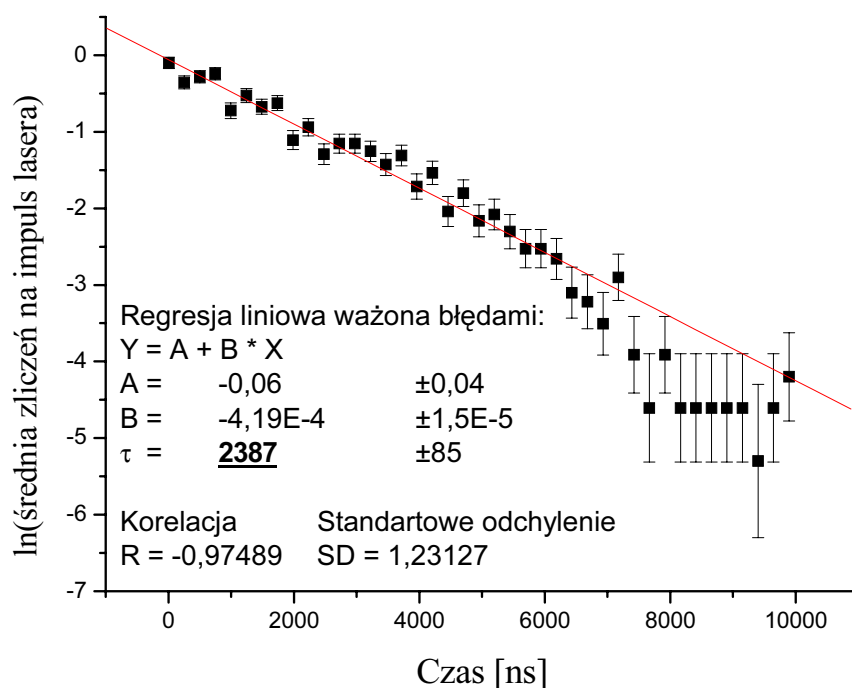
Postępując podobnie jak poprzednio pomiar należy rozpocząć od zbadania widma wzbudzenia cząsteczki Cd₂ przejścia $1_u(^3\Pi_u) \leftarrow X0_g^+(\Sigma_g^+)$. Tym razem widmu nie towarzyszy linia atomowa, odpowiadająca wzbudzeniu atomu do stanu 5^3P_2 , do którego koreluje molekula Cd₂ w stanie 1_u . Wynika to z tego, że przejście dipolowe typu $5^3P_2 \leftarrow 5^1S_0$ jest zabronione ($\Delta J_{at}=2$).

Po rejestracji widma należy dostroić długość fali lasera do kolejnych stanów oscylacyjnych, a następnie przystąpić do badania ich czasów życia.



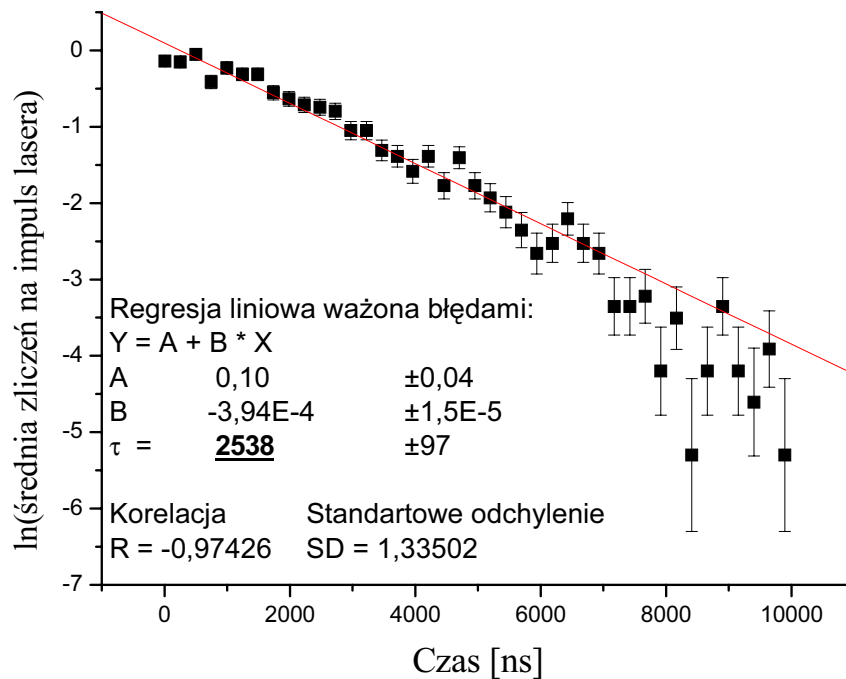
Rysunek 18. Widmo wzbudzenia cząsteczki Cd₂, przejście $1_u(^3\Pi_u) \leftarrow X0_g^+(\Sigma_g^+)$.

Przy dokonywaniu pomiaru nie wolno zapomnieć o ograniczonej zdolności rozdzielczej BOXCAR-a (przy silnym sygnale) oraz o maksymalnej amplitudzie rejestrowanych impulsów (sygnał rozproszonego światła laserowego). Pomiar czasu życia stanu oscylacyjnego $v'=0$ nie stanowił trudności (Rysunek 19), natomiast w stanie oscylacyjnym $v'=1$ (Rysunek 20) oraz $v'=2$ (Rysunek 21) stosunek ilości zliczeń fotonów fluorescencji do amplitudy sygnału światła rozproszonego stał się

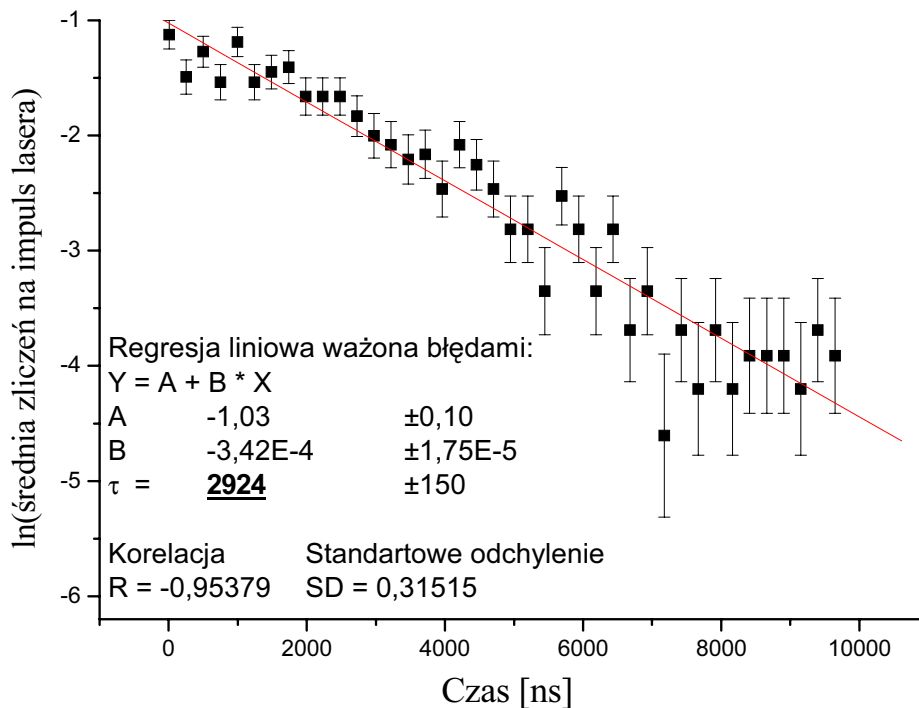


Rysunek 19. Wynik pomiaru czasu zaniku cząsteczki Cd₂ w stanie $1_u(^3\Pi_u) v'=0$

problematyczny, dlatego tym pomiarom należało poświęcić szczególną uwagę. Po wielu próbach udało się wystarczająco zredukować ten problem i kosztem zwiększenia czasu trwania pomiaru otrzymać zadawalające wyniki.



Rysunek 20. Wynik pomiaru czasu zaniku cząsteczki Cd_2 w stanie $1_u(3\Pi_u) v'=1$



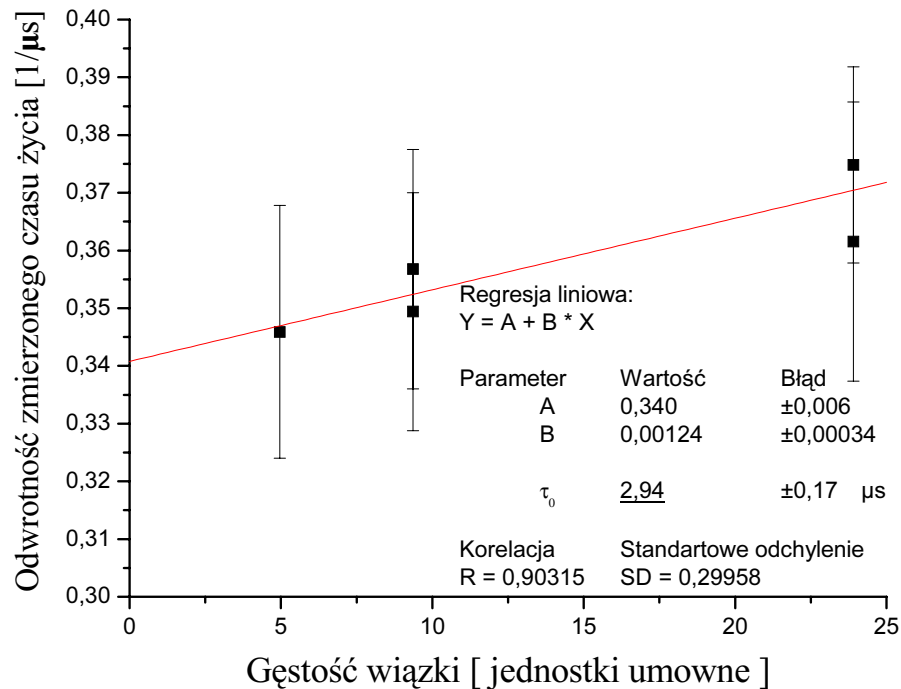
Rysunek 21. Wynik pomiaru czasu zaniku cząsteczki Cd_2 w stanie $1_u(3\Pi_u) v'=2$

6. Badanie wpływu zderzeń na pomiar czasu zaniku.

Efekt chłodzenia wewnętrznych stopni swobody powstaje dzięki zderzeniom nieelastycznym w wiązce naddźwiękowej. Niestety zderzenia powodują również skrócenie czasów zaniku. Nową wartość czasu zaniku, w zależności od gęstości wiązki, można odtworzyć za pomocą wzorów opisanych wcześniej (rów. (II.17) str. 12). Jediną zmienną nieznaną w tym wzorze jest gęstość wiązki naddźwiękowej.

Najprostszym sposobem kontrolowania gęstości wiązki naddźwiękowej, jest poruszanie się wzdłuż kierunku propagacji tej wiązki. W ten sposób zmieniając odległość miejsca oddziaływania wiązki z światłem od dyszy pieca: X_{eff} (patrz Rysunek 6 str. 11) możliwa jest przewidywalna zmiana gęstości wiązki naddźwiękowej. Opisane wcześniej wory (II.15) i (II.16) posłużą do oszacowania zmian gęstości wiązki naddźwiękowej od odległości X_{eff} .

Łącząc wszystkie te fakty można wykonać regresję liniową opisaną w rozdziale II.5 i ekstrapolować właściwy czas zaniku. Współczynnik kierunkowy w tej ekstrapolacji jest nie istotny, dlatego też jednostki gęstości można dobrać swobodnie. W konsekwencji dobór parametrów: n_0 , Q oraz v_r , które występują w wykorzystanych wzorach jest zupełnie swobodny.



Rysunek 22. Ekstrapolacja czasu życia (przy braku zderzeń) cząsteczki Cd_2 w stanie $1_u(^3\Pi_u) v'=0$. Wynikiem ekstrapolacji jest $\tau_0 = (2,94 \pm 0,17) \mu\text{s}$.

Pomiary wykonywano po dwa razy dla czterech odległości od dyszy (X_{eff}) co 3 mm zaczynając od $X_{\text{eff}}=5$ mm. Jak wynika z przytoczonych równań wraz z odległością spada gęstość wiązki naddźwiękowej, a w efekcie spada natężenie światła fluorescencji (czyli liczba zliczeń). Na dodatek amplituda sygnału rozproszonego światła lasera pozostaje bez zmian. Czyli stosunek liczby zliczeń do amplitudy tego sygnału staje się coraz bardziej niekorzystny wraz ze wzrostem X_{eff} . Staje się to tak istotne, że pomiar dla $X_{\text{eff}}=14$ mm stał się niemożliwy, a dla $X_{\text{eff}}=11$ mm jeden z pomiarów został obciążony dużym błędem systematycznym. Rysunek 22 prezentuje wyniki tych pomiarów w postaci umożliwiającej ekstrapolację

do wartości czasu zaniku fluorescencji cząsteczki Cd_2 w stanie $1_u(^3\Pi_u)$ $v'=0$. Z ekstrapolacji otrzymano czas życia cząsteczki w tym stanie równy: $(2,94 \pm 0,17) \mu\text{s}$.

V. Dyskusja Wyników

Zasadniczo można stwierdzić, że dokonane pomiary są zadawalające. Pokazują one najważniejsze zależności pomiędzy czasami zaniku cząsteczek CdAr w stanie B1, Cd₂ w stanie 1_u oraz czasu życia atomu kadmu w stanie 5³P₁. Poza tym pierwszy raz dokonano pomiaru czasu życia cząsteczki Cd₂ w stanie 1_u(³Π_u) i wyraźnie widać tendencję wzrostu tego czasu życia wraz ze wzrostem liczby oscylacyjnej ν . Zaobserwowano również wpływ zderzeń na czas życia wzbudzonych cząsteczek.

Doświadczenia wykazały również możliwe przyszłe usprawnienia aparatury, które umożliwią dokonanie dokładniejszych pomiarów:

Pierwszym usprawnieniem powinno być zredukowanie intensywności rozproszonego światła lasera (by światło rozproszone nie stanowiło znaczącej części sygnału). W tym celu należy pokryć wnętrze komory (lub najbardziej narażone części) warstwą, która pochłaniałaby rozproszone światło.

Drugim usprawnieniem może być wykorzystanie nowocześniejszego BOXCAR-a, który wykorzystywałby cały sygnał fotopowielacza t/z takiego, który z pojedynczego pomiaru (strzału lasera) nie wycina jedynie mały fragment czasu do analizy, ale zlicza fotony z całego badanego zakresu. Znacznie skróciłoby to czas całkowitego pomiaru (nawet 20 krotnie). Skrócenie czasu pomiaru poprawiłoby jakość pomiarów, gdyż stabilność wiązki naddźwiękowej będzie miała mniejszy wpływ na powstałe błędy. Istnieje również szansa, że nowszy BOXCAR lepiej będzie odporniejszy na pojawianie się impulsów o zbyt wysokiej amplitudzie, co zmniejszyłoby problemy pomiarowe związane z sygnałem światła rozproszonego.

Dodatkowym usprawnieniem może być użycie innego fotopowielacza. Wykonane oszacowanie wielkości zdolności rozdzielczej BOXCAR-a (patrz rozdział IV.2) sugerują, że użyty fotopowielacz wprowadza dodatkowe ograniczenie zdolności rozdzielczej BOXCAR-a, dlatego zastosowanie szybszego fotopowielacza może polepszyć ten parametr aparatury.

Wszystkie te usprawnienia pozwolą na wykonanie dokładniejszych pomiarów oraz umożliwią wykonanie pomiarów czasu życia dla słabszych fluorescencji np. czasu życia Cd₂ w stanie 1_u(³Π_u) $\nu'=1$ lub $\nu'=2$. To natomiast pozwoli na dokonanie pomiarów przy tych wzbudzeniach dla różnych odległości „dysza - wiązka lasera” (X_{eff} patrz Rysunek 6) i ekstrapolacji wyników do sytuacji bez zderzeń skracających czas życia.

VI. Dodatek – opis symulacji komputerowej BOXCAR-a rzeczywistego

Wydruk fragmentu programu generującego widmo czasowe fluorescencji:

```
double generuj_widmo(double tau, double dt, double krok, double xi, double f0)
// tau = czas zaniku
// dt = szerokość bramki czasowej
// krok= odległość między punktami pomiarowymi
// xi = zdolność rozdzielcza
// f0 = początkowa gęstość przychodzenia fotonów

{
int losy[MAX_LOS];
int ile_los;
// zmień zmienne na jednostki programu
// to znaczy na takie gdzie czas zaniku tau=1
double Dt =dt/tau; // szerokość bramki czasowej
double Krok =krok/tau; // co jaki czas ma być dokonywany pomiar
double XI =xi/tau; // zdolność rozdzielcza
double F0 =f0*tau; // początkowa częstość pojawiania się fotonów
double xm =(ile-1)*Krok+Dt; // maksymalna interesująca wartość czasu

unsigned long ile_fot=0;

przygotuj_tablice();

double x,dx; // miejsce wystąpienia fotonu i odległość do następnego
double los;
int k,j,i,si; // pomocnicze zmienne indeksujące

for(k=1;k<=N;k++)
{
// wartości początkowe
int zmlos=RAND_MAX;
int index;

x=0.0;
si=-1;

// tu wylosuj/ustal liczbę fotonów:
// wylosuj ile fotonów zostanie zarejestrowanych:
ile_los=rozklad_poissona(F0);

// wypełnij tablice przypadkowymi liczbami
fill_rand_tab(losy,ile_los);
```

```

// posortuj fotony wg czasu rosnąco czyli wg wartości malejąco
sort_int_dec(losy,ile_los);

for(index=0;index<ile_los;index++) // skanuj po kolejnych fotonach
{
    los=(double)losy[index]/(double)zmlos;
    zmlos=losy[index];

    if(los>0.0)
        dx=-log(los);
        else break; // t = nieskończoność

    x+=dx;
    if(x>xm) break; // t poza obserwowanym zakresem

    ile_fot++; // policz foton w badanym obszarze

    i=(int)(x/Krok); // w tą komórkę foton już wpada

    j=max((int)floor((x-Dt)/Krok),-1); // do tej komórki już nie wpadnie

    if(i==j) continue; // foton wypadło poza polem obserwacji
        // "grzebień"

    if(i>=ile)
        i=ile-1; // uwaga by nie wyjść poza tablice

    if(XI<dx) // w porządku
        for(j++;j<=i;j++)
            {
                ex[j]++;
                wyn[j]++;
            }
        else // uwaga fotony zlały się w jedno
            {
                for(j++;j<=i;j++)
                    ex[j]++;

                if(si!=i) wyn[i]++; // zlane razem fotony
                    // wkroczyły do nowej komórki
            }
        si=i; // zapamiętaj starą komórkę
    }
}

// " Sprawdzamy zgodność liczby fotonów dla sprawdzenia symulacji: "
jakosc = ((double)ile_fot)/(double)N/F0/(1.0-exp(-xm)); // im bliżej jedynki tym lepiej

return(jakosc);
}

```

VII. Literatura

1. R. Bobkowski, M. Czajkowski, and L. Krause "Spectroscopy of ($A^30^+ \leftarrow X^10^+$) and ($B^31 \leftarrow X^10^+$) transitions in CdNe and CdAr molecules" *Physical Review A* 41 (1990) 243.
2. M. Czajkowski, R. Bobkowski, and L. Krause " $0_u^+(^3\Pi_u) \leftarrow X0_g^+(\Sigma_g^+)$ transitions in Cd₂ excited in crossed molecular and laser beams" *Physical Review A* 40 (1989) 4338.
3. K. Zalewski „Wykłady z nierelatywistycznej mechaniki kwantowej”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1997.
4. J. Koperski, M. Łukomski and M. Czajkowski „Laser excitation spectrum and potential parameters of Cd₂ molecule in 1_u (5^3P_2) energy state" *Spectrochimica Acta Part A* 58 (2001) 927
5. J. Koperski, Sz.M. Kiełbasa and M.A. Czajkowski „Interatomic potentials of cadmium-argon $B1(^3\Sigma^+)$ and $X0^+(^1\Sigma^+)$ states based on" *Spectrochimica Acta Part A* 56 (2000) 1613.
6. W. Demtröder „Spektroskopia laserowa”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1993 .
7. O. Cybulski, dokumentacja programu AQUIS (1998).
8. Instrukcja BOXCAR-a (wersje angielsko i polskojęzyczna).
9. G. Herzberg „Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules” D. Van Nostrand, Princeton NJ, 1950.
10. M.A. Czajkowski and J. Koperski „The Cd₂ and Zn₂ van der Walls dimers revisited. Correction for some molecular potentials parameters” *Spectrochimica Acta Part A* 55 (1999) 2221.