

Marek Ruszczak

„Spektroskopia laserowa cząsteczek kadm-gaz
szlachetny i kadm-kadm produkowanych
w wiązce naddźwiękowej”

praca doktorska wykonana w Instytucie Fizyki
im. Mariana Smoluchowskiego Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie
pod kierunkiem dr hab. Jarosława Koperskiego

Kraków 2007

Streszczenie

Przedstawiona rozprawa dotyczy badania struktury elektronowej dwuatomowych cząsteczek van der Waalsowskich. W szczególności poświęcona jest badaniu stanów elektronowych cząsteczek CdAr, CdKr i Cd₂. Badania zostały przeprowadzone metodą spektroskopii laserowej w wiązce naddźwiękowej. W rozprawie przedstawiono wyniki badań dla stanu elektronowego D¹0⁺ dla cząsteczek CdAr i CdKr, które porównano z wynikami badań z zastosowaniem innych technik doświadczalnych. Dla cząsteczki Cd₂ analizowane są widma z wykorzystaniem przejść: A¹0_u⁺ ← X¹0_g⁺, B¹1_u ↔ X¹0_g⁺ oraz a³1_u ← X¹0_g⁺. Zaobserwowano strukturę rotacyjną izotopomeru (¹¹⁴Cd)₂ z wykorzystaniem przejścia A¹0_u⁺ ← X¹0_g⁺, co umożliwiło podanie pierwszej doświadczalnej wartości długości wiązania stanu podstawowego $R_e'' = 3,73 \pm 0,10 \text{ \AA}$ i oszacowanie długości wiązania stanu wzbudzonego $R_e' = 2,9 \text{ \AA}$. Podczas analizy widm cząsteczki Cd₂ z wykorzystaniem przejścia B¹1_u ↔ X¹0_g⁺ scharakteryzowano energię potencjalną stanu B¹1_u stosując nowy sposób modelowania nieregularnych potencjałów, równocześnie zweryfikowano krzywą energii potencjalnej dla stanu podstawowego. Podczas analizy przejścia a³1_u ← X¹0_g⁺ w cząsteczce Cd₂ wykazano doświadczalnie i teoretycznie mały moment dipolowy dla tego przejścia. W każdym wypadku otrzymane wyniki porównano z dostępnymi w literaturze danymi i przedyskutowano zauważone rozbieżności.

Spis treści

1. Wstęp.....	7
2. Część teoretyczna.....	10
2.1. Siły van der Waalsa.....	10
2.2. Przybliżenie Borna-Oppenheimera.....	12
2.2.1. Poziomy oscylacyjne.....	16
a. przybliżenie oscylatora harmonicznego i sztywnego rotatora.....	16
b. przybliżenie oscylatora anharmonicznego i rotatora nieszywnego.....	17
c. wpływ poziomów elektronowych na strukturę rotacyjną.....	20
2.2.2. Stany elektronowe.....	22
a. przypadek Hunda (a).....	23
b. przypadek Hunda (c).....	25
c. oznaczenia stanów elektronowych.....	26
2.2.3. Wpływ symetrii na reguły wyboru.....	28
a. symetria względem płaszczyzny przechodzącej przez oś cząsteczki.....	29
b. symetria punktowa cząsteczek homoatomowych.....	30
c. dodatnie i ujemne poziomy rotacyjne.....	31
d. symetria ze względu na zamianę jąder.....	32
2.3. Metody analizowania widm cząsteczkowych.....	34
2.3.1. Obliczenia <i>ab initio</i>	34
2.3.2. Analityczne postacie krzywych potencjału.....	36
a. potencjał Morse'a – analiza Birge-Sponer.....	36
b. potencjał Morse'a-vdW.....	38
c. potencjał Borna-Mayera.....	38
d. potencjał Buckinghamama.....	39
2.4. Metody numeryczne.....	39
2.4.1. Programy Le Roya.....	39
a. program LEVEL.....	40
b. program BCONT.....	41
c. metoda RKR.....	42
d. program RPOT.....	43
2.4.2. Metoda IPA.....	44
2.4.3. Program Rotations.....	45
3. Część doświadczalna.....	49
3.1. Wiązka naddźwiękowa.....	49
3.1.1. Zasada działania.....	49
3.1.2. Właściwości wiązki naddźwiękowej - wzory fenomenologiczne.....	51
3.1.3. Budowa źródła wiązki naddźwiękowej.....	54
3.2. Laser barwnikowy LCR1.....	59
3.2.1. Mechanizm przestrajania długości fali lasera barwnikowego LCR1.....	61
3.3. Laser barwnikowy NarrowScan™.....	64
3.3.1. Schemat układu optycznego lasera NarrowScan™.....	65

3.3.2. Kalibracja lasera barwnikowego NarrowScan™	68
3.4. Układ podwajania częstotliwości lasera	72
3.4.1. Pierwotny układ podwajania częstotliwości	73
3.4.2. Zmodyfikowany układ podwajania częstotliwości	75
3.4.3. Konwerter częstotliwości	76
3.5. Monochromator Jarrell Ash 8200	78
3.6. Oprogramowanie kontrolujące pomiar	81
3.6.1. Usprawnienia algorytmu skanowania	84
3.6.2. Uśrednianie sygnału za pomocą oscyloskopu – normalizacja sygnału	85
4. Wyniki doświadczalne i ich analiza	87
4.1. $\text{CdGs} - \text{D}^1\text{0}^+ (5^1\text{P}_1) \leftarrow \text{X}^1\text{0}^+$ – odpychająca część potencjału stanu wzbudzonego	87
4.1.1. Zaobserwowane widma	89
4.1.2. Analiza widm za pomocą programu BCONT	91
4.1.3. Podsumowanie analizy potencjału stanu elektronowego $\text{D}^1\text{0}^+ (5^1\text{P}_1)$ w CdAr i CdKr	97
4.2. $\text{Cd}_2 - \text{A}^1\text{0}^+_u (5^1\text{P}_1) \leftarrow \text{X}^1\text{0}^+_g$ – wyznaczenie R_e' i R_e''	98
4.2.1. Przewidywania	99
4.2.2. Widmo wyższej rozdzielczości dla przejścia $\text{A}^1\text{0}^+_u, v'=45 \leftarrow \text{X}^1\text{0}^+_g, v''=0$	104
4.2.3. Analiza widma dla przejścia $\text{A}^1\text{0}^+_u, v'=45 \leftarrow \text{X}^1\text{0}^+_g, v''=0$	106
a. wykres $\Delta v(J)$	107
4.2.4. Podsumowanie	113
4.3. $\text{Cd}_2 - \text{B}^1\text{1}_u (5^1\text{P}_1) \leftrightarrow \text{X}^1\text{0}^+_g$ – wyznaczenie potencjałów	114
4.3.1. Wstęp	114
4.3.2. Dane doświadczalne	116
a. widmo wzbudzenia $\text{B}^1\text{1}_u (5^1\text{P}_1) \leftarrow \text{X}^1\text{0}^+_g$ niskiej rozdzielczości	116
b. widmo fluorescencji $\text{B}^1\text{1}_u, v'=39 \rightarrow \text{X}^1\text{0}^+_g$	119
c. widmo wyższej rozdzielczości dla przejścia $\text{B}^1\text{1}_u, v'=38 \leftarrow \text{X}^1\text{0}^+_g, v''=0$	121
4.3.3. Wyznaczenie potencjału stanu $\text{B}^1\text{1}_u$	123
a. wykres Birge-Sponer	123
b. funkcja analityczna – złożenie potencjałów Morse'a i Borna-Mayera	125
c. zastosowanie metody IPA	128
d. ustalenie położenia potencjału stanu $\text{B}^1\text{1}_u$	129
e. wysokość bariery potencjału	133
4.3.4. Weryfikacja odpychającej części potencjału stanu $\text{X}^1\text{0}^+_g$	136
4.3.5. Podsumowanie	139
4.4. $\text{Cd}_2 - \text{a}^3\text{1}_u \leftarrow \text{X}^1\text{0}^+_g$ – moment dipolowy przejścia	141
4.4.1. Wstęp	141
4.4.2. Przewidywania na podstawie obliczeń ab initio	142
4.4.3. Widma doświadczalne	146
4.4.4. Wnioski	148

5. Podsumowanie.....	149
6. Spisy i indeksy.....	151
6.1. Indeks rysunków.....	151
6.2. Indeks tabel.....	153
6.3. Bibliografia.....	154

1. Wstęp

Niniejsza rozprawa przedstawia wyniki badań przeprowadzonych przez autora w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie. Badania dotyczyły spektroskopii laserowej dwuatomowych cząsteczek van der waalsowskich: CdAr, CdKr oraz Cd₂. Pracę podzielono na kilka części, które streszczono poniżej.

W części teoretycznej opisano podstawowy zakres wiedzy wykorzystany w tej rozprawie. Obejmuje on między innymi: krótki opis właściwości oddziaływań van der waalsowskich, teorię przybliżenia Borna-Oppenheimera, sposób opisu poziomów elektronowych, reguły wyboru przejść dla cząsteczek dwuatomowych w przypadkach Hunda (a) i (c), wpływ symetrii cząsteczki na obserwowane przejścia, sposoby analizowania poziomów energetycznych cząsteczki dwuatomowej, opis wykorzystanych w tej rozprawie potencjałów oraz streszczenie zastosowanych metod numerycznych.

W części doświadczalnej opisano zastosowaną metodę i aparaturę pomiarową. Przy prezentacji źródła wiązki naddźwiękowej podano podstawowe wzory fenomenologiczne opisujące zmiany właściwości wiązki naddźwiękowej w zależności od warunków wytwarzania tej wiązki. W pomiarach wykorzystywano dwa lasery barwnikowe oraz monochromator. W doświadczalnej części rozprawy zaprezentowano ich właściwości, kalibrację, oraz dla laserów podano zastosowane w pomiarach barwniki. Omówiono też zastosowane układy podwajania częstotliwości promieniowania laserowego. W rozprawie opisano istotne modyfikacje zastosowane w tej aparaturze. Przedstawiono również najważniejsze zmiany wprowadzone w oprogramowaniu kontrolującym pomiary.

W części poświęconej wynikom doświadczeń i ich analizie opisano szczegółowo wykonane pomiary i otrzymane na ich podstawie wyniki. Na wstępie scharakteryzowano odpychającą część potencjału stanu D¹0⁺ dla cząsteczek CdAr i CdKr w oparciu o zaobserwowane widma fotodysocjacji. Bardzo ważnym elementem tej rozprawy było pierwsze doświadczalne wyznaczenie długości wiązania cząsteczki Cd₂ w stanach

podstawowym $X^10_g^+$ i wzbudzonym $A^10_u^+$, wykonane na podstawie widma rotacyjnego izotopomeru $^{228}\text{Cd}_2$. Rejestrując widma wzbudzenia i fluorescencji z wykorzystaniem przejścia $B^11_u(5^1P_1) \leftrightarrow X^10_g^+$ w cząsteczce Cd_2 , dla stanu wzbudzonego: scharakteryzowano krzywą energii potencjalnej (posiadającą barierę), a dla stanu podstawowego dokonano weryfikacji odpychającej gałęzi potencjału. Przy analizie krzywej energii potencjalnej w stanie B^11_u zaproponowano nowy sposób modelowania nieregularnych potencjałów. Na koniec, doświadczalnie i teoretycznie wykazano małą wartość momentu dipolowego przejścia $A^10_u^+ \leftarrow X^10_g^+$ w cząsteczce Cd_2 .

W posumowaniu umieszczono wnioski jakie autor wyciągnął z przeprowadzonych pomiarów i wykonanej analizy. Rozprawę zamykają spisy: rysunków, tabel i bibliografii.

Wyniki przeprowadzonych przez autora badań zostały opublikowane w następujących artykułach w recenzowanych czasopismach naukowych:

1. M. Ruszczak, M. Strojecki, J. Koperski, „*Short-range repulsion in the $D^10^+(^1\Sigma^+)$ -state potential of the CdRG ($\text{RG} = \text{Ar}, \text{Kr}$) molecules determined from a direct continuum \leftarrow bound excitation detected at the $D^10^+ \leftarrow X^10^+(^1\Sigma^+)$ transition*”, Chem. Phys. Lett. **416** (2005) 147
2. M. Łukomski, M. Strojecki, M. Ruszczak, J. Koperski, „*Rotational structure of the $v' = 45 \leftarrow v'' = 0$ band of the $^10_u^+(5^1P_1)X^10_g^+$ transition in $^{228}\text{Cd}_2$: Direct determination of the ground- and excited-state bond lengths*”, Chem. Phys. Lett. **434** (2007) 171
3. M. Łukomski, M. Ruszczak, E. Czuchaj, J. Koperski, „*Evidence of a weak dipole transition moment between the $X^10_g^+$ and $^31_u(5^3P_1)$ electronic energy states in Cd_2* ”, Spectrochim. Acta Part A **61** (2005) 1835

4. J. Koperski, M. Ruszczak, M. Strojecki, M. Łukomski, „*Spectroscopy of the $^1I_u(5^1P_1)$ and $^1O_u^+(5^1P_1)$ singlet electronic states of cadmium dimer: Bond lengths and verification of ab initio potentials*”, J. Mol. Spect. **241** (2007) 170

5. M. Ruszczak, M. Strojecki, M. Krośnicki, M. Łukomski, J. Koperski, „*Spectroscopy of Cd_2 and Zn_2 molecules in free-jet supersonic beams: experimental and theoretical studies*”, Opt. Appl. **36** (2006) 451

2. Część teoretyczna

2.1. Siły van der Waalsa

Atomy tworzą związki chemiczne, ponieważ energia swobodnych atomów jest większa od atomów połączonych wiązaniem. Sytuacja ta szczególnie dotyczy atomów o niezapełnionych powłokach elektronowych. W przypadku atomów o zapełnionych powłokach elektronowych (jak gazy szlachetne - Gs) oddziaływania są o wiele słabsze. Podobnie jest w wypadku cząsteczek, które słabo oddziałują między sobą. Takie oddziaływania pomiędzy atomami i cząsteczkami mają charakter długozasięgowy w porównaniu do innych oddziaływań o charakterze chemicznym.

Istnienie oddziaływań długozasięgowych pomiędzy obojętnymi elektrycznie cząsteczkami i atomami wynika z posiadanych przez nie trwałych lub wyindukowanych dipoli elektrycznych. Wyróżnia się trzy sytuacje oddziaływań długozasięgowych pomiędzy cząsteczkami lub atomami: oddziaływanie pomiędzy dwoma trwałymi dipolami, oddziaływanie indukcyjne występujące pomiędzy trwałym i wyindukowanym momentem dipolowym oraz oddziaływanie dyspersyjne występujące pomiędzy dwoma wyindukowanymi momentami dipolowymi. Oddziaływania dyspersyjne często nazywane są siłami van der waalsowskimi.

Oddziaływanie dwóch wyindukowanych dipoli tłumaczy się przez fluktuacje gęstości ładunku atomów lub cząsteczek. Ruch elektronów w obojętnie elektrycznym atomie prowadzi do przemieszczania się rozkładu ładunków ujemnych (elektronów) i dodatnich (jądra), co powoduje powstanie chwilowego momentu dipolowego atomu. W wyniku tego wokół atomu pojawia się słabe pole elektryczne. Pole to oddziałuje z sąsiednimi atomami indukując w nich momenty dipolowe, co z kolei prowadzi do powstania słabego przyciągającego oddziaływania. Oddziaływania zmieniają się jak $1/R^6$. W przypadku atomów (cząsteczek) bez trwałego momentu dipolowego taki charakter

potencjału tłumaczy się następująco. Moment dipolowy p_1 powstały w wyniku fluktuacji gęstości ładunku pierwszego atomu w odległości R wytwarza pole elektryczne o natężeniu $E \sim p_1/R^3$. To pole elektryczne indukuje moment dipolowy $p_2 = \alpha_2 E$ w drugim atomie odległym od pierwszego o odległość R , gdzie α oznacza polaryzowalność atomu drugiego. Potencjał oddziaływania proporcjonalny jest do pola elektrycznego E i indukowanego momentu dipolowego, więc potencjał ten zmienia się jak $1/R^6$. Pozostał oddziaływania pomiędzy dwoma trwałymi dipolami lub pomiędzy trwałym i wyindukowanym dipolem również zmieniają się z odległością jak $1/R^6$.

Energię oddziaływania neutralnych atomów rozkłada się na szereg potęgowy względem odwrotności odległości $1/R$. W przypadku oddziaływania van der Waalsowskiego wiodącym członem jest wyraz stojący przy $1/R^6$. Należy jednak pamiętać, że mogą pojawić się wyższe człony rozwinięcia związane z oddziaływaniami typu dipol-kwadrupol ($1/R^8$) kwadrupol-kwadrupol ($1/R^{10}$) itp. Potencjał zachowuje się tak jedynie dla dużych odległości pomiędzy atomami, natomiast dla małych odległości dominującym czynnikiem oddziaływania jest kulombowskie odpychanie pomiędzy jądrami atomów i orbitalami elektronów. W wyniku tego powstaje minimum potencjału oddziaływania. W wypadku, gdy mamy do czynienia z atomami o niezapełnionej powłoce elektronowej, krótkozasięgowa część oddziaływania zdominowana jest przez wiązania kowalencyjne.

Dla dużych odległości potencjał oddziaływania można przybliżyć wyrażeniem:

$$U(R) = - \sum_m \frac{C_m}{R^m}, \quad (2.1)$$

gdzie C_m oznaczają stałe. Gdy potencjał jest jedynie wynikiem oddziaływania van der Waalsowskiego sumowanie rozpoczyna się od wartości $m = 6$. Człony wyższego rzędu odpowiadają np. za oddziaływanie dipol – kwadrupol. Wartości C_m zależą od rodzaju oddziałujących atomów oraz stanu elektronowego w jakim się znajdują.

Przedstawione powyżej rozumowanie jest bardzo uproszczone, ale wynik jest zgodny z dokładniejszymi obliczeniami kwantowomechanicznymi. W obliczeniach tych zakłada się, że izolowane atomy stanowią układ niezaburzony, a potencjał oddziaływania pomiędzy nimi traktuje się jako zaburzenie takiego układu [1].

2.2. Przybliżenie Borna-Oppenheimera

Przy próbie opisu właściwości dowolnego układu kwantowomechanicznego należy znaleźć wartości oraz funkcje własne operatora energii takiego układu. W przypadku cząsteczek operator energii przyjmuje postać:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{U}_{en} + \hat{U}_{ee} + \hat{U}_{nn}, \quad (2.2)$$

gdzie \hat{T}_e i \hat{T}_n są operatorami energii kinetycznej odpowiednio elektronów i jąder atomów cząsteczki, \hat{U}_{nn} to operator kulombowskiego odpychania jąder atomowych cząsteczki, \hat{U}_{ee} to operator kulombowskiego odpychania elektronów cząsteczki, a operator \hat{U}_{en} odpowiada za przyciąganie pomiędzy jądrami i elektronami cząsteczki.

Dokładne wyznaczenie wartości i funkcji własnych operatora energii ze wzoru (2.2) nie jest możliwe. Z tego powodu należy zastosować przybliżenie. W przybliżeniu Borna-Oppenheimera [2], w którym zakłada się, że z powodu niewielkiej masy elektronów w porównaniu z masą jąder atomowych w cząsteczce ruch elektronów jest o wiele szybszy w porównaniu z ruchem jąder. W związku z tym przyjmuje się, że rozkład elektronów (kształt funkcji falowej elektronów) zależy od chwilowego położenia jąder, natomiast sam ruch jąder można pominąć ($\hat{T}_n = \text{const}$). W tym celu definiuje się hamiltonian elektronowy postaci:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{U}_{en} + \hat{U}_{ee} + \hat{U}_{nn}. \quad (2.3)$$

Przyjmuje się, że człon \hat{U}_{nn} jest częścią tego hamiltonianu pomimo, że nie zależy on od współrzędnych elektronów i przy rozwiązywaniu problemu własnego tego hamiltonianu pełni jedynie funkcję stałej. Włączenie tego członu wynika bardziej z wygody przy dalszych rozważaniach. W takiej formie operator \hat{H}_e reprezentuje pełną energię cząsteczki pomijając energię kinetyczną jąder. Strukturę elektronową cząsteczki wyznacza się na podstawie zagadnienia własnego operatora energii zdefiniowanego powyższym wzorem:

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e, \quad (2.4)$$

Przy tak zdefiniowanym problemie własnym funkcja własna Ψ_e jest funkcją położeń elektronów i ich współrzędnych spinowych q_1, \dots, q_n , oraz jest sparametryzowana przez położenia jąder cząsteczki Q_1, Q_2 . Natomiast wartości własne E_e zależą jedynie od położenia jąder Q_1, Q_2 .

W przybliżeniu Borna-Oppenheimera zakłada się również, że pełna funkcja falowa cząsteczki Ψ jest iloczynem funkcji elektronowej $\Psi_e(q_1, \dots, q_n; Q_1, Q_2)$ oraz funkcji falowej opisującej położenia jąder $\Psi_n(Q_1, Q_2)$:

$$\Psi(q_1, \dots, q_n, Q_1, Q_2) = \Psi_n(Q_1, Q_2) \Psi_e(q_1, \dots, q_n; Q_1, Q_2), \quad (2.5)$$

Ostatnim założeniem przybliżenia Borna-Oppenheimera jest, że funkcja falowa jąder Ψ_n jest funkcją własną zdefiniowaną:

$$[\hat{T}_n + E_e(Q_1, Q_2)] \Psi_n = E_{mol} \Psi_n, \quad (2.6)$$

gdzie E_{mol} jest energią całkowitą cząsteczki.

W ostatnim równaniu ukryte jest założenie, że postać iloczynowa funkcji falowej Ψ (2.5) jest ścisła oraz, że jest ona funkcją własną całkowitego hamiltonianu \hat{H} :

$$[\hat{T}_n + \hat{H}_e] \Psi_e \Psi_n = E_{mol} \Psi_e \Psi_n. \quad (2.7)$$

Dokładniejsze rozpatrzenie powyższego problemu prowadzi do przybliżenia nazywanego adiabatycznym [3,4], co prowadzi do pojawienia się poprawki w równaniu (2.6) [5]:

$$\left[\hat{T}_n + E_e + \int \Psi_e^* \hat{T}_n \Psi_e d\tau_q \right] \Psi_n = E_{mol} \Psi_n. \quad (2.8)$$

W przypadku cząsteczek dwuatomowych przybliżenie Borna-Oppenheimera zwykle jest wystarczające. W niniejszej rozprawie stosowanie przybliżenia adiabatycznego nie jest konieczne. Zastosowanie tego przybliżenia może okazać się konieczne w przypadku leżących blisko siebie poziomów elektronowych o tej samej symetrii.

Wzory (2.4) i (2.6) można zinterpretować w ten sposób, że wartości własne hamiltonianu elektronowego \hat{H}_e zależne od położenia jąder opisują potencjał oddziaływania pomiędzy wolno poruszającymi się jądrami atomowymi. W ten sposób dla cząstek dwuatomowych problem zostaje uproszczony do problemu dwuciałowego. Głównym celem tej rozprawy jest doświadczalne wyznaczenie potencjału oddziaływania pomiędzy jądrami atomowymi, czyli opisanie zmian wartości własnych hamiltonianu elektronowego \hat{H}_e w zależności od odległości pomiędzy jądrami.

Rozpisując wzór (2.6) otrzymujemy:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M_1} \nabla_{Q_1}^2 - \frac{\hbar^2}{2M_2} \nabla_{Q_2}^2 + E_e(Q_1, Q_2) \right] \Psi_n = E_{mol} \Psi_n, \quad (2.9)$$

gdzie ∇_{Q_1} i ∇_{Q_2} to operatory Laplace'a dla odpowiednich jąder atomowych cząsteczki oznaczające różniczkowanie po współrzędnych tych jąder; M_1 i M_2 to masy odpowiednich jąder atomowych. Tak zapisany problem można uprościć przez wprowadzenie układu środka masy $R_s = (M_1 Q_1 + M_2 Q_2)/(M_1 + M_2)$ oraz względne położenie jąder $R = Q_2 - Q_1$. W tak wprowadzonych zmiennych wygodniej jest posługiwać się masą całkowitą jąder $M = M_1 + M_2$ oraz masą zredukowaną $\mu = (M_1 M_2)/(M_1 + M_2)$. Równocześnie wartości własne hamiltonianu elektronowego \hat{H}_e powinny zależeć jedynie od względnej odległości pomiędzy jądrami, więc można wprowadzić potencjał międzyjądrowy postaci: $U(R) = E_e(Q_1, Q_2)$. Po wprowadzeniu wszystkich tych wielkości wzór (2.9) można zapisać jako:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M_1} \nabla_{R_s}^2 - \frac{\hbar^2}{2M_2} \nabla_R^2 + U(R) \right] \tilde{\Psi}_n = E_{mol} \tilde{\Psi}_n, \quad (2.10)$$

gdzie $\tilde{\Psi}_n$ jest funkcją falową wyrażoną w nowych zmiennych R_s i R . Teraz funkcję falową jąder można rozdzielić na część opisującą ruch całej cząsteczki oraz część odpowiedzialną za ruch jąder względem układu środka masy.

$$\tilde{\Psi}_n = \chi(R) \exp(i k \cdot R_s), \quad (2.11)$$

gdzie k opisuje pęd całej cząsteczki. Wartości własne z równania (2.10) można zapisać jako:

$$E_{mol} = \frac{\hbar^2 k^2}{2M} + E. \quad (2.12)$$

Pierwszy człon w równaniu (2.12) reprezentuje energię kinetyczną cząsteczki, a drugi człon odpowiedzialny jest za energię wewnętrzną cząsteczki. Po oddzieleniu części odpowiedzialnej za ruch środka masy cząsteczki otrzymujemy problem z potencjałem sferycznie symetrycznym. W takim wypadku wygodniej jest przejść do współrzędnych sferycznych (R, θ, φ) . W związku z czym funkcja falowa jest faktoryzowana na dwie części. Pierwsza część $\Phi(R)$ odpowiedzialna jest za zmiany odległości pomiędzy jądrami, a druga $F(\theta, \varphi)$ opisuje zmiany orientacji cząsteczki w przestrzeni:

$$\chi(R) = \Phi(R) F(\theta, \varphi). \quad (2.13)$$

Po dokonaniu transformacji operatora Laplace'a do współrzędnych sferycznych otrzymujemy równanie:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2\mu R^2} + U(R) \right] \Phi F = E \Phi F, \quad (2.14)$$

gdzie \hat{L} oznacza operator momentu pędu. Część kątową funkcji własnej F wybieramy tak, aby była ona funkcją własną operatora momentu pędu \hat{L} :

$$\hat{L}^2 F_{J,M} = \hbar^2 J(J+1) F_{J,M}, \quad (2.15a)$$

$$\hat{L}_z F_{J,M} = \hbar M F_{J,M}. \quad (2.15b)$$

Liczby kwantowe J orbitalnego momentu pędu cząsteczki oraz jego rzutu M na wybraną oś spełniają zależności:

$$J = 0, 1, 2, \dots, \quad (2.16a)$$

$$-J \leq M \leq J \quad M \in \mathbb{Z}, \quad (2.16b)$$

gdzie \mathbb{Z} oznacza zbiór liczb całkowitych. Po wykorzystaniu właściwości funkcji F z relacji (2.15a) wzór (2.14) można uprościć do postaci:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{\mu R} \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} + U(R) \right] \Phi = E \Phi . \quad (2.17)$$

To równanie nie zawiera już współrzędnych kątowych i opisuje jedynie radialną część funkcji falowej w zależności od wartości liczby kwantowej J . Liczba kwantowa J posiada $2J+1$ możliwych rzutów na wybraną oś kwantyzacji, więc otrzymane funkcje własne są zdegenerowane $2J+1$ krotnie.

Przy rozwiązywaniu problemu ze wzoru (2.17) zwykle zakłada się, że wyrażenie

$-\frac{\hbar^2}{\mu R} \frac{\partial}{\partial R}$ jest niewielkim zaburzeniem i można je pominąć [6]. Przy takim założeniu

problem zostaje uproszczony do:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} + U(R) \right] \Phi = E \Phi . \quad (2.18)$$

Człon zawierający J w tym wzorze pełni rolę siły odśrodkowej. W wypadku, gdy kształt potencjału U ogranicza istotny zakres odległości pomiędzy jądrami do dużych wartości, człon ten można potraktować jako pewną stałą w hamiltonianie. W takim wypadku dobrze funkcjonuje przybliżenie rotatora sztywnego.

2.2.1. Poziomy oscylacyjne

a. przybliżenie oscylatora harmonicznego i sztywnego rotatora

Aby rozwiązać problem własny z równania (2.18) należy zastosować kolejne przybliżenie. W tym równaniu problem został zredukowany do ruchu ciała w zadanym potencjale. Potencjał ten składa się z członu odpowiedzialnego za siłę odśrodkową oraz członu potencjału odpowiedzialnego za wiązanie pomiędzy jądrami atomowymi. Gdy rozpatrywana jest cząsteczka posiadająca stan związany oznacza to, że potencjał ten posiada minimum. W związku z tym można zastosować przybliżenie małych drgań. Potencjał $U(R)$ przybliża się w tym celu przez jego rozwinięcie w okolicy minimum R_e do wyrazu kwadratowego:

$$U(R) \approx U(R_e) + \frac{1}{2} f (R - R_e)^2, \quad (2.19)$$

gdzie f jest równe drugiej pochodnej potencjału w $R = R_e$. Po wprowadzeniu $E = U(R_e) + E_v$ oraz założeniu, że $J = 0$, otrzymujemy problem oscylatora harmonicznego:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{1}{2} f (R - R_e)^2 \right] \Phi = E_v \Phi. \quad (2.20)$$

Wartości własne dla takiego oscylatora harmonicznego wyrażone są wzorem:

$$E_v = \hbar \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad (2.21)$$

gdzie $v' = 0, 1, 2, \dots$ oraz $\omega_e = \sqrt{\frac{f}{\mu}}$.

Dla małych wartości v przybliżenie małych drgań sprawdza się dobrze. Jeśli jeszcze przyjmie się, że R_e jest dużo większe w porównaniu z zakresem drgań to wyrażenie $1/R^2$ można przybliżyć przez $1/R_e^2$ (założenie rotatora sztywnego). W takim wypadku wartości własne E przyjmują wartość:

$$E = U(R_e) + \hbar \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R_e^2}. \quad (2.22)$$

Zwykle, w celu uproszczenia tego wzoru, definiuje się stałą $B_e = \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2} = \frac{\hbar^2}{2I}$,

gdzie I jest momentem bezwładności cząsteczki. Przybliżenie to sprawdza się w bardzo niewielu przypadkach, dlatego zwykle stosuje się dokładniejsze przybliżenia. Na podstawie wzoru (2.22) widać, że energię cząsteczki można podzielić na trzy części: elektronową, oscylacyjną i rotacyjną.

b. przybliżenie oscylatora anharmonicznego i rotatora niesztywnego

W celu uzyskania dokładniejszego wyniku należy dokładniej przybliżyć potencjał. W tym celu przybliżony potencjał ze wzoru (2.19) należy uzupełnić o człon sześcienny:

$$U(R) \approx U(R_e) + \frac{1}{2} f (R - R_e)^2 - \frac{1}{3} g (R - R_e)^3, \quad (2.23)$$

gdzie $-g$ jest równe trzeciej pochodnej potencjału w $R = R_e$. Taki zapis wzoru wynika z oczekiwanej właściwości potencjałów wiążących cząsteczkę. Przy zastosowaniu takiego zapisu stałe f i g są dodatnie.

Podczas rozwiązywania klasycznego problemu oscylatora anharmonicznego drgania oscylatora zapisuje się jako superpozycje drgań podstawowych oraz wyższych harmonicznym [7]. W przypadku małych drgań częstotliwość takiego oscylatora jest równa $\omega = \sqrt{\frac{f}{\mu}}$. W miarę jak amplituda oscylacji rośnie częstotliwość oscylatora anharmonicznego powoli maleje.

W przypadku kwantowym energię oscylatora anharmonicznego zapisuje się wzorem:

$$E_v = \hbar \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \hbar \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \hbar \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots, \quad (2.24)$$

gdzie ω_e oznacza częstotliwość oscylatora harmonicznego, $\omega_e x_e$ oznacza anharmoniczność, a $\omega_e y_e$ jest anharmonicznością drugiego rzędu. W spektroskopii cząsteczkowej energię zwykle wyraża się w liczbach falowych, a całkowitą energię cząsteczki (T) zapisuje się jako sumę energii elektronowej (T_e) oscylacyjnej ($G(v)$) i rotacyjnej ($F_v(J)$):

$$T(v, J) = T_e + G(v) + F_v(J). \quad (2.25)$$

Energia elektronowa T_e określana jest na podstawie wartości minimum potencjału. Przy zastosowaniu takiego zapisu wzór (2.24) przyjmuje postać:

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots. \quad (2.26)$$

W przybliżeniu małych drgań oscylatora harmonicznego część rotacyjna potraktowana była jako sztywny rotator. W przypadku oscylatora anharmonicznego mamy do czynienia z niesymetrycznym potencjałem. Z punktu widzenia mechaniki klasycznej

jądra atomowe spędzają dłuższy czas na zewnętrznej gałęzi potencjału niż na wewnętrznej, ponieważ wewnętrzna część studni potencjału jest bardziej nachylona. W wyniku tego średnia odległość pomiędzy jądrami nie pokrywa się z lokalizacją minimum potencjału R_e . Efekt ten jest proporcjonalny do amplitudy drgań i anharmoniczności potencjału. Z punktu widzenia mechaniki kwantowej funkcja falowa opisująca oscylacje jest asymetryczna względem $R = R_e$ i wartość średnia odległości między jądrami zależy od liczby kwantowej v . Równocześnie, ponieważ rozpatrujemy drgania o większej amplitudzie, czyli funkcje falowe o większym istotnym zakresie odległości międzyjądrowych, człon rotacyjny ze wzoru (2.18) musi być rozpatrzony dokładniej.

Wyrażając zmiany energii rotacyjnej w liczbach falowych można je zapisać w postaci szeregu:

$$F_v(J) = B_v[J(J+1)] - D_v[J(J+1)]^2 + H_v[J(J+1)]^3 + \dots, \quad (2.27)$$

gdzie B_v , D_v i H_v są stałymi rotacyjnymi ($B_v \gg D_v \gg H_v$), B_v związane jest z momentem bezwładności, natomiast D_v odpowiedzialne jest za siłę dośrodkową. Stałe te parametrycznie zależą od liczby kwantowej v , ponieważ jak wspomniano wyżej uwzględniono szerszy zakres zmian odległości i wartość średnia odległości zmienia się wraz z v . Te stałe rotacyjne związane są wzorami:

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots, \quad (2.28)$$

$$D_v = D_e + \beta_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots. \quad (2.29)$$

Stałe B_e i D_e zależą od właściwości dna studni potencjału, indeks „e” przy tych stałych oznacza, że wartość odnosi się do właściwości potencjału w punkcie równowagi ($R = R_e$). Wyznaczając wartości parametru B_e można wyznaczyć położenie minimum potencjału oddziaływania, za pomocą wzoru:

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c \mu R_e^2}, \quad (2.30a)$$

$$D_e = \frac{4 B_e^3}{\omega_e^2}, \quad (2.30b)$$

gdzie h to stała Plancka, a c jest prędkością światła; stałe α_e i β_e odpowiedzialne są za sprzężenie pomiędzy oscylacją i rotacją cząsteczki. W wypadku stałej α_e , gdy anharmoniczność pierwszego rzędu jest dobrym przybliżeniem (potencjał Morse'a) do wyznaczenia tych stałych można posłużyć się relacją Pekerisa [8]:

$$\alpha_e = \frac{6 B_e}{\omega_e} \left(\sqrt{\omega_e x_e B_e} - B_e \right). \quad (2.31)$$

Przy analogicznych założeniach Dunham [9] wyznaczył wzór określający stałą β_e :

$$\beta_e = D_e \left(\frac{8 \omega_e x_e}{\omega_e} - \frac{5 \alpha_e}{B_e} - \frac{\alpha_e^2 \omega_e}{24 B_e^3} \right). \quad (2.32)$$

Założenie, że anharmoniczność pierwszego rzędu wystarcza do opisu właściwości oscylacji cząsteczki zwykle oznacza, że potencjał Morse'a jest odpowiednim modelem potencjału oddziaływania pomiędzy jądrami cząsteczki.

Dunham zaproponował [9], aby termy cząsteczki rozpisać w postaci szeregu typu:

$$T = \sum_{l,j} Y_{lj} \left[v + \frac{1}{2} \right]^j [J(J+1)]^l. \quad (2.33)$$

Wówczas odpowiednie wyrazy tego szeregu odpowiadają następującym stałym spektroskopowym:

$$\begin{aligned} Y_{00} &= T_e & Y_{10} &= \omega_e & Y_{20} &= \omega_e x_e \\ Y_{01} &= B_e & Y_{02} &= D_e & Y_{11} &= \alpha_e & Y_{21} &= \beta_e. \end{aligned} \quad (2.34)$$

c. wpływ poziomów elektronowych na strukturę rotacyjną

Opisane powyżej przybliżenia zakładają, że obroty wokół osi prostopadłej do osi międzyjądrowej cząsteczki można traktować jako rotator. Taką tezę opiera się na

założeniu, że można pominąć masę elektronów. Pomimo małej masy elektronów należy uwzględnić ich wpływ przy rozważaniu całkowitego momentu pędu cząsteczki.

Na całkowity moment pędu cząsteczki składa się również ruch obrotowy chmury elektronów. Z tego powodu, zamiast zwykłego rotatora lepszym modelem cząsteczki dwuatomowej jest bąk symetryczny, który charakteryzuje się tym, że dwie składowe momentu bezwładności (prostopadłe do osi cząsteczki) są sobie równe, natomiast składowa momentu bezwładności zgodna z osią cząsteczki jest znacznie mniejsza od pozostałych składowych (z racji niewielkiej masy elektronów). Hamiltonian takiego bąka symetrycznego (przy założeniu jego sztywności) ma postać:

$$\hat{H}_{rot} = \frac{1}{2I_x} [\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2] + \frac{1}{2I_z} \hat{L}_z^2 = \frac{1}{2I_x} [\hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{L}_z^2] + \frac{1}{2I_z} \hat{L}_z^2, \quad (2.35)$$

gdzie $I_x = I_y$ to momenty bezwładności związane z obrotem osi cząsteczki; I_z jest momentem bezwładności związanym z chmurą elektronów; $\hat{\mathbf{L}}$ to operator całkowitego momentu pędu cząsteczki; $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$ to operatory odpowiednich składowych całkowitego momentu pędu cząsteczki. Wybierając odpowiednio funkcje falowe tak, by były wektorami własnymi operatorów momentu pędu wartości własne tego hamiltonianu można zapisać jako:

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I_x} [J(J+1) - \Omega^2] + \frac{\hbar^2}{2I_z} \Omega^2, \quad (2.36)$$

gdzie J jest liczbą kwantową całkowitego momentu pędu cząsteczki, a Ω jest liczbą kwantową opisującą całkowity moment pędu elektronów (patrz rozdział poniżej).

Ostatni człon sumy ze wzoru (2.36) zależy jedynie od stanu elektronowego w jakim znajduje się cząsteczka, więc człon ten można włączyć do hamiltonianu elektronowego. Równocześnie oczywiste jest, że skoro Ω opisuje składową całkowitego momentu pędu cząsteczki, to wartość całkowitego momentu pędu cząsteczki przyjmuje wartości:

$$J = \Omega, \Omega + 1, \Omega + 2, \Omega + 3, \dots \quad (2.37)$$

Czyli przy uwzględnieniu momentu pędu elektronów energię rotacyjną cząsteczki można zapisać jako:

$$F_v(J) = B_v[J(J+1) - \Omega]. \quad (2.38)$$

2.2.2. Stany elektronowe

W przybliżeniu Born-Oppenheimera rozdzielono stopnie swobody elektronów od ruchu jąder. Rozwiązanie problemu własnego dla hamiltonianu elektronowego \hat{H}_e (2.3) jest problemem wielociałowym (wyjątek stanowi jon cząsteczki wodoru H_2^+). Sytuację tą pogarsza fakt, że cząsteczka dwuatomowa nie posiada symetrii sferycznej, a jedynie symetrię osiową. Wszystko to powoduje, że nawet stosując różnego rodzaju przybliżenia trudno otrzymać zadowalający wynik. Jedynie metody numeryczne umożliwiają teoretyczne wyznaczenie właściwości stanów elektronowych cząsteczki. Nienumeryczna analiza problemu umożliwia określenie, jakimi liczbami kwantowymi można opisać stany elektronowe cząsteczki.

Gdy jądra atomowe cząsteczki są daleko od siebie składniki cząsteczki można traktować jako niezależne atomy lub jony. Stosując sprzężenie LS stan kwantowy tych atomów opisuje się liczbami kwantowymi: główna liczba kwantowa (n), całkowity orbitalny moment pędu elektronów (L), całkowity spin elektronów (S), całkowity moment pędu elektronów (J_{at}). Jeśli konieczne jest uwzględnienie spinu jądrowego atomu (I) należy również podać całkowity moment pędu atomu (F).

W związku z tym, że dla dużych odległości między jądrami stany elektronowe cząsteczki powinny zachowywać się jak atomy swobodne. Należy więc oczekiwać, iż wartości własne hamiltonianu elektronowego powinny zmierzać do odpowiednich poziomów energetycznych atomów wchodzących w skład cząsteczki. Mówi się, że stan elektronowy koreluje do danej asymptoty atomowej.

Dla mniejszych odległości międzyjądrowych oddziaływania pomiędzy atomami prowadzą do pojawienia się pola elektrycznego, które prowadzi do częściowego usunięcia degeneracji poziomów. Do jednej asymptoty atomowej zwykle koreluje wiele poziomów elektronowych. Gdy atomy są blisko siebie nie można ich już traktować jako

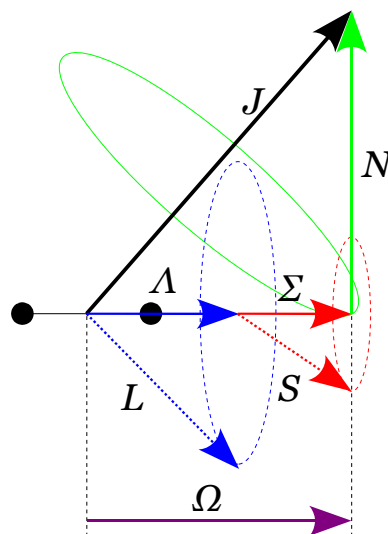
dwóch niezależnych układów, więc utracona zostaje symetria sferyczna dla poszczególnych atomów. W wyniku wytworzonego pola elektrycznego odpowiedni moment pędu elektronów precesuje wokół osi cząsteczki. Oś cząsteczki dwuatomowej zawiera oba jądra atomów tworzących cząsteczkę. W wyniku tej precesji zachowany jest jedynie rzut tego momentu pędu na oś cząsteczki.

Celowo użyto określenia „odpowiedni moment pędu elektronów”, ponieważ w zależności od oddziaływań, które prowadzą do sprzężenia odpowiednich momentów pędu, zmienia się sposób składania momentów pędu cząsteczki. Te różne sytuacje nazywa się przypadkami Hunda [10]. Wyróżnia się pięć przypadków Hunda, z których każdy jest oznaczany kolejną literą alfabetu łacińskiego: (a)-(e). W tej rozprawie analizowane są widma cząsteczek, których stany elektronowe najlepiej są opisywane przy zastosowaniu przypadków Hunda (a) i (c).

a. przypadek Hunda (a)

W przypadku Hunda (a) sprzężenie spin-orbita atomów wchodzących w skład cząsteczki jest dużo słabsze od sprzężenia orbitalnego momentu pędu elektronów z osią cząsteczki.

Dla atomu swobodnego, z powodu symetrii sferycznej, całkowity orbitalny moment pędu jest zachowany, gdy można pominąć sprzężenie spin-orbita. W przypadku



Rys. 2.1. Schemat wektorowy przypadku Hunda (a).

cząsteczki symetria jest zredukowana i występuje jedynie symetria osiowa związana z osią zawierającą oba jądra cząsteczki. W konsekwencji zachowana zostaje jedynie część orbitalnego momentu pędu elektronów związana z osią cząsteczki. Sytuacja ta jest analogiczna do przypadku, gdy atom znajduje się w silnym polu elektrycznym, kiedy orbitalny moment pędu precesuje wokół kierunku silnego pola elektrycznego (osi cząsteczki). Zachowana część orbitalnego momentu pędu elektronów M_L przyjmuje wtedy wartości:

$$M_L = L, L-1, \dots, -L+1, -L. \quad (2.39)$$

W polu elektrycznym, w przeciwieństwie do pola magnetycznego, odwrócenie kierunku ruchu elektronów nie prowadzi do zmiany energii. W związku z tym stany elektronowe, dla których rzut orbitalnego momentu pędu na oś cząsteczki różni się tylko znakiem są nieodróżnialne. Z tej przyczyny definiowana jest liczba kwantowa Λ równa wartości bezwzględnej rzutu orbitalnego momentu pędu elektronów na oś cząsteczki:

$$\Lambda = |M_L|. \quad (2.40)$$

Λ przybiera $L+1$ różnych wartości od 0 do L . Jak łatwo się domyśleć stany elektronowe o $\Lambda \neq 0$ są dwukrotnie zdegenerowane, podczas gdy $\Lambda = 0$ są niezdegenerowane. Do opisu termów elektronowych cząsteczki w przypadku Hunda (a) stosowane są litery greckie. Każda z tych liter odpowiada odpowiedniej wartości Λ . Litery $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$ odpowiadają odpowiednim wartościom $\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$.

W wypadku, gdy orbitalny moment pędu elektronów w cząsteczce $\Lambda = 0$ (stan Σ) całkowity spin elektronów zachowuje się jak w swobodnym atomie, ponieważ spin nie oddziałuje z polem elektrycznym. Gdy $\Lambda \neq 0$ to w wyniku ruchu elektronów wzdłuż osi cząsteczki pojawia się pole magnetyczne. To pole magnetyczne wywołuje precesję całkowitego spinu elektronów wokół osi cząsteczki. Rzut tego spinu na oś cząsteczki zostaje zachowany. W spektroskopii cząsteczek dwuatomowych rzut ten oznaczany jest symbolem Σ i przyjmuje wartości:

$$\Sigma = S, S-1, \dots, -S+1, -S. \quad (2.41)$$

Możliwe jest $2S+1$ różnych wartości Σ . W przeciwieństwie do Λ możliwe są dodatnie i ujemne wartości Σ . Należy przy tym zwrócić uwagę na pozorny konflikt oznaczeń, gdyż tą samą literą grecką Σ oznaczony jest term elektronowy o wartości $\Lambda = 0$ (patrz poprzedni akapit).

W następnym kroku rozpatruje się sprzężenie pomiędzy liczbami kwantowymi Λ i Σ . Pomimo, że liczby te opisują moment pędu elektronów cząsteczki nie składają się one jak klasyczne operatory momentu pędu. Liczby te mówią o rzucie odpowiedniego momentu pędu na oś cząsteczki, więc przy ich składaniu wynikiem jest wartość bezwzględna sumy tych liczb kwantowych. Zatem całkowity moment pędu elektronów Ω cząsteczki dwuatomowej definiuje się wzorem:

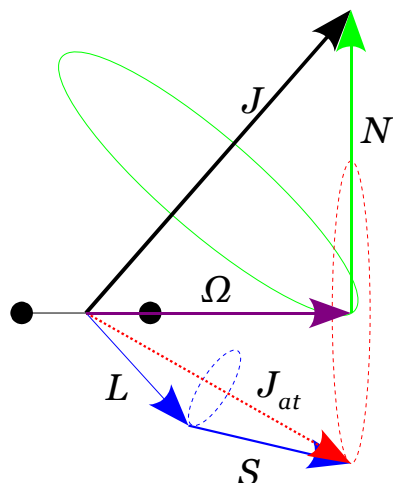
$$\Omega = |\Lambda + \Sigma| . \quad (2.42)$$

Dla zadanej wartości Λ , gdy $\Lambda \geq \Sigma$ i $\Lambda \neq 0$, Ω ma $2S+1$ różnych wartości, z których każda reprezentuje własną energię termu elektronowego. Równocześnie jeśli $\Lambda = 0$ to nie ma pola magnetycznego zgodnego z kierunkiem osi cząsteczki i liczba kwantowa Ω pozostaje nieokreślona. Wartość $2S+1$ określa multipletowość termu elektronowego. Analogicznie jak w przypadku atomów, w lewym górnym indeksie umieszcza się wartość $2S+1$, a w prawym dolnym liczbę kwantową Ω (np. $^3\Sigma^+$, $^3\Pi_1$).

W ostatnim kroku całkowity moment pędu elektronów cząsteczki Ω składa się z momentem pędu związanym z rotacją wokół osi prostopadłej do osi międzyjądrowej cząsteczki. Na rysunku 2.1 rotacja osi cząsteczki oznaczona jest wektorem N . Wektor ten jest zawsze prostopadły do osi cząsteczki.

b. przypadek Hunda (c)

W przypadku Hunda (c) sprzężenie spin-orbita atomów cząsteczki jest silniejsze niż oddziaływanie związane z osią cząsteczki. W wyniku tego liczby kwantowe określone dla atomów: całkowitego orbitalnego momentu pędu elektronów L , całkowitego spinu elektronów S oraz całkowitego momentu pędu elektronów J_{at} (w celu uniknięcia konfliktu oznaczeń z rotacyjną liczbą kwantową cząsteczki stosuje się dodatkowy indeks) pozostają dobrymi liczbami kwantowymi do opisu stanu elektronowego cząsteczki. Całkowity moment pędu elektronów J_{at} sprzęga się z osią cząsteczki,



Rys. 2.2. Schemat wektorowy przypadku Hunda (c).

precesuje on wokół osi cząsteczki, a jego rzut na tę oś pozostaje zachowany. Efekt ten jest zupełnie analogiczny do atomów w słabym polu elektrycznym. Podobnie jak w przypadku Hunda (a) dla L i jego rzutu na oś cząsteczki, również tutaj znak rzutu całkowitego momentu pędu elektronów nie ma znaczenia i definiowana jest liczba kwantowa Ω :

$$\Omega = |M_{J_{at}}|. \quad (2.43)$$

Następnie całkowity moment pędu elektronów cząsteczki Ω składany jest z momentem pędu związanym z ruchem obrotowym cząsteczki.

Schemat wektorowy przypadku Hunda (c) umieszczono na rysunku 2.2. Liczby kwantowe Λ i Σ w przypadku Hunda (c) są nieokreślone, dlatego przy opisie termów stosuje się cyfrę oznaczającą wartość liczby kwantowej Ω . W lewym górnym indeksie umieszcza się multipletowość $(2S+1)$ danego stanu (np. $^10^+$, 31).

c. oznaczenia stanów elektronowych

Jak napisano powyżej (patrz przypadki Hunda (a) i (c)) do opisu stanów elektronowych w cząsteczce dwuatomowej stosuje się zapis zbliżony do zapisu termów atomowych. Do pełnego opisu tych termów cząsteczkowych potrzebne są dodatkowe informacje. Zwykle kolejne potencjały cząsteczkowe (poziomy elektronowe cząsteczki) oznaczane są literami łańcuskimi. Stan podstawowy zawsze oznaczany jest dużą literą

X. Kolejne wzbudzone stany elektronowe oznacza się kolejnymi literami alfabetu: A, B, C, Niestety w literaturze występuje duża niekonsekwencja w tym sposobie oznaczania termów elektronowych różnych cząsteczek. Zwykle, w celu zdefiniowania zastosowanego oznaczenia literowego, podaje się do jakiej asymptoty atomowej koreluje dany stan elektronowy. W połączeniu z oznaczeniami określającymi liczby kwantowe momentów pędu elektronów cząsteczki informacja ta wyznacza jednoznacznie poziom elektronowy.

W niniejszej rozprawie, gdy podawana jest asymptota atomowa cząsteczki CdGs, podawany jest term tylko dla jednego atomu Cd, ponieważ wszystkie rozpatrywane stany elektronowe korelują do asymptot atomowych, w których atom Gs znajduje się w stanie podstawowym (energia wzbudzenia atomu Gs jest dużo większa od energii wzbudzeń atomu Cd). Podobnie, w przypadku homoatomowych cząsteczek Cd₂ dla uproszczenia opisu asymptoty atomowej czasem podawany jest term tylko jednego atomu, ponieważ tu również rozpatrywane są stany korelujące do asymptot, w których tylko jeden atom Cd znajduje się w stanie wzbudzonym.

W opisie termów umieszcza się również informacje o symetriach charakteryzujących dany stan elektronowy. Przykładowo, cząsteczki homoatomowe po zamianie miejscami jąder atomowych odtwarzają układ wyjściowy, więc funkcja falowa opisująca stan elektronów podczas tej transformacji pozostaje bez zmian lub jedynie zmienia swój znak. Mówi się wtedy o stanach parzystych (z jęz. niemieckiego „gerade”) lub nieparzystych (z jęz. niemieckiego „ungerade”). Stany te oznacza się symbolami „g” i „u” w prawym dolnym indeksie (np.: A²Π_g). Stany elektronowe mogą wykazywać symetrię przy odbiciach względem płaszczyzny zawierającej oś międzyjądrową cząsteczki. Przy tej transformacji funkcja falowa danego stanu elektronowego zachowuje lub zmienia znak. W zależności od tego stan ten oznaczany jest odpowiednio znakiem „+” lub „-” w prawym górnym indeksie (np.: B³Σ⁺). Dokładniejszy opis tych symetrii cząsteczki i ich wpływu na obserwowane widma umieszczono poniżej.

2.2.3. Wpływ symetrii na reguły wyboru

Podobnie jak w atomie, również w cząsteczce liczby kwantowe determinują reguły wyboru przejść. Reguły te oparte są na właściwościach funkcji falowej cząsteczki, na poszczególnych jej składnikach (część elektronowa, oscylacyjna i rotacyjna) oraz na właściwości operatora momentu dipolowego.

Poniżej podane są reguły wyboru dla przejść dipolowych. Część z nich oparta jest na właściwościach symetrii cząsteczek, które zostały dokładniej opisane w dalszej części niniejszej rozprawy.

Główne reguły wyboru obowiązujące dla wszystkich przypadków Hunda:

1. $\Delta J = -1, 0, +1$, z wyłączeniem przejść $\Delta J = 0$, gdy $J = 0$;
2. dozwolone są przejścia tylko pomiędzy stanami rotacyjnymi dodatnimi i ujemnymi ($+ \leftrightarrow -$, $+ \leftrightarrow +$, $- \leftrightarrow -$) (patrz podrozdział c);
3. dozwolone są tylko przejścia zmieniające parzystość elektronowej funkcji falowej ($g \leftrightarrow u$) (patrz podrozdział b).

Reguły wyboru dla przypadku Hunda (a):

1. $\Delta \Lambda = -1, 0, +1$;
2. $\Delta \Omega = -1, 0, +1$;
3. $\Delta S = 0$; reguła nie jest ścisła, im silniejsze jest sprzężenie pomiędzy S i Λ tym słabiej obowiązuje ta reguła;
4. $\Delta \Sigma = 0$;
5. między stanami o $\Omega = 0$ zabronione są przejścia $\Delta J = 0$ (gałąź Q) co wynika z odpowiedniej symetrii (patrz podrozdział c);
6. $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$, $\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$, $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-$; wynika to z odpowiedniej symetrii elektronowej funkcji falowej cząsteczki (patrz podrozdział a).

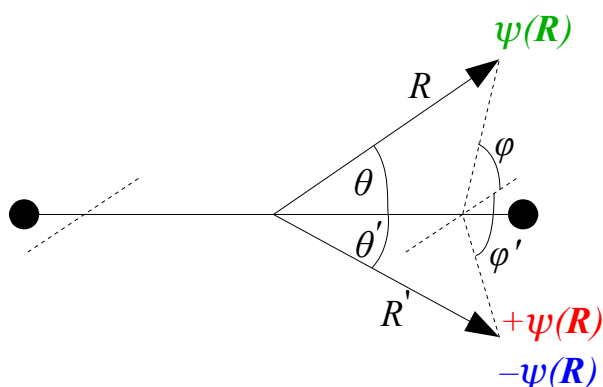
Reguły wyboru dla przypadku Hunda (c):

1. $\Delta\Omega = -1, 0, +1$;
2. $0^+ \leftrightarrow 0^+, 0^- \leftrightarrow 0^-, 0^+ \leftrightarrow 0^-$; wynika to z odpowiedniej symetrii elektronowej funkcji falowej cząsteczki (patrz podrozdział a)

Poza wartościami liczb kwantowych opisujących stan cząsteczki, właściwości symetrii tego stanu mają fundamentalne znaczenie. Symetrie te wprowadzają dodatkowe ograniczenia na obserwowane przejścia w cząsteczce. Szczegółowe wyjaśnienia na ten temat podaje Herzberg [10]. Krótkie streszczenie wpływu poszczególnych symetrii na reguły wyboru umieszczono poniżej.

a. symetria względem płaszczyzny przechodzącej przez oś cząsteczki

Dla każdej cząsteczki dwuatomowej (lub wieloatomowej cząsteczki liniowej) dowolna płaszczyzna przechodząca przez oś cząsteczki jest płaszczyzną symetrii. Z tego powodu funkcja falowa niezdegenerowanych stanów elektronowych Σ zachowuje lub zmienia znak podczas odbicia w płaszczyźnie przechodzącej przez oś cząsteczki. Stany elektronowe, których funkcje falowe pozostają bez zmian oznaczamy Σ^+ , natomiast stany dla których funkcja falowa podczas tak opisanej transformacji



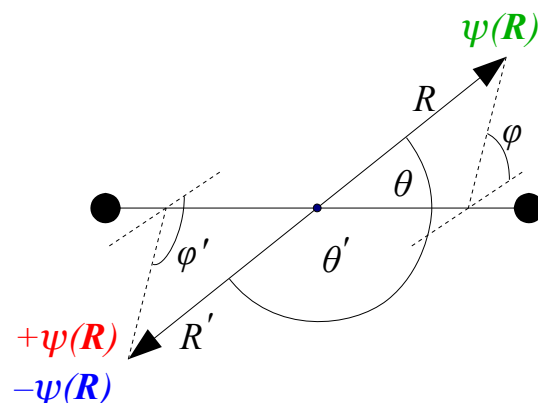
Rys. 2.3. Symetria względem płaszczyzny przechodzącej przez oś cząsteczki. Na rysunku płaszczyzna symetrii przechodzi przez oś cząsteczki i jest prostopadła do powierzchni tego rysunku. We współrzędnych sferycznych transformacja ta opisana jest wzorami: $\theta' = \theta$, $\varphi' = -\varphi$, $R' = R$. Elektronowa funkcja falowa zmienia się podczas transformacji zgodnie z wzorem $\psi(\mathbf{R}) = \psi(\mathbf{R}')$ dla stanów oznaczonych „+” oraz $\psi(\mathbf{R}) = -\psi(\mathbf{R}')$ dla stanów oznaczonych „-”.

zmienia znak oznacza się Σ^- . Stany elektronowe o $\Lambda > 0$ są zdegenerowane i można je zawsze rozbić na kombinację liniową dwóch ortogonalnych stanów, w której jedna funkcja falowa dla pierwszego stanu będzie zmieniać znak podczas transformacji, natomiast funkcja falowa dla drugiego stanu podczas tej samej transformacji pozostanie bez zmian. Z tego powodu dla stanów o $\Lambda > 0$ zwykle nie wyróżnia się tej symetrii. W przypadku, gdy liczba kwantowa Λ nie jest zdefiniowana (np.: przypadek Hunda (c)) całkowity rzut momentu pędu elektronów Ω pełni jej rolę i sytuacja jest analogiczna. Po uwzględnieniu jak zmienia się element macierzowy operatora momentu dipolowego podczas odbicia w płaszczyźnie przechodzącej przez oś cząsteczki, otrzymuje się regułę wyboru przejść:

$$\begin{array}{ccc} \Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^- & \Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+ & \Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^- \\ 0^+ \leftrightarrow 0^- & 0^+ \leftrightarrow 0^+ & 0^- \leftrightarrow 0^- \end{array}$$

b. symetria punktowa cząsteczek homoatomowych

W wypadku, gdy mamy do czynienia z cząsteczką homoatomową (np.: O_2 , Cd_2), to znaczy gdy ładunki obu jąder są jednakowe, potencjał elektryczny od jąder, w którym poruszają się elektrony cząsteczki poza symetrią związaną z osią cząsteczki posiada symetrię względem punktu. Punkt ten znajduje się dokładnie pośrodku pomiędzy



Rys. 2.4. Symetria względem punktu dla cząsteczek homoatomowych. Punkt symetrii znajduje się w środku pomiędzy jądrami atomowymi cząsteczki. Transformacja dla tej symetrii we współrzędnych sferycznych wiąże się wzorami: $\theta' = \pi - \theta$, $\varphi' = \pi + \varphi$, $R' = R$. Elektronowa funkcja falowa zmienia się podczas transformacji zgodnie z wzorem $\psi(\mathbf{R}) = \psi(\mathbf{R}')$ dla stanów oznaczonych „g” oraz $\psi(\mathbf{R}) = -\psi(\mathbf{R}')$ dla stanów oznaczonych „u”.

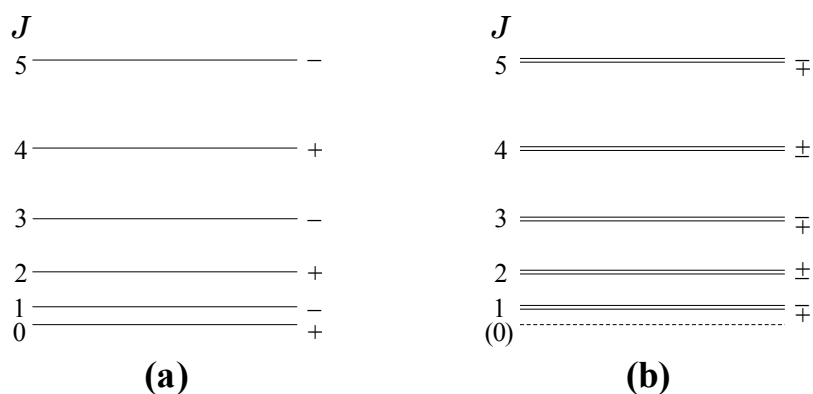
jądrami atomowymi cząsteczki. Dla cząsteczek heterojądrowych (np.: $^{114}\text{Cd}^{110}\text{Cd}$) nie jest to środek ciężkości cząsteczki. Symetria ta oznacza, że jeśli dokona się zamiany wszystkich współrzędnych elektronów z (x_i, y_i, z_i) na $(-x_i, -y_i, -z_i)$ właściwości funkcji falowej nie powinny się zmienić. Podczas tej operacji zmianie może ulec jedynie znak funkcji falowej. Gdy funkcja falowa nie zmienia się podczas tej operacji stan jest parzysty (g), natomiast gdy znak funkcji falowej zmienia się podczas tej operacji stan jest nieparzysty (u). Operator momentu dipolowego jest nieparzysty więc, aby element macierzowy tego operatora był niezerowy, elektronowy stan końcowy i początkowy muszą różnić się parzystością. Prowadzi to do reguły wyboru dla cząsteczek homoatomowych: przejście musi nastąpić pomiędzy stanami o różnej parzystości:

$$g \leftrightarrow u \qquad g \leftrightarrow g \qquad u \leftrightarrow u$$

Wszystkie powyższe reguły wyboru wynikają z właściwości symetrii jedynie elektronicznej części funkcji falowej cząsteczki.

c. dodatnie i ujemne poziomy rotacyjne

Rozpatrując problem rotatora należy zwrócić uwagę, że odbicie względem punktu początku układu współrzędnych nie zmienia właściwości tego rotatora. W przypadku



Rys. 2.5. Właściwości symetrii poziomów rotacyjnych. **(a)** – poziomy dla rotatora $\Lambda = 0$ (stan Σ^+); **(b)** – poziomy dla bąka symetrycznego $\Lambda = 1$, w tym wypadku poziom $J = 0$ nie występuje, więc oznaczono go linią przerywaną; „+” – oznaczono dodatnie poziomy rotacyjne; „-” – oznaczono ujemne poziomy rotacyjne.

zastosowania współrzędnych sferycznych transformacja ta oznacza zamianę kątów θ na $\theta - \pi$ oraz φ na $\varphi + \pi$. Dokładniejsza analiza funkcji falowych rotatora prowadzi do wniosku, że funkcje te pozostają bez zmian podczas takiej transformacji dla parzystych wartości liczby kwantowej J (poziomy dodatnie) lub jedynie zmieniają znak dla nieparzystych wartości J (poziomy ujemne). W przypadku stanów Σ^- jest odwrotnie.

W przypadku, gdy mamy do czynienia z bakiem symetrycznym, czyli gdy $\Lambda \neq 0$ (względnie, gdy $\Omega \neq 0$) każdy poziom rotacyjny jest dwukrotnie zdegenerowany (nie licząc degeneracji $2J+1$). Można wykazać, że w związku z tym stany rotacyjne w takim wypadku można zapisać jako kombinację liniową stanów zmieniających i niezmiennych znaku podczas opisanej powyżej zamiany współrzędnych. W wyniku tego symetria ta ma wpływ na przejścia jedynie pomiędzy stanami, gdzie mamy do czynienia z rotatorem, czyli gdy $\Lambda = 0$ dla stanu początkowego i końcowego.

d. symetria ze względu na zamianę jąder

Cząsteczki homojądrowe (np.: $(^{114}\text{Cd})_2$, $(^{16}\text{O})_2$) wykazują dodatkową symetrię związaną z faktem nierozróżnialności jąder. W przypadku, gdy cząsteczka składa się z dwóch jednakowych izotopów, zamiana jąder prowadzi do tego samego układu. Operacja ta powoduje, że funkcja falowa cząsteczki zachowuje lub zmienia znak. Mówimy wtedy, że mamy do czynienia ze stanem odpowiednio symetrycznym (s) lub antysymetrycznym (a).

Dokładna analiza prowadzi do stwierdzenia, że poziomy dodatnie (+) (patrz poprzedni rozdział) są symetryczne natomiast poziomy ujemne (−) są antysymetryczne. Dotyczy to poziomów rotacyjnych w parzystym stanie elektronowym (g). W przypadku nieparzystych stanów elektronowych (u) sytuacja jest odwrotna.

Wszystkie możliwe operatory opisujące różnego rodzaju przejścia są symetryczne ze względu na zamianę jąder miejscami. Oznacza to, że bez względu na rodzaj rozpatrywanego przejścia (dipolowe, magnetyczne, zderzeniowe) możliwe są jedynie przejścia pomiędzy stanami o jednakowej symetrii, ponieważ tylko dla takich stanów element macierzowy operatora opisującego przejście jest niezerowy:

$$s \leftrightarrow s$$

$$a \leftrightarrow a$$

$$s \leftrightarrow a$$

Jądra atomowe mogą posiadać całkowity lub połówkowy spin jądrowy. Jądra o całkowitym spinie należy traktować jako bozony (których funkcja falowa nie zmienia znaku podczas zamiany miejscami dwóch identycznych bozonów). Natomiast jądra atomowe o połówkowym spinie należy potraktować jak fermiony (których funkcja falowa zmienia znak podczas zamiany miejscami dwóch identycznych fermionów). Gdy rozpatrujemy identyczne jądra ich funkcja falowa składa się z iloczynu części przestrzennej i części spinowej.

W najprostszym przypadku, gdy spin jądrowy $I = 0$ to część spinowa funkcji falowej związanej z jądrami jest symetryczna. Jądra o $I = 0$ należy traktować jako bozony, zatem całkowita funkcja falowa cząsteczki musi być symetryczna względem zamiany jąder miejscami. Rotacyjne poziomy antysymetryczne nie spełniają tego warunku, więc są poziomami zabronionymi. Szczególnie ważne jest to w przypadku stanów o $\Lambda = 0$. Przykładowo dla stanu elektronowego Σ_g^+ , gdy jądra atomów cząsteczki homojądrowej mają $I = 0$, dozwolone są tylko poziomy rotacyjne o parzystej wartości liczby J . Taki przypadek występuje w rozdziale 4.2.2 na stronie 104, gdzie zaprezentowano widmo wzbudzenia na przejściu $A^1 0_u^+ \leftarrow X^1 0_g^+$ dla cząsteczki homojądrowej $(^{114}\text{Cd})_2$ wraz z kilkoma heterojądrowymi izotopomerami cząsteczki Cd_2 . Na skutek faktu, że w elektronowym stanie podstawowym dostępne są jedynie poziomy o parzystej wartości J zaobserwowano bardziej rozdzielone przejścia pomiędzy poziomami struktury rotacyjnej cząsteczki (w widmie występują jedynie przejścia rozpoczynające się z poziomów o parzystych wartościach J).

W przypadku cząsteczek homojądrowych, gdy spin jądrowy jest $I \neq 0$, sytuacja jest nieco bardziej skomplikowana. Spin obu jąder $I = I_1 = I_2$ składa się na całkowity spin jądrowy cząsteczki I_{tot} , który przyjmuje wartości całkowite (bez względu na to czy spin jądrowy I jest całkowity lub połówkowy):

$$I_{tot} = 0, 1, \dots, 2I. \quad (2.44)$$

Część spinowa funkcji falowej opisująca stan jąder jest symetryczna lub antysymetryczna zależnie od parzystości lub nieparzystości wartość całkowitego spinu jądrowego cząsteczki I_{tot} . W celu, zachowania odpowiedniej dla bozonów (I całkowite)

lub fermionów (I połówkowe) właściwości całkowitej funkcji falowej, część przestrzenna opisująca stan jąder musi być symetryczna albo antysymetryczna. W wyniku tego dla pewnej grupy cząsteczek dostępne są poziomy symetryczne, a dla pozostałej części cząsteczek dostępne są jedynie poziomy antysymetryczne. Stosunek R pomiędzy tymi populacjami cząsteczek w stanie symetrycznym i antysymetrycznym jest równy:

$$R = \frac{I+1}{I}, \quad (2.45)$$

gdy I jest całkowite. Natomiast, gdy I jest połówkowe stosunek pomiędzy populacją cząsteczek w stanie symetrycznym i antysymetrycznym ten jest równy odwrotności R ($1/R$). Wzór ten powstaje na podstawie wag statystycznych $2I_{tot}+1$ całkowitego spinu jądrowego cząsteczki I_{tot} .

2.3. Metody analizowania widm cząsteczkowych

2.3.1. Obliczenia *ab initio*

Przy próbie wyznaczenia termów elektronowych cząsteczek w przybliżeniu Born-Oppenheimera ponawiają się dwa zasadnicze problemy. Po pierwsze problem jest wielociałowy, na całkowity term elektronowy składa się z wiele elektronów. Nawet w mechanice klasycznej układy wielociałowe są nierozwiązywalne w sposób analityczny. Po drugie, elektrony poruszają się w potencjale pochodzącym od dwóch jąder, w wyniku czego utraczona zostaje symetria sferyczna ułatwiająca użycie przybliżeń zastosowanych w przypadku atomów.

Rozwój techniki komputerowej pozwala na zastosowanie coraz bardziej zaawansowanych metod numerycznych. W przypadku analizowania termów elektronowych cząsteczek najpowszechniej stosuje się metodę *ab initio*. W metodzie tej stosuje się przybliżenie jednoelektronowe, w którym każdemu elektronowi cząsteczki przypisuje

się jednoelektronową funkcję falową. Całkowita funkcja falowa musi zapewnić nierozdzielność elektronów, dlatego tworzona jest w oparciu o wyznacznik Slatera:

$$\Psi_e(q_1, q_2, \dots, q_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(q_1) & \varphi_1(q_2) & \cdots & \varphi_1(q_n) \\ \varphi_2(q_1) & \varphi_2(q_2) & \cdots & \varphi_2(q_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_n(q_1) & \varphi_n(q_2) & \cdots & \varphi_n(q_n) \end{vmatrix}, \quad (2.46)$$

gdzie n oznacza liczbę elektronów, q_1, q_2, \dots, q_n to współrzędne kolejnych elektronów, a $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$ to jednoelektronowe funkcje falowe.

Jednoelektronowe funkcje falowe wyrażane są w odpowiedniej bazie. Bazę tą zwykle stanowią jednoelektronowe funkcje falowe elektronów w atomie. W trakcie obliczeń poszukiwane są takie jednoelektronowe funkcje falowe, które minimalizują energię wyznaczonych poziomów elektronowych cząsteczki. Z powodów technicznych baza musi być skończona, więc jej właściwe dobranie ma fundamentalne znaczenie na dokładność wyniku. Ograniczenie to powoduje równocześnie, że każdy kolejny wyżej wzbudzony stan elektronowy jest wyznaczony z mniejszą dokładnością.

W przypadku cząsteczek o dużej liczbie elektronów wykonywanie obliczeń na wszystkich elektronach jest zbyt kosztowne. Z tego powodu konieczne jest uproszczenie modelu przez założenie, że część elektronów tworzy rdzeń atomu wchodzącego w skład cząsteczki. Zakłada się, że elektrony na najniższych położonych orbitalach tworzą określony rozkład ładunku wokół jądra, co prowadzi do powstania pewnego efektywnego potencjału od jąder dla pozostałych elektronów.

W przedstawionej rozprawie obliczenia *ab initio* wykorzystywane są głównie w celu oszacowania ogólnego kształtu energii potencjalnej cząsteczek oraz oszacowania miejsca oczekiwanych widm. W trakcie analizy widm obliczenia *ab initio* pozwalają na uzupełnienie danych, których nie można było wyznaczyć przy pomocy dostępnej aparatury pomiarowej (np. kształt momentu dipolowego przejścia). Po wyznaczeniu właściwości badanych potencjałów porównywane są one z wynikami obliczeń *ab initio*, gdyż wyniki doświadczalne pozwalają na korygowanie modelu teoretycznego.

2.3.2. Analityczne postacie krzywych potencjału

a. potencjał Morse'a – analiza Birge-Sponer

Najczęściej stosowanym i najbardziej użytecznym potencjałem stosowanym w analizie właściwości cząsteczek dwuatomowych jest potencjał Morse'a. Potencjał ten został zaproponowany przez Morse'a w 1929 roku [11]. Potencjał ten powstał przy założeniach, że potencjał powinien: dążyć do zera dla dużych wartości odległości międzyjądrowych R , mieć minimum dla $R = R_e$ oraz dla małych R powinien dążyć do nieskończoności. Równocześnie potencjał ten powinien być zapisany przy użyciu możliwie najprostszych funkcji analitycznych:

$$U_M(R) = D_e \left(e^{-2\beta(R-R_e)} - e^{-\beta(R-R_e)} \right), \quad (2.47)$$

gdzie β określa szerokość potencjału, R_e położenie dna studni potencjału, a D_e określa głębokość studni potencjału. Jak widać potencjał w tej postaci składa się z dwóch części: odpychającej i przyciągającej. Potencjał Morse'a częściej zapisywany jest w równoważnej postaci:

$$U_M = D_e \left(e^{-\beta(R-R_e)} - 1 \right)^2. \quad (2.48)$$

W tej postaci potencjał Morse'a koreluje do asymptoty o energii D_e , a dno potencjału odpowiada energii zerowej. Dodanie do tego wzoru wartości D_e dokładnie odtwarza wzór (2.47).

Dużą zaletą potencjału Morse'a jest fakt, że można dokładnie wyznaczyć energie poziomów oscylacyjnych [12]. Wartości termu oscylacyjnego dla potencjału zgodnego ze wzorem (2.48) przyjmują wartość:

$$G(v) = \beta \sqrt{\frac{D_e h}{2 \pi^2 c \mu}} \left(v + \frac{1}{2} \right) - \frac{h \beta^2}{8 \pi^2 c \mu} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2, \quad (2.49)$$

Wynik ten różni się od wyniku dla oscylatora anharmonicznego jedynie mniejszą liczbą członów szeregu. Porównanie odpowiednich członów prowadzi do:

$$\omega_e = \sqrt{\frac{D_e h}{2 \pi^2 c \mu}}, \quad \omega_e x_e = \frac{h \beta^2}{8 \pi^2 c \mu}, \quad (2.50)$$

Dzięki temu, że wzór (2.49) kończy się na wyrazie kwadratowym możliwe jest łatwe doświadczalne wyznaczenie parametrów potencjału. Po doświadczalnym wyznaczeniu energii poziomów $G(v)$ można sporządzić wykres różnic energii pomiędzy sąsiednimi stanami oscylacyjnymi. Zgodnie z wzorami (2.49) i (2.50) różnice te przyjmują postać:

$$\Delta G\left(v + \frac{1}{2}\right) = G(v+1) - G(v) = \omega_e - \omega_e x_e - 2 \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right). \quad (2.51)$$

Z powyższego równania wynika, że wykres ΔG od v dla potencjału Morse'a powinien być liniowy. Wykres ten nazywany jest ekstrapolacją Birge-Sponer [13]. Oznacza to, że gdy potencjał Morse'a jest dobrą reprezentacją badanego stanu elektronowego. Wykonanie takiego wykresu jest bardzo wygodnym i skutecznym sposobem wyznaczenie parametrów potencjału:

$$D_e = \frac{\omega_e^2}{4 \omega_e x_e}, \quad (2.52)$$

$$\beta = \omega_e \sqrt{\frac{2 \pi^2 c \mu}{D_e h}} = \sqrt{\frac{8 \pi^2 c \mu \omega_e x_e}{h}}. \quad (2.53)$$

Wykres Birge-Sponer pozwala na stwierdzenie czy i w jakim zakresie potencjał Morse'a stanowi dobrą reprezentację badanego stanu elektronowego.

Potencjał Morse'a doskonale sprawdza się w wielu przypadkach pomimo, że jest funkcją jedynie trzech parametrów (D_e , R_e , β). Szczególnie dobrze opisuje dno potencjału stanu elektronowego. Istnieje wiele modyfikacji potencjału Morse'a umożliwiających dokładniejsze odtworzenie rzeczywistych potencjałów. Zwykle modyfikacje te wprowadzają poprawki w opisie odpychającej części i części potencjału leżącej blisko poziomu dysocjacji [10,14].

b. potencjał Morse'a-vdW

Jak wspomniano powyżej, potencjał Morse'a jest czasami modyfikowany w celu lepszego odwzorowania pewnej części potencjału. Jedną z takich modyfikacji jest właśnie potencjał Morse'a-vdW pierwszy raz zaproponowany przez Yorka i innych [15]. W potencjale tym zakłada się, że dla dużych odległości międzyjądrowych R dominującym czynnikiem mającym wkład do oddziaływania są siły dyspersyjne. W związku z tym dla dużych wartości R potencjał powinien zmieniać się jak $\sim 1/R^n$, gdzie $n \geq 6$. Wartość n zależy od momentów multipolowych, które należy uwzględnić. Krzywa potencjału Morse'a-vdW opisana jest wzorem:

$$U_{M-vdW}(R) = D_e \left[e^{-\beta(R-R_e)} - 1 \right]^2 - (1 - e^{-(R/R_c)^{12}}) \left[\frac{C_6}{R^6} + \frac{C_8}{R^8} + \dots \right], \quad (2.54)$$

gdzie D_e , R_e , β są parametrami zwykłego potencjału Morse'a; C_6 opisuje długozasięgową część potencjału odpowiedzialną za oddziaływania dipol-dipol, a stała C_8 odpowiada za długozasięgowe oddziaływanie dipol-kwadrupol. Człon $(1 - e^{-(R/R_c)^{12}})$ odpowiedzialny jest za właściwe połączenie części dyspersyjnej z częścią krótkozasięgową potencjału. Właściwy dobór parametru R_c ma istotne znaczenie i musi być dokonany wewnątrz zakresu, w którym dominuje oddziaływanie długozasięgowe.

Potencjał Morse'a-vdW z powodzeniem został zastosowany w przypadku cząsteczek NaGs ($Gs = Ar, Kr, Xe$) [15,16], CdAr [17] i wielu innych.

c. potencjał Borna-Mayera

W celu opisanego krótkozasięgowej odpychającej części potencjału lub czysto odpychającego potencjału często stosuje się formułę:

$$U_{BM}(R) = A e^{-bR}, \quad (2.55)$$

gdzie parametr b odpowiada za tempo zmian nachylenia zbocza potencjału, a parametr A określa wysokość tego zbocza.

Potencjał w powyższej formie zwykle nazywany jest potencjałem Borna-Mayera i został zastosowany między innymi przez Fawzy i innych [18] dla cząsteczki InAr.

W prezentowanej tu rozprawie posłużył do opisu odpychającej części potencjału cząstek CdGs (Gs = Ar, Kr) w stanie D^{10^+} (5^1P_1) (patrz rozdział 4.1 strona 87).

d. potencjał Buckinghama

Jedną z modyfikacji potencjału Borna-Mayera jest potencjał Buckinghama [19]. Podobnie jak potencjał Morse'a, potencjał Buckinghama powstał z potencjału Borna-Mayera poprzez uzupełnienie o część dyspersyjną:

$$U_{Buck}(R) = Ae^{-bR} - \left(\frac{C_6}{R^6} + \frac{C_8}{R^8} \right). \quad (2.56)$$

W konsekwencji potencjał ten posiada płytką studnię potencjału. W odróżnieniu od potencjału Morse'a-vdW część dyspersyjna nie jest ograniczona przez dodatkowy człon. Prowadzi to do niepożądanego sytuacji, w której dla $R \rightarrow 0$ potencjał zmierza do minus nieskończoności. Jednak w większości przypadków potencjał ten stosowany jest dla wystarczająco dużych wartości R i niedogodność tą można zignorować. W pozostałych przypadkach stosowane są inne formy tego potencjału, w których dla małych wartości R część dyspersyjna jest tłumiona dodatkowym członem.

2.4. Metody numeryczne

Rozwój metod numerycznych umożliwił nie tylko wyznaczanie krzywych potencjalnych metodą *ab initio*, ale również dokładniejszą analizę otrzymanych danych doświadczalnych. W tej rozprawie zastosowano kilka procedur autorstwa Le Roya [20], opisanych poniżej. Zastosowano również metodę IPA (ang. Inverse Perturbation Approach) w formie zaproponowanej przez Pashova i innych [21,22], oraz algorytm symulowania widm autorstwa Strojckiego [23].

2.4.1. Programy Le Roya

Każdy z dostępnych w sieci internet programów Le Roya [20], rozwiązuje równanie Schrödingera w postaci takiej, jak w równaniu (2.18) (strona 16). Masę

zredukowaną definiuje się w programach jako masę zredukowaną zmodyfikowaną przez ładunek elektryczny zgodnie z formułą Watsona [24]:

$$\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B - Q m_e}, \quad (2.57)$$

gdzie M_A i M_B to masy atomowe składników cząsteczki, m_e to masa elektronu, a przez Q oznaczono ładunek całkowity cząsteczki. Równanie Schrödingera rozwiązywane jest za pomocą algorytmu opartego na metodzie Cooleya-Cashiona-Zarego [25,26,27]. Metoda została rozszerzona o dodatkowe funkcje pozwalające między innymi na wyznaczenie szerokości quasizwiązanych poziomów.

Dokładność wyników jest w dużym stopniu zdeterminowana gęstością podziału współrzędnej radialnej. Zalecane jest, aby ta gęstość podziału była na tyle duża, aby pomiędzy dowolnymi dwoma węzłami danej funkcji falowej znajdowało się co najmniej 15 punktów wyliczonych dla tej funkcji falowej.

Poszczególne programy Le Roya wykonują obliczenia dotyczące różnych zjawisk związanych z przejściami w cząsteczce oraz różnych charakterystycznych właściwości potencjałów.

a. program LEVEL

Program LEVEL [28] należy do zestawu programów symulujących widma i wyliczających różne właściwości cząsteczek dwuatomowych. Podstawowym zadaniem tego programu jest wyznaczenie energii wybranych poziomów rotacyjno-oscylacyjnych cząsteczki i ich funkcji falowych w wybranych stanach elektronowych.

Dla pojedynczego stanu elektronowego program może wyznaczyć komplet stałych rotacyjnych dla wybranych stanów oscylacyjnych i określić szerokość quasizwiązanego poziomu rotacyjno-oscylacyjnego.

W przypadku podania większej ilości stanów elektronowych program umożliwia wyznaczenie czynników Francka-Condon, elementów macierzowych momentu dipolowego lub dowolnego innego operatora zależnego od odległości międzyjądrowej oraz współczynników Einsteina A dla określonych przejść. Przy wyznaczaniu współczynników Einsteina zastosowano formułę:

$$A = 3.1361891 \times 10^{-7} \frac{S(J', J'')}{2J' + 1} \nu^3 |\langle \Psi_{\nu', J'} | M(R) | \Psi_{\nu'', J''} \rangle|^2, \quad (2.58)$$

gdzie A wyrażone jest w (s^{-1}), $M(R)$ to moment dipolowy przejścia pomiędzy stanami elektronowymi wyrażony w debajach, ν to częstotliwość wyemitowanego promieniowania wyrażona w liczbach falowych (cm^{-1}), a $S(J', J'')$ to współczynnik Hönl-Londona [29]. Wykorzystana wersja programu umożliwia jedynie wyznaczenie współczynników Einsteina dla przejść pomiędzy singletowymi stanami elektronowymi.

b. program BCONT

Program ten [30] przeznaczony jest do symulacji przejść ze stanu związanego do stanów niezwiązanych (przejścia typu bound \rightarrow free). Program ten umożliwia symulowanie widm dla trzech rodzajów procesów tego typu.

Dla *fotodysocjacji*, czyli gdy następuje wzbudzenie cząsteczki ze stanu związanego do kontinuum. W tym przypadku można określić z jakiego lub z jakich poziomów następuje wzbudzenie albo założyć termiczne obsadzenie określonych poziomów. Wynikiem symulacji jest przekrój czynny opisujący prawdopodobieństwo procesu tego typu (w jednostkach ($l/cm \cdot mol$)).

Dla *fluorescencji – emisji spontanicznej* – emisja spontaniczna w cząsteczce ze związanego stanu wzbudzonego do kontinuum występującym w jednym lub więcej stanów elektronowych. W tym wypadku również można określić z jakiego lub z jakich poziomów następuje fluorescencja albo założyć termiczne obsadzenie określonych poziomów. Wynikiem symulacji jest rozkład współczynnika Einsteina na jednostkę częstości (w jednostkach (s^{-1}/cm^{-1})).

Dla *predysocjacji*. Proces ten odbywa się pomiędzy dwoma blisko leżącymi stanami elektronowymi o różnych poziomach dysocjacji. Gdy w pierwszym stanie elektronowym pewien związany poziom energetyczny leży powyżej poziomu dysocjacji drugiego stanu elektronowego, może nastąpić przejście bezpromienne z tego poziomu do kontinuum drugiego stanu elektronowego. Prawdopodobieństwo takiego przejścia jest tym bardziej prawdopodobne, gdy krzywe potencjalne tych stanów elektronowych przecinają się. Wynikiem symulacji jest prawdopodobieństwo takiego procesu na

jednostkę czasu (w jednostkach s^{-1}) lub wartość dodatkowego poszerzenia poziomu wyjściowego (w jednostkach cm^{-1}).

Ważną cechą tego programu BCONT, poza możliwością symulacji widm różnego rodzaju, jest opcja dopasowywania symulowanego widma do wyników doświadczalnych. W celu dobrania parametrów potencjału stanu końcowego program wykorzystuje metodę najmniejszych kwadratów. W obecnej wersji opcja ta jest dostępna, gdy stan końcowy jest opisany jedną z dwóch krzywych analitycznych dostępnych w programie: rozszerzony oscylator Morse'a (EMO – Extended Morse Oscillator) oraz analogicznie rozszerzony potencjał Borna-Mayera.

W przedstawionej rozprawie wykorzystano funkcję dopasowywania potencjału w celu wyznaczenia właściwości stanu D^10^+ cząsteczek typu CdGs (Gs = Ar, Kr) (patrz rozdział 4.1 strona 87).

c. metoda RKR

Metoda RKR (Rydberg [31] – Klein [32] – Rees [33]) opiera się na półklasycznym przybliżeniu WKB (Wentzel – Kramers - Brillouin). W oparciu o to przybliżenie można otrzymać warunek kwantyzacji Borna-Sommerfelda:

$$\nu + \frac{1}{2} = \sqrt{\frac{2\mu}{\pi\hbar^2}} \int_{R_1}^{R_2} \sqrt{E_{\nu,J} - V_J(R)} dR, \quad (2.59)$$

gdzie $E_{\nu,J}$ to energia poziomu energetycznego o liczbach kwantowych ν i J ; R_1 i R_2 to wewnętrzny i zewnętrzny punkt zwrotu (spełniające warunek $V_J(R_1) = V_J(R_2) = E_{\nu,J}$); $V_J(R)$ to potencjał efektywny uwzględniający siłę dośrodkową. Jeśli $V(R)$ jest energią potencjalną cząsteczki to:

$$V_J(R) = V(R) + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2}, \quad (2.60)$$

W metodzie RKR celem jest wyznaczenie potencjału na podstawie znanych wartości poziomów energetycznych. Z powyższych równań należy wyznaczyć klasyczne punkty zwrotu na podstawie wyznaczonych doświadczalnie wartości energii poziomów rotacyjno-oscylacyjnych. Traktując liczbę kwantową jako ciągły parametr

można zróżniczkować równanie (2.59) względem E oraz $J(J+1)$. Po uporządkowaniu otrzymanych równań i odpowiedniej zmianie zmiennych w całce otrzymuje się zestaw dwóch równań:

$$R_1(v) - R_2(v) = 2\sqrt{\frac{\hbar^2}{2\mu}} \int_{v_0}^v \frac{dv'}{\sqrt{G(v) - G(v')}} \equiv 2f, \quad (2.61)$$

$$\frac{1}{R_1(v)} - \frac{1}{R_2(v)} = 2\sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2}} \int_{v_0}^v \frac{B_{v'} dv'}{\sqrt{G(v) - G(v')}} \equiv 2g, \quad (2.62)$$

gdzie $G(v)$ to energia poziomu oscylacyjnego v ; B_v to stała rotacyjna dla określonego poziomu oscylacyjnego; f i g to wartości definiowane przez powyższe wzory; v_0 to wartość, jaką przyjmuje uciągłona liczba kwantowa v dla minimum potencjału. Zakładając gładkość funkcji $G(v)$ i B_v można ekstrapolować te wartości dla niecałkowitych v . Możliwe jest wtedy numeryczne wyznaczenie wartości całek f i g . Po uporządkowaniu tych równań otrzymuje się zależności:

$$R_1(v) = \sqrt{f^2 + \frac{f}{g}} - f, \quad (2.63)$$

$$R_2(v) = \sqrt{f^2 + \frac{f}{g}} + f. \quad (2.64)$$

Powyższe wzory umożliwiają wyznaczenie potencjału na podstawie wyznaczonych doświadczalnie poziomów energetycznych cząsteczki. Metoda ta pokazuje, że gdy wyznaczone są tylko wartości poziomów oscylacyjnych, a brak jest informacji o strukturze rotacyjnej, można jedynie wyznaczyć szerokość studni potencjału cząsteczki. Do usytuowania pozycji studni potencjału konieczna jest informacja o poziomach rotacyjnych cząsteczki. Wadą tej metody jest ograniczenie wyznaczania potencjału jedynie do takich, które posiadają pojedynczą studnię potencjału.

d. program RPOT

Program RPOT [34,35] umożliwia wyznaczenie odpychającej części potencjału stanu końcowego na podstawie zaobserwowanego widma fotodysocjacji lub fluorescencji. Wynikiem jest zestaw punktów opisujących krzywą potencjalną.

Ta semiklasyczna metoda jest podobna do metody RKR (poprzedni podrozdział c). Podstawową różnicą jest fakt, że otrzymywany potencjał jest czysto odpychający, czyli otrzymywany jest tylko wewnętrzny punkt zwrotu. Dodatkową różnicą, w porównaniu do metody RKR, jest konieczność rozpatrywania dwóch stanów elektronowych. Pierwszy stan elektronowy jest daną wejściową, na podstawie której wyznaczona jest funkcja falowa stanu początkowego określonego liczbami kwantowymi v i J . Program wyznacza pozycję węzłów i ekstremów otrzymanej funkcji falowej. Drugi stan jest wyznaczany na podstawie danych doświadczalnych.

Zestaw danych doświadczalnych stanowią pozycje wszystkich znanych minimów i maksimów w widmie. Na ich podstawie i na podstawie właściwości funkcji falowej stanu początkowego wyznaczany jest potencjał Millikana stanowiący różnicę pomiędzy krzywymi energii potencjalnej stanu początkowego i końcowego. Potencjał końcowy wyznaczany jest na podstawie potencjału początkowego i potencjału Millikana.

2.4.2. Metoda IPA

Metoda IPA jest metodą umożliwiającą dokładniejsze wyznaczenie znanego już potencjału. Podstawową zaletą tej metody jest to, że jest całkowicie oparta na teorii kwantowomechanicznej.

W metodzie tej rozwiązywane jest radialne równanie Schrödingera (patrz równanie (2.18)), w którym $\Phi = \Phi_{v,J}$ oraz $E = E_{v,J}$. Najpierw energie własne $E_{v,J}$ są odnajdywane dla znanego początkowego potencjału $U(R) = U_0(R)$. W kroku następnym poszukiwana jest poprawka $\delta U(R)$ do potencjału $U(R) = U_0(R) + \delta U(R)$, która powoduje, że poziomy energetyczne $E_{v,J}$ wyliczone dla poprawionego potencjału będą się jak najmniej różnić od energii poziomów wyznaczonych doświadczalnie $\tilde{E}_{v,J}$.

Cała procedura IPA polega na takim dobraniu poprawki $\delta U(R)$ do potencjału, aby różnice pomiędzy wynikami doświadczalnymi $\tilde{E}_{v,J}$ i wyznaczonymi na podstawie równania (2.18) dla poprawionego potencjału $E_{v,J}$ były jak najmniejsze. Wyraźnie widać, że należy zastosować metodę najmniejszych kwadratów, która dobierając odpowiednie parametry poprawki do potencjału zminimalizuje tę różnicę.

Problemem pozostaje sposób opisanie poprawki do potencjału $\delta U(R)$. Jednym ze sposobów jest zapisanie tej poprawki przez rozbitcie jej na składowe c_i w pewnej bazie funkcji f_i :

$$\delta U(R) = \sum_i c_i f_i(R). \quad (2.65)$$

Jednak właściwe dobranie odpowiedniej bazy takich funkcji stanowi duże wyzwanie. Dobór takiej bazy może mieć wpływ na dokładność otrzymywanych wyników. Z tego powodu Pashov i inni [21] zaproponowali, aby zapisać potencjał w postaci punktów połączonych funkcją sklejaną (ang. spline). Przy takim założeniu poprawka do potencjału ma postać wartości, jakie należy dodać do współrzędnych opisujących energię potencjalną dla wybranych punktów.

Metoda ta pozwala na modelowanie potencjału o dowolnym kształcie. Wadą takiego rozwiązania jest konieczność zebrania informacji o dużej liczbie poziomów, aby procedura była zbieżna do fizycznego rozwiązania. W wypadku, gdy danych jest za mało należy stosować dodatkowe więzy lub rozpocząć proces dopasowywania od potencjału początkowego bardzo zbliżonego do poszukiwanego. Metoda ta okazała się szczególnie skuteczna w przypadkach, w których metoda RKR zawodzi np: płytka studnia potencjału, poziomy energetyczne cząsteczki leżące blisko granicy dysocjacji [36], więcej niż jedno minimum potencjału cząsteczki [37,38].

2.4.3. Program Rotations

W celu symulowania widm rotacyjnych zastosowano program napisany przez Strojeckiego [23]. Celem tego programu jest odtworzenie doświadczalnego widma na podstawie parametrów otrzymanych na podstawie dokonanej analizy. Program stworzono w celu sprawdzenia wpływu na skład izotopomerowej cząsteczki Cd_2 na widmo rotacyjne. W programie uwzględniono jedynie: abundancje izotopomerów, przesunięcia izotopowe, termiczne obsadzenie poziomów rotacyjnych, cząsteczkę jako rotator sztywny oraz wpływ symetrii na obsadzenie poziomów rotacyjnych (patrz 2.2.3. d strona 32). Założono również, że w symulowanym obszarze widma przejścia

odbywają się pomiędzy dwoma stanami, których energie potencjalne dobrze przybliżyć krzywą Morse'a (patrz rozdział 2.3.2.a strona 36).

Dane wejściowe programu stanowią: energie przejść oscylacyjnych dla jednego izotopomeru wraz ze współczynnikami opisującymi prawdopodobieństwo przejścia, stałe rotacyjne B_v' i B_v'' dla wybranego przejścia oscylacyjnego, oraz stałe oscylacyjne ω_e , $\omega_e x_e$ dla wybranego izotopomeru. Osobną grupę danych stanowi informacja na temat właściwości atomów wchodzących w skład cząsteczki. Program wymaga podania abundancji poszczególnych izotopów oraz ich spinów jądrowych. Na podstawie tych danych automatycznie wyznaczana jest abundancja izotopomerów cząsteczki i właściwości poziomów wynikające z symetrii cząsteczek homojądrowych (patrz 2.2.3 strona 28).

Abundancja poszczególnych izotopomerów generowana jest na podstawie abundancji poszczególnych izotopów atomowych. W ten sposób dla cząsteczek homoatomowych abundancja izotopomeru cząsteczki heterojądrowej jest równa podwojonemu iloczynowi abundancji izotopów wchodzących w skład danej cząsteczki, natomiast dla cząsteczek homojądrowych abundancja jest równa kwadratowi abundancji danego izotopu.

Położenie przejść oscylacyjnych dla pozostałych izotopomerów wyznaczone jest na podstawie wzoru na przesunięcie izotopowe. Przesunięcie to wyznaczone jest przy założeniu, że potencjały są dobrze opisane krzywą Morse'a. Na podstawie wzorów (2.50) można podać w jaki sposób zmieniają się stałe oscylacyjne ω_e i $\omega_e x_e$ przy zmianie izotopomeru (zmianie masy zredukowanej μ):

$$(\omega_e)_i = (\omega_e)_j \rho, \quad (2.66)$$

$$(\omega_e x_e)_i = (\omega_e x_e)_j \rho^2, \quad (2.67)$$

gdzie $(\omega_e)_j$ i $(\omega_e x_e)_j$ to stałe oscylacyjne dla izotopomeru wyjściowego, a $(\omega_e)_i$ i $(\omega_e x_e)_i$ to stałe oscylacyjne dla izotopomeru docelowego, natomiast $\rho = \sqrt{\mu_j / \mu_i}$. Na tej podstawie można wyznaczyć wartość przesunięcia izotopowego $\Delta v_{ij}(v', v'')$, czyli różnicę częstotliwości przejścia pomiędzy dwoma określonymi stanami dla dwóch różnych izotopomerów:

$$\Delta v_{ij}(v', v'') = (1 - \rho) \left[\omega_e' \left(v' + \frac{1}{2} \right) - \omega_e'' \left(v'' + \frac{1}{2} \right) \right] - (1 - \rho^2) \left[\omega_e' x_e' \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 - \omega_e'' x_e'' \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right], \quad (2.68)$$

gdzie v' , ω_e' i $\omega_e' x_e'$ opisują poziom oscylacyjny cząsteczki we wzbudzonym stanie elektronowym, natomiast v'' , ω_e'' i $\omega_e'' x_e''$ opisują poziom oscylacyjny cząsteczki w podstawowym stanie elektronowym. Równocześnie zakłada się, że przesunięcie to jest na tyle małe, że zmiana współczynnika prawdopodobieństwa przejścia między zadanymi poziomami oscylacyjnymi praktycznie jest taka sama dla dwóch różnych izotopomerów.

Położenia kolejnych przejść rotacyjnych w gałęziach (P, Q, R) ustalane są na podstawie wzorów:

$$v_P(v', v'', J) = v(v', v'') + F_{v'}(J-1) - F_{v''}(J), \quad (2.69)$$

$$v_Q(v', v'', J) = v(v', v'') + F_{v'}(J) - F_{v''}(J), \quad (2.70)$$

$$v_R(v', v'', J) = v(v', v'') + F_{v'}(J+1) - F_{v''}(J), \quad (2.71)$$

gdzie kolejne wzory oznaczają energie przejść dla gałęzi P ($\Delta J = -1$), Q ($\Delta J = 0$), R ($\Delta J = +1$), $v(v', v'')$ oznacza energię przejścia pomiędzy dwoma poziomami oscylacyjnymi (dana wejściowa do programu lub wyznaczana na podstawie wzoru (2.68)), $F_{v'}(J)$ i $F_{v''}(J)$ to energie rotatora sztywnego odpowiednio dla stanów końcowego i początkowego zgodne ze wzorem (2.38). Obecność poszczególnych gałęzi nie jest ustalana automatycznie, należy dokonać ręcznego wyboru, które gałęzie mają być obecne w symulowanym widmie.

Stałe rotacyjne $B_{v'}$ i $B_{v''}$ również są przeliczane dla różnych izotopomerów przez zastosowanie wzorów (2.28), (2.30a) i (2.31). Na podstawie tych wzorów program wyznacza wartości długości wiązania R_e' i R_e'' .

Rozkład populacji na poziomach rotacyjnych określony jest rozkładem termicznym. W przypadku cząsteczek heterojądrowych sytuacja jest prosta:

$$N_J = N \frac{2J+1}{Z} e^{-B_{v''} J(J+1) \frac{hc}{kT_{rot}}}, \quad (2.72)$$

gdzie N to całkowita liczba cząsteczek w stanie oscylacyjnym v'' , T_{rot} jest temperaturą określającą rozkład populacji na poziomach rotacyjnych, a stałe h , k i c to odpowiednio stała Plancka, stała Boltzmanna i prędkość światła, $J = J''$ to liczba rotacyjna określająca stan początkowy, natomiast Z to suma statystyczna określona wzorem:

$$Z = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-B_{v''} J(J+1) \frac{hc}{kT_{rot}}}. \quad (2.73)$$

W przypadku cząsteczek homojądrowych należy uwzględnić symetrię ze względu na zamianę jąder (patrz rozdział 2.2.3.d). Populacje izotopomeru cząsteczki podzielono na dwie części zależnie od spinu jądrowego atomów w stosunku określonym wzorem (2.45), a następnie populacje te rozłożono odpowiednio na symetrycznych lub antysymetrycznych poziomach rotacyjnych. Z tego powodu dla cząsteczek homojądrowych rozkład populacji musi być rozpatrywany osobno dla parzystych i nieparzystych wartości J .

Po wyznaczeniu energii i amplitud wszystkich przejść program wykonuje konwolucję dla tych danych. W programie dostępne są trzy profile: funkcja Gaussa, funkcja Lorentza oraz profil Voigta, których szerokości można dowolnie zmieniać.

Poprawność działania programu wykonano przez porównanie generowanych wyników przez ten program oraz przez program PGOPHER [39]. Program PGOPHER przeznaczony jest do generowania widm rotacyjnych w bardziej ogólnym przypadku. Program ten wymaga podania znacznie szerszej gamy danych, które w programie Strojeckiego obliczane są automatycznie na podstawie kilku prostszych parametrów. Nie stwierdzono różnic w generowanych przez oba programy widmach, gdy dane wejściowe tych programów były takie same.

3. Część doświadczalna

3.1. Wiązka naddźwiękowa

Energia dysocjacji cząsteczek van der Waalsowskich jest bardzo mała, dlatego w temperaturze pokojowej większość cząsteczek dysocjuje. Jednym ze sposobów wytwarzania cząsteczek van der Waalsowskich jest schłodzenie ich wewnętrznych stopni swobody. W celu badania struktur energetycznych cząsteczek van der Waalsowskich, w prezentowanej tu rozprawie do schłodzenia wykorzystano technikę wiązki naddźwiękowej. Dodatkową zaletą stosowania metody wiązki naddźwiękowej jest zmniejszenie poszerzenia dopplerowskiego w obserwowanych widmach.

3.1.1. Zasada działania

W metodzie wiązki naddźwiękowej do produkcji cząsteczek typu Cd_2 oraz CdGs (Gs-gaz szlachetny) stosuje się piec, w którym podgrzewa i roztopia się badany metal (w tej rozprawie kadm) do temperatury (około $T = 800 \text{ K}$), która zapewni wystarczająco dużą prężność jego par. Dodatkowo do pieca doprowadzany jest gaz szlachetny (gaz nośny), który zapewnia większą ilość zderzeń pomiędzy atomami. W prezentowanych tu doświadczeniach zastosowano argon oraz krypton. Powstała mieszanina gazu szlachetnego i par metalu ekspanduje do próżni przez mały otwór (o średnicy $0,1 - 0,3 \text{ mm}$). W wyniku adiabatycznego rozprężania gazu następuje gwałtowne schłodzenie wszystkich stopni swobody cząsteczek. Proces ten jest na tyle szybki, że dla różnych stopni swobody osiąga się różne temperatury. Wynika to z faktu, że przekroje czynne na: zderzenia elastyczne, zderzenia ze zmianą stanu oscylacyjnego, oraz zderzenia ze zmianą stanu rotacyjnego są różne. Najskuteczniej obniża się translacyjna temperatura (T_t) związana ze składową prędkości w ruchu postępowym cząsteczek, ponieważ

przekrój czynny na zderzenia sprężyste jest największy. Najmniejszy przekrój czynny mają zderzenia związane ze zmianą stanu oscylacyjnego. Z tego powodu temperatura rotacyjna (T_{rot}), oscylacyjna (T_{osc}) oraz translacyjna (T_t), spełniają relację:

$$T_t < T_{rot} < T_{osc} . \quad (3.1)$$

Temperatura translacyjna opisuje rozkład prędkości cząsteczek w kierunku prostopadłym do kierunku wiązki [40], temperatura oscylacyjna opisuje rozkład populacji cząsteczek na poziomach oscylacyjnych natomiast temperatura rotacyjna opisuje rozkład populacji na poziomach rotacyjnych. Należy jednak pamiętać, że podczas ekspansji proces termalizacji nie kończy się, zatem nie dochodzi do równowagi termodynamicznej. Z tego powodu mówienie o tych temperaturach jest jedynie umową (pewnym przybliżeniem). Również rozkład Boltzmanna jest więc jedynie przybliżeniem otrzymanego rozkładu populacji produkowanych cząsteczek. Jednak w niniejszej rozprawie zastosowanie tego przybliżenia sprawdza się doskonale. Typowe temperatury w wiązce naddźwiękowej przyjmują wartości z przedziałów:

$$T_t \approx 0,5 - 20 \text{ K} , \quad T_{rot} \approx 2 - 50 \text{ K} , \quad T_{osc} \approx 10 - 100 \text{ K} . \quad (3.2)$$

Schłodzenie wewnętrznych stopni swobody cząsteczek jest bardzo cenne. Po pierwsze, umożliwia ono powstawanie słabo związanych cząsteczek takich jak cząsteczki van der Waalsowskie. Po drugie prowadzi do znacznego uproszczenia obserwowanego widma. Uproszczenie polega na tym, że w obserwowanym widmie dominują przejścia z najniższych poziomów oscylacyjno-rotacyjnych. Właściwość ta jest szczególnie cenna dla poziomów oscylacyjnych, gdyż w widmie dominują przejścia z poziomów o $v''=0$ (które zwykle stanowią aż 90 % populacji), co znacznie ułatwia identyfikację zarejestrowanych przejść. Natomiast dla poziomów rotacyjnych populacja rozkłada się na znacznie większą liczbę poziomów, gdyż poziomy rotacyjne leżą znacznie bliżej siebie niż poziomy oscylacyjne.

Osiągnięcie dostatecznie niskich temperatur nie tylko pozwala na wytworzenie słabo związanych cząsteczek, powoduje również redukcję poszerzenia dopplerowskiego. Redukcja tego poszerzenia jest możliwa dzięki temu, że rozkład prędkości cząsteczek i atomów w kierunku prostopadłym do kierunku propagacji wiązki jest znacznie zawężony. By wykorzystać tę właściwość wiązki naddźwiękowej należy

skrzyżować wiązkę naddźwiękową pod kątem prostym z wiązką światła laserowego i z kierunkiem obserwacji fluorescencji.

3.1.2. Właściwości wiązki naddźwiękowej - wzory fenomenologiczne

Do opisu właściwości wiązki naddźwiękowej stosuje się fenomenologiczną teorię ekspansji gazów jedno i wieloatomowych [41]. Wykorzystanie jej do opisu konkretnego układu doświadczalnego pozwala ona na oszacowanie podstawowych właściwości wiązki oraz ich dobranie pod kątem doświadczenia konkretnego typu [14]. Teoria ta pozwala na oszacowanie najważniejszych właściwości wiązki naddźwiękowej w zależności od parametrów źródła i ciśnienia w komorze próżniowej. W opracowaniu przytaczane są wzory opisujące właściwości wiązki naddźwiękowej dla gazów jednoatomowych, ponieważ jako gazy nośne stosowano gazy szlachetne. Ze względu na właściwości wiązki naddźwiękowej liczba wytworzonych cząsteczek jest pomijalnie mała w porównaniu do liczby atomów w wiązce.

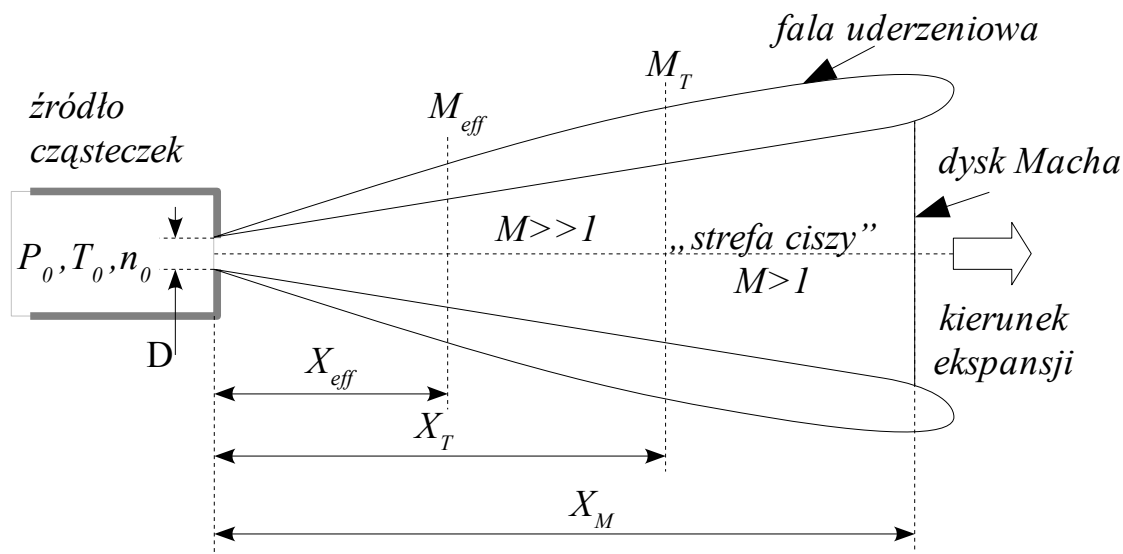
W trakcie ekspansji gazu do próżni gęstość cząsteczek bardzo szybko maleje wraz z oddalaniem się od źródła tych cząsteczek. W efekcie, równie szybko maleje liczba zderzeń dzięki, którym cząsteczki ulegają schłodzeniu. Odległość, po której cząsteczki praktycznie osiągną swoją graniczną temperaturę translacyjną (T_T):

$$T_T = \frac{T_0}{1 + 5896(P_0 D)^{0,8}}, \quad (3.3)$$

w wiązce naddźwiękowej oznacza się przez X_T :

$$X_T = D \left(\frac{M_T}{3.26} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (3.4)$$

gdzie T_0 i P_0 są odpowiednio temperaturą i ciśnieniem w źródle cząsteczek wyrażonymi odpowiednio w kelwinach (K) i w atmosferach (atm); D oznacza średnicę otworu dyszy wyrażoną w centymetrach (cm) zatem wzór 3.4 wyraża odległość X_T w (cm). M_T oznacza tak zwaną graniczną liczbę Macha (ang. „terminal”), którą można wyznaczyć dla dowolnego gazu jednoatomowego na podstawie wzoru (3.5), pod warunkiem, że ekspandującym gazem nie jest hel [41], który jest wyjątkowym przypadkiem.



Rys. 3.1. Schematyczny przekrój przez wiązkę naddźwiękową. M – liczby Macha: M_{eff} – efektywna, M_T – graniczna; X – odległości od dyszy piecyka: X_{eff} – odległość efektywna, X_T – odległość graniczna (początek „strefy ciszy”), X_M – odległość do dysku Macha; parametry opisujące źródło wiązki: P_0 , T_0 , n_0 – odpowiednio ciśnienie, temperatura i gęstość składników wiązki w obrębie źródła, D – średnica otworu wylotowego pieca (dyszy).

$$M_T = 133(P_0 D)^{0,4}. \quad (3.5)$$

Wielkość X_T określa miejsce, od którego liczba zderzeń jest pomijalnie mała. Oznacza to, że począwszy od tego miejsca w wiązce naddźwiękowej panują idealne warunki do badań spektroskopowych, ponieważ badane cząsteczki i atomy można traktować jako niezależne (brak zderzeń). Tą część wiązki naddźwiękowej nazywa się „strefą ciszy”.

W prezentowanych doświadczeniach głównym ograniczeniem narzuconym na parametry źródła jest potrzeba efektywnego wytwarzania badanych cząsteczek wraz ze skutecznym ich schłodzeniem oraz możliwości techniczne posiadanych urządzeń. Aby otrzymać dużą gęstość badanych cząsteczek przede wszystkim potrzebna jest duża temperatura źródła. Jednocześnie, chcąc utrzymać niskie temperatury w wiązce należy zwiększyć ciśnienie w źródle lub średnicę otworu dyszy.

Należy pamiętać, że gęstość atomów i cząsteczek w wiązce naddźwiękowej szybko spada wraz ze wzrostem odległości od dyszy. Wraz ze spadkiem gęstości cząste-

czek w wiązce spada absorpcja promieniowania użytego do ich wzbudzenia, co bezpośrednio odbija się na natężeniu fluorescencji i wielkości obserwowanych sygnałów. Gęstość składników wiązki naddźwiękowej zmienia się zgodnie ze wzorem:

$$n = n_0 \left[1 + \frac{1}{2} (\gamma - 1) M_{eff}^2 \right]^{-1/(\gamma - 1)}, \quad (3.6)$$

gdzie n oznacza gęstość składników wiązki w odległości X_{eff} od dyszy, n_0 to gęstość w źródle, $\gamma = c_p/c_v$ stosunek ciepła właściwych (w przemianie izobarycznej c_p i izochorycznej c_v) gazu nośnego w wiązce naddźwiękowej, M_{eff} jest efektywną liczbą Macha w odległości X_{eff} od dyszy i wyrażona jest wzorem:

$$M_{eff} = 3,26 \left(\frac{X_{eff}}{D} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (3.7)$$

Dobór odległości X_{eff} w praktyce zależy od wymagań konkretnego doświadczenia. Z jednej strony, najwygodniej badać maksymalnie schłodzone, nie zderzające się cząsteczki, z drugiej natomiast konieczna jest odpowiednio duża gęstość cząsteczek, by rejestrowany sygnał był dostatecznie wysoki. Równocześnie, czasami przydatne są warunki, w których mamy do czynienia ze słabiej schłodzonymi cząsteczkami. Można wtedy obserwować tak zwane gorące przejścia, czyli przejścia z $v'' > 0$ lub aby można było zaobserwować większą ilość przejść rotacyjnych. Wzory fenomenologiczne z publikacji Lubmana i innych [41] umożliwiają wyznaczenie temperatury efektywnej T_{eff} opisującej rozkład pędów atomów i cząsteczek w wiązce naddźwiękowej w odległości X_{eff} od dyszy:

$$T_{eff} = \frac{T_0}{1 + \frac{1}{2} (\gamma - 1) M_{eff}^2}. \quad (3.8)$$

W komorze próżniowej utrzymywane jest jak najniższe ciśnienie, jednak zawsze w komorze pozostaje pewien gaz reszkowy. Wiązka naddźwiękowa zderzając się z tym gazem tworzy falę uderzeniową. Fala ta powstaje wokół wiązki oraz w pewnej odległości X_M od dyszy w postaci dysku Macha. Odległość tą można wyznaczyć za pomocą wzoru:

$$X_M = 0,67 D \sqrt{\frac{P_0}{P_1}}, \quad (3.9)$$

gdzie przez P_1 oznaczono ciśnienie w atmosferach panujące wewnątrz komory próżniowej, do której następuje ekspansja gazu.

Powyższe wzory fenomenologiczne doskonale sprawdziły się w prezentowanych doświadczeniach. Umożliwiły one wyznaczenia ważniejszych parametrów wiązki naddźwiękowej.

3.1.3. Budowa źródła wiązki naddźwiękowej

Zwykle źródła wiązek naddźwiękowych występują w dwóch odmianach: źródła impulsowe oraz źródła o pracy ciągłej. Zastosowanie impulsowego źródła wiązki naddźwiękowej ma kilka zalet. Najważniejszą jest fakt, że do komory próżniowej wstrzyknięta zostaje o wiele mniejsza ilość gazu, co pozwala na utrzymanie w niej niższego ciśnienia i zmniejsza zużycie składników (metal i gazu nośnego – tu kadmu i gazu szlachetnego) użytych do wytworzenia wiązki. Dzięki temu powstały zapas można wykorzystać do zwiększenia ciśnienia lub średnicy otworu dyszy, co znacznie poprawia parametry wiązki. Wadą tego rozwiązania są ograniczenia techniczne. Do produkcji cząsteczek Cd_2 oraz $CdGs$ potrzebna jest wysoka prężność par kadmu. Temperatura topnienia Cd wynosi 594,22 K [42], dlatego do wytworzenia dostatecznej prężności par tego metalu konieczne są temperatury w zakresie 700-1000 K. Wykonanie zaworu elektromagnetycznego, który mógłby sprawnie pracować w tak wysokich temperaturach jest poważnym technicznym wyzwaniem i jak do tej pory autorowi znana jest tylko jedna publikacja opisująca tego typu rozwiązanie w wykonaniu Okunishi i innych [43].

Z tego powodu w pomiarach prezentowanych w niniejszej rozprawie zastosowano wiązkę naddźwiękową o pracy ciągłej. Wadą tego rozwiązania jest większe zużycie składników do wytworzenia wiązki i do wnętrza komory próżniowej dostaje się większa ilość gazów. Powoduje to, że ciśnienie w komorze próżniowej nie było bardzo niskie (rzędu 10^{-5} atm), pomimo zastosowania pompy próżniowej o bardzo dużej wydajności. W efekcie nie można było zastosować zbyt dużej średnicy otworu dyszy i dużych ciśnień gazu nośnego.

W prezentowanych tu doświadczeniach źródłem wiązki naddźwiękowej był piec wykonany ze stali nierdzewnej. Piec składał się z dwóch niezależnych części: z korpusu oraz nakrętki z dyszą.

Korpus stanowi główną część pieca, to w nim znajduje się roztopiony metal. Piec napełniano kadmem o czystości 99,9999 % (firmy Aldrich). Wewnątrz korpusu znajduje się rurka doprowadzająca gaz nośny. Zastosowano dwa gazy nośne, argon (o czystości 99,999 %) oraz krypton (o czystości 99,99 %) obydwie dostarczone przez firmę Linde. Gaz dostaje się do wnętrza pieca przez otwór w rurce o średnicy około 0,5 mm umieszczony na jej pobocznicy, powyżej powierzchni roztopionego metalu. Dzięki temu, że gaz nie jest dostarczany do pieca bezpośrednio na dyszę, zapewnione jest dokładne mieszanie gazu z parami metalu wewnątrz pieca. Korpus był wielokrotnie owinięty drutem grzejnym firmy Watlow (typ 62H56A4X) o mocy znamionowej 330 W (wykorzystywano około 60% tej mocy). W korpusie wykonano specjalne łożo dla drutu grzewczego tak, aby zwiększyć kontakt termiczny pomiędzy tymi elementami.

Dodatkowo korpus otoczony był pierścieniami, które przytrzymywały drut grzejny oraz umożliwiają podłączenie termopar żelazo-konstantan. Termopary umieszczone były w dwóch punktach korpusu pieca: u góry, blisko nakrętki z dyszą oraz u dołu, w pobliżu dna korpusu. Zarówno korpus jak i pierścienie przytrzymujące drut grzewczy wykonane zostały ze stali nierdzewnej.

Piec zamykany był nakrętką z dyszą. Takie rozwiązanie umożliwiało łatwą wymianę dyszy na inną o nowej średnicy otworu (D). Średnica otworu dyszy wahała się w granicach od 0,1 do 0,3 mm w zależności od zastosowanej nakrętki. Nakrętka łączona była z korpusem za pomocą gwintu. Połączenie uszczelniane było za pomocą uszczelki w kształcie pierścienia. Podobnie jak korpus, nakrętka miała wycięte specjalne spiralne łożo na drut grzewczy.

Dodatkowe podgrzewanie nakrętki przez elektryczny drut grzewczy (Watlow typ 62H9A2A) o mocy znamionowej 28 W (moc tego drutu musiała być w pełni wykorzystywana) było konieczne, aby zapobiec zatykaniu otworu dyszy. Nakrętka, z powodu ekspansji gazu poprzez dyszę, była głównym miejscem dyssypacji ciepła. Niższa temperatura nakrętki mogła spowodować skraplanie się na niej par kadmu, których prężność określona była przez temperaturę powierzchni roztopionego metalu.

Skroplony na nakrętce metal mógł doprowadzić do zalutowania otworu dyszy, co w konsekwencji doprowadzało do przerwania wytwarzania wiązki naddźwiękowej. W celu zapobieżenia takiej ewentualności, poza zastosowaniem dodatkowego podgrzewania nakrętki, zastosowano dodatkową izolację termiczną wykonaną z ceramiki. Część nakrętki z dyszą musiała wystawać na zewnątrz. Do kontroli temperatury nakrętki użyto termopary żelazo-konstantan umieszczonej pod izolacją termiczną jak najbliżej dyszy. W trakcie doświadczenia dbano, by temperatura wskazywana przez tę termoparę była stale większa o 30-50 K od temperatur mierzonych na korpusie pieca.

Nakrętkę wykonano ze stali nierdzewnej. Przeprowadzono również próby z zastosowaniem stali żaroodpornej. Materiał ten wyraźnie lepiej sprawdzał się z wysokimi temperaturami, kadm o wiele słabiej osadzał się na jego powierzchni. Wadą stali żaroodpornej jest jednak jej miękkość. Podczas zakręcania elementy wykonane z tego materiału wyginały się, dlatego zrezygnowano z wykonywania nakrętek z tego materiału.

Ważnym elementem podczas zamykania pieca była uszczelka. Pierwotnie wykonywano ją ze stali nierdzewnej, jednak uszczelnienie pieca przy stosowaniu tego materiału było trudne i prowadziło do powstawania rys na powierzchni nakrętki i korpusu pieca. Powstałe rysy stawały się przyczyną powstawania nieszczelności, a próby dokładniejszego zagniecenia uszczelki mogły doprowadzić do zerwania gwintu i zniszczenia nakrętki lub korpusu. Z tego powodu poszukiwano materiału, który: nie reagowałby z kadmem, był miękki i dostatecznie odporny na temperatury rzędu 900 K. Pierwszym zastosowanym materiałem, który spełnił te warunki było czyste żelazo. Uszczelka z tego materiału znacznie ułatwiała zakręcanie pieca. Po wykonaniu prób nakrętki ze stali żaroodpornej, stwierdzono, że materiał, który nie nadaje się na nakrętkę, doskonale sprawdza się jako uszczelka. Stal żaroodporna jest obecnie preferowanym materiałem na uszczelki głównie dlatego, że jej rozszerzalność cieplna jest o wiele bardziej zbliżona do rozszerzalności cieplnej stali nierdzewnej.

Zakręcony i uszczelniony piec był izolowany termicznie od otoczenia próżnią panującą w komorze oraz cienką rurką ze stali nierdzewnej otoczoną grubą rurką kwarcową. Całość zamontowana była wewnątrz płaszcza wodnego, który odprowadzał nadmiar ciepła i chronił pozostałe elementy wewnątrz komory przed wysoką tempera-

tura. Tak zabezpieczone źródło wiązki naddźwiękowej montowane było wewnątrz komory próżniowej, tak aby wiązka była skierowana pionowo do góry. Gniazdo, w którym znajdował się ten zestaw umożliwiał ruch wiązki naddźwiękowej w górę, w dół oraz lekkie pochylanie na boki. W trakcie pomiarów ruch w górę i w dół umożliwiał zmianę odległości (X_{eff}) pomiędzy dyszą a miejscem oddziaływania wiązki z promieniowaniem laserowym. Pochylanie pieca na boki miało jedynie umożliwić właściwe ustawienie dyszy po zamontowaniu pieca w komorze próżniowej.

Komora próżniowa posiadała dwie pary ramion umieszczonych na planie krzyża ułożonego poziomo, prostopadłe do kierunku propagacji wiązki naddźwiękowej. Pierwsza para ramion posiadała okienka kwarcowe ustawione w przybliżeniu pod kątami Brewstera w celu zminimalizowania odbić. Przez tą parę okienek przechodziła wiązka laserowa służąca do wzbudzenia cząsteczek wytworzonych w wiązce naddźwiękowej. Promieniowanie lasera przechodziło przez: pierwsze okienko, przez całą komorę próżniową i wiązkę naddźwiękową, a następnie opuszczało komorę przez drugie okienko po przeciwnej stronie komory. Okienka znajdowały się daleko od wiązki naddźwiękowej, by ograniczyć napylenie ich kadmem. Wewnątrz ramion umieszczono po dwie wąskie przysłony o średnicach niewiele większych od średnicy wiązki lasera.

Druga para ramion, prostopadła do pierwszej, posiada prostopadłe do tych ramion okienka oraz soczewki. Oba ramiona służyły do obserwacji fluorescencji powstającej w wyniku oddziaływania wiązki naddźwiękowej z wiązką promieniowania laserowego. Optyka w tych ramionach chroniona jest przed osadzaniem się kadmu ściętymi stożkami skierowanymi w stronę rejonu powstania fluorescencji. Otwory na końcu stożków dobrane są tak, aby w pełni wykorzystać średnicę soczewek zamontowanych na końcach ramion. Odległość soczewek od wiązki naddźwiękowej jest dokładnie równa długości ich ogniskowych. W efekcie na zewnątrz komory światło zebrane z obszaru fluorescencji jest wiązką równoległą. Soczewki te definiują kąt bryłowy, z którego mierzona jest fluorescencja.

Jedno ramię wykorzystywane było do obserwacji całkowitej fluorescencji podczas rejestrowania widm wzbudzenia. W tym celu równoległa wiązka fluorescencji ogniskowana była przez zewnętrzną soczewkę na fotokatodzie fotopowielacza firmy Electron Tubes (9893QB/350).

obserwowane przejście	$D^1 1(5^1 P_1) \leftarrow X^1 0^+$	$D^1 1(5^1 P_1) \leftarrow X^1 0^+$	$A^1 0_u^+(5^1 P_1) \leftarrow X^1 0_g^+$	$B^1 1_u(5^1 P_1) \leftarrow X^1 0_g^+$	$a^3 1_u(5^3 P_1) \leftarrow X^1 0_g^+$
w cząsteczce	CdAr	CdKr	Cd ₂	Cd ₂	Cd ₂
Gaz nośny	Ar	Kr	Ar, Kr	Ar, Kr	Ar
D (mm)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
T_0 (K)	910	900	950	800	880
P_0 (atm)	10	10	11	10	10
M_T	69,9	69,9	72,6	69,9	69,9
X_T (mm)	20	20	21	20	20
T_T (K)	0,56	0,55	0,54	0,49	0,54
X_{eff} (mm)	5	5	5	5	5
M_{eff}	27,9	27,9	27,9	27,9	27,9
T_{eff} (K)	3,5	3,5	3,7	3,1	3,4
P_I (10^{-6} atm)	150	150	24	24	200
X_M (mm)	34	34	90	86	30
P_{Me} (Torr)	158	136	280	24	99
rozdział/strona	4.1/87	4.1/87	4.2/98	4.3/114	4.4/141

Tabela 3.1. Parametry wiązki naddźwiękowej zastosowane w doświadczeniach. P_{Me} – prężność par metalu w temperaturze T_0 wyznaczona na podstawie tablic [44]; pozostałe wartości opisano w tekście i na rysunku 3.1.

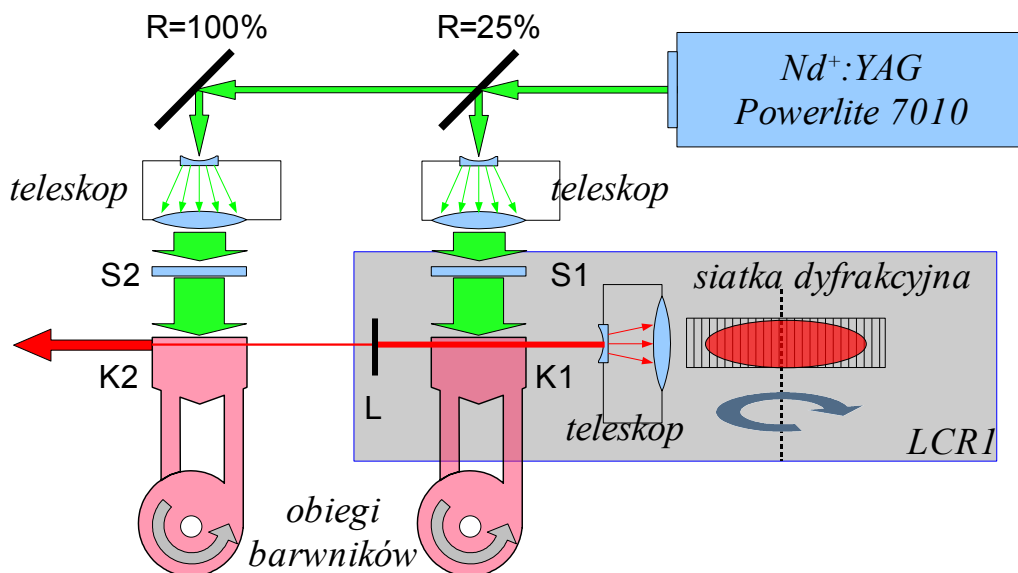
Drugie ramię służyło do analizy fluorescencji, gdy laser był dostrojony do wybranego przejścia w cząsteczce. Tu również stosowana była zewnętrzna soczewka ogniskująca fluorescencję na szczelinie monochromatora (rozdział 3.5 strona 79).

Próżnia utrzymywana jest w komorze przy pomocy pompy rotacyjnej z dodatkową pompą Rooter (Leybold RUNVAC-WAU501 / Leybold SOGEVAC-SV200). Ten układ pomp ma wydajność 505 m³/godz. i umożliwia osiągnięcie ciśnienia rzędu $3 \cdot 10^{-6}$ atm przy wyłączonej wiązce naddźwiękowej. Ciśnienia (P_I) utrzymywane przez pompy przy konkretnych parametrach wiązki naddźwiękowej zebrane są w tabeli 3.2. W celu usprawnienia kondensacji kadmu w wyznaczonych do tego celu

miejscach rurę łączącą komorę próżniową z pompami owinięto miedzianą rurką, przez którą krążyła zimna woda. W ten sposób chroniona była optyka umieszczona w ramionach komory oraz pompy próżniowe. Rozwiązanie to okazało się wystarczająco skuteczne.

3.2. Laser barwnikowy LCR1

W prezentowych doświadczeniach zastosowano dwa lasery barwnikowe. W celu wykonania pomiarów niskiej rozdzielczości, w szerokim zakresie długości fal, zastosowano laser LCR1 (firmy Sopra) pompowany drugą (532 nm) lub trzecią (355 nm) harmoniczną lasera $\text{Nd}^+:\text{YAG}$ (Powerlite 7010 firmy Cotinum), o częstotliwości repetycji 10 Hz. Rezonator lasera barwnikowego LCR1 zbudowany jest w układzie Littrowa. Kompletny schemat układu lasera barwnikowego można zobaczyć na rysunku 3.2. W układzie tym wiązka lasera pompującego dzielona jest na dwie części, przy



Rys. 3.2. Schemat budowy układu laserowego niskiej rozdzielczości LCR1 (widok z góry). **K1**, **K2**, - kuwety z barwnikiem odpowiednio dla oscylatora i wzmacniacza; **L** – lustro wyjściowe rezonatora; **F1**, **F2** – soczewki ogniskujące światło pompujące na kuwetach odpowiednio oscylatora i wzmacniacza; strojenie długości fali odbywa się przez obrót siatki dyfrakcyjnej.

Barwnik	Kumaryna 120 (LC 4400)	Kumaryna 47 (LC 4700)	Pirydyna 1 (LC 7100)
Stężenie w oscylatorze [g/l]	0,30	0,3	0,23
Stężenie w wzmacniaczu [g/l]	0,060	0,12	0,115
Rozpuszczalnik	metanol	metanol	metanol
Zakres pracy [nm]	428 – 453	445,8 – 466,9	665,8 – 721,7
Pompowanie [nm]	355	355	533
Obserwowane przejścia	$B^1 1_u \leftarrow X^1 0_g^+$	$D^1 1 \leftarrow X^1 0^+$	$a^3 1_u \leftarrow X^1 0_g^+$
Dla cząsteczki	Cd_2	$CdAr, CdKr$	Cd_2
Przepis	[45,46]	[45,46]	[45,46]

Tabela 3.2. Lista barwników stosowanych z laserem LCR1 firmy Sopra.

pomocy płytki światłodzielącej, w stosunku 1:4. Obie wiązki zostają rozszerzone w poziomie za pomocą teleskopów, aby oświetlać kuwety z barwnikiem (**K1**,**K2**) na całej ich szerokości. Następnie rozszerzone wiązki zostały zogniskowane wewnątrz kuwet z barwnikiem za pomocą soczewek cylindrycznych, powodując pojawienie się inwersji obsadzeń w cząsteczkach barwnika. Słabsza wiązka oświetlała kuwetę (**K1**) znajdującą się wewnątrz oscylatora, natomiast silniejsza oświetlała kuwetę wzmacniacza (**K2**).

Wyjście z oscylatora stanowiło lustro. Z przeciwnej strony oscylator domknięty był teleskopem i siatką dyfrakcyjną. Teleskop zapewniał oświetlenie większej ilości rys siatki, co powodowało znaczne zawężenie szerokości spektralnej lasera. Elementem dyspersyjnym zapewniającym przestrajanie lasera była siatka dyfrakcyjna.

Wygenerowana w oscylatorze wiązka promieniowania laserowego o określonej długości fali została wzmocniona w kuvecie wzmacniacza. Wzmocnione promieniowanie zostało skierowane do układu podwajania częstotliwości wykorzystującego kryształy nieliniowe. W miarę rozbudowy układu laserowego z laserem barwnikowym LCR1 zastosowano różne układy podwajania częstotliwości opisane poniżej (strona 72). Otrzymana wiązka drugiej harmonicznej została skierowana do komory z wiązką naddźwiękową.

W badaniach, w których wykorzystano laser LCR1 firmy Sopra zastosowano barwniki wymienione w tabeli 3.5.

3.2.1. Mechanizm przestrajania długości fali lasera barwnikowego LCR1

Stosowanie laserów barwnikowych umożliwia generowanie akcji laserowej w kontrolowany sposób w szerokim zakresie długości fal. Zastosowanie odpowiedniego barwnika o właściwym stężeniu w określonym rozpuszczalniku pozwala na uzyskanie promieniowania laserowego w żądanym zakresie długości fal.

Przestrajanie lasera barwnikowego w układzie Littrowa odbywa się poprzez odpowiedni obrót siatki dyfrakcyjnej zamykającej rezonator. Schemat mechanizmu przestrajania lasera LCR1 pokazuje rysunek 3.3. Cały układ zaprojektowany był tak, aby zapewnić jak najbardziej liniową skalę przestrajania długości fali promieniowania laserowego względem obrotu silnika krokowego oraz aby zminimalizować szerokość spektralną tego lasera. Na podstawie obserwacji prążków, po przejściu promieniowania lasera przez etalony o różnej grubości od 4 mm do 10 mm (co odpowiada FSR (ang. Free Spectral Range) odpowiednio od 0,9 do 0,35 cm⁻¹, czyli od 27 do 10,5 GHz), oszacowano szerokość spektralną lasera barwnikowego LCR1 na 0,4 – 0,6 cm⁻¹ (12 – 18 GHz).

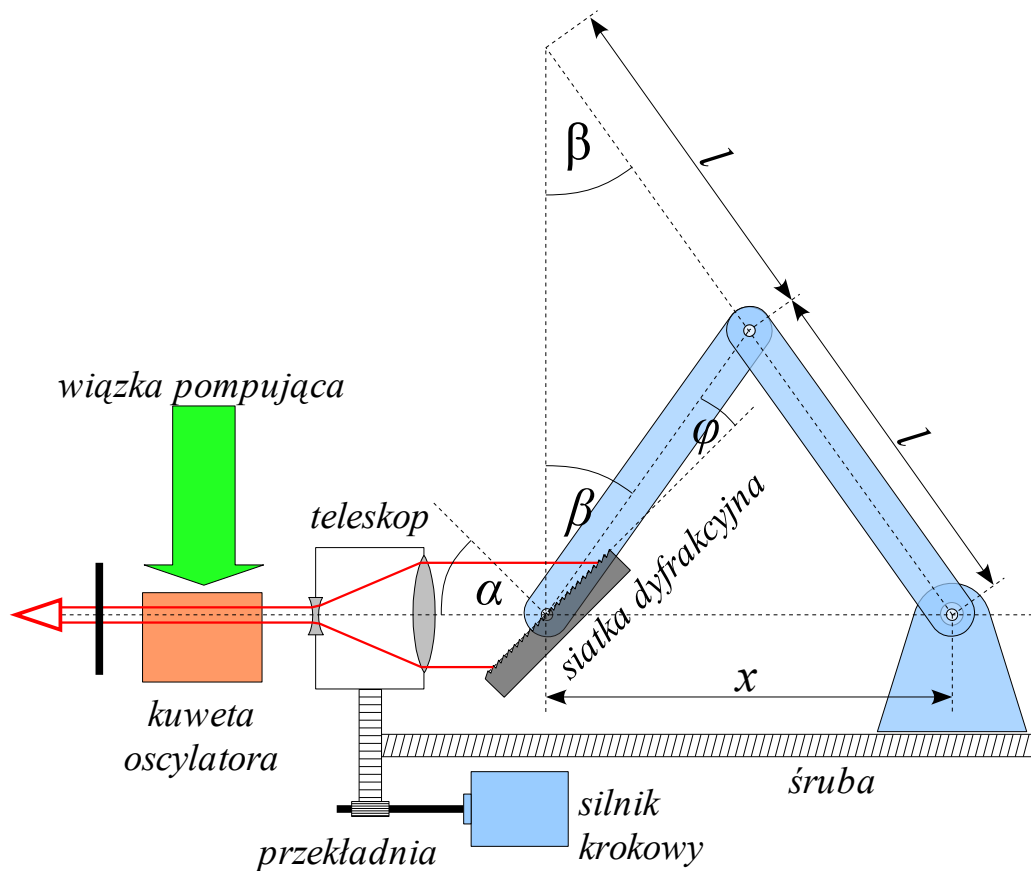
W układzie Littrowa akcja laserowa uzyskiwana jest wtedy, gdy kąt promienia odbitego od siatki jest równy kątowi padania. Stąd warunek na akcję laserową wyraża się wzorem:

$$2 d \sin \alpha = n \lambda , \quad (3.10)$$

gdzie: d - stała siatki, α - kąt pomiędzy normalną do siatki a kierunkiem akcji laserowej, n - rząd dyfrakcji, w jakim pracuje siatka, λ - długość fali promieniowania lasera w powietrzu.

Aby uzyskać zależność liniową pomiędzy długością fali a obrotem silnika krokowego, mechanizm musi obracać siatkę w odpowiednim sposób. Jak widać na rysunku 3.3 w laserze Sopra zastosowano dwa sprzężone ramiona o tej samej długości l . Siatka dyfrakcyjna przymocowana była wzdłuż do pierwszego ramienia, w punkcie obrotu tego ramienia. Drugi koniec ramienia połączony jest z drugim ramieniem za pomocą łożyska. Natomiast drugie ramię poprzez łożysko przymocowane jest do wózka umieszczonego na śrubie połączonej mechanicznie z silnikiem krokowym. Obrót śruby zmienia odległość x powodując zmianę kąta ustawienia ramion β zgodnie z zależnością:

$$\sin \beta = \frac{x}{2l}, \quad (3.11)$$

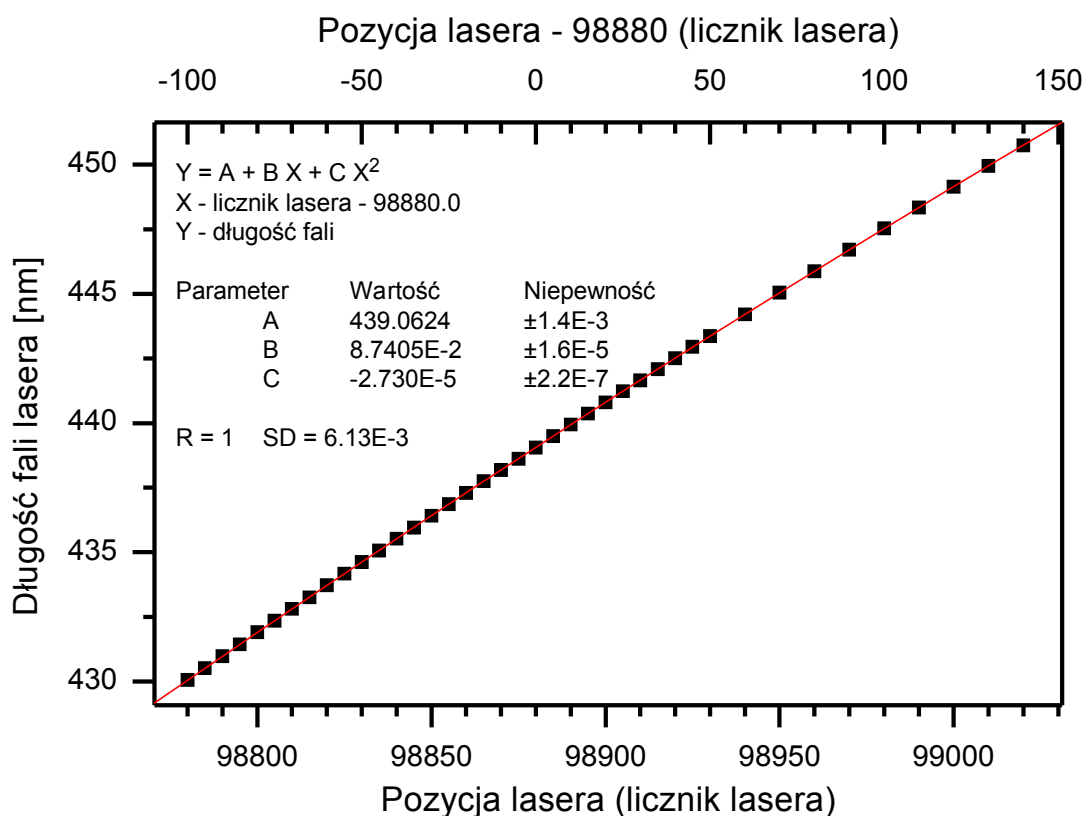


Rys. 3.3. Schemat mechanizmu przestrajania lasera barwnikowego LCRI firmy Sopra.

gdzie x – to odległość pomiędzy głównymi punktami obrotu ramion, l – długość ramion, β – kąt pod jakim ustawione są ramiona.

Wiedząc, że trudno jest ustawić idealnie równoległe płaszczyznę siatki do ramienia mechanizmu obrotu siatki oraz, że akcja laserowa nie musi być równoległa do kierunku ruchu wózka, do którego przyłączone jest drugie ramie, należy założyć, że kąty α i β nie są sobie równe. Z tego powodu istnieje pewien kąt $\varphi = \alpha - \beta$ opisujący niedokładność montażu siatki w mechanizmie obrotu siatki. Po uwzględnieniu tego efektu oraz wzorów (3.10) i (3.11) długość fali lasera można opisać wzorem:

$$\lambda = \frac{2d}{n} \left[\sin \varphi \sqrt{1 - \left(\frac{x}{2l} \right)^2} + \frac{x}{2l} \cos \varphi \right], \quad (3.12)$$



Rys. 3.4. Przykładowa kalibracja lasera LCR1 firmy Sopra wykonana dla barwnika kumaryna 120 w metanolu.

a przy założeniu, że kąt φ jest niewielki powyższy wzór można uprościć do:

$$\lambda = \frac{2d}{n} \left[\varphi \sqrt{1 - \left(\frac{x}{2l} \right)^2} + \frac{x}{2l} \right]. \quad (3.13)$$

Jak widać z tych zależności, kąt φ jest głównym przyczynkiem do pojawiania się nieliniowości w zależności długości fali światła od obrotu silnika krokowego. Oczywiście, do pełnego wykorzystania tej zależności należy ustalić związek pomiędzy x a krokiem silnika krokowego. Z przyczyn czysto praktycznych wygodniej było użyć wielomianu niż posługiwać się przytoczoną relacją. Na rysunku 3.4 prezentowana jest przykładowa kalibracja lasera LCR1. Kalibrację wykonano mierząc długość fali lasera za pomocą falomierza WA-4500 firmy Burleigh. Falomierz ten pracował w trybie, który zapewnia precyzję 0,01 nm. Podobną precyzję ustawienia zapewnia licznik lasera i mechanizm kontrolujący siatkę. Do zebranych punktów dopasowano wielomian, ale uprzednio oś X przesunięto o 98880 wskazania licznika lasera w celu zredukowania korelacji pomiędzy parametrami tego wielomianu [47].

3.3. Laser barwnikowy NarrowScan™

Drugim laserem użytym w prezentowanych pomiarach jest laser NarrowScan™ firmy Radiant Dyes Laser & Accesories GmbH, który wykorzystano do pomiarów wyższej rozdzielczości w wybranych wąskich zakresach długości fal. W dalszej części tej rozprawy przez pomiary wyższej rozdzielczości należy rozumieć pomiary z wykorzystaniem tego lasera barwnikowego. Laser pompowano trzecią harmoniczną (355 nm) lasera Nd⁺:YAG omówionego w rozdziale 3.2. W pomiarach z użyciem tego lasera wykorzystano trzy barwniki (wymienione w tabeli 3.3) w celu zaobserwowania struktury rotacyjnej przejść $A^1 0_u^+ \leftarrow X^1 0_g^+$ oraz $B^1 1_u \leftarrow X^1 0_g^+$ w Cd₂.

Barwnik	Kumaryna 307	Kumaryna 120
Stężenie w oscylatorze [g/l]	0,400	0,245
Stężenie w wzmacniaczu [g/l]	0,100	0,100
Rozpuszczalnik	metanol	metanol
Zakres pracy [nm]	493,6 – 516,8 (246,8 – 258,4)	443,3 – 445,6 (221,7 – 222,8)
Pompowanie [nm]	355	355
Obserwowane przejścia	$A^1 0_{u, v'=45}^+$ $\leftarrow X 0_{g, v''=0}^+$	$B^1 1_{u, v'=38}$ $\leftarrow X 0_{g, v''=0}^+$
Przepis	[48]	[45,46]

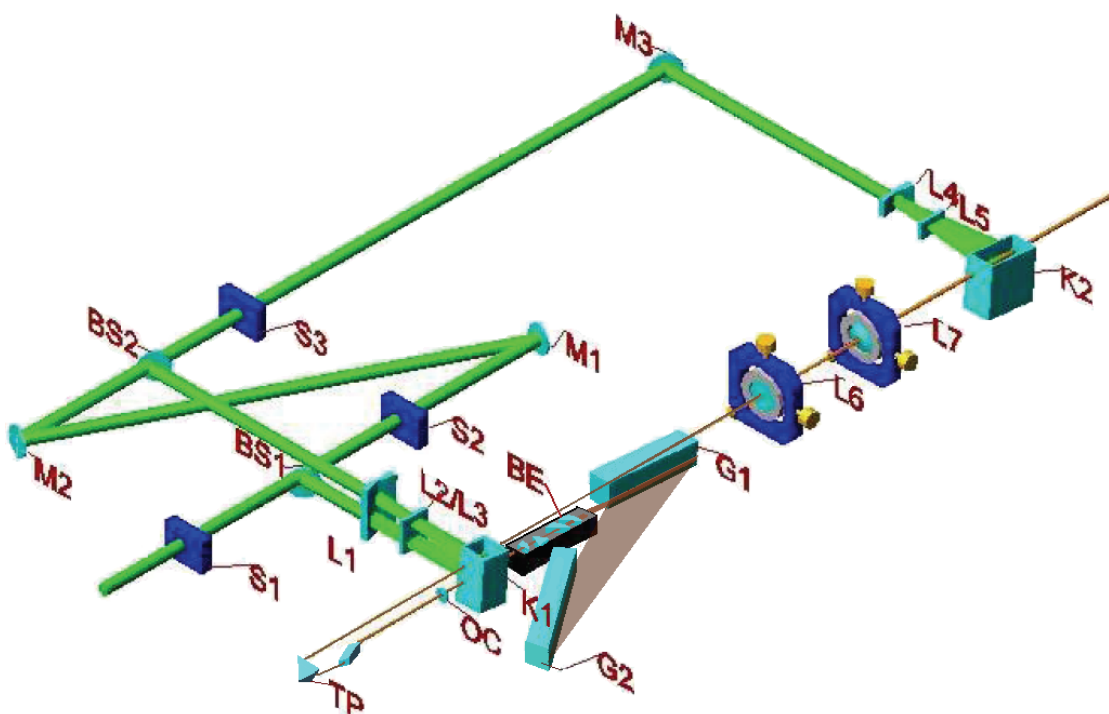
Tabela 3.3. Lista barwników zastosowanych z laserem NarrowScan™. Przy zakresie pracy w nawiasach podano uzyskane zakresy długości fal dla drugiej harmonicznej.

3.3.1. Schemat układu optycznego lasera NarrowScan™

Schemat budowy lasera barwnikowego NarrowScan™ pokazany jest na rysunku 3.5. Wiązka pompująca z lasera Nd⁺:YAG pada na płytkę światłodziącą (BS1). Odbita część promieniowania pompuje barwnik wewnątrz rezonatora. Wcześniej jednak światło to zostaje rozszerzone w poziomie przez cylindryczną soczewkę (L1) tak, aby kuweta (K1) została oświetlona na całej szerokości. Poszerzona wiązka jest ogniskowana wewnątrz kuwety z barwnikiem przez cylindryczną soczewkę (L2). Ta oświetlona część kuwety stanowi ośrodek czynny oscylatora. Pozostała część światła lasera Nd⁺:YAG, która przeszła przez płytkę światłodziącą (BS1) pada na lustro (M1), a następnie na kolejne lustro (M2). Pomędzy tymi lustrami zmianie ulega wysokość, na której propaguje się promieniowanie lasera pompującego. Na nowej wysokości, światło lasera Nd⁺:YAG zostaje podzielone przez płytkę światłodziącą (BS2). Światło odbite od tej płytki ponownie oświetla kuetę (K1), lecz na innej wysokości. Ta część kuwety stanowi pierwszy stopień wzmocnienia światła lasera barwnikowego. Ponownie zostaje wykorzystana soczewka cylindryczna (L1) w celu rozciągnięcia w poziomie wiązki lasera pompującego na całą szerokość kuwety (K1). Do zogniskowania w pionie wewnątrz kuwety służy soczewka cylindryczna (L3).

Pozostała część promieniowania pompującego laser, która przeszła przez płytkę światłodziącą (**BS2**) pada na lustro (**M3**), gdzie zostaje skierowana na drugą kuetę (**K2**) poprzez soczewki cylindryczne (**L4**, **L5**), które odpowiednio rozciągają wiązkę w poziomie i ogniskują w pionie wewnątrz kuety (**K2**) na całej jej szerokości.

Jak opisano powyżej, barwnik w kuetce (**K1**) pompowany jest dwukrotnie na dwóch różnych wysokościach. Niżej znajduje się czynna część oscylatora. Niewielka szerokość spektralną lasera barwnikowego została osiągnięta przez zastosowanie



Rys. 3.5. Schemat budowy układu optycznego lasera barwnikowego NarrowScan™.

Rysunek przedstawiony powyżej został zaczerpnięty z instrukcji lasera [48], do tego rysunku wprowadzono drobne poprawki uwzględniające właściwości posiadanego egzemplarza. **M1**, **M2**, **M3** – lustra promieniowania pompującego; **L1**, **L4** – cylindryczne soczewki rozciągające wiązkę w poziomie; **L2**, **L3**, **L5** – cylindryczne soczewki ogniskujące promieniowanie pompujące barwnik wewnątrz kuet, odpowiednio dla: oscylatora, przedwzmacniacza, wzmacniacza; **L6**, **L7** – soczewki kolidujące wiązkę lasera barwnikowego; **BS1**, **BS2** – płytki światłodziące światło pompujące; **S1**, **S2**, **S3** – zasłony wiązki lasera pompującego (przydatne podczas ustawiania lasera barwnikowego); **BE** – poszerzacz wiązki złożony czterech pryzmatów; **G1** – główna siatka dyfrakcyjna; **G2** – siatka dyfrakcyjna Littrowa; **OC** – lustro wyjściowe oscylatora; **TP** – pryzmaty zawracające wiązkę na innej wysokości; **K1** – kuetka oscylatora i przedwzmacniacza; **K2** – kuetka wzmacniacza;

w oscylatorze konfiguracji Littmana-Metcalfa. W tej konfiguracji akcja laserowa powstaje pomiędzy lustrem (**OC**), poprzez stacjonarną siatką dyfrakcyjną (**G1**), a ruchomym elementem optycznym (zwykle lustrem).

W opisywanym przypadku, w celu dodatkowego zminimalizowania szerokości spektralnej lasera, poza zastosowaniem kompletu pryzmatów rozszerzających akcję laserową na całą szerokość siatki dyfrakcyjnej (**G1**), ruchome lustro, służące do przestrajania lasera, zastąpiono dodatkową siatką dyfrakcyjną (**G2** jak widać na rysunku 3.5). W efekcie, zgodnie z dokumentacją lasera [48], otrzymana szerokość spektralna lasera wynosiła zaledwie $0,04 \text{ cm}^{-1}$ (1,2 GHz). Wyjście oscylatora stanowi lustro (**OC**).

Następnie otrzymana akcja laserowa jest zawracana przez układ płytki równoległościennej i narożnik sześciianu („kocie oko” – **TP**). Narożnik sześciianu podnosi wiązkę na wysokość, na której pompowany jest przedwzmacniacz w kuwecie (**K1**) i wzmacniacz w kuwecie (**K2**), natomiast płytka równoległościenna przesuwana w poziomie wiązkę promieniowania tak, aby po przejściu przez „kocie oko” trafiała z powrotem do kuwety (**K1**). Na nowej wysokości wiązka jest wstępnie wzmacniana. Następnie geometria wiązki poprawiana jest przez parę soczewek (**L6** i **L7**), aby następnie zostać wzmocniona w kuwecie (**K2**).

Szerokość spektralna promieniowania lasera została oszacowana na zgodną z dokumentacją techniczną [48], na podstawie obserwacji prążków na etalonie o FSR równym $0,2 \text{ cm}^{-1}$ (6 GHz). Zaobserwowano niestabilność wyraźnych prążków w określonym przedziale. Stąd wniosek, że głównym wkładem do szerokości spektralnej lasera nie jest szerokość spektralna pojedynczego impulsu lasera, ale rozrzut długości fali od impulsu do impulsu lasera wynikający z termicznej niestabilności rezonatora. W laserze o szerokości spektralnej tego rzędu każda fluktuacja powietrza lub barwnika wewnątrz rezonatora ma istotny wpływ na drogę optyczną w rezonatorze, co objawia się małymi losowymi fluktuacjami modów lasera i długości fali. Efekt ten ma istotne znaczenie przy analizowaniu szerokości spektralnej promieniowania po podwojeniu jego częstotliwości. W wypadku, gdy podwajana byłaby częstotliwość światła o stałej długości fali i szerokości spektralnej, szerokość drugiej harmonicznej powinna być większa o czynnik $\sqrt{2}$. Natomiast jeśli dominującym czynnikiem

mającym wpływ na szerokość spektralną jest niestabilność długości fali należy założyć, że szerokość spektralna drugiej harmonicznej jest dokładnie dwa razy większa od fali podstawowej.

3.3.2. Kalibracja lasera barwnikowego NarrowScan™

Kalibracja lasera barwnikowego NarrowScan™ została wykonana przy użyciu falomierza WA-4500 (firmy Burleigh). Falomierz ten wykorzystano stosując opcję precyzyjnego pomiaru długości fali (na podstawie obserwacji prążków interferencyjnych na etalonie o FSR równym $1,0 \text{ cm}^{-1}$). Dokładność przyrządu w tym trybie wynosi $0,01 \text{ cm}^{-1}$, co dokładnie odpowiada minimalnej podziałce lasera. Mechanizm obracający siatką dyfrakcyjną (G2) jest ukryty, ale producent wraz z laserem dostarczył sterownik, w którym zapisana jest funkcja kalibracyjna. Dodatkowo dostarczono oprogramowanie dopasowujące parametry tej funkcji do wykonanych pomiarów kalibracyjnych.

Parametry wejściowe i wyjściowe programu dopasowującego parametry kalibracji opisuje tabela 3.4. Danymi wejściowymi był plik tekstowy z dwiema kolumnami. Pierwsza kolumna zawierała pozycje rezonatora w krokach silnika, a w kolumnie drugiej znajdowały się wyznaczone długości fali dla danych pozycji rezonatora. Po wykonaniu dopasowania należało zapisać plik konfiguracyjny lasera, a następnie wysłać go do sterownika, gdzie wszystkie parametry wymienione w tabeli 3.4 zostały zapamiętane. Sterownik wykorzystywał te dane do przeliczeń długości fali na pozycję rezonatora i na odwrót.

Informacje o pozycji rezonatora i długości fali lasera mogły pochodzić z różnych źródeł. Dane takie można uzyskać również przy pomocy lamp z katodą wnątkową (w laboratorium dostępne były trzy lampy wypełnione argonem, neonem i kryptonem). Niestety, z powodu niedokładności lasera kalibracja z wykorzystaniem lamp z katodą wnątkową nie była optymalnym rozwiązaniem, co było wyraźnie widać po wykonaniu bardzo starannej kalibracji przy pomocy falomierza.

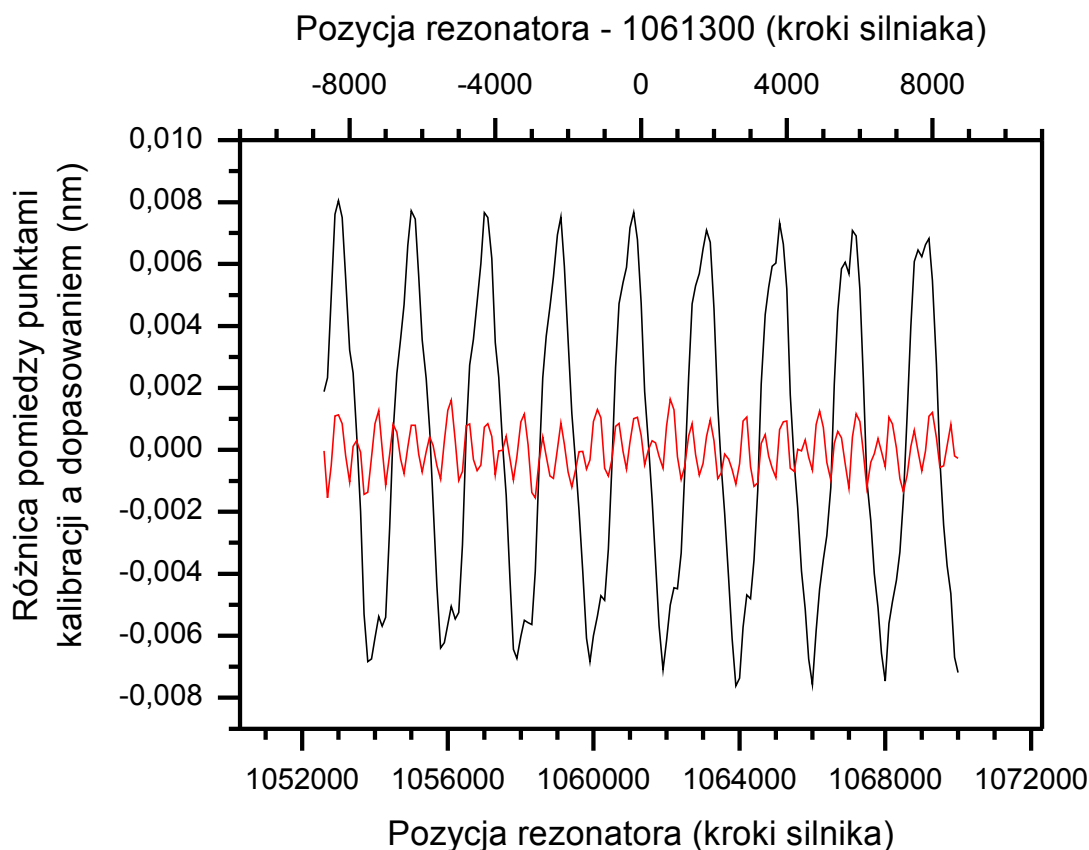
W trakcie wykonania kalibracji przy pomocy falomierza i dostarczonego oprogramowania dopasowującego okazało się, że rzeczywiste zmiany długości fali znacznie odbiegają od krzywej przewidzianej przez producenta. Odstępstwa te miały charakter

Nazwa parametru	Znaczenie	Wartość	Parametr dopasowania
GrazingGrooves	liczba rys na milimetr dla siatki G1	2400	nie
LittrowGrooves	liczba rys na milimetr dla siatki G2	2400	nie
GrazingAngle	kąt padania na siatkę G1	85°	nie
LinearOffset	przesunięcie liniowe śruby w milimetrach	87,519751	tak
AngleOffset	przesunięcie katowe, kąt pomiędzy siatką a ramieniem mechanizmu	58,508549°	tak
ScrewPitch	skok śruby mechanizmu w milimetrach	0,250	nie
LeverLength	długość ramienia mechanizmu strojenia w milimetrach (wartość w pobliżu 120 mm)	119,358800	tak
Steps	liczba kroków na pełen obrót silnika	2000	nie
GrazingOrder	rząd w którym pracuje siatka G1	1	nie
LittrowOrder	rząd w którym pracuje siatka G2	1	nie
MotorSign	zależność rosnąca lub malejąca pomiędzy krokami silnika a długością fali	-1	nie

Tabela 3.4. Parametry kalibracji wpisywane do sterownika lasera barwnikowego NarrowScan™. Podane wartości są parametrami wpisanymi fabrycznie.

cykliczny i ich okres dokładnie pokrywał się z liczbą kroków na pełen obrót silnika krokowego (2000 kroków, Tabela 3.4 [48]). Na rysunku 3.6 zamieszczono przykładową różnicę pomiędzy dopasowaną funkcją a danymi kalibracyjnymi (danymi wejściowymi dopasowania).

Zakres 2000 kroków odpowiada w przybliżeniu zakresowi 6 Å (dla częstotliwości podstawowej, dla drugiej harmonicznej 3 Å). W pomiarach struktury rotacyjnej cząsteczki Cd₂ w stanach elektronowych A¹0_u⁺ (patrz rozdział 4.2.2 strona 104) i B¹1_u (podrozdział 4.3.2.c strona 121) wykonano skany w długości fali odpowiadającej częstotliwości drugiej harmonicznej w zakresach około 2 Å. Nieuwzględnienie tych oscylacji doprowadziłoby do istotnych przekłamań wyników doświadczenia.



Rys. 3.6. Różnica pomiędzy danymi kalibracyjnymi a krzywą kalibracyjną wyznaczoną dla lasera NarrowScanTM z barwnikiem kumaryna 120 w metanolu.

Czarna linia (–) – różnica pomiędzy wielomianem a danymi kalibracyjnymi, czerwona linia (–) – różnica pomiędzy wielomianem z sinusem a danymi kalibracyjnymi.

Przeprowadzone testy wykazały, że zaobserwowany efekt jest powtarzalny. W połączeniu z faktem, że okres zmian długości fali dokładnie odpowiada pełnemu obrotowi silnika krokowego, należało stwierdzić, że zmiany te są wynikiem niedokładności w mechanizmie przestrajania lasera (przypuszczalnie oś obrotu śruby przesuwającej siatkę nie pokrywała się z osią symetrii tej śruby).

Jedynym rozsądnym rozwiązaniem było uwzględnienie tego efektu w krzywej kalibracyjnej. Krzywa zapisana wewnątrz sterownika dostarczonego przez producenta lasera nie mogła być zmodyfikowana, więc należało zrezygnować z korzystania przeliczeń wewnątrz sterownika i zawartej w nim krzywej kalibracyjnej. Zamiast tego

posłużono się wielomianem opisującym zmiany długości fali w szerokim zakresie, a w celu uwzględnienia okresowych zmian, dodano do niego funkcję sinus (o okresie 2000 kroków) z odpowiednimi parametrami. Uzyskana dokładność dopasowania krzywej umożliwiła poprawne przeprowadzenie pomiarów.

Na rysunku 3.6 umieszczono różnicę pomiędzy zastosowaną krzywą kalibracyjną a danymi, które posłużyły do wyznaczenia tej krzywej. Dla czarnej linii krzywą kalibracyjną był wielomian stopnia piątego i w tym wypadku wyraźnie widać okresowe zmiany długości fali o okresie 2000 kroków. Czerwoną linią oznaczono różnicę w dopasowaniu, gdy funkcją kalibracyjną był ten sam wielomian powiększony o odpowiednio sparametryzowaną funkcję sinusa. Po stwierdzeniu, że okres tego sinusa wynosi w przybliżeniu 2000 kroków założono, że jest to dokładna wartość tego parametru. Pozostałe parametry funkcji sinus: amplitudę (A) oraz przesunięcie fazowe (X_c) dopasowano razem z wielomianem korzystając z programu Origin 7.0 (OriginLab Corporation). Wyniki tego dopasowania umieszczono w tabeli 3.5. Niepewności reprezentują wyznaczone standardowe odchylenie dla danego parametru. Wykresu

Parametr	Wartość	Niepewność
B_0 (nm)	444,36308	$\pm 0,00011$
B_1 (nm)	$-0,000295385$	$\pm 5,6 \cdot 10^{-8}$
B_2 (nm)	$-7,82 \cdot 10^{-11}$	$\pm 9,0 \cdot 10^{-12}$
B_3 (nm)	$6,7 \cdot 10^{-15}$	$\pm 2,6 \cdot 10^{-15}$
B_4 (nm)	$-1,8 \cdot 10^{-19}$	$\pm 1,3 \cdot 10^{-19}$
B_5 (nm)	$-7 \cdot 10^{-23}$	$\pm 1 \cdot 10^{-21}$
X_c	-788,79966	$\pm 3,66302$
T^*	2000	-
A (nm)	0,006925	$\pm 0,000079$

Tabela 3.5. Parametry zastosowanej kalibracji lasera barwnikowego NarrowScan™. Parametry B_0, \dots, B_5 to kolejne współczynniki dopasowanego wielomianu; X_c, T oraz A – parametry funkcji sinus, odpowiednio: przesunięcie fazowe, okres oraz amplituda. Gwiazdką (*) oznaczono ustalony parametr. Dopasowania dokonano dla $X = \text{pozycja rezonatora} - 1061300$.

kalibracji nie umieszczono w przedstawionym opracowaniu, ponieważ w pełnej skali zarówno dopasowane krzywe, jak i punkty pomiarowe, są nieodróżnialne od prostej.

3.4. Układ podwajania częstotliwości lasera

W przeprowadzanych doświadczeniach do wzbudzenia cząsteczek potrzebne było promieniowanie o długościach fali od 200 nm do 300 nm. Najbardziej optymalnym sposobem otrzymania promieniowania o długości fali z tego przedziału jest podwojenie częstotliwości światła o długości fali z przedziału 400 nm do 600 nm. W opisywanych doświadczeniach do tego celu zastosowano kryształy nieliniowe BBO (β -barium borate) typ I firmy Radiant Dyes Laser & Accesories GmbH oraz BBO typ II firmy Ekspla.

Aby kryształ nieliniowy mógł wygenerować drugą harmoniczną, musi być spełniony warunek dopasowania fazowego, który jest szczególny przypadkiem warunku generacji częstotliwości sumacyjnej [49]:

$$k(2\omega) = 2k(\omega), \quad (3.14)$$

gdzie $k(2\omega)$ jest wektorem falowym wygenerowanej drugiej harmonicznnej; $k(\omega)$ to wektor falowy promieniowania, tak zwanej częstotliwości podstawowej, z której generowana jest wyższa harmoniczna. Wektor falowy jest związany z prędkością fazową fali związkiem: $v_f = \omega/k(\omega) = c/n(\omega)$, gdzie n to współczynnik załamania. Podstawiając powyższą zależność do wzoru (3.14) można zauważyć, że warunkiem dopasowania fazowego jest równość prędkości fazowych fali wygenerowanej i fali generującej:

$$v_f(2\omega) = v_f(\omega). \quad (3.15)$$

W kryształach nieliniowych warunek ten spełniony jest jedynie dla określonego kierunku wiązki laserowej względem osi optycznej kryształu. Jeśli wektor $k(\omega)$ leży w płaszczyźnie prostopadłej do osi kryształu, to wówczas druga harmoniczna i fala podstawowa propagują się w jednym kierunku.

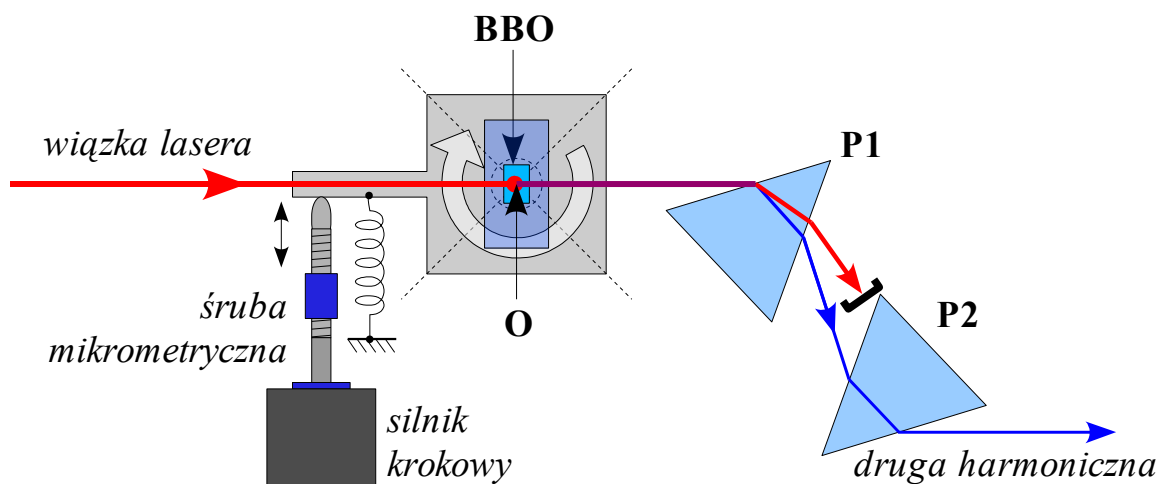
Foton drugiej harmonicznnej powstaje z dwóch fotonów fali podstawowej. Z tego powodu natężenie drugiej harmonicznnej jest proporcjonalne do kwadratu natężenia fali

podstawowej. Gdy w doświadczeniu pojawiały się problemy z otrzymaniem drugiej harmonicznej stosowano soczewkę o ogniskowej 8 cm. Rozwiązanie to stosowano jedynie w wypadku niskich natężeń, gdyż zbyt duże natężenie wiązki mogło powodować uszkodzenie kryształu. Poza tym ogniskowanie powoduje pojawienie się dodatkowych kierunków fali, co może doprowadzić nawet do osłabienia generowanej wiązki.

W celu utrzymania warunku dopasowania fazowego podczas przestrajania lasera barwnikowego należało odpowiednio obracać kryształ nieliniowy wraz ze zmianą długości fali. Z tego powodu kryształ musiał być zainstalowany w mechanizmie, który zapewniał taki obrót. Częścią rozwoju układu pomiarowego była modyfikacja lub zmiana tego mechanizmu, co opisane jest poniżej.

3.4.1. Pierwotny układ podwajania częstotliwości

Część pomiarów wykonano stosując istniejący mechanizm strojenia kryształu. Zaletą tego mechanizmu była prostota budowy (schemat na rysunku 3.7). Wiązka lasera barwnikowego padała na kryształ umieszczony na obrotowym stoliku, którego obrót wywołany był przez ramię popychane śrubą mikrometryczną kontrolowaną za pomocą silnika krokowego.

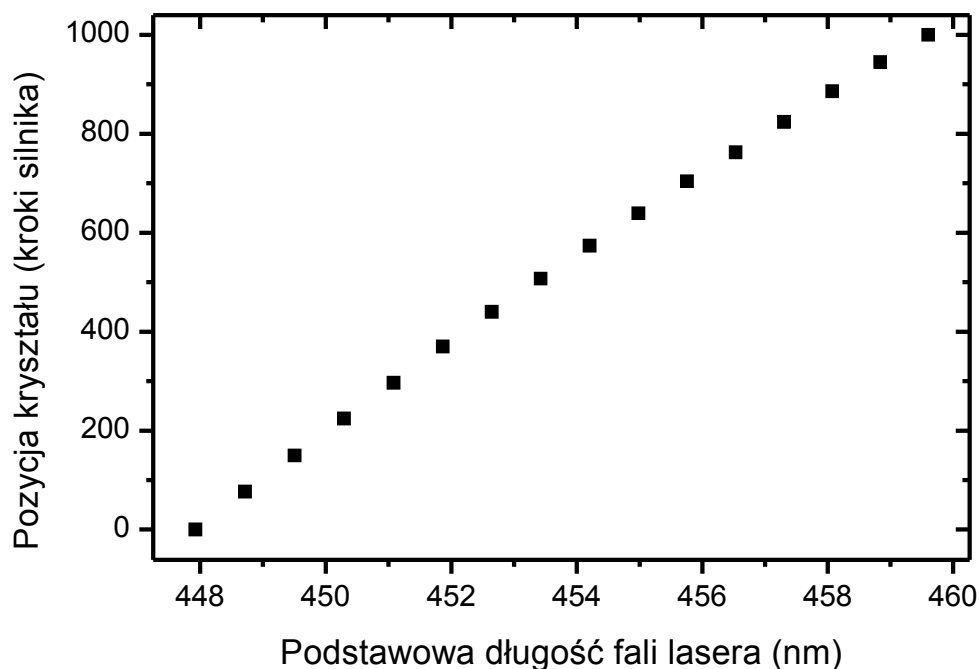


Rys. 3.7. Schemat pierwotnego mechanizmu obrotu kryształu nieliniowego.

P1, P1 – kwarcowe pryzmaty separujące drugą harmoniczną od fali podstawowej.
O – Oś obrotu przechodząca dokładnie przez środek kryształu, zorientowana prostopadle do płaszczyzny rysunku.

Wygenerowana druga harmoniczna separowana była od fali podstawowej za pomocą kwarcowego pryzmatu (P1). Na drodze wiązki o podwojonej częstotliwości ustawiony był drugi kwarcowy pryzmat (P2) z kątem łamiącym ustawionym w przeciwnym kierunku w stosunku do pierwszego pryzmatu (P1). Zastosowanie drugiego pryzmatu było konieczne w celu zniwelowania zmiany kierunku wiązki podczas przestrajania. Miejsce oddziaływania światła z cząsteczkami znajdowało się kilka metrów od pryzmatu, dlatego podczas nawet niewielkiego przestrajania długości fali przesunięcie wiązki od pierwotnego kierunku mogło być zbyt duże. Zastosowanie drugiego pryzmatu pozwalało na zachowanie stałego kierunku wiązki i prowadziło jedynie do niewielkiego równoległego przesunięcia wiązki podczas przestrajania.

Odległość między pryzmatami była niewielka, więc przesunięcie toru wiązki podczas przestrajania było również bardzo małe i w przeprowadzanych doświadczeniach mogło być zignorowane.

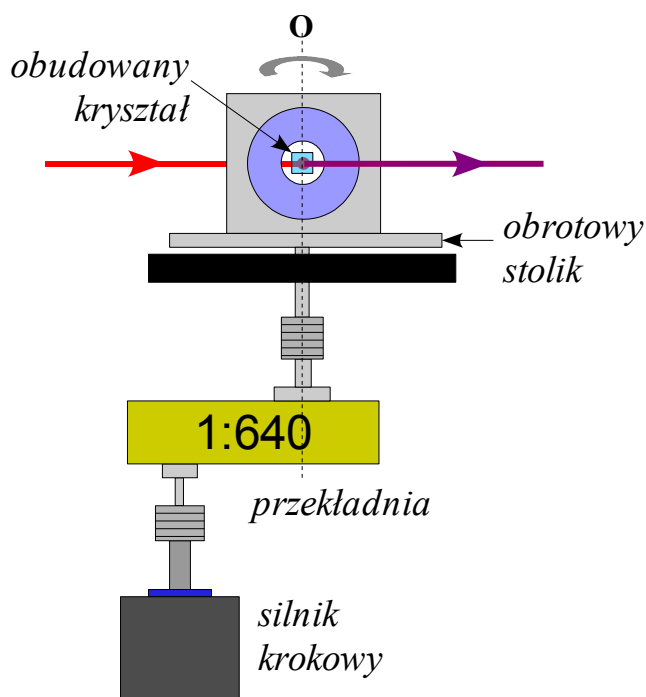


Rys. 3.8. Przykładowa kalibracja kryształu nieliniowego BBO typ I.
Zastosowany barwnik w laserze: kumaryna 47 w metanolu.

W celu skorelowania obrotu kryształu z przestrajaniem długości fali lasera barwnikowego konieczne było wykonanie kalibracji kryształu. Kalibracja polegała na stworzeniu tabeli z kątami (określonymi pozycją silnika krokowego) pod jakimi kryształ był ustawiony w optymalnej pozycji dla wybranych długości fal lasera barwnikowego. W trakcie zwykłego pomiaru pozycja kryształu dla danej długości fali lasera jest ekstrapolowana na podstawie tej tabeli. Ekstrapolacji dokonuje oprogramowanie kontrolujące pomiar. Przykładowy wykres sporządzony na podstawie takiej tabeli prezentuje rysunek 3.8.

3.4.2. Zmodyfikowany układ podwajania częstotliwości

Opisywany wcześniej mechanizm obrotu kryształu okazał się bardzo skuteczny zarówno we wcześniejszych doświadczeniach, jak i w pomiarach dowodzących istnienie słabego momentu dipolowego przejścia $^31_u(5^3P_1) \leftarrow X^10_g^+$ (patrz rozdział 4.4 strona 141). Jednak po przejściu do obszaru krótszych długości fal pojawiły się



Rys. 3.9. Schemat zmodyfikowanego mechanizmu obrotu kryształu. O – oś obrotu kryształu w płaszczyźnie rysunku.

problemy. Okazało się, że dla krótszych długości fal oraz dla posiadanych kryształów nieliniowych obrót kryształów na jednostkę długości fali musi być znacznie większy. W efekcie stał się konieczny precyzyjniejszy mechanizm obrotu o szerszym zakresie kątów. Mechanizm z ramieniem wprowadzał duże ograniczenia na dostępny zakres kątów, przez co pomiary dla szerokich zakresów długości fal należało wykonywać nawet w trzech niezależnych częściach!

Z tego powodu zmodyfikowano sposób obrotu stolika, na którym znajdował się kryształ. Stolik z ramieniem popychanym śrubą mikrometryczną zastąpiono stolikiem obracającym poprzez przekładnię (RS Components) o przełożeniu 1:640 (rysunek 3.9). Pozostała część układu odpowiedzialna za separację drugiej harmonicznej pozostała bez zmian. Rozwiązanie to zlikwidowało ograniczenia, co do dostępnych kątów obrotu kryształu i konieczność wykonywania pomiarów w wielu niezależnych częściach. Poprawieniu uległa też precyzja obrotu kryształu. Podstawową wadą tego rozwiązania jest konieczność wybierania dość dużych luzów mechanicznych na przekładni, co znacznie utrudniało manualne ustawienie kryształu.

3.4.3. Konwerter częstotliwości

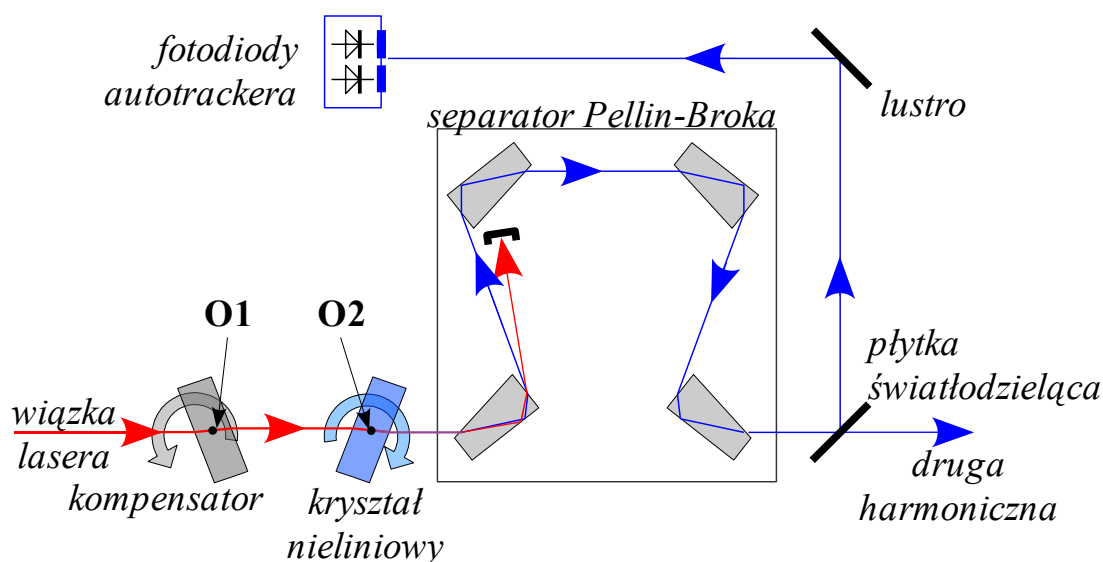
Ostatecznie mechanizm obrotu kryształem został zastąpiony komercyjnym rozwiązaniem układu konwersji częstotliwości (ang. frequency conversion unit) firmy Radiant Dyes Laser & Accesories GmbH. Obecnie w laboratorium znajdują się dwa takie układy: jeden zainstalowany na stałe w obudowie z laserem barwnikowym NarrowScan™, drugi w niezależnej obudowie żeby można było go wykorzystywać z dowolnym laserem.

Układ został zaprojektowany w taki sposób, aby wiązka wyjściowa zachowywała zarówno kierunek jak i pozycję toru propagacji. W poprzednim układzie zastosowano dwa pryzmaty, żeby odseparowana wiązka drugiej harmonicznej zachowywała kierunek podczas przestrajania lasera, natomiast powstałe przesunięcia wiązki były ignorowane. W układzie komercyjnym zastosowano komplet czterech identycznych pryzmatów Pellin-Broka tworzących separator Pellin-Broka (rysunek 3.10). Pierwsze dwa pryzmaty działają tak samo jak w poprzednim przypadku, zapewniając zachowanie kierunku wiązki wyjściowej. Kolejna para pryzmatów znosi wprowadzone podczas przestrajania

przesunięcia wiązki. Zgodnie z dokumentacją [48] układ separacji Pellin-Broka transmittuje aż 90 % wygenerowanej drugiej harmonicznej.

Należy też pamiętać, że sam kryształ nieliniowy może być potraktowany jako płytka równoległościenna. Obrót takiej płytki prowadzi również do przesuwania się wiązki wyjściowej. W celu zniwelowania tego efektu w układzie komercyjnym, przed kryształem, ustawiona jest płytka równoległościenna o tej samej grubości co kryształ i obracana synchronicznie z kryształem w przeciwnym kierunku. Płytkę tę oznaczono na rysunku 3.10 jako kompensator.

Taka dbałość o zachowanie kierunku i pozycji wiązki wynika między innymi z trybu, w jakim może pracować ten układ. Dostępne są dwa tryby pracy: tablicy oraz autośledzenia (ang. autotracking mode). Pierwszy tryb jest analogiczny do tego, jak działały poprzednie układy, natomiast tryb autośledzenia wykorzystuje fakt, że gdy kryształ jest lekko odstrojony od pozycji, w której następuje dopasowanie fazowe, wiązka wyjściowa staje się niesymetryczna. W tym celu, za pomocą płytki światłodzieliącej, z wiązki wyjściowej zabierane jest 4 % natężenia promieniowania, które następnie kierowane jest przez lustro na parę blisko ułożonych fotodiod. Sygnały z fotodiod są porównywane między sobą i w ten sposób ustalić kształt wiązki wyjściowej. Z kolei na



Rys. 3.10. Schemat budowy komercyjnego układu konwersji częstotliwości. O1, O2 – oś obrotu odpowiednio kompensatora i kryształu nieliniowego.

tej podstawie obraca się kryształ w sposób, który przywróci symetryczność wiązki (optymalność dopasowania fazowego).

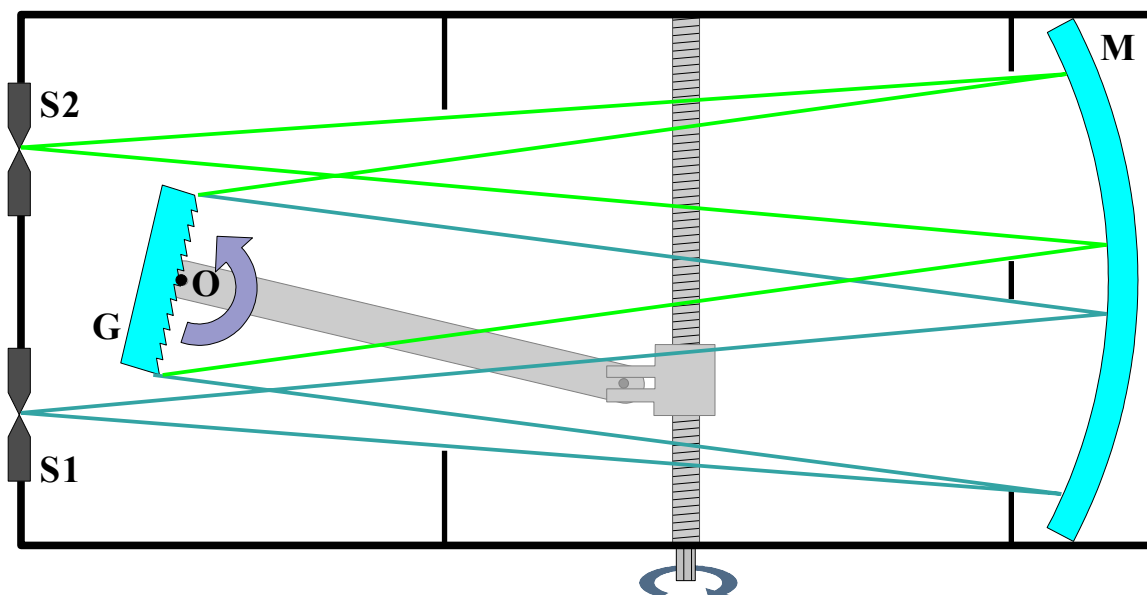
Rozwiązanie to doskonale funkcjonuje, gdy natężenie wiązki wyjściowej jest dostatecznie duże oraz, gdy prędkość przestrajania lasera nie jest za duża. W praktyce ten tryb pracy układu konwersji częstotliwości zastosowano, gdy w pomiarach wykorzystywano laser barwnikowy NarrowScan™, ponieważ tylko wtedy warunki poprawnego działania były spełnione (czyli podczas pomiarów struktury rotacyjnej przejść elektronowych $A^1 0_u^+ \leftarrow X^1 0_g^+$ oraz $B^1 1_u \leftarrow X^1 0_g^+$).

W pomiarach, w których nie wykorzystywano trybu autośledzenia jedna z fotodiod była wykorzystywana do monitorowania natężenia wiązki drugiej harmonicznej podczas skanu. Sygnał ten posłużył do normalizowania obserwowanych sygnałów (patrz rozdział 3.6.2 na stronie 85).

3.5. Monochromator Jarrell Ash 8200

W pomiarach widma fluorescencji (rozdział 4.3.2.b strona 119), w których laser dostrojony jest do wybranego przejścia rotacyjno-oscylacyjnego w cząsteczce, zastosowano monochromator Jarrell Ash 8200 (Ebert 500 mm) z siatką dyfrakcyjną 1180 rys na milimetr. Schemat tego monochromatora umieszczono na rysunku 3.11.

Szczeliny wejściowa i wyjściowa leżą w jednej płaszczyźnie, w której również znajduje się ogniskowa lustra parabolicznego (**M**). Oś symetrii tego lustra jest prostopadła do płaszczyzny zawierającej szczeliny. Taka geometria zmienia obraz szczeliny wejściowej w równoległą wiązkę, która pada na siatkę dyfrakcyjną. Siatka dyfrakcyjna ugina wiązkę pod różnymi kątami dla różnych długości fali. Ugięte równoległe wiązki o różnych długościach fali padają na lustro paraboliczne i zostają przez nie zogniskowane w płaszczyźnie zawierającej szczeliny. Miejsce zogniskowania wiązki zależy od długości jej fali i kąta, pod jakim ustawiona jest siatka dyfrakcyjna. Szczelina wyjściowa wybiera tylko jeden wąski zakres długości fal, który był zarejestrowany przez fotopowielacz.



Rys. 3.11. Schemat monochromatora Jarrell Ash 8200. S1 i S2 – szczeliny odpowiednio wejściowa i wyjściowa; G – siatka dyfrakcyjna; M – lustro paraboliczne; O – oś obrotu siatki dyfrakcyjnej.

Opisana powyżej geometria powoduje, że kąt zawarty pomiędzy wiązką padającą na siatkę dyfrakcyjną, a wiązką ugiętą przez siatkę i obserwowaną przez fotopowielacz jest stały. Wybór długości fali odbywa się poprzez zmianę kąta ustawienia siatki. Równanie siatki dyfrakcyjnej wyraża się wzorem:

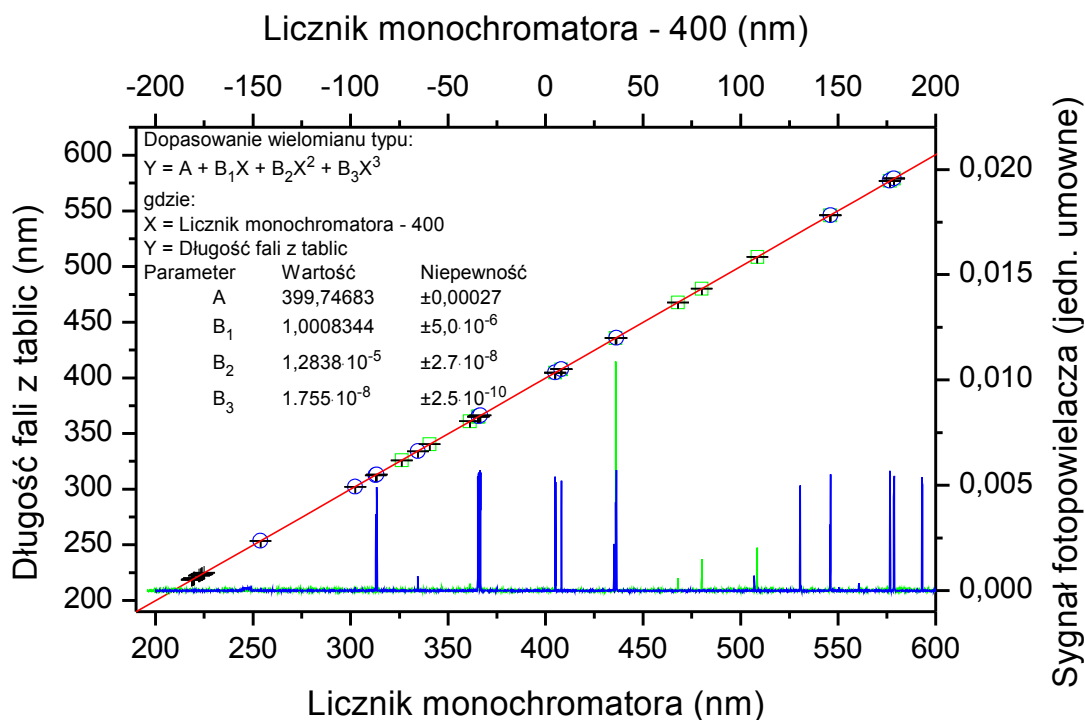
$$\sin \alpha - \sin \beta = k \frac{\lambda}{d}, \quad (3.16)$$

gdzie α – kąt padania na siatkę, β – kąt ugięcia wiązki, d – stała siatki, k – rząd ugięcia. Korzystając z tego wzoru i faktu, że dla obserwowanej długości fali suma kątów α i β jest stała otrzymujemy:

$$2 \sin(\alpha - \gamma) \cos \gamma = k \frac{\lambda}{d}, \quad (3.17)$$

gdzie γ to średnia arytmetyczna z kątów α i β i jest stałą określoną przez budowę monochromatora.

Siatka dyfrakcyjna połączona jest z silnikiem krokowym poprzez mechanizm, który ma zapewnić liniowość przestrajania. Na wykresie 3.11 zamieszczono kalibrację



Rys. 3.12. Kalibracja monochromatora Jarrell Ash model 8200 (Ebert 500 nm) z siatką dyfrakcyjną 1180 rys/mm.

Niebieskie koła (○) – rozpoznane linie dla rtęciowej lampy widmowej; Niebieska linia (–) - zarejestrowane widmo lampy rtęciowej; Zielone kwadraty (□) – rozpoznane linie lampy kadmowej; zielona linia (–) – zarejestrowane widmo lampy kadmowej. Czarne krzyżyki (+) - punkty zebrane z użyciem promieniowania laserowego (patrz tekst); Czerwona linia (–) - dopasowany wielomian.

monochromatora z wykorzystaniem rtęciowej i kadmowej lampy widmowej. Na osi poziomej umieszczono wskazanie licznika monochromatora, który w przybliżeniu wskazuje długość fali z dokładnością do 0,1 nm (1 nm licznika monochromatora odpowiada 72 krokom silnika).

Na podstawie tablic zarejestrowane linie atomowe zostały rozpoznane i przypisano im odpowiednie długości fal. Część silnych linii rtęciowych wystąpiło również jako słabe linie w widmie lampy kadmowej co wskazuje na zanieczyszczenie tej lampy rtęcią. Przy kalibracji szczególnie ważnym było uwzględnienie krótkofalowego obszaru (od 220 nm do 230 nm), w którym oczekiwano wystąpienia widma fluorescencji ze stanu elektronowego $B^1 1_u$ cząsteczki Cd_2 . Między innymi był to powód wykorzystania

lampy kadmowej posiadającej silną linię (228,8022 nm) w interesującym obszarze. Niestety, wszystkie dostępne lampy widmowe zamknięte były w bańkach wykonanych z materiału absorbującego ultrafiolet. Nawet silna linia rtęciowa 253,6517 nm [50] została ledwo zarejestrowana.

W interesującym obszarze 220-230 nm nie zaobserwowano żadnej linii. Aby rozwiązać ten problem, należało znaleźć inne źródło światła o znanej długości fali. Jedynym dostępnym urządzeniem był wykalibrowany falomierzem laser barwnikowy z układem podwajania częstotliwości. Wiązkę drugiej harmonicznej lasera barwnikowego LCR1 zogniskowano na szczeliny monochromatora i ustawiono laser na kilka wybranych długości fal w zakresie od 219 nm do 225 nm (dla drugiej harmonicznej). W okolicy każdej z tych długości fali wykonano krótki skan monochromatorem i na tej podstawie wyznaczono brakujące punkty kalibracji.

Zastosowana metoda nie zapewniała tak dużej dokładności jak lampa widmowa, ale stanowiła jedyny dostępny sposób weryfikacji kalibracji w interesującym zakresie długości fal. Otrzymane punkty potraktowano jako niepewne i założono, że ich waga jest 10 razy mniejsza niż wagi punktów wyznaczonych na podstawie obserwacji linii atomowych.

Dopasowania wielomianu do otrzymanych punktów wykonano dla przesuniętej o 400 nm osi odciętych (patrz górna oś na rysunku 3.12). Operacja ta miała na celu zmniejszenie korelacji pomiędzy parametrami wielomianu [47]. Wartość 400 nm wybrano na podstawie zaokrąglonej średniej z położenia wszystkich punktów. Nie uwzględnienie korelacji pomiędzy parametrami wielomianu mogło prowadzić do poważnych błędów, zwłaszcza przy zaokrągleniach.

3.6. Oprogramowanie kontrolujące pomiar

Ważnym elementem aparatury pomiarowej jest oprogramowanie kontrolujące pomiar. Przy tak dużej ilości gromadzonych danych komputer jest niezbędnym urządzeniem. Pierwotnie wykorzystywano oprogramowanie napisane przez Kielbasę opublikowane w Koperski i inni [17]. Oprogramowanie to działało poprawnie, ale posiadało

szereg wad utrudniających pomiary. Tu wymienione zostaną jedynie najważniejsze wady.

1. Przy odczycie sygnałów z oscyloskopu program pomijał informacje o jednostkach, w jakich wyrażony jest sygnał widoczny na oscyloskopie. Oznaczało to, że jeśli sygnał stawał się zbyt mały lub zbyt duży do rejestrowania przez oscyloskop przy bieżącym ustawieniu nie można było zmienić tego ustawienia na bardziej optymalne.

2. Możliwy był pomiar jednego typu na kanał oscyloskopu. Jeśli były konieczne pomiary z jednego źródła sygnałów w różnych zakresach czasowych należało wykonać dwa niezależne pomiary (skany), co stanowiło poważne wydłużenie czasu pomiarowego.

3. Program nie synchronizował odczytu oscyloskopu z dostrojeniem lasera. Na szczęście powstałe w ten sposób przesunięcie skali było mniejsze niż dokładność kalibracji lasera.

4. Kod źródłowy programu napisany był w sposób, który prawie uniemożliwiał jego analizę i rozbudowę.

Podczas, gdy w laboratorium pojawiły się nowe elementy aparatury: laser barwnikowy NarrowScanTM oraz jednostka konwersji częstotliwości, stworzenie nowego oprogramowania, pozbawionego wymienionych wad stało się koniecznością i stanowi ważną częścią tej rozprawy.

Nowy program kontrolujący pomiary napisano korzystając z C++ Builder 6 (firmy Borland[®]) w wersji Personal na licencji edukacyjnej. Do komunikacji z urządzeniami peryferyjnymi wykorzystano standard VISA (ang. Virtual Instrument Software Architecture) [51]. Sterowniki tego standardu są dołączane do większości urządzeń firmy National Instrument, można je również pobrać ze strony internetowej tej firmy. Również inne firmy, takie jak np. Agilent Technologies wspierają ten standard.

Standard VISA został wykorzystany w celu ujednoczenia sposobu komunikacji z różnego typu urządzeniami. Dopóki nie są wykorzystywane jakieś szczególne właściwości sprzętu, standardy komunikacyjne takie jak RS-232, GPIB, USB nie wykazują różnic w sposobie programowania, nawet jeśli urządzenie podłączone jest do innego komputera połączonego z siecią komputerową. Dodatkową zaletą standardu VISA jest

ułatwiona możliwość przenoszenia tworzonego oprogramowania na inne systemy operacyjne (Windows 95, Windows XP, Linux, Solaris, Mac OS X i inne) i inne komputery (PC, Macintosh i inne).

Do komunikacji z oscyloskopem TDS 210 firmy Tektronix [52] zastosowano pierwotnie kartę GPIB TNT2 firmy National Instrument. Po wymianie komputera na nowszy konieczna stała się wymiana tej karty na produkt firmy Agilent Technologies. Dzięki zastosowaniu standardu VISA wymiana karty GPIB nie pociągnęła za sobą konieczności przebudowy programu. W programie stworzono osobny wątek do komunikacji z tym oscyloskopem. Przy każdym pobraniu przebiegów pobierano komplet informacji o jednostkach, w jakich wyrażone są pozycja i wysokość próbek (ang. samples) tych przebiegów. To rozwiązanie umożliwiało zmianę podziałki sygnałów w trakcie trwania pomiarów, dzięki czemu można było uniknąć przekroczenia bieżącego zakresu dla danego kanału oscyloskopu. Obecnie program umożliwia wyliczenie dowolnej liczby parametrów wyznaczonych z pobranych przebiegów. Dla każdego parametru można wybrać dowolny przedział czasowy, oraz wybrać jedną z trzech dostępnych funkcji, jaka może być wyliczona dla tego przedziału. Funkcją tą może być: średnia z sygnału, standardowe odchylenie z sygnału, różnica pomiędzy najwyższym a najniższym punktem sygnału.

Do sterowania laserem barwnikowym LCR1 oraz monochromatorem Jarrell Ash 8200, wykorzystano dwuosiowy sterownik silników krokowych firmy RS-Components [53]. Jedna oś kontrolowała laser, druga sterowała monochromatorem. Poza dokonywaniem przeliczeń kalibracji program umożliwiał kontrolowanie wskazań mechanicznych liczników, które znajdowały się na obu urządzeniach. W obu przypadkach dokładnie wyznaczono związek pomiędzy obrotami liczników, a obrotami silników krokowych. W wypadku gdy silnik krokowy ulegał niekontrolowanemu zatrzymaniu lub, gdy było konieczne ręczne przestawienie ustawionej pozycji urządzenia, można wpisać do programu nową pozycję licznika, a program aktualizował wszystkie ważne informacje (pozycje silników, długości fal). Komunikacja ze sterownikiem odbywała się przez port RS-232.

Laser barwnikowy NarrowScanTM oraz jednostka konwersji częstotliwości zostały wyposażone przez producenta we własne układy sterujące połączone z komputerem

przez port RS-232. W obecnej wersji programu laser NarrowScan™ może być kontrolowany na trzy sposoby, posługując się różnymi powiązаныmi parametrami lasera. Można posługiwać się pozycją rezonatora wyrażoną w krokach silnika lub długością fali podstawowej albo długością fali drugiej harmonicznej. Obecnie program wykorzystuje krzywą kalibracyjną zapisaną wewnątrz sterownika, ale z powodów opisanych wcześniej konieczne będzie poprawienie programu w taki sposób, żeby nie korzystał z kalibracji zapisanej wewnątrz sterownika. Gdy wykorzystywano w pomiarach laser NarrowScan™ jednostka konwersji częstotliwości pracowała w trybie autośledzenia.

W celu sprawnego wykonania gęstej kalibracji lasera NarrowScan™ konieczne stało się również odczytywanie i gromadzenie danych z falomierza WA-4500. Do tego celu konieczne było połączenie za pomocą portów RS-232 komputera kontrolującego falomierz z komputerem, na którym wykonywano kalibrację.

Cały program został zaprojektowany z myślą o maksymalnym ułatwieniu jego dalszej rozbudowy. W przyszłości program zostanie podzielony na niezależne moduły, które będą odpowiedzialne za poszczególną aparaturę. Od tego momentu uzupełnianie programu o kontrolę kolejnych urządzeń będzie polegało jedynie na tworzeniu dodatkowych modułów, które będą dołączane przez użytkownika zgodnie z jego potrzebami.

3.6.1. Usprawnienia algorytmu skanowania

W celu usprawnienia przebiegu doświadczeń zadbano o to, by podczas wykonywania pomiarów czas wykorzystywany był optymalnie. Z tego powodu algorytm kontrolujący pomiar został napisany wielowątkowo. Jeden wątek odpowiadał za proces gromadzenia danych, natomiast pozostałe wątki były przypisane do każdego z kontrolowanych urządzeń. Zadbano przy tym o odpowiednią synchronizację wszystkich ważnych zdarzeń.

Wątek odpowiadający za pomiar najpierw wydaje rozkaz pozostałym wątkom by ustawiły urządzenia (laser lub monochromator) na pożądaną pozycję. Gdy urządzenia zgłaszały osiągnięcie zadanej pozycji do oscyloskopu wysyłany był rozkaz dokonania pomiarów. Gdy oscyloskop zakończył to zadanie zanim zmierzone dane zostały pobrane do komputera, wysyłano rozkaz przesunięcia pozycji lasera lub monochromatora na nową pozycję. W trakcie tego ruchu oscyloskop przysyłał dane do komputera.

Zanim nastąpi ponowny proces mierzenia za pomocą oscyloskopu, główny wątek oczekuje, aż osiągnięta zostanie nowa pozycja oraz, aż proces przesyłania danych z poprzedniego pomiaru zostanie ukończony.

Z przeprowadzonych analiz wynika, że w porównaniu do poprzedniego oprogramowania zaoszczędzono od pół do pełnej sekundy na każdy punkt pomiarowy przy jednoczesnym zwiększeniu ilości gromadzonych informacji. Przy średniej liczbie 2500 punktów pomiarowych na pełne widmo stanowiło to bardzo dużą oszczędność czasu.

3.6.2. Uśrednianie sygnału za pomocą oscyloskopu – normalizacja sygnału

W celu polepszenia jakości obserwowanych widm, sygnał z fotopowielacza był uśredniany po określonej liczbie impulsów lasera. Tego typu uśrednienia nie można wykonać używając komputera kontrolującego pomiar z powodu zbyt wolnego transferu danych z oscyloskopu. Dlatego uśrednianie to wykonywano wewnątrz oscyloskopu przy wykorzystaniu opcji „*Acquisition/Number of Acquisition for Average*” (ACQ:NUMAV) [52]. Opcja ta umożliwia uśrednianie określonej liczby przebiegów. Dla oscyloskopu TDS 210 możliwe było ustawienie uśrednienia następującej ilości przebiegów: 4, 16, 64, 256. Uśrednione przebiegi były wysłane do komputera, gdzie wyliczono z nich odpowiednie parametry z zadanych przedziałów czasowych.

W trakcie pomiarów okazywało się, że natężenia kolejnych impulsów promieniowania laserowego nie były jednakowe. Zauważono dość dużą niestabilność natężenia promieniowania od impulsu do impulsu lasera. Efekt ten bardzo negatywnie odbijał się na jakości obserwowanych widm. Uśrednianie sygnałów po kilku impulsach lasera wykonane wewnątrz oscyloskopu okazało się bardzo dobrym rozwiązaniem.

Okazało się również, że można dodatkowo poprawić jakość obserwowanych widm. Na drugim kanale oscyloskopu rejestrowano sygnał z fotodiody, która była oświetlana impulsami drugiej harmonicznej. Zakładając, że wiązka naddźwiękowa stanowi ośrodek optycznie cienki, można przyjąć, że sygnał obserwowanej fluorescencji powinien być proporcjonalny do natężenia lasera. Iloraz tych wielkości powinien być proporcjonalny do przekroju czynnego na absorpcję promieniowania σ .

Tu pojawia się problem. Jeśli przez f oznaczymy sygnał fluorescencji z fotopowielacza, a przez d sygnał z fotodiody określającej natężenie drugiej harmonicznej, to do prawidłowego wyznaczenia przekroju czynnego na absorpcję promieniowania (σ) należy zastosować wzór:

$$\sigma = C \left\langle \frac{f}{d} \right\rangle, \quad (3.18)$$

gdzie C jest stałą. Uśrednianie odbywa się wewnątrz oscyloskopu, więc wykorzystanie tej relacji nie było niemożliwe. W celu rozwiązania tego problemu należało policzyć średnią ważoną z ilorazu (3.18). Najlepiej założyć, że wagę w tej średniej stanowi natężenie drugiej harmonicznej, czyli d . Jest to bardzo rozsądne założenie, ponieważ im większe są wielkości f i d to tym dokładniej wyznaczony jest ten iloraz. Prowadzi to do relacji postaci:

$$\sigma = C \left\langle \frac{f}{d} \right\rangle_d = C \frac{\left\langle \frac{f}{d} d \right\rangle}{\sum d} = C \frac{\langle f \rangle}{\langle d \rangle n}, \quad (3.19)$$

gdzie n oznacza liczbę przebiegów jaką uśredniano. W tej formie wielkość σ może być wyznaczona na podstawie średnich z f i d , co dokładnie odpowiada wielkościom, które są dostępne podczas pomiaru. Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń nie można było obiektywnie oszacować wielkości stałej C , więc posługiwano się jedynie ilorazem średnich z f i d .

Dodatkową zaletą tego rozwiązania był fakt, że w ten sposób zostaje również uwzględniona zmienność natężenia lasera podczas przestrajania wynikająca z właściwości stosowanego barwnika. Dzięki temu otrzymywane wyniki były bardziej obiektywne. Bez wątpienia jest to skuteczna metoda normalizowania otrzymywanych sygnałów.

4. Wyniki doświadczalne i ich analiza

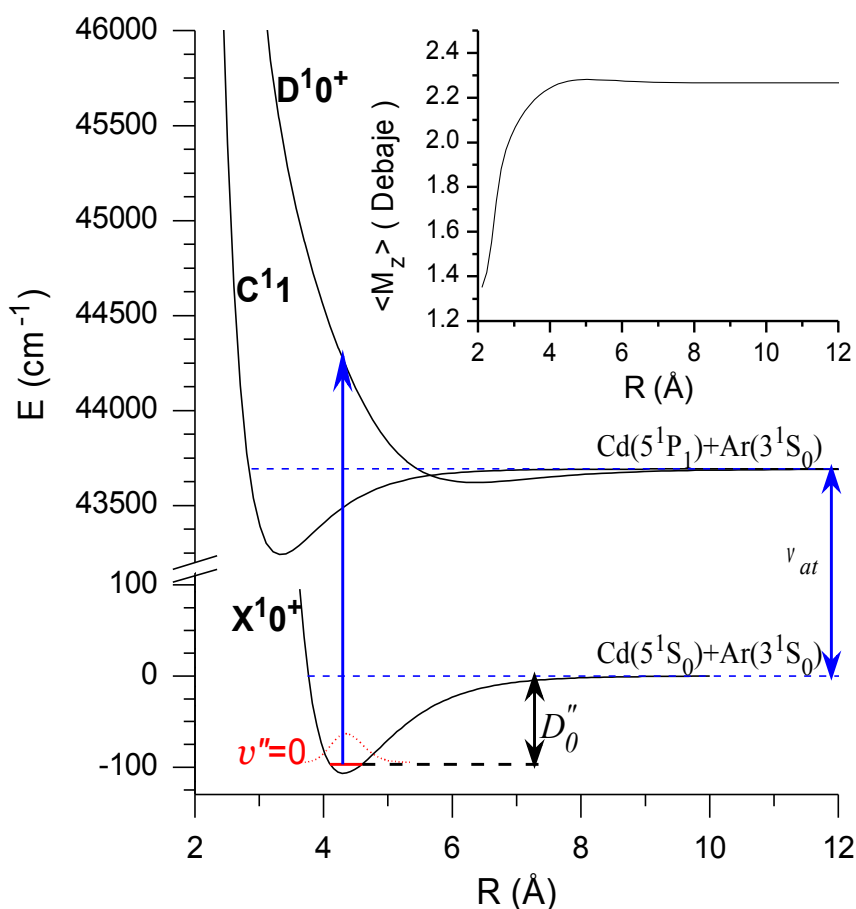
4.1. CdGs – D¹⁰⁺ (5¹P₁) ← X¹⁰⁺ – odpychająca część potencjału stanu wzbudzonego

Celem przeprowadzonych przez autora badań było wyznaczenie odpychającej części krzywych energii potencjalnej dla cząsteczek CdAr i CdKr w stanach elektronowych D¹⁰⁺ korelujących do asymptoty atomowej 5¹P₁ o energii 43692,384 cm⁻¹ [50, 54], mierzonej względem stanu podstawowego 5¹S₀ atomu kadmu.

Na rysunku 4.1 zamieszczono krzywe energii potencjalnej cząsteczki CdAr dla stanów elektronowych korelujących do asymptoty atomowej Cd(5¹P₁)+Ar(3¹S₁) wyznaczonych teoretycznie przez Czuchaja oraz Krośnickiego [55]. Zaznaczono również krzywą energii potencjalnej podstawowego stanu elektronowego cząsteczki CdAr wyznaczoną doświadczalnie przez Koperskiego i innych [17]. Jak wyraźnie widać promień równowagowy R_e' stanu elektronowego D¹⁰⁺ jest znacznie większy promienia równowagowego R_e'' dla stanu podstawowego. W wyniku tego dominującym procesem w przejściu z niskich poziomów oscylacyjnych w stanie elektronowym X¹⁰⁺ do stanu elektronowego D¹⁰⁺ jest bezpośrednia fotodysocjacja (przejścia bound-free). Na wstawce do rysunku 4.1 umieszczono moment dipolowy przejścia wyznaczony pomiędzy stanami X¹⁰⁺ i D¹⁰⁺ [56].

Dla cząsteczki CdKr schemat stanów elektronowych jest zupełnie analogiczny.

Badane przejście było już zaobserwowane przez Funka i innych [57] w cząsteczkach CdAr CdKr oraz CdNe. Autorzy [57] zastosowali technikę tak zwanego widma „action” z powodu słabej zaobserwowanej fluorescencji indukowanej laserowo (LIF),



Rys. 4.1. Schemat krzywych energii potencjalnej cząsteczki CdAr dla stanów X^10^+ i D^10^+ . Zaznaczono również stan C^11 . Stany elektronowe D^10^+ i C^11 reprezentowane są przez krzywe w postaci punktów z obliczeń ab initio Czuchaja i Krośnickiego [55], a podstawowy stan elektronowy X^10^+ reprezentowany jest przez krzywą Morse'a [17]. Na czerwono zaznaczono poziom oscylacyjny $v''=0$ i jego funkcję falową. Na wstawionym wykresie znajduje się moment dipolowy przejścia $D^10^+ \leftrightarrow X^10^+$ z wyliczeń Czuchaja i Stolla [56].

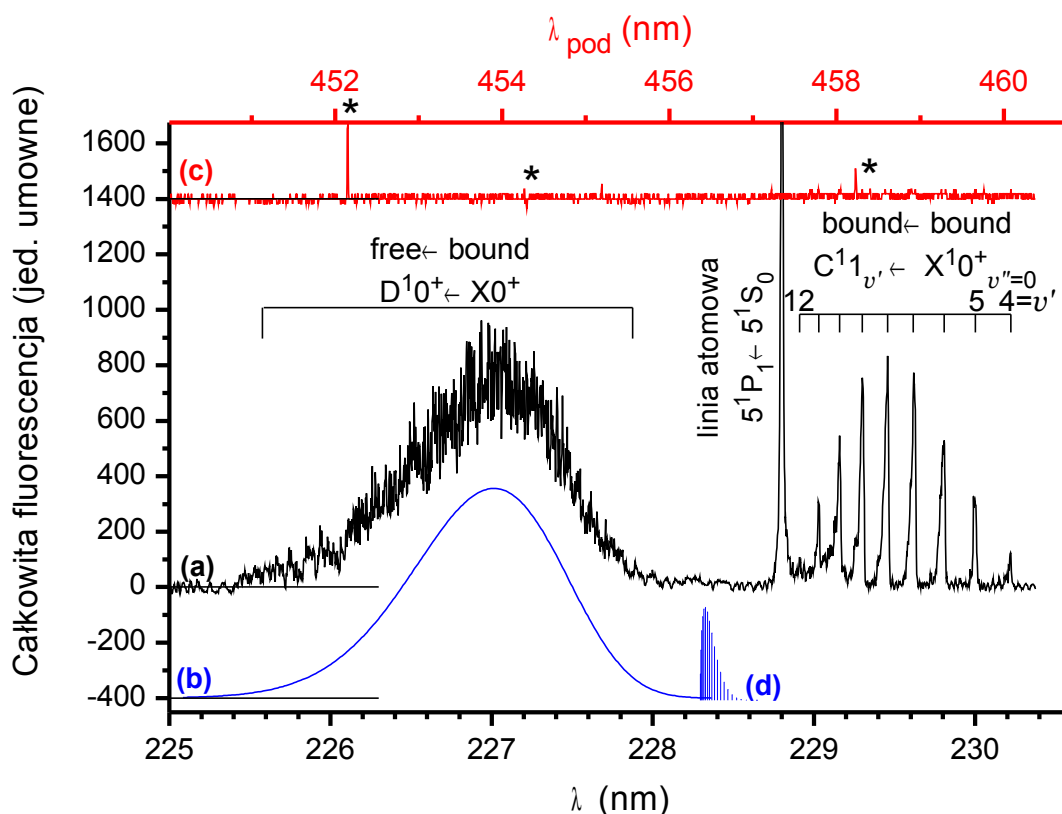
przy bezpośrednim wzbudzeniu stanu D^10^+ ze stanu podstawowego. Przy pomiarach Funk i inni zastosowali dwa lasery: pierwszy laser przestrajany był po niebieskiej stronie linii atomowej $\text{Cd}(5^1P_1 \leftarrow 5^1S_0)$, drugi – opóźniony o 4 ns – był dostrojony do przejścia atomowego 644,0 nm $\text{Cd}(5^1D_2 \leftarrow 5^1P_1)$. W trakcie przestrajania pierwszego lasera obserwowano fluorescencję emitowaną na linii atomowej $\text{Cd}(5^1D_2 \rightarrow 5^1P_1)$. Autorzy zastosowali czysty argon do produkcji cząsteczki CdAr oraz mieszaninę kryptonu (5 %) z argonem (95 %) do produkcji cząsteczek CdKr. Podczas modelowania

potencjału Funk i inni zastosowali potencjał Buckingham: $U(R) = A \cdot \exp(-bR) - C_6/R^6$. Jak sami autorzy zaznaczają, uzyskano dziwny wynik dla cząsteczki CdAr, w którym $b < 0$; $A < 0$ i $C_6 < 0$. Tą samą technikę Funk i Breckenridge [58] zastosowali przy obserwacji fotodysocjacji z użyciem przejścia $D^1 0^+ \leftarrow X^1 0^+$ w cząsteczce CdXe. Prezentowane tutaj wyniki autora wykonano przy znacznie uproszczonej metodzie pomiarowej: poprzez bezpośrednią obserwację całkowitej fluorescencji oraz zastosowanie czystego argonu (o czystości 99,999 %, Linde) i czystego kryptonu (o czystości 99,99 %, Linde). Wyniki tu prezentowane stały się podstawą publikacji [59].

4.1.1. Zaobserwowane widma

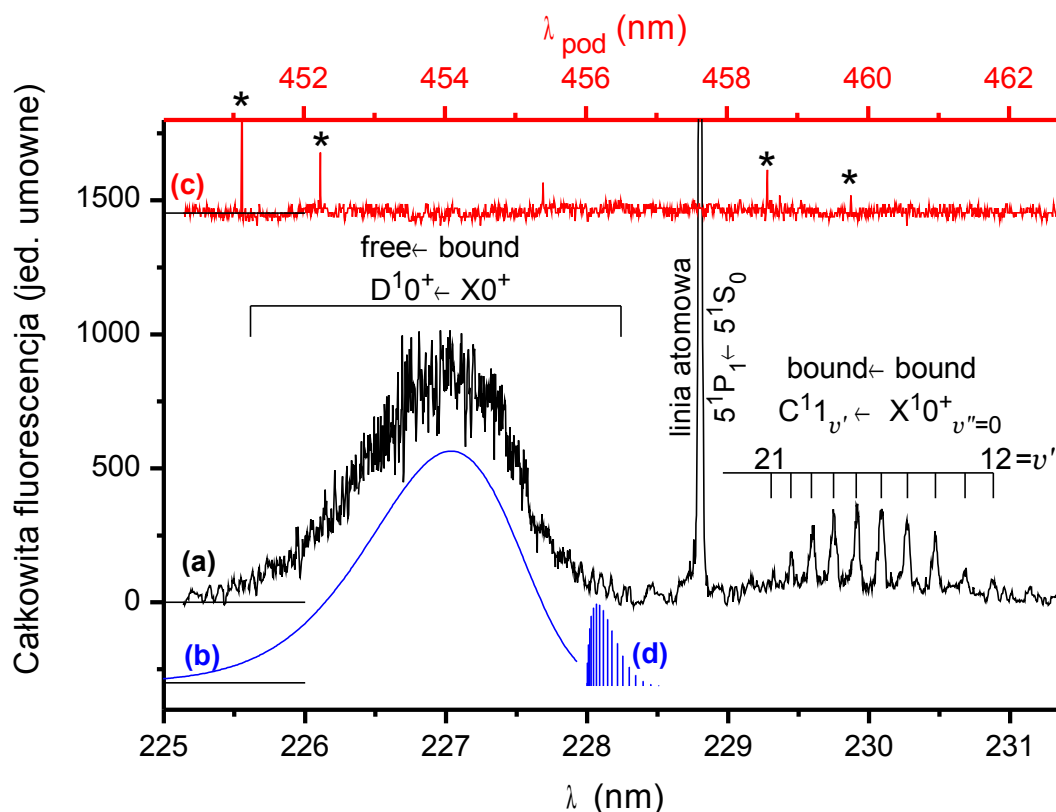
W doświadczeniu rejestrowano całkowitą fluorescencję z obszaru oddziaływania promieniowania laserowego z wiązką naddźwiękowej podczas przestrajania lasera w zakresie od 225 do około 231 nm. Na rysunku 4.2 przedstawiono otrzymane widmo wzbudzenia cząsteczki CdAr. W centrum widoczna jest linia atomowa kadmu ($5^1 P_1 \leftarrow 5^1 S_0$) 228,8022 nm [50,54]. Na lewo od tej linii w postaci szerokiego pasma z jednym maksimum znajduje się badane widmo fotodysocjacji CdAr, natomiast na prawo od linii atomowej widoczne jest widmo wzbudzenia na przejściu $C^1 1 (5^1 P_1) \leftarrow X^1 0^+$. To widmo było już przedmiotem badań przeprowadzonych przez Koperskiego i Czajkowskiego [60] i na podstawie tych badań dokonano przypisania oscylacyjnej liczby kwantowej v' .

Analogiczne widmo zaobserwowano dla cząsteczki CdKr (patrz rysunek 4.3). Widoczna jest linia atomowa kadmu ($5^1 P_1 \leftarrow 5^1 S_0$). Na lewo od linii atomowej badane widmo fotodysocjacji, na prawo widać przejścia typu bound-bound $C^1 1 (5^1 P_1) \leftarrow X^1 0^+$. Przypisanie oscylacyjnej liczby kwantowej v' do zaobserwowanych wykonano korzystając z wyników badań Koperskiego i innych [61].



Rys. 4.2. Widmo wzbudzenia cząsteczki CdAr. **(a)** – zarejestrowany sygnał całkowitej fluorescencji; **(b)** – symulowane widmo fotodysocjacji po dopasowaniu stanu końcowego; **(c)** – sygnał optogalwaniczny z katody wnekowej wypełnionej argonem w funkcji długości fali podstawowej λ_{pod} ; **(d)** – wyrażone we własnej skali przewidywane przejścia $D^1 0^+_{v'} \leftarrow X^1 0^+_{v''=0}$ przy założeniu, że stan końcowy opisany jest wyznaczoną krzywą Morse'a. Gwiazdką (*) zaznaczono zarejestrowane i rozpoznane linie Ar I [50]: 451,073, 452,232, 458,496, 459,876 nm.

Poza wykonaniem standardowej kalibracji lasera (patrz rozdział 3.2.1 strona 63), korzystając w trakcie pomiarów z drugiego kanału oscyloskopu rejestrowano sygnał z katody wnekowej wypełnionej argonem. Katoda była oświetlona podstawową częstotliwością lasera barwnikowego LCR1 odseparowaną z głównej wiązki za pomocą płytki światłdzielącej. W ten sposób, w trakcie doświadczeń, długość fali i kalibracja były bezpośrednio i obiektywnie weryfikowane. Zastosowanie tej techniki znacznie podniosło wartość przeprowadzonych pomiarów.



Rys. 4.3. Widmo wzbudzenia cząsteczki CdKr. **(a)** - sygnał całkowitej fluorescencji; **(b)** – zasymulowane widmo fotodysocjacji po dopasowaniu stanu końcowego; **(c)** – sygnał optogalwaniczny z katody wnekowej wypełnionej argonem w funkcji długości fali podstawowej λ_{pod} ; **(d)** – wyrażone we własnej skali przewidywane przejścia $D^1 0^+_{v'} \leftarrow X^1 0^+_{v''=0}$ przy założeniu, że stan końcowy opisany jest wyznaczoną krzywą Morse'a. Gwiazdką (*) zaznaczono zarejestrowane i rozpoznane linie Ar I [50]: 452,232, 454,475, 458,496 nm.

4.1.2. Analiza widm za pomocą programu BCONT

Do analizy krótkozasięgowej odpychającej części potencjału stanu elektronowego $D^1 0^+$, zastosowano numeryczną metodę BCONT LeRoya [30] (streszczenie właściwości programu znajduje się w rozdziale 2.4.1.b na stronie 41). Program ten wyposażony jest w opcję dopasowywania parametrów krzywej potencjału stanu końcowego w postaci funkcji analitycznej, takich jak na przykład potencjały Morse'a, Borna-Mayera i innych.

Z dostępnych w programie BCONT potencjałów do analizy wybrano dwie funkcje. Wyniki obliczeń *ab initio* Czuchaja [55] przewidują bardzo płytki dołek potencjału stanu D^{10^+} dla cząsteczek typu CdGs. Z tego powodu naturalnym staje się zastosowanie krzywej Morse'a do analizy badanego potencjału w postaci:

$$U_M(R) = D_e \left\{ \left[\exp(-\beta(R - R_e)) - 1 \right]^2 - 1 \right\}, \quad (4.1)$$

Drugim kandydatem na funkcję analityczną, którą można opisać potencjał stanu D^{10^+} w badanym zakresie odległości międzyjądrowych jest potencjał Borna-Mayera:

$$U_{BM}(R) = A \exp(-b(R - R_{Ex})) - C_0. \quad (4.2)$$

Jak widać, potencjał w tej formie zawiera zbyt dużą ilość parametrów. Parametry A i R_{Ex} mają inne znaczenie, ale identycznie wpływają na kształt potencjału. W tej formie parametr A oznacza wysokość potencjału dla $R = R_{Ex}$ mierzonej względem asymptoty ($-C_0$). Przyczyna zastosowania tej formy opisu potencjału Borna-Mayera pojawi się w dalszej części analizy. Dodatkowo, aby uwzględnić istnienie studni potencjału, potencjał Borna-Mayera został uzupełniony o stałą C_0 . Nie uwzględnienie tego przesunięcia uniemożliwia odtworzenie kształtu widma zarówno dla cząsteczki CdAr jak i CdKr.

Należy pamiętać, że otrzymane reprezentacje dobrze opisują potencjał jedynie w zakresie określonym przez funkcję falową stanu podstawowego. Zaobserwowane widma niosą w sobie informację o kształcie potencjału jedynie w zakresie od 3,7 do 5,3 Å dla cząsteczki CdAr oraz od 3,8 do 5,0 Å dla cząsteczki CdKr. Jest to jeden z powodów, dla którego można było z powodzeniem zastosować przesunięty potencjał Borna-Mayera.

W pracy Funka i innych [57] dla cząsteczek CdAr, CdKr i CdNe w stanie D^{10^+} zastosowano jedynie potencjał Buckingham (4.3). Niestety, nie można wykonać szczegółowego porównania prezentowanych tu wyników, ponieważ potencjał Buckingham nie jest dostępny w programie BCONT [30], który wykorzystano w prezentowanej tu analizie. Potencjał Buckingham U_{Buck} wyraża się wzorem:

$$U_{Buck} = A \exp(-bR) - \frac{C_6}{R^6}, \quad (4.3)$$

Na rysunkach 4.2 i 4.3 umieszczono zmierzone widmo fotodysocjacji (przebiegi **(a)**) oraz widmo symulowane przez program BCONT z dopasowanymi parametrami potencjału stanu D^1O^+ (przebiegi **(b)**). Wyniki symulacji przy zastosowaniu potencjałów Morse'a i Borna-Mayera nie wykazywały istotnych różnic. Z tej przyczyny na wykresach umieszczono jedynie widmo symulowane z zastosowaniem potencjału Morse'a. Fakt ten wskazuje na to, że oba sposoby opisu potencjału stanu wzbudzonego, przy pomocy funkcji Morse'a lub Borna-Mayera są równie dobre.

Podczas symulacji widma bound-free i procesu jego dopasowywania konieczne jest uwzględnienie temperatury oscylacyjnej (patrz opis właściwości wiązki naddźwiękowej, rozdział 3.1.2 strona 51). Jeśli podczas symulacji widma przy zadanych potencjałach stanów początkowego i końcowego zmienia się temperaturę oscylacyjną wyraźnie widać jak zmienia się nachylenie długofalowego zbocza tego widma. Nie uwzględnienie z odpowiednią wagą statystyczną przejść z wyższych poziomów oscylacyjnych ($v'' > 0$), tak zwanych „gorących” przejść może doprowadzić do istotnych przekłamań w otrzymanych wynikach.

W prezentowanych doświadczeniach wiązkę naddźwiękową wytwarzano przy ciśnieniu gazu nośnego $P_0 = 11$ atm i temperaturze źródła 950 K. Zastosowana dysza miała otwór o średnicy $D = 0,2$ mm. W takich warunkach oczekiwana temperatura graniczna w wiązce naddźwiękowej wynosiła $T_l = 0,54$ K, zgodnie z wzorem (3.3). Odległość od dyszy pieca do miejsca oddziaływania wiązki laserowej z wiązką naddźwiękową wynosiła $X_{eff} = 5$ mm, zatem temperatura efektywna w wiązce naddźwiękowej w tym miejscu wynosiła $T_{eff} = 3,6$ K, zgodnie z wzorem (3.8). Aby to uwzględnić i zminimalizować potencjalne błędy wynikające z występowania „gorących” przejść we wszystkich symulacjach widma fotodysocjacji założono, że temperatura oscylacyjna wynosi $T_{osc} = 5$ K.

Do pełnego uwzględnienia wszystkich warunków fizycznych pozostaje uwzględnienie momentu dipolowego przejścia. Na rysunku 4.1 we wstawionym dodatkowo wykresie umieszczono moment dipolowy w funkcji odległości międzyjądrowej R , który

został teoretycznie wyznaczony przez Czuchaja i Stolla [56]. Podczas symulacji widma fotodysocjacji cząsteczki CdAr uwzględniono wpływ momentu dipolowego. Jak już wspomniano wyżej, na podstawie przeprowadzonych doświadczeń właściwości potencjału mogą być wyznaczone jedynie dla wąskiego zakresu odległości międzyjądrowych. Podobnie moment dipolowy z tego zakresu R ma wpływ na kształt widma. W tym zakresie moment dipolowy zmienia się nieznacznie, dla przejścia $D^10^+ \leftarrow X^10^+$ moment dipolowy zmienia się gwałtownie dopiero dla $R < 3 \text{ \AA}$. W efekcie, uwzględnienie momentu dipolowego w symulacjach nie prowadzi do poważnych zmian w kształcie symulowanego widma.

Podobnego zachowania należy oczekiwać w przypadku cząsteczki CdKr. Niestety w tym przypadku autorowi nie są znane opracowania udostępniające informacje o momencie dipolowym dla tego przejścia w CdKr. Dlatego w rozważanym przypadku założono stałą wartość momentu dipolowego. Przeprowadzając porównanie jak niewielki wpływ na widmo miał moment dipolowy w przypadku cząsteczki CdAr można śmiało stwierdzić, że pominięcie momentu dipolowego w przypadku CdKr nie powinno mieć istotnego wpływu na uzyskane wyniki.

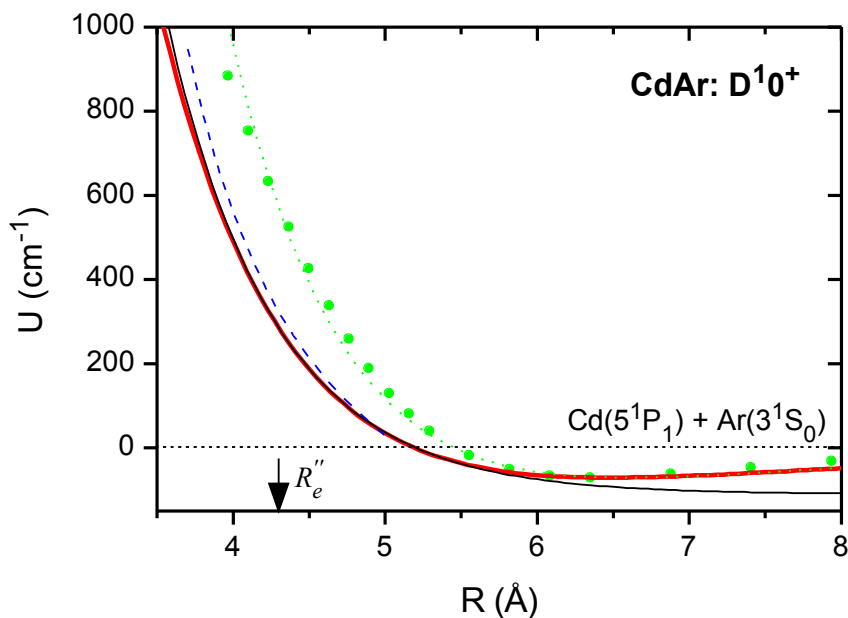
Dla widm cząsteczek CdAr i CdKr przed dopasowaniem widma symulowanego do widma doświadczalnego należy najpierw ustalić dwie rzeczy. Po pierwsze trzeba wyznaczyć początkowe wartości parametrów opisujących potencjał, aby procedura dopasowywania była zbieżna. Po drugie, ponieważ widmo nie jest bogate w charakterystyczne cechy należy ograniczyć liczbę swobodnych parametrów potencjału, aby procedura dopasowania była jednoznaczna. Wybór dopasowywanych parametrów potencjału musiał być rozsądny, aby otrzymane wyniki były obiektywne.

Oczywistym jest, że na podstawie zarejestrowanych widm nie można wyznaczać głębokości studni potencjału D_e . Parametr ten został sztywnie ustalony podczas procesu dopasowywania, żeby jego wartość nie przyjęła niefizycznej wielkości. Pozostałe parametry Morse'a: R_e i β były dobierane przez program BCNT. W przypadku potencjału Borna-Mayera zablokowanie parametrów C_0 oraz R_{Ex} wynika głównie ze sposobu funkcjonowania programu BCNT.

Wartości początkowe parametrów potencjałów zostały ustalone na podstawie wyliczeń *ab initio* Czuchaja i Krośnickiego [55] przez dopasowanie wybranych funkcji

do tych punktów. Podczas tego dopasowywania szczególny nacisk położono na obszar dostępnych w doświadczeniu odległości międzyjądrowych. Zwrócono też szczególną uwagę na parametry, które nie są zmieniane podczas właściwego procesu dopasowywania, takie jak D_e dla potencjału Morse'a oraz C_0 dla Borna-Mayera.

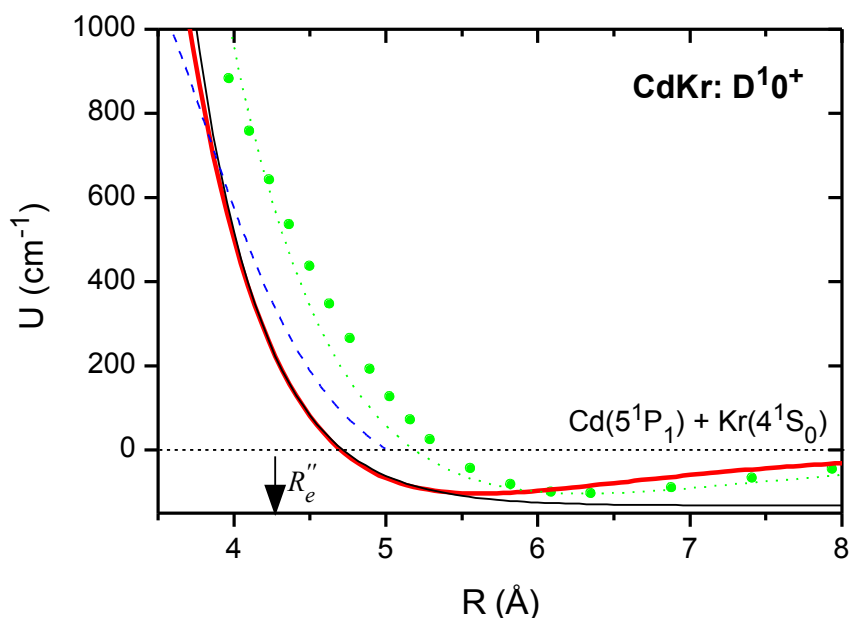
Ważnym elementem wyników dopasowania jest macierz korelacji opisująca stopień korelacji pomiędzy dopasowanymi parametrami potencjałów. W przypadku dopasowywania widma z zastosowaniem potencjału Morse'a korelacja pomiędzy parametrami R_e i β wynosi aż -0,996 dla CdAr oraz -0,990 dla CdKr. Gdy wartość bezwzględna pozadiagonalnego elementu macierzowego korelacji jest bliska jedynki to korelacja pomiędzy parametrami dopasowania jest bardzo duża. Jest to bardzo niekorzystna sytuacja, ponieważ, gdy wykorzystuje się parametry silnie skorelowane nieuwzględnienie tej korelacji doprowadza do przeszacowania niepewności wyników.



Rys. 4.4. Potencjał stanu elektronowego $D^10^+(5^1P_1)$ cząsteczki CdAr. Gruba ciągła linia (—) - dopasowana funkcja Morse'a; cienka ciągła linia (—) - dopasowany potencjał Borna-Mayera; linia przerywana (- -) - potencjał Buckingham z niefizycznymi parametrami: $A < 0$ i $b < 0$ i $C_6 < 0$ [57]; kółka (•) - punkty ab initio [55]; linia kropkowana (⋯) - Morse dopasowany do wyliczeń ab initio [55].

Równocześnie, gdy występuje tak duża korelacja parametrów to podczas obliczeń numerycznych może wystąpić pogorszenie dokładności wyników.

W takiej sytuacji najlepiej jest inaczej opisać krzywą potencjału. Jednym z rozwiązań jest zastosowanie potencjału Borna-Mayera. Jednak i ta krzywa po dopasowaniu wykazuje bardzo dużą korelację pomiędzy parametrami A i b . Aby zmniejszyć tę korelację, wykorzystano sposób zapisywania potencjałów tego typu w programie dopasowującym BCONT. Zgodnie z instrukcją [30] potencjał Borna-Mayera można zapisać w takiej formie jak we wzorze (4.2). W instrukcji parametr R_{Ex} oznaczony jest przez $REXFS$. Parametr ten ustala się w programie i nie może być parametrem swobodnym w procesie dopasowywania. Analizując wzór (4.2) można dojść do wniosku, że korelacja pomiędzy parametrami A i b będzie najmniejsza, gdy założy się, że R_{Ex} określa miejsce, w którym znajduje się badany przedział wartości



Rys. 4.5. Potencjał stanu elektronowego $D^{10+}(5^1P_1)$ cząsteczki CdKr . Gruba ciągła linia (—) - dopasowana funkcja Morse'a; cienka ciągła linia (—) - dopasowany potencjał Borna-Mayera; linia przerywana (--) - potencjał Buckingham [57]; kółka (•) - punkty ab initio [55]; linia kropkowana (···) - Morse dopasowany do wyliczeń ab initio [55].

potencjału. Z tego powodu przyjęto, że wartość R_{Ex} jest zbliżona do położenia maksimum funkcji falowej w stanie podstawowym, dlatego przyjęto, że:

$$R_{Ex} := R_e'' \quad (4.4)$$

Po wykonaniu dopasowania z zastosowaniem takiego sparametryzowania potencjału Borna-Mayera korelacja pomiędzy parametrami A i b zmniejszyła się do wartości znacznie bliższej zeru: -0.072 dla CdAr oraz 0,182 dla CdKr.

W tabeli 4.1 zamieszczono wyniki wszystkich wykonanych dopasowań.

4.1.3. Podsumowanie analizy potencjału stanu elektronowego D^{10^+} (5^1P_1) w CdAr i CdKr

Otrzymane wyniki są zbliżone do tych prezentowanych przez Funka i innych [57]. Prezentowane przez nich widma „action” pomimo, że wykonane nieco inną techniką, praktycznie nie różnią się widm prezentowanych w przedstawionej rozprawie. Z tego wniosek, że widoczne różnice pomiędzy potencjałami stanu D^{10^+} (na rysunkach 4.4 i 4.5) dla cząsteczek CdAr i CdKr muszą wynikać z wykonanych w trakcie analizy założeń.

Jednym z powodów tych różnic jest zastosowanie innych potencjałów podstawowego stanu elektronowego. Należy też zwrócić uwagę na fakt, że w tej rozprawie uwzględniono również wpływ „gorących” przejść. Z przeprowadzonych symulacji widm wynika, że uwzględnienie tego wpływu objawia się zmianą nachylenia długofalowego zbocza widma fotodysocjacji cząsteczki.

	CdAr	CdKr	CdKr Ref. [57]
D_e (cm ⁻¹)	70,5 ^{a,b}	103,3 ^{a,b}	–
β (Å ⁻¹)	0,605 ^a 0,54 ± 0,01 ^c	0,624 ^a 0,72 ± 0,02 ^c	–
R_e (Å ⁻¹)	6,36 ^a 6,48 ± 0,03 ^c	6,31 ^a 5,66 ± 0,03 ^{g,c}	–
A (cm ⁻¹)	(178±16)·10 ³ ^d 390,8±1,3 ^e	(266±47)·10 ⁴ ^d 334,9±2,0 ^e	147,31·10 ⁴ ^f
b (Å ⁻¹)	1,42 ± 0,02 ^{d,e}	2,103 ± 0,040 ^{d,e}	1,5399 ^f
C_0 (cm ⁻¹)	110 ^{b,d,e}	132 ^{b,d,e}	–
C_6 (cm ⁻¹ Å ⁶)	–	–	1,0396·107 ^f
R_{Ex} (Å)	4,31 ^{b,e,g}	4,27 ^{b,e,g}	–

Tabela 4.1. Parametry dopasowanych krzywych potencjału dla cząsteczek CdAr i CdKr w stanie elektronowym D¹0⁺. Nie podano wartości parametrów potencjału Buckinghama dla cząsteczki CdAr [57] z powodu ich niefizycznych wartości.

^a parametry otrzymane z dopasowania do punktów *ab initio* [55].

^b parametry niezmiennie podczas dopasowywania widma.

^c parametry dobrane podczas dopasowywania widma.

^d parametr A potencjału Born-Mayera wyznaczony bez użycia parametru R_{Ex} , czyli gdy $U_{BM}(R) = A \cdot \exp(-bR) - C_0$.

^e parametr A potencjału Borna-Mayera wyznaczony z użyciem parametru R_{Ex} (4.2).

^f parametry potencjału Buckinghama (4.3) [57]

^g parametr ustalony na podstawie właściwości stanu podstawowego R_e'' [17].

4.2. Cd₂ – A¹0_u⁺ (5¹P₁) ← X¹0_g⁺ – wyznaczenie R_e' i R_e''

Wszystkie wcześniejsze badania dotyczące Cd₂ opierały się na analizie widm bez struktury rotacyjnej. Badania te umożliwiały jedynie wyznaczenie wzajemnego położenia potencjałów oddziaływania (ΔR_e) w różnych stanach elektronowych cząsteczki oraz wyznaczenie szerokości potencjału oddziaływania na określonych wysokościach (patrz rozdział 2.4.2 strona 44). Do wyznaczenia bezwzględnego położenia krzywych energii potencjalnych konieczna jest analiza struktury rotacyjnej. Jedynie Tran i Eden [62] stwierdzili, że zaobserwowali częściowo rozdzieloną strukturę rotacyjną na przejściu:

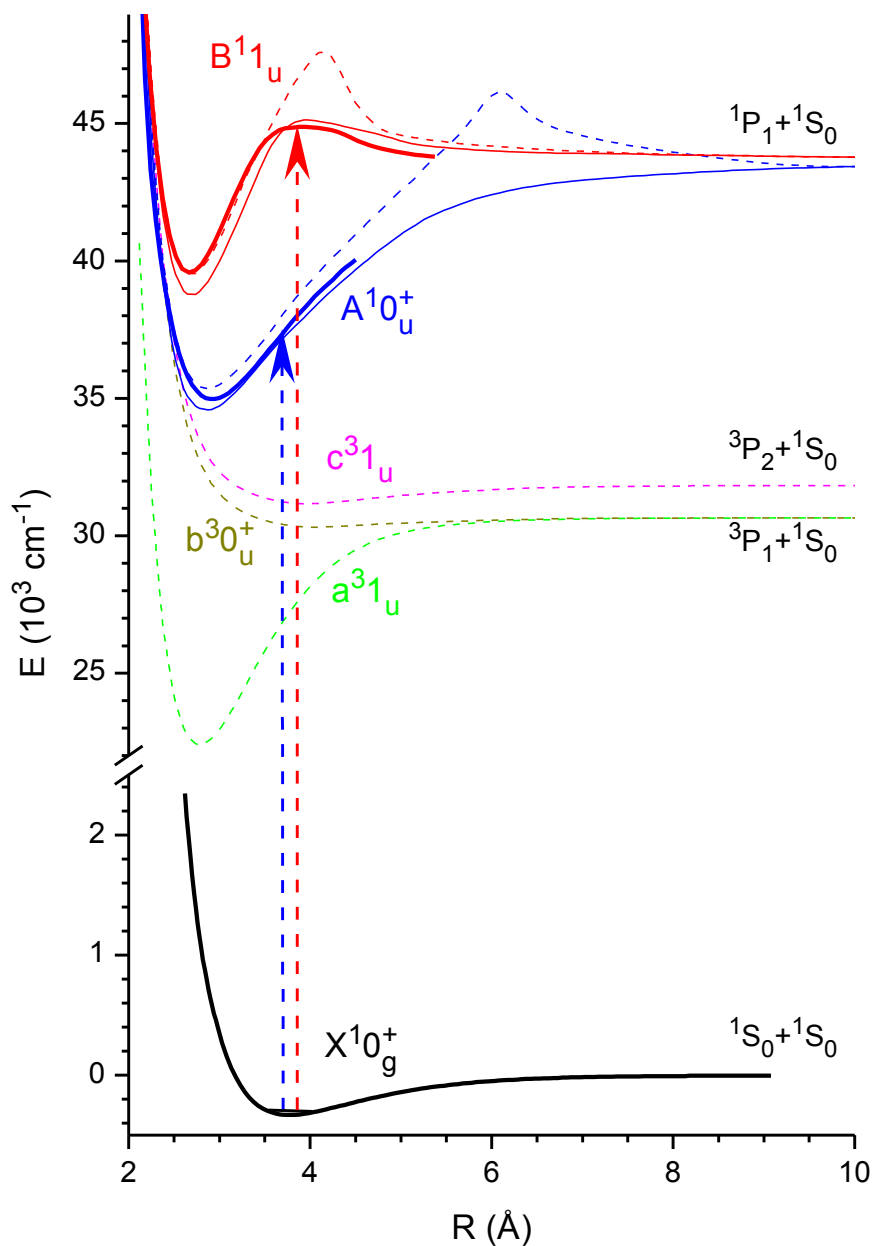
$A^1\Sigma_u^+(5^1P_1) \leftarrow {}^3\Pi_g(5^3P_0)$ dla cząsteczki $(^{114}\text{Cd})_2$. Nie podali jednak żadnych danych o wartościach stałych spektroskopowych dotyczących struktury rotacyjnej, takich jak B_v lub B_e .

Możliwość rejestracji i analizy struktury rotacyjnej umożliwia oszacowanie nie tylko stałych rotacyjnych B_v , pozwala również na wyznaczenie bezwzględnej wartości długości wiązania R_e . Ponieważ znane są względne położenia potencjałów dla większości stanów elektronowych, wyznaczenie bezwzględnego położenia dla jednego potencjału pozwala na oszacowanie bezwzględnych położenia pozostałych potencjałów. Z tego powodu, pierwsza obserwacja struktury rotacyjnej zakończona podaniem długości wiązania R_e dla stanu podstawowego stanowi tak cenną informację.

Dodatkowo, znajomość długości wiązania dla stanu podstawowego (R_e) umożliwia weryfikację modeli teoretycznych przewidujących, że w oddziaływaniu van der Waalsowskim cząsteczki Cd_2 w stanie podstawowym istotne znaczenie ma domieszka kowalencyjna [63]. Wyznaczenie długości wiązania pozwoli stwierdzić, w jakim stopniu wiązanie chemiczne ma wpływ na oddziaływanie wewnątrz cząsteczki Cd_2 . Przewiduje się, że domieszka oddziaływania kowalencyjnego powoduje skrócenie długości wiązania R_e oraz obniżenie nachylenia odpychającej części potencjału stanu podstawowego $X^10_g^+$.

4.2.1. Przewidywania

Na rysunku 4.6 umieszczono krzywe energii potencjalnej stanów $A^10_u^+$ i $X^10_g^+$ oraz stanów B^11_u , a^31_u , $b^30_u^+$ i c^31_u . Krzywa zaznaczona niebieską grubą linią reprezentująca stan $A^10_u^+$ została wyznaczona doświadczalnie przez Łukomskiego i innych [64]. Umieszczając na wykresie tę krzywą doświadczalną uwzględniono nową pozycję potencjału wyznaczoną w tej rozprawie. Potencjały wykreślone linią cienką są wynikiem obliczeń *ab initio*, które zostały opublikowane w pracy Łukomskiego i innych [64]. Na rysunku umieszczono również nowsze wyniki obliczeń *ab initio* Czuchaja [65], które nie zostały opublikowane.



Rys. 4.6. Krzywe energii potencjalnej cząsteczki Cd_2 . Potencjały narysowane grubszą linią odpowiadają krzywom wyznaczonym doświadczalnie dla stanów: $(-)$ – $X^1 0_g^+$ [64], $(-)$ – $A^1 0_u^+$ [64], $(-)$ – $B^1 1_u$ ta rozprawa (patrz rozdział 4.3.3 strona 123). Linie cienkie ciągłe odpowiadają obliczeniom ab initio opublikowanym w pracy Łukomskiego i innych [64], linie cienkie przerywane reprezentują nowsze obliczenia ab initio Czuchaja [65], dla stanów korelujących do asymptot atomowych 5^3P_1 i 5^3P_2 prezentowane jedynie obliczenia ab initio z pracy Łukomskiego i innych [64]. Strzałkami oznaczono badane przejścia: $A^1 0_u^+ \leftarrow X^1 0_g^+$ i $B^1 1_u \leftarrow X^1 0_g^+$ (patrz rozdział 4.3.3 strona 123).

Łukomski i Koperski [66] po wcześniejszym dokonaniu analizy widm niskiej rozdzielczości dla przejścia $A^10_u^+ \leftarrow X^10_g^+$ [64] stwierdzili, że jest to najkorzystniejsze przejście do zaobserwowania struktury rotacyjnej w cząsteczce Cd_2 . Istnieje kilka powodów wyboru tego przejścia. Najważniejszym jest duże przesunięcie izotopowe zależne od ν' (wzór (2.68)), bez którego obserwacja bardziej subtelnych szczegółów widma byłaby praktycznie niemożliwa.

Innymi ważnymi powodami wyboru przejścia $A^10_u^+ \leftarrow X^10_g^+$ jest możliwość obserwowania dużej liczby przejść oscylacyjnych ($\nu' = 19 \div 49$) oraz duże natężenie sygnału całkowitej fluorescencji związane z dużym momentem dipolowym przejścia [64].

Wykonanie pomiarów wyższej rozdzielczości (umożliwiającej obserwację struktury rotacyjnej) w tak szerokim zakresie długości fal (od 250 do 266 nm) wymaga dużego nakładu czasu i pracy. Z tego powodu pomiary te należało ograniczyć jedynie do wybranych fragmentów widma, na podstawie których można najskuteczniej wyciągnąć informacje o strukturze rotacyjnej. Wybór tych zakresów odbył się na podstawie analizy widm niskiej rozdzielczości [64,66] oraz na fakcie, że izotopomery homojądrowe ($A_1 = A_2$), których spin jądrowy I jest równy zero mają bardziej rozseparowaną strukturę rotacyjną. Właściwość ta jest wynikiem braku co drugiego przejścia rotacyjnego w widmie. Jest to związane z właściwością symetrii jaką posiadają cząsteczki homojądrowe. Dokładny opis tego efektu można znaleźć w części teoretycznej tej rozprawy (rozdział 2.2.3 strona 28).

W tabeli 4.2 umieszczono wszystkie stabilne izotopy Cd, wraz z ich masami naturalnymi abundancjami i spinami jądrowymi. Z ośmiu izotopów $^A Cd$ można zbudować 36 różnych izotopomerów $^{A_1}Cd^{A_2}Cd$ w tym 8 homojądrowych ($^A Cd_2$). Jak wspomniano wyżej, najbardziej interesujące są te homojądrowe izotopomery, których składniki mają zerowy spin jądrowy ($I = 0$).

A	a (%)	m (a. j. m.)	I (\hbar)
106	1,25	105,906	0
108	0,89	107,904	0
110	12,49	109,903	0
111	12,8	110,904	1/2
112	24,13	111,903	0
113	12,22	112,904	1/2
114	28,73	113,903	0
116	7,49	115,905	0

Tabela 4.2. Stabilne izotopy kadmu ich naturalna abundancja, masa i spiny jądrowe. Dane zgodne z bazą danych NIST [50].

W tabeli 4.3 umieszczono wszystkie możliwe kombinacje izotopomerów Cd_2 . Izotopomery zostały uporządkowane według rosnącej masy zredukowanej μ . W tabeli 4.3 zaznaczono grupy izotopomerów o zbliżonych masach zredukowanych, a dokładniej w każdej grupie znajdują się izotopomery o jednakowej sumie liczb masowych $A_1 + A_2$. Wytłuszczonym drukiem zaznaczono izotopomery homojądrowe z zerowym spinem jądrowym ($I = 0$).

Z zaznaczonych izotopomerów należy wybrać ten, który ma dużą abundancję oraz w swojej grupie izotopomerów (o stałej sumie liczb masowych $A_1 + A_2$) stanowi większość abundancji tej grupy. Analizując tabelę 4.3 jedynie dwa homojądrowe izotopomery spełniają te warunki: $(^{114}\text{Cd})_2$ oraz $(^{116}\text{Cd})_2$. Izotopomer $(^{116}\text{Cd})_2$ ma niewielką abundancję, ale jest jedynym izotopomerem o $A_1 + A_2 = 232$.

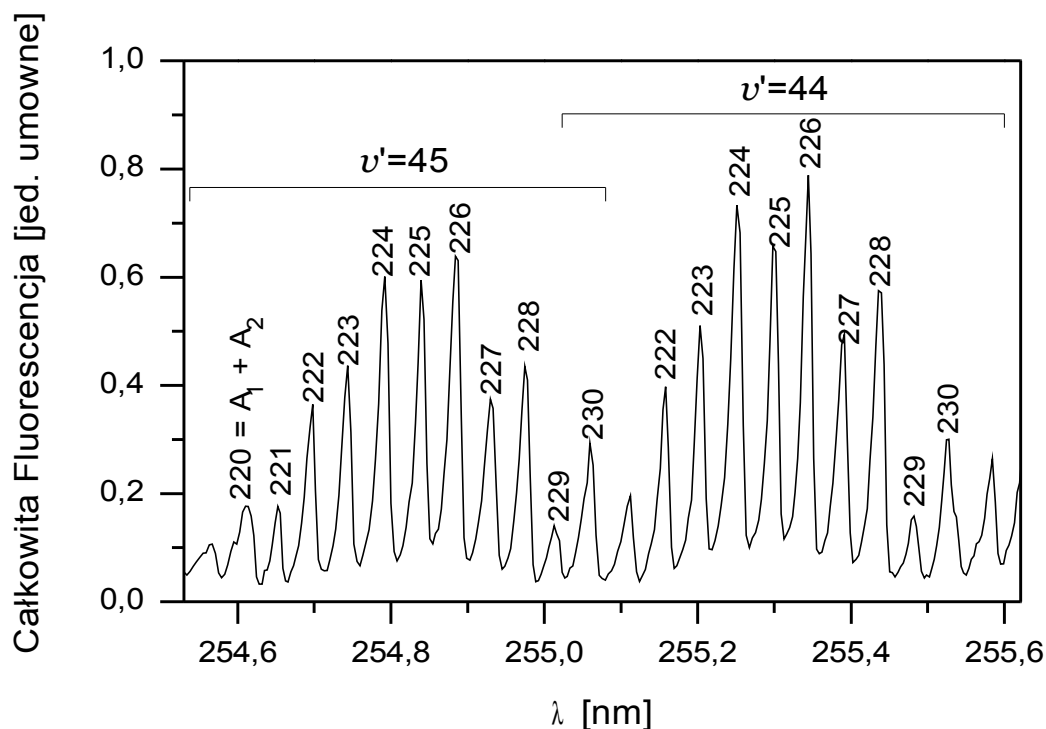
Na rysunku 4.7 umieszczono widmo niskiej rozdzielczości z zaznaczonymi grupami izotopomerów o jednakowej sumie liczb masowych zarejestrowane przez Łukomskiego i innych [64]. Na rysunku 4.7 wyraźnie widać przejścia dla izotopomeru $^{228}\text{Cd}_2$. Natomiast przejścia dla izotopomeru $^{232}\text{Cd}_2$ mają niewielkie natężenie i jak widać na rysunku 4.7, przekrywają się z przejściami o mniejszym ν' dla innych izotopomerów o większej abundancji (dla $\nu' = 44$ jest to izotopomer o $A_1 + A_2 = 222$).

A_1	A_2	$A_1 + A_2$	\tilde{a} (%)	μ (a. j. m.)
106	106	212	0,02	52,95
106	108	214	0,02	53,45
106	110	216	0,31	53,93
108	108		0,01	53,95
106	111	217	0,32	54,17
106	112	218	0,60	54,41
108	110		0,22	54,45
106	113	219	0,31	54,65
108	111		0,23	54,69
106	114	220	0,72	54,88
108	112		0,43	54,93
110	110		1,57	54,95
108	113	221	0,22	55,17
110	111		3,21	55,20
106	116	222	0,19	55,34
108	114		0,51	55,41
110	112		6,04	55,45
111	111		1,64	55,45

A_1	A_2	$A_1 + A_2$	\tilde{a} (%)	μ (a. j. m.)
110	113	223	3,06	55,69
111	112		6,18	55,70
108	116	224	0,13	55,88
110	114		7,19	55,93
111	113		3,13	55,95
112	112		5,82	55,95
111	114	225	7,36	56,19
112	113		5,90	56,20
110	116	226	1,87	56,41
112	114		13,86	56,45
113	113		1,49	56,45
111	116	227	1,91	56,67
113	114		7,02	56,70
112	116	228	3,61	56,93
114	114		8,25	56,95
113	116	229	1,83	57,19
114	116	230	4,29	57,45
116	116	232	0,56	57,95

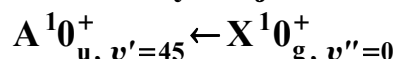
Tabela 4.3. Lista wszystkich stabilnych izotopomerów cząsteczki Cd_2 . A_1 i A_2 – liczby masowe składników cząsteczki, wytłuszczonym drukiem oznaczono cząsteczki homojądrowe, których atomy mają zerowy spin jądrowy I ; μ – masa zredukowana cząsteczki Cd_2 o składnikach A_1 i A_2 ; \tilde{a} – abundancja procentowa izotopomeru cząsteczki Cd_2 o składzie A_1 i A_2 .

Na tej podstawie nasuwa się oczywisty wniosek, że izotopomery $^{228}\text{Cd}_2$ są najlepszym kandydatem do spektroskopii wyższej rozdzielczości. Oczywiście, w tym miejscu obserwacji izotopomeru $^{228}\text{Cd}_2$ dla $\nu' = 45$ należy oczekiwać wystąpienia izotopomeru $^{218}\text{Cd}_2$ dla $\nu' = 44$. Jednak, zgodnie z tabelą 4.3, abundancja izotopomeru $^{218}\text{Cd}_2$ jest dziesięć razy mniejsza niż abundancja analizowanego izotopomeru $^{228}\text{Cd}_2$.



Rys. 4.7. Fragment widma wzbudzeń Cd_2 niskiej rozdzielczości zarejestrowany na przejściu $A^10_u^+ \leftarrow X^10_g^+$ przez Łukomskiego i innych [64]. Na wykresie zaznaczono rozdzielone grupy izotopomerów o jednakowej sumie liczb masowych ($A_1 + A_2$). Prezentowany fragment widma zawiera przejścia z $\nu'' = 0$ do $\nu' = 45$ i 44.

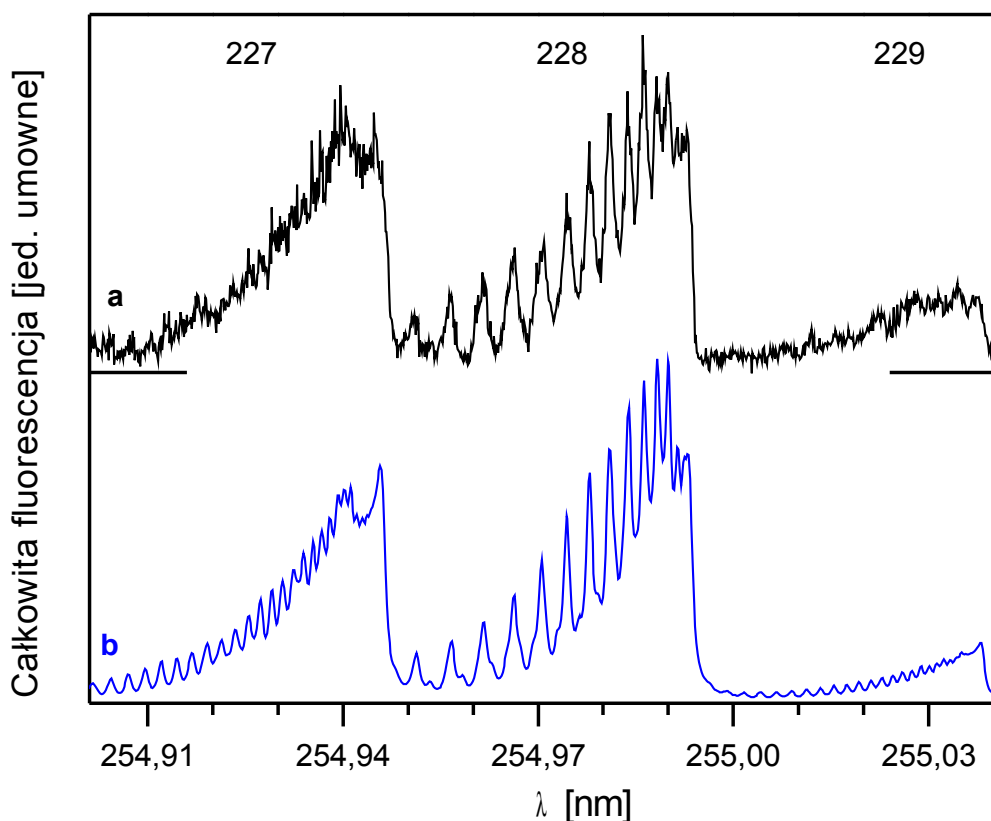
4.2.2. Widmo wyższej rozdzielczości dla przejścia



Widmo wyższej rozdzielczości zarejestrowane z wykorzystaniem przejścia $A^10_{u, \nu'=45}^+ \leftarrow X^10_{g, \nu''=0}^+$ uzyskano stosując laser barwnikowy NarrowScan™ (patrz rozdział 3.3 strona 64). W pomiarze zastosowano barwnik kumarynę 307. Roztwory tego barwnika wykonano w metanolu w odpowiednim stężeniu (tabela 3.3 na stronie 65). Do podwojenia częstotliwości lasera wykorzystano konwerter częstotliwości z kryształem BBO typ I. Układ konwersji częstotliwości pracował w trybie autośledzenia.

Pomiar widma wzbudzenia na przejściu $A^10_{u,v'=45}^+ \leftarrow X^10_{g,v''=0}^+$ wykonano dla grupy izotopomerów $^{228}\text{Cd}_2$ wraz z sąsiednimi grupami izotopomerów $^{227}\text{Cd}_2$ i $^{229}\text{Cd}_2$. Wynik tego pomiaru pokazano na rysunku 4.8. Analiza i wynik tego pomiaru prezentowane poniżej zostały opublikowane [67].

Rysunek 4.8 obejmuje swoim zakresem długości fal grupę izotopomerów $^{228}\text{Cd}_2$ oraz sąsiednie grupy izotopomerów $^{227}\text{Cd}_2$ oraz $^{229}\text{Cd}_2$. Wyraźnie widać, że homoja-



Rys. 4.8. Widmo wzbudzenia wyższej rozdzielczości na przejściu $A^10_{u,v'=45}^+ \leftarrow X^10_{g,v''=0}^+$ cząsteczki Cd_2 . **(a)** widmo doświadczalne; **(b)** widmo symulowane [23] na podstawie przeprowadzonej analizy. Konwolucja została przeprowadzona z zastosowaniem profilu Voigta o szerokościach $0,8 \text{ cm}^{-1}$ dla części lorentzowskiej i $1,2 \text{ cm}^{-1}$ dla części gaussowskiej, temperatura rotacyjna $T_{\text{rot}} = 7 \text{ K}$. Zakres widma obejmuje trzy grupy izotopomerów o $A_1 + A_2 = 227, 228$ i 229 .

drowy izotopomer (^{114}Cd)₂, który dominuje w grupie izotopomerów $^{228}\text{Cd}_2$ (patrz tabela 4.3) dzięki posiadanej dodatkowej symetrii ma bardziej rozseparowane widmo rotacyjne. Szczególnie jest to widoczne, gdy porówna się jego widmo z widmem sąsiedniego heterojądrowego izotopomeru $^{113}\text{Cd}^{116}\text{Cd}$, który znajduje się w jednoelementowej grupie izotopomerów $^{229}\text{Cd}_2$ – struktura rotacyjna tego izotopomeru nie została rozdzielona.

4.2.3. Analiza widma dla przejścia $A^10_u^+ \leftarrow X^10_g^+$

Pozycje wszystkich maksimum widma widocznego na wykresie 4.8 (odpowiadające przejściom w izotopomerze (^{114}Cd)₂) zostały wyznaczone przez dopasowanie sumy odpowiedniej ilości funkcji Gaussa. Do każdego maksimum widma przyporządkowano jedną funkcję Gaussa z tej sumy. Dopasowania dokonano korzystając z programu Origin 7.0. W prezentowanym przejściu gałęzie P i R nakładają się na siebie. Jest to wynikiem takiej proporcji pomiędzy wartościami $B_{v'}$ i $B_{v''}$, w wyniku której gałąź P najpierw kieruje się w stronę dłuższych fal, a następnie zawraca w stronę krótszych fal tworząc charakterystyczne czoło. W efekcie, przy zbliżonej długości fali przejść z gałęzi P i R, do przejścia z gałęzi P przypisana jest wyższa wartość J'' . Założono, że w wiązce naddźwiękowej w miejscu oddziaływania z wiązką promieniowania laserowego poziomy rotacyjne dla stanu początkowego obsadzone są w sposób termiczny (patrz wzór 2.72 na stronie 48). Należy więc założyć, iż w nakładającej się części długości fal gałąź R ma wyższe natężenie niż gałąź P (w nakładającej się części gałąź R ma mniejsze J , czyli większe natężenie). Z tego powodu pierwotnie założono, że w dobrze rozdzielonej części widma dominuje gałąź R.

Z właściwości symetrii cząsteczki homojądrowej w stanach elektronowych $X^10_g^+$ i $A^10_u^+$ wiadomo, że w widmie rotacyjnym występują jedynie przejścia z parzystych wartości J ($J=J''$). Na tej podstawie przypisano liczby kwantowe J do odpowiednich przejść, których pozycje wyznaczono na podstawie dopasowanych funkcji Gaussa. Przyporządkowanie to okazało się jednoznaczne, ponieważ w wypadku, gdy zmieniono

przyporządkowanie J o ± 2 , po dalszej analizie otrzymywano niefizyczne wartości ($B_{v''} \leq 0$), albo wartości znacznie odbiegające od wszelkich przewidywań ($R'' < 3\text{Å}$).

a. wykres $\Delta v(J)$

Struktura rotacyjna przejścia $A^1 0_u^+ \leftarrow X^1 0_g^+$ zawiera jedynie gałęzie P i R, ponieważ dla stanu wzbudzonego $A^1 0_u^+$ liczba kwantowa $\Omega' = 0$, podobnie jak dla stanu podstawowego $X^1 0_g^+$ ($\Omega'' = 0$). Jak już wspomniano wyżej, do analizy wybrano izotopomer, którego symetria powoduje, że w widmie obecne są jedynie co drugie przejścia rotacyjne. Z tego powodu różnice energii pomiędzy kolejnymi przejściami rotacyjnymi $\Delta v(J)$, gdzie $J = J''$, wyrażają się wzorem:

dla gałęzi P, $J' = J - 1$:

$$\Delta v_P(J) = v_P(J+2) - v_P(J) = 4(B_{v'} - B_{v''})J + 2(B_{v'} - 3B_{v''}), \quad (4.5)$$

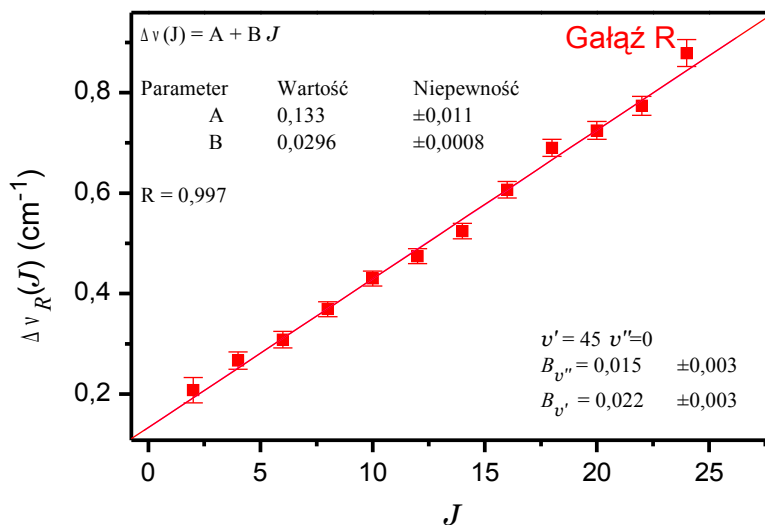
dla gałęzi R, $J' = J - 1$:

$$\Delta v_R(J) = v_R(J+2) - v_R(J) = 4(B_{v'} - B_{v''})J + 2(5B_{v'} - 3B_{v''}), \quad (4.6)$$

gdzie $J = J''$; v_P i v_R to energie przejścia odpowiednio dla gałęzi P i R opisane wzorami (2.69) i (2.71); $B_{v'}$ i $B_{v''}$ to stałe rotacyjne odpowiednio dla poziomu v' w stanie $A^1 0_u^+$ i poziomu v'' w stanie $X^1 0_g^+$. Na podstawie symulacji widm i porównaniu ich z widmami doświadczalnymi widać, że analizę należy ograniczyć jedynie do $v'' = 0$.

Po przypisaniu zaobserwowanym przejściom odpowiednich liczb kwantowych J sporządzono wykres, na którym na osi odciętych znajdują się J , a na osi rzędnych różnice pomiędzy zarejestrowanymi energiami kolejnych przejść $\Delta v_R(J)$ wyrażone w cm^{-1} . Do tych punktów dopasowano prostą $\Delta v_R(J) = B J + A$. Zgodnie z wzorem (4.6), z parametrów tej prostej można wyznaczyć wartości stałych rotacyjnych $B_{v'}$ i $B_{v''}$:

$$B_{v''} = \frac{1}{8}(2A - 5B), \quad (4.7)$$



Rys. 4.9. Zmiany częstości Δv_R pomiędzy kolejnymi przejściami w gałęzi R w funkcji J . Punkty na wykresie odpowiadają danym z tabeli 4.4 dla gałęzi R wyznaczonymi na podstawie widma doświadczalnego z rysunku 4.8.

$$B_{v'} = \frac{1}{8}(2A - 3B), \quad (4.8)$$

Po wprowadzeniu otrzymanych danych do programu symulującego widma rotacyjne cząsteczek (PGOPHER [39] lub Rotations [23]) wykonano symulację widma i porównano je z widmem otrzymanym doświadczanie. Okazało się, że przy parametrach otrzymanych w opisany powyżej sposób, widma doświadczalne i symulowane bardzo różnią się od siebie. Szczególnie jest to widoczne w przypadku gałęzi P, która nie została uwzględniona w obliczeniach. Po ręcznych próbach zmodyfikowania stałych rotacyjnych można dojść do wniosku, że przejście $A^1 0_{u, v'=45}^+ \leftarrow X^1 0_{g, v''=0}^+$ jest szczególnym przypadkiem, w którym przejścia dla gałęzi P i gałęzi R są bardzo do siebie zbliżone i przy zastosowanej aparaturze pomiarowej sąsiadujące przejścia z tych gałęzi pozostają nierozdzielone.

Z powodu nierozdzielenia gałęzi P i R wykonano dodatkowe założenie, które miało na celu uzyskanie dokładniejszego wyniku i uwzględnienie obecności gałęzi P. Do każdego rozpoznanego maksimum, któremu wcześniej przypisano liczbę kwantową $J = J_R$ odpowiadającą gałęzi R, przypisano dodatkowo nową wartość $J = J_P$ odpowia-

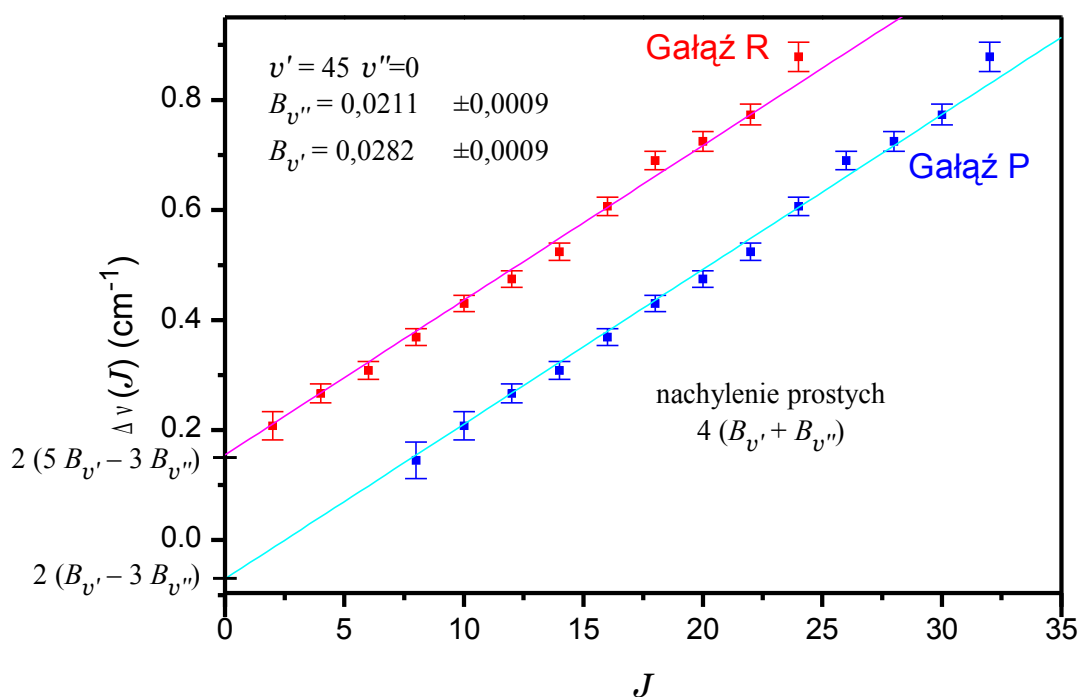
λ (nm)	$\nu(J)$ (cm ⁻¹)	$\Delta\nu(J)$ (cm ⁻¹)	J	
			J_P	J_R
254,8393	39228,64		8	-
254,8384	39228,79	0,14	10	2
254,8370	39229,00	0,21	12	4
254,8353	39229,26	0,27	14	6
254,8333	39229,57	0,31	16	8
254,8309	39229,94	0,37	18	10
254,8281	39230,37	0,43	20	12
254,8250	39230,84	0,47	22	14
254,8216	39231,37	0,52	24	16
254,8177	39231,97	0,61	26	18
254,8132	39232,66	0,69	28	20
254,8085	39233,39	0,72	30	22
254,8035	39234,16	0,77	32	24
254,7978	39235,04	0,88	34	26

Tabela 4.4. Zarejestrowane składowe rotacyjne na przejściu $A^1 0_{u, v'=45}^+ \leftarrow X^1 0_{g, v''=0}^+$ w cząsteczce Cd₂. Pozycje przejść gałęzi P i R pokrywają się, więc różnice dla pozycji dla obu gałęzi przyjęto jako jednakowe, a gałęzie rozróżniono przez przypisanie liczb kwantowych $J = J_P$ dla gałęzi P i $J = J_R$ dla gałęzi R.

dającą gałęzi P. W tabeli 4.4 znajdują się rozpoznane maksima widma z przyporządkowanymi im liczbami kwantowymi J_R i J_P oraz różnice energii $\Delta\nu(J)$.

Do punktów $\Delta\nu(J)$ dopasowano funkcje opisane wzorami (4.5) i (4.6). Obie proste dopasowano równocześnie stosując metodę najmniejszych kwadratów. Parametrami dopasowania były stałe rotacyjne $B_{v'}$ i $B_{v''}$. Proces dopasowania został wykonany przy użyciu programu Gnuplot w wersji 3.7 [68]. Wynik tego dopasowania umieszczono w tabeli 4.5 (wraz z innymi wynikami stałych rotacyjnych) oraz na rysunku 4.10 obrazującym wynik tego dopasowania. Nowe wartości stałych rotacyjnych posłużyły do wykonania symulacji widma. Tym razem widmo symulowane bardzo dobrze odtwarza widmo doświadczalne, co sugeruje, że otrzymany wynik jest poprawny. W celu porównania symulowane widmo umieszczono na rysunku 4.8 obok widma doświadczalnego. Jak widać większość szczegółów została odtworzona.

Na podstawie otrzymanych stałych rotacyjnych ze wzorów (2.28) i (2.30a) można wyznaczyć długość wiązania R_e'' dla stanu podstawowego $X^10_g^+$ oraz R_e' dla wzbudzonego stanu $A^10_u^+$. W przypadku stanu podstawowego sytuacja jest w miarę oczywista, ponieważ wyznaczono stałą rotacyjną dla najniższego $v''=0$ leżącego najbliżej dna studni potencjału. W wyniku tego stałą rotacyjną B_e'' można wyznaczyć bezpośrednio na podstawie wzoru (2.28) i używając relacji Pekerisa [8] na α_e'' (2.31), a następnie przeliczyć tą stałą na długość wiązania R_e'' (2.30a). Do wyznaczania wartości B_e'' z użyciem relacji Pekerisa potrzebne są wartości ω_e'' oraz $\omega_e''x_e''$, które zaczerpnięto z pracy Czajkowskiego i Koperskiego [69].



Rys. 4.10. Zmiany częstości $\Delta\nu$ pomiędzy kolejnymi przejściami w gałęziach P i R w funkcji J . Punkty na wykresie odpowiadają danym z tabeli 4.4 wyznaczonymi na podstawie widma doświadczalnego z rysunku 4.8. Na osi rzędnych zaznaczano miejsce przecięcia się dopasowanych prostych z tą osią współrzędnych.

W przypadku stanu wzbudzonego $A^10_u^+$ sytuacja jest bardziej skomplikowana. Przede wszystkim, dla tego stanu stałe rotacyjne $B_{v'}$ zostały wyznaczone dla dużej liczby oscylacyjnej $v' = 45$. Poziom oscylacyjny $v' = 45$ jest dość daleko ($5165,6 \text{ cm}^{-1}$) położony od dna studni potencjału ($D_e' = 7733,3 \text{ cm}^{-1}$ [64]). Równocześnie nie ma gwarancji, że potencjał tego stanu jest dobrze opisany krzywą Morse'a, gdyż wtedy relacja Pekerisa wiąże B_e z B_v . W pracy Łukomskiego i innych [64] krzywa Morse'a sprawdziła się dobrze pod warunkiem, że asymptota tego potencjału została przesunięta o 958 cm^{-1} poniżej właściwej asymptoty atomowej kadmu (5^1P_1), co sugeruje, że krzywa Morse'a dobrze opisuje ten stan elektronowy jedynie w pewnym zakresie. Poza tym w pracy [64] potencjał został wyznaczony jedynie na podstawie wyznaczonych energii poziomów oscylacyjnych, więc tak naprawdę w sposób pewny wyznaczone zostały szerokości potencjału na różnych wysokościach (patrz rozdział 2.4.2 strona 44).

By móc posłużyć się wzorem (2.28) poza znajomością $B_{v'}$, należy znać stałe ω_e' oraz $\omega_e'x_e'$, aby wyznaczyć α_e' (2.31). Stałe te zaczerpnięto z publikacji Łukomskiego i innych [64], ω_e' i $\omega_e'x_e'$ zostały wyznaczone dla grupy izotopomerów $^{226}\text{Cd}_2$. Wartości te należy przeliczyć tak, aby opisywały zachowanie się poziomów oscylacyjnych dla izotopomeru (^{114}Cd)₂. Do tego celu posłużono się wzorami:

$$(\omega_e')_i = \sqrt{\frac{\mu_{226}}{\mu_i}} (\omega_e')_{226}, \quad (4.9)$$

$$(\omega_e'x_e')_i = \frac{\mu_{226}}{\mu_i} (\omega_e'x_e')_{226}, \quad (4.10)$$

gdzie μ_{226} to średnia masa zredukowana grupy izotopomerów $^{226}\text{Cd}_2$; μ_i to masa zredukowana izotopomeru, dla którego wykonane jest przeliczenie (tu (^{114}Cd)₂); $(\omega_e')_{226}$ oraz $(\omega_e'x_e')_{226}$ to stałe spektroskopowe dla grupy izotopomerów $^{226}\text{Cd}_2$ wyznaczone w [64]; $(\omega_e')_i$ oraz $(\omega_e'x_e')_i$ to stałe oscylacyjne wyliczone dla nowego izotopomeru.

stan elektronowy	v	$B_{v'}$ (cm ⁻¹) ^a	B_e (cm ⁻¹) ^a	R_e (Å)
$A^1 0_u^+$	45	0,028±0,001	0,029±0,001	2,91±0,06 ^a 2,94±0,03 ^c 3,03±0,01 ^d 2,86 ^e 3,24 ^f
$X^1 0_g^+$	0	0,021±0,001	0,021±0,001 ^b	3,73±0,10 ^{a,b} 3,98 ^e 3,915 ^h 4,05 ⁱ 4,07 ^j

Tabela 4.5. Wartości stałych rotacyjnych B_v , B_e oraz długości wiązania R_e wyznaczone na podstawie analizy widma wzbudzenia na przejściu $A^1 0_{u,v'=45}^+ \leftarrow X^1 0_{g,v''=0}^+$ izotopomeru (¹¹⁴Cd)₂.

-
- a ta rozprawa
b wartość obciążona dodatkową nieoszacowaną niepewnością (patrz tekst)
c ref. [67]
d ref. [64] (doświadczenie)
e ref. [64] (*ab initio*)
f ref. [71] (*ab initio*)
g ref. [65] (*ab initio*)
h ref. [70] (*ab initio*)
i ref. [63] (*ab initio*)
j ref. [69]

Ostatecznie otrzymano wartość $B_e' = 0,0343 \pm 0,0007 \text{ cm}^{-1}$. Korzystając ze wzoru (2.30a) wyznaczono długość wiązania $R_e' = 2,91 \pm 0,06 \text{ Å}$ stanu $A^1 0_u^+$. Należy jednak pamiętać, że wartości te obciążone są dodatkową dużą niepewnością w porównaniu do wyników otrzymanych dla stanu podstawowego.

Wyznaczone wartości stałych rotacyjnych B_v i B_e oraz długości wiązania R_e dla stanów elektronowych $X^1 0_g^+$ i $A^1 0_u^+$ cząsteczki Cd₂ zebrano w tabeli 4.5. W tabeli 4.5 umieszczono również wartości z innych prac prezentujących wyniki doświadczalne i *ab initio* Łukomskiego i innych [64], oraz wyliczania *ab initio* Bendera i innych [71], Lukeša i innych [70], Schautza i innych [63] oraz Czajkowskiego i Koperskiego [69].

4.2.4. Podsumowanie

Jak wynika z tabeli 4.5 różnica pomiędzy długościami wiązania stanu wzbudzonego $A^10_u^+$ i stanu podstawowego $X^10_g^+$ wynosi $\Delta R_e = 0,82 \text{ \AA}$, gdy tymczasem różnica ta wyznaczona w [64] na podstawie symulacji widma wzbudzenia i porównania czynników Francka-Condon wynosi $\Delta R_e = 1,04 \text{ \AA}$. Tak duża rozbieżność musi odbić się na analizie stanu podstawowego wykonanej na podstawie widma fluorescencji. Z tego powodu należy oczekiwać, że kształt krzywej energii potencjalnej ulegnie zmianie i zostanie to potwierdzone przy analizie widm na przejściu $B^11_u \rightarrow X^10_g^+$ (patrz rozdział 4.3.4 strona 136).

Na podstawie zaprezentowanej analizy otrzymano pierwsze doświadczalne i wiarygodne oszacowanie długości wiązania stanu podstawowego $X^10_g^+$ cząsteczki Cd_2 . Otrzymany wynik jest dostatecznie dokładny by potwierdzić, że cząsteczka Cd_2 nie jest cząsteczką o czysto van der waalsowskim wiązaniu. Gdyby Cd_2 była cząsteczką o wiązaniu czysto van der waalsowskim, długość wiązania powinna przyjąć wartość $R_e'' = 4,58 \text{ \AA}$, którą wyznaczono na podstawie formuły Londona [72]:

$$R_e'' = \sqrt[6]{\frac{2 I_M \alpha_M^2}{4 D_e''}}, \quad (4.11)$$

gdzie I_M i α_M to odpowiednio energia jonizacji i polaryzowalność elektrostatyczna atomu M . Wartość otrzymana doświadczalnie jest znacznie mniejsza co wskazuje na to, że oddziaływania innego typu mają istotny wkład do wiązania.

W celu zwiększenia dokładności wykonano dodatkowe pomiary dla większej ilości v' . Dzięki zwiększeniu liczby danych doświadczalnych ostateczny wynik jest bardziej obiektywny. Równocześnie możliwe było dokładniejsze oszacowanie kształtu potencjału stanu $A^10_u^+$ i wyznaczenie wartości B_e' oraz R_e' dla tego stanu [73].

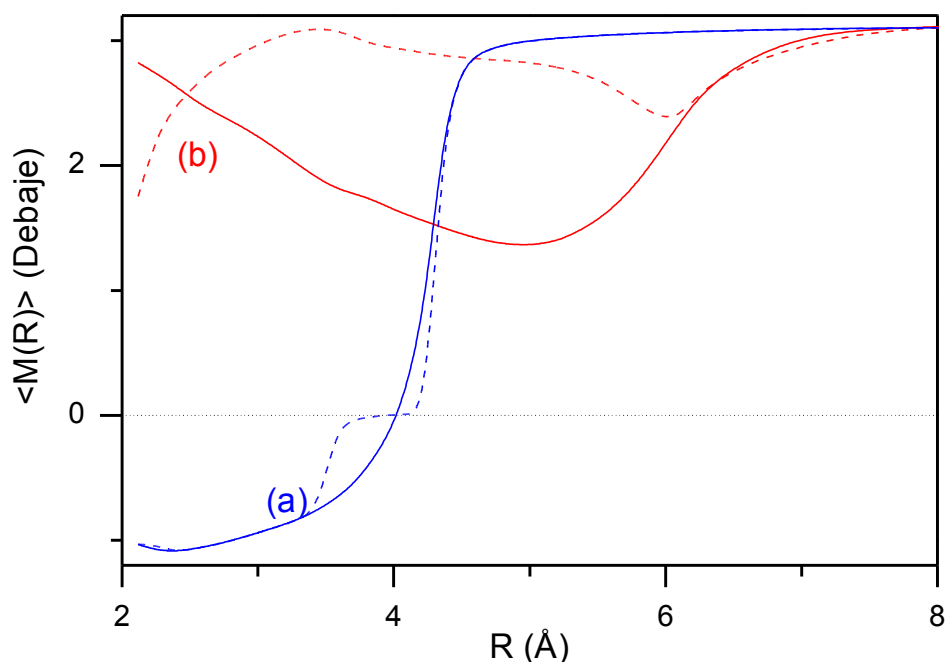
4.3. $\text{Cd}_2 - \text{B}^11_u (5^1\text{P}_1) \leftrightarrow \text{X}^10_g^+$ – wyznaczenie potencjałów

4.3.1. Wstęp

W tej części rozprawy przeanalizowane zostaną widma wzbudzenia i fluorescencji zarejestrowane na przejściu $\text{B}^11_u \leftrightarrow \text{X}^10_g^+$ w cząsteczce Cd_2 . Jak zostanie wykazane, szczególne właściwości tego przejścia w sposób istotny utrudniają analizę widm i scharakteryzowanie potencjału oddziaływania Cd_2 w stanie B^11_u .

Na rysunku 4.6 umieszczono między innymi krzywe energii potencjalnej cząsteczki Cd_2 korelujące do asymptoty atomowej 5^1P_1 . Na 4.6 rysunku umieszczono również wyniki obliczeń *ab initio* z pracy Łukomskiego i innych [64]. Wyliczenia te uwzględniają sprzężenie spin-orbita. Wcześniejsze wyniki obliczeń *ab initio* Czuchaja dla cząsteczki Cd_2 [74] nie uwzględniały sprzężenia spin-orbita. Najnowsze nieopublikowane wyniki Czuchaja [65] uwzględniają większą liczbę stanów elektronowych. Jak widać, zgodnie z przewidywaniami Czuchaja stan B^11_u posiada duży próg potencjału, którego pozycja mniej więcej pokrywa się z pozycją dna studni potencjału stanu podstawowego $\text{X}^10_g^+$. Taka konfiguracja powoduje, że przy wzbudzeniu do stanu B^11_u ze stanu podstawowego obserwowana będzie fotodysocjacja (przejścia bound-free) i przejścia do quasi-związanych poziomów powstałych w wyniku istnienia bariery potencjału (przejścia bound-bound).

Na rysunku 4.11 zaprezentowano moment dipolowy przejścia $\text{B}^11_u \leftrightarrow \text{X}^10_g^+$ otrzymany przez Czuchaja [65] oraz wyniki opublikowane [64]. Jak wynika z wykresu, moment dipolowy zmienia gwałtownie znak w okolicy $R = 4,0 \text{ \AA}$. Biorąc pod uwagę, że położenia: zmiany znaku momentu dipolowego, progu potencjału stanu B^11_u oraz dna studni potencjału stanu podstawowego $\text{X}^10_g^+$ są bardzo zbliżone do siebie, należy oczekiwać bardzo dużych utrudnień podczas analizy widm i próby wyznaczenia właściwości potencjałów dla stanów elektronowych B^11_u i $\text{X}^10_g^+$.



Rys. 4.11. Moment dipolowy dla przejścia **(a)** $B^1 1_u \leftrightarrow X^1 0_g^+$ i **(b)** $A^1 0_u^+ \leftrightarrow X^1 0_g^+$. Linie ciągłe reprezentują starsze wyniki obliczeń ab initio [64]; linie przerywane to nowsze nieopublikowane wyniki Czuchaja [65].

Bousquet [75] przeprowadził analizę poszerzenia ciśnieniowego linii atomowej $5^1P_1 \leftrightarrow 5^1S_0$. Na tej podstawie w oparciu o quasi-statyczną teorię poszerzeń linii atomowych oszacował wysokość bariery potencjału stanu $B^1 1_u$ na około $1300 \text{ cm}^{-1} \pm 50 \text{ cm}^{-1}$ względem asymptoty atomowej 5^1P_1 . Odnotował również gwałtowny spadek momentu dipolowego dla $R_M = 4,25 \text{ Å}$.

Analizując absorpcję promieniowania lampy ksenonowej w parach kadmu Kubkowska i inni [76] oraz Grycuk i inni [77] (z tej samej grupy badawczej) również oszacowali właściwości potencjału stanu $B^1 1_u$. Wysokość progu potencjału względem asymptoty atomowej oszacowali na około 1250 cm^{-1} , a głębokość studni tego potencjału na 1350 cm^{-1} (również mierzonej względem asymptoty atomowej).

Wyznaczono również miejsce, w którym moment dipolowy zmienia swoją wartość $R_M = 4,0 \text{ \AA}$.

W niniejszej pracy prezentowane jest widmo wzbudzenia cząsteczki Cd_2 zarejestrowane na przejściu $\text{B}^11_u \leftarrow \text{X}^10_g^+$, które obejmuje zarówno przejścia bound-bound jak i przejścia bound-free oraz widmo fluorescencji zarejestrowane na tym samym przejściu $\text{B}^11_{u, v'=39} \rightarrow \text{X}^10_g^+$. Przeprowadzono modelowanie potencjału stanu B^11_u oraz weryfikację potencjału stanu podstawowego $\text{X}^10_g^+$ wyznaczonego przez Łukomskiego i innych [64].

4.3.2. Dane doświadczalne

a. widmo wzbudzenia $\text{B}^11_u (5^1P_1) \leftarrow \text{X}^10_g^+$ niskiej rozdzielczości

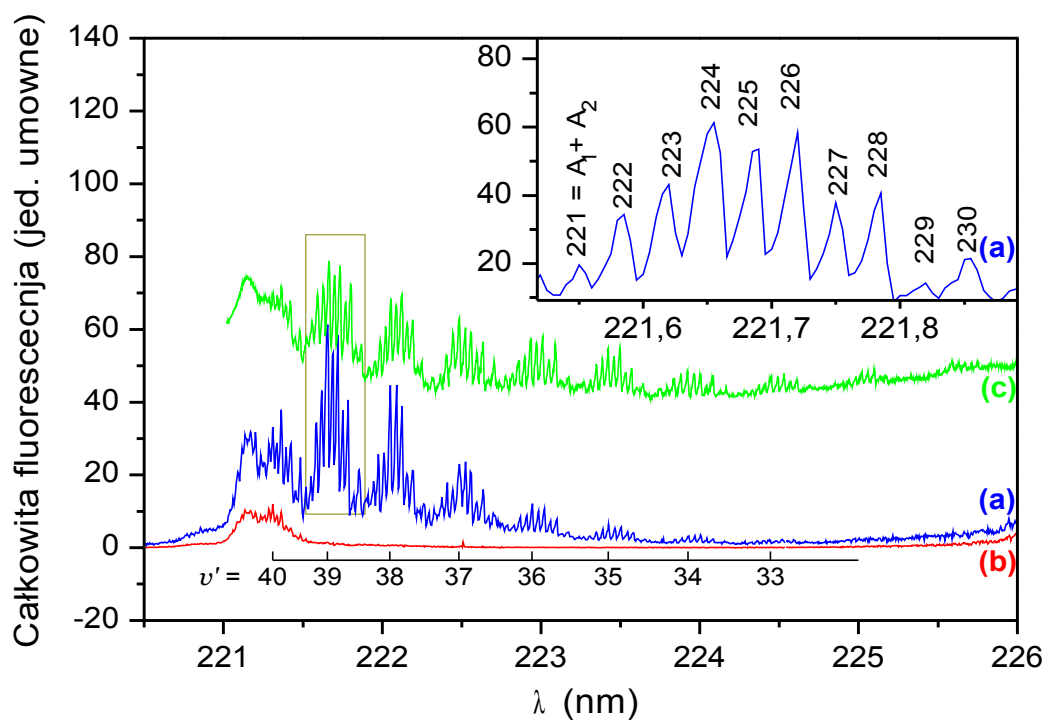
Cząsteczki Cd_2 produkowano w wiązce naddźwiękowej (patrz rozdział 3.1 strona 49). Zastosowano dyszę o średnicy $D = 0,2 \text{ mm}$. W odległości $X_{eff} = 5 \text{ mm}$ od dyszy wiązka naddźwiękowa oświetlana była promieniowaniem z lasera barwnikowego LCR1 (patrz rozdział 3.2 strona 59) z barwnikiem kumaryna 120 w metanolu (patrz tabela 3.2 strona 60). Zastosowano dwa rodzaje gazu nośnego: argon i krypton, obydwa pod ciśnieniem $P_0 = 10 \text{ atm}$. Przy zastosowaniu każdego z tych gazów otrzymywano takie samo widmo, dlatego można wykluczyć możliwość, że w badanym obszarze długości fal 200-240 nm występują widma cząsteczki typu CdAr lub CdKr . Źródło wiązki naddźwiękowej grzano do temperatury $T_0 = 800 \text{ K}$. Przy takich warunkach oczekiwana temperatura translacyjna wiązki w rejonie oddziaływania z promieniowaniem lasera wynosiła $T_{eff} = 3,1 \text{ K}$. Do podwojenia częstotliwości lasera zastosowano układ konwersji częstotliwości (patrz rozdział 3.4.3 strona 76) z zamontowanym kryształem BBO typ I pracujący z wykorzystaniem tablicy pozycji kryształu.

Na rysunku 4.12 zaprezentowano zarejestrowane widmo wzbudzenia cząsteczki Cd_2 na przejściu $\text{B}^11_u \leftarrow \text{X}^10_g^+$. Wykres przedstawia dwa zarejestrowane odpowia-

jące różnym przedziałom czasowym rejestracji sygnału fluorescencji wywołanej impulsem promieniowania laserowego.

Krzywa **(a)** reprezentuje średnią z tego sygnału zarejestrowaną w przedziale od 0 do 70 ns, mierząc od początku impulsu laserowego. Krzywa **(b)** reprezentuje średnią z tego samego sygnału, ale zarejestrowaną w przedziale czasowym od 70 do 1570 ns.

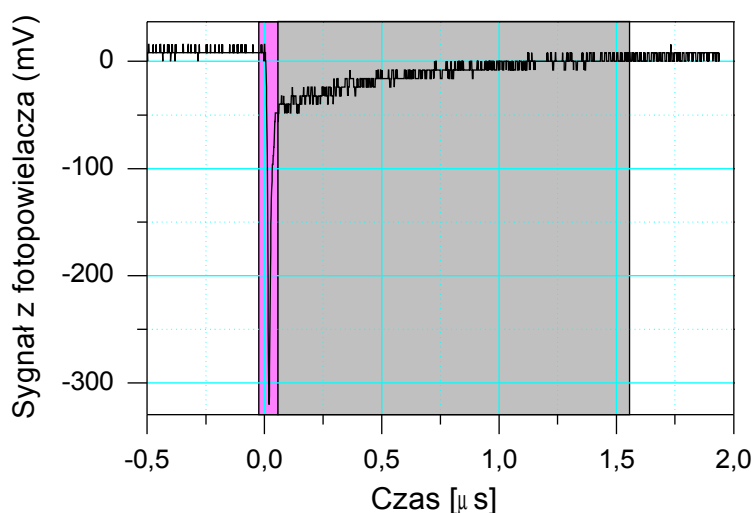
Przykładowy sygnał fluorescencji zarejestrowany przez fotopowielacz oraz zdigitalizowany przez oscyloskop (patrz rozdział 3.6.2 strona 85) znajduje się na rysunku 4.13. Na rysunku tym zaznaczono zastosowane przedziały uśredniania sygnałów. Technika ta, od niedawna nazywana w literaturze filtracją czasową (ang. time



Rys. 4.12. Doświadczalne widmo wzbudzenia Cd_2 zarejestrowane na przejściu $B^1I_u \leftarrow X^1O_g^+$. **(a)** widmo zarejestrowane przez autora w Krakowie dla krótkiego przedziału czasowego (patrz tekst); **(b)** widmo zarejestrowane przez autora w Krakowie dla długiego przedziału czasowego (patrz treść tekstu); **(c)** widmo zarejestrowane w laboratorium w Windsor. Na rysunku zaznaczono przyporządkowanie liczby oscylacyjnej v' dla obserwowanego przejścia. Na powiększeniu widać fragment widma z przyporządkowanymi grupami izotopomerów o jednakowej wartości $A_1 + A_2$.

filtering) umożliwia rozdzielenie sygnału fluorescencji pochodzącego od atomów ze zdysocjowanej cząsteczki od sygnału fluorescencji cząsteczek, które nie uległy fotodysocjacji. Rozdzielenie tych sygnałów jest możliwe, ponieważ czas wyświecania swobodnych atomów kadmu w stanie 5^1P_1 jest rzędu $1 \mu s$, a czas wyświecania cząsteczki Cd_2 w wzbudzonym stanie singletowym, w tym przypadku B^1I_u , jest rzędu $1 ns$. Tak duża różnica w czasie zaniku fluorescencji powoduje, że praktycznie cały sygnał pochodzący od przejść bound-bound w cząsteczce znajduje się w początkowym krótkim przedziale czasowym, gdy w drugim przedziale znajduje się jedynie sygnał fluorescencji (przejść bound-free) z atomów nie związanych w cząsteczkę.

Jak widać na rysunku 4.12 filtracja czasowa skutecznie rozdziela oba procesy. Krzywa **(a)** pokazuje wyraźnie dobrze określone przejścia bound-bound w szerokim zakresie długości fal. Równocześnie widać dobrze rozdzielone grupy izotopomerów podobnie jak w przypadku opisanego wcześniej widma niskiej rozdzielczości zareje-



Rys. 4.13. Zaobserwowany na oscyloskopie sygnał fluorescencji. Sygnał zarejestrowano podczas obserwacji widma wzbudzenia na przejściu $B^1I_u \leftarrow X^10_g^+$ w Cd_2 . Na wykresie zaznaczono dwa obszary, z których wyliczono średnią z zaobserwowanego sygnału. Pierwszy *obszar* (wąski pik) zawiera sygnał fluorescencji ze wzbudzonej cząsteczki w stanie singletowym. Drugi *obszar* zawiera sygnał dłużej znikającej fluorescencji atomów, które są produktem dysocjacji cząsteczki w wyniku procesu fotodysocjacji lub tunelowania przez barierę potencjału w stanie B^1I_u .

strowanego na przejściu $A^10_u^+ \leftarrow X^10_g^+$ (rozdział 4.2 strona 98). Poprzez analogię, tu również można określić, które maksima widma odpowiadają konkretnej grupie izotopomerów. Jak widać, natężenie pików rośnie ze spadkiem długości fali, by następnie przejść w szerokie maksimum, które stanowi krótkofalowe zakończenie tego widma. Przyporządkowanie oscylacyjnej liczby kwantowej ν' wykonano poprzez analizę widma fluorescencji i policzenie liczby węzłów w tym widmie (patrz poniżej).

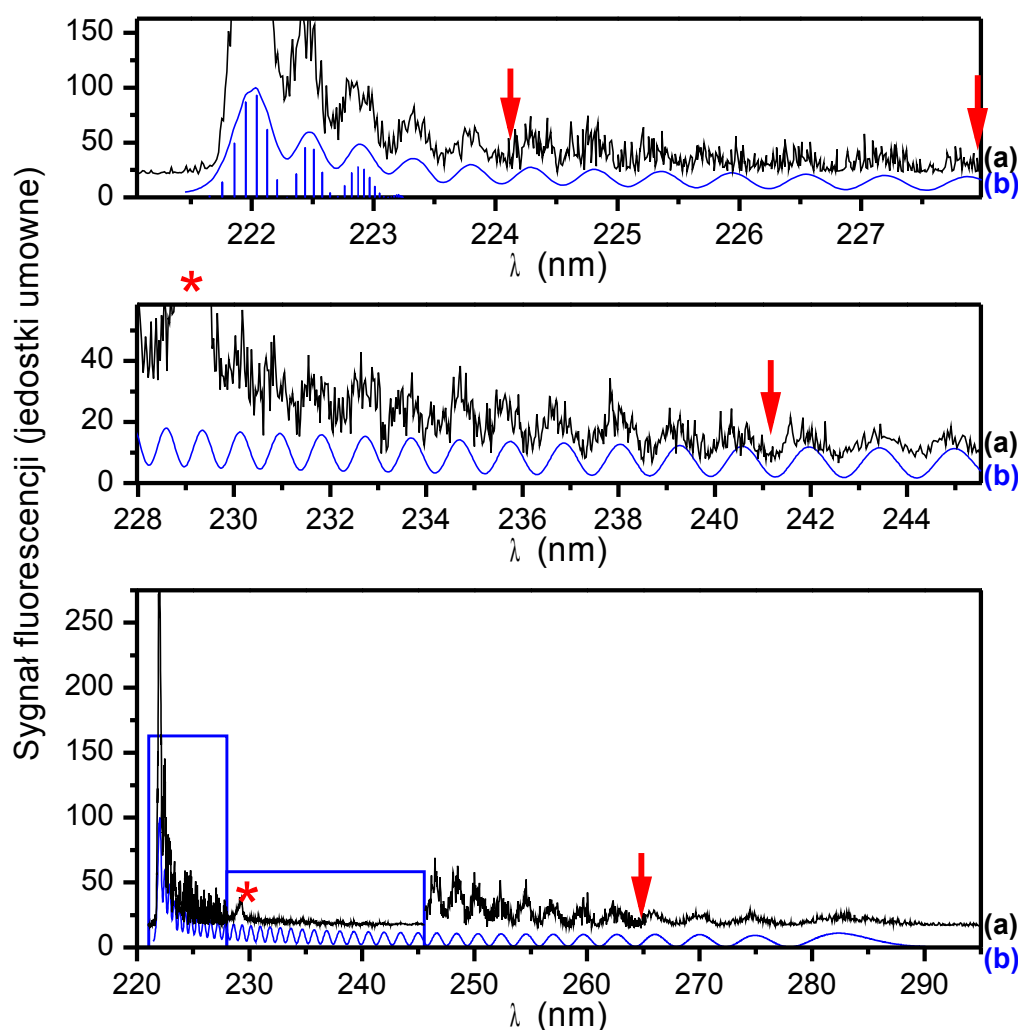
Krzywa **(b)** na rysunku 4.12 pokazuje głównie szerokie pasmo odpowiadające procesowi fotodysocjacji. Jedynie w wąskim przedziale (221,2 - 221,4 nm) można zaobserwować węższe elementy tego widma. Piki te odpowiedzialne są za proces tunelowania przez barierę potencjału. Część cząsteczek w quasi-związanych poziomach stanu elektronowego B^11_u ulega samorzutnej dysocjacji w wyniku procesu tunelowania przez barierę potencjału tego stanu. Im dany poziom rotacyjno-oscylacyjny znajduje się bliżej szczytu bariery potencjału tym proces tunelowania staje się istotniejszy.

Co ważniejsze, proces tunelowania prowadzi do poszerzenia poziomów energetycznych co powoduje, że część wysoko leżących poziomów oscylacyjnych może być nierozdzielona i utrudnia to oszacowanie wysokości bariery potencjału.

b. widmo fluorescencji $B^11_u, \nu'=39 \rightarrow X^10_g^+$

W celu dokonania przyporządkowania liczby kwantowej ν' w widmie wzbudzenia wykonano pomiar widma fluorescencji w sytuacji, gdy laser barwnikowy dostrojony był do jednego z przejść oscylacyjnych (221,634 nm) zarejestrowanych w widmie wzbudzenia prezentowanym powyżej. Widmo fluorescencji zostało zarejestrowane przy użyciu monochromatora Jarrel Ash 8200 (rozdział 3.5 strona 78). Sygnał uśredniono przy pomocy oscyloskopu po 16 impulsach lasera (patrz 3.6.2 strona 85) oraz w przedziale czasowym od 0 do 70 ns względem początku impulsu lasera. Widmo zostało zarejestrowane w pięciu fragmentach (miejsca łączeń tych widm zaznaczono strzałkami na rysunku 4.14). Każda z części tego widma została zarejestrowana przy użyciu innych szerokości szczelin wejściowej i wyjściowej monochromatora. Najwęższe szczeliny (obie 0,3 mm) zastosowano dla krótkofalowej części widma, ponieważ natężenie sygnału w tej części było silne i wymagało dużej zdolności rozdzielczej monochromatora. Dla dłuższych fal stosowano szersze szczeliny (maksymalna

szerokość szczelin: 1,2 mm), ponieważ sygnał fluorescencji w długofalowej części był znacznie słabszy i nie była konieczna tak duża zdolność rozdzielcza jak w przypadku części krótkofalowej. Natężenie każdej części widma zostało przeskalowane w taki sposób, żeby zmierzone fragmenty widma gładko łączyły się ze sobą.



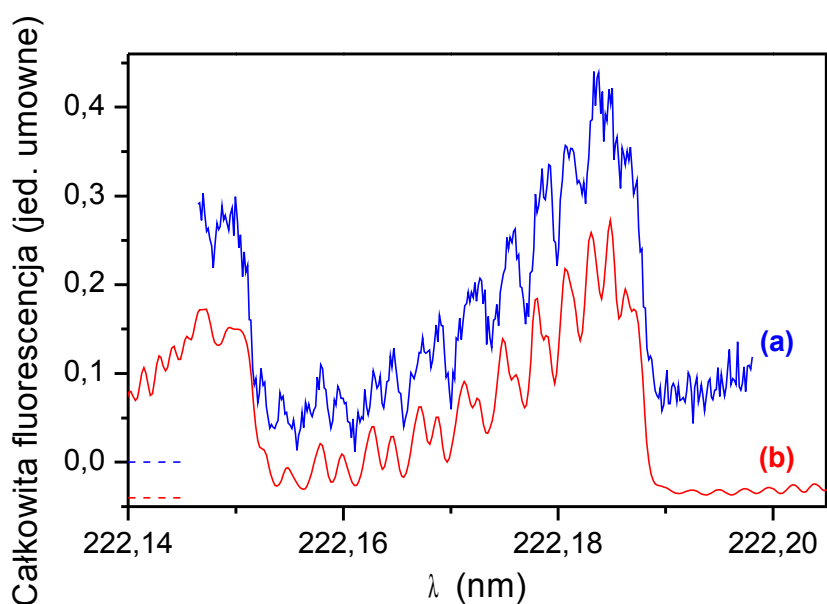
Rys. 4.14. Widmo fluorescencji cząsteczki Cd_2 ze stanu $B^1I_{u, v' = 39}$ do stanu podstawowego $X^1O_g^+$. Widmo zaobserwowano gdy laser ustawiono na długość fali $\lambda = 221,63$ nm. Krzywa (a) – widmo doświadczalne, strzałkami oznaczono miejsca łączenia kolejnych pomiarów wykonanych z różnymi szerokościami szczelin monochromatora (od 0,3 do 1,2 mm), * – fluorescencja $5^1P_1 \rightarrow 5^1S_0$ atomów zdysocjowanej cząsteczki; krzywa (b) – symulowane widmo przy zastosowaniu programów BCNT i LEVEL, słupkami oznaczono przejścia typu bound-bound.

Jak można zobaczyć na rysunku 4.14 widmo składa się z serii maksimum zagęszczających się w krótkofalowej części widma. Poza tym, w widmie widoczne jest dodatkowe wysokie maksimum (w okolicy 228,8 nm), które odróżnia się od pozostałej części widma. Maksimum to odpowiada linii atomowej kadmu $5^1P_1 \rightarrow 5^1S_0$ (228,8 nm [50]). W przypadku widma wzbudzenia na przejściu $B^11_u \leftarrow X^10_g^+$ (rysunek 4.12) obserwowano całkowitą fluorescencję z całego zakresu długości fal, zatem natężenie sygnału pochodzącego z linii atomowej miało niewielki wpływ na natężenie sygnału, jaki obserwowano w krótkim przedziale czasu (filtracja czasowa). W przypadku widma fluorescencji rejestrowanego za pomocą monochromatora, fotopowielacz w danej chwili rejestrował jedynie niewielki przedział długości fali zatem, gdy monochromator był ustawiony w pobliżu linii atomowej sygnał tej linii stał się bardziej widoczny na tle fluorescencji emitowanej z cząsteczek. Dodatkowym potwierdzeniem tego faktu, był wyraźnie większy czas zaniku sygnału w tym miejscu widma. W pomiarze tym rejestrowano również dwa przedziały czasowe (filtracja czasowa) analogiczne do tych jakie zastosowano w przypadku rejestracji widma wzbudzenia na przejściu $B^11_u \leftarrow X^10_g^+$. Dla przedziału czasowego 70-1070 ns nie zaobserwowano żadnej struktury poza silną linią atomową $5^1P_1 \rightarrow 5^1S_0$ (dlatego nie zamieszczono widma zmierzonego w tym przedziale czasowym).

Po uwzględnieniu faktu, że wspomniana linia atomowa nakłada się na właściwe widmo fluorescencji, można w nim z pewnością doliczyć się 40 maksimum. Oznacza to, że laser dostrojony był do przejścia: $B^11_{u, v'=39} \leftarrow X^10_{g, v''=0}^+$. Na tej podstawie można przyporządkować liczby kwantowe v' do wszystkich zaobserwowanych przejść w widmie wzbudzenia z rysunku 4.12.

c. widmo wyższej rozdzielczości dla przejścia $B^11_{u, v'=38} \leftarrow X^10_{g, v''=0}^+$

Z powodu trudności z ustaleniem względnych położenia potencjałów dla stanów B^11_u i $X^10_g^+$ wykonano dodatkowe pomiary w reżimie wyższej rozdzielczości. Podobnie jak w przypadku widma wzbudzenia na przejściu $A^10_u^+ \leftarrow X^10_g^+$ (patrz rozdział 4.2.2 strona 104), w pomiarach tych skoncentrowano się na grupie izotopome-



Rys. 4.15. Widmo wzbudzenia wyższej rozdzielczości zaobserwowane na przejściu $B^1I_{u, v'=38} \leftarrow X^10_{g, v''=0}^+$ dla grupy izotopomerów $^{228}\text{Cd}_2$. **(a)** widmo doświadczalne; **(b)** symulacja widma wykonana programem Rotations [23] po wykonaniu pełnej analizy stanu B^1I_u .

rów $^{228}\text{Cd}_2$. Wybrano przejście $B^1I_{u, v'=38} \leftarrow X^10_{g, v''=0}^+$, ponieważ charakteryzuje się ono dość dużym natężeniem oraz nie nakłada się na nie fluorescencja z procesu fotodysocjacji.

Widmo to zarejestrowano wykorzystując laser barwnikowy NarrowScan™ (patrz 3.3 strona 64) pracujący z roztworem kumaryny 120 w metanolu. Częstotliwość lasera została podwojona przez konwerter częstotliwości wbudowany w laser z zamontowanym kryształem BBO typ I. Dopasowanie fazowe kryształu zapewniał układ autośledzenia.

Pomiar przeprowadzono dla warunków wiązki naddźwiękowej identycznych jak w przypadku widma niskiej rozdzielczości.

Jak widać na rysunku 4.15, składowe rotacyjne w widmie nie są tak dobrze rozdzielone jak w przypadku widma dla przejścia $A^10_{u, v'=45}^+ \leftarrow X^10_{g, v''=0}^+$, które prezentowane było wcześniej (patrz rysunek 4.8 strona 105). Główną przyczyną jest

wartość liczby kwantowej $\Omega' = 1$ w stanie B^11_u , co powoduje, że w badanym przejściu obecne są trzy gałęzie rotacyjne P, Q, R.

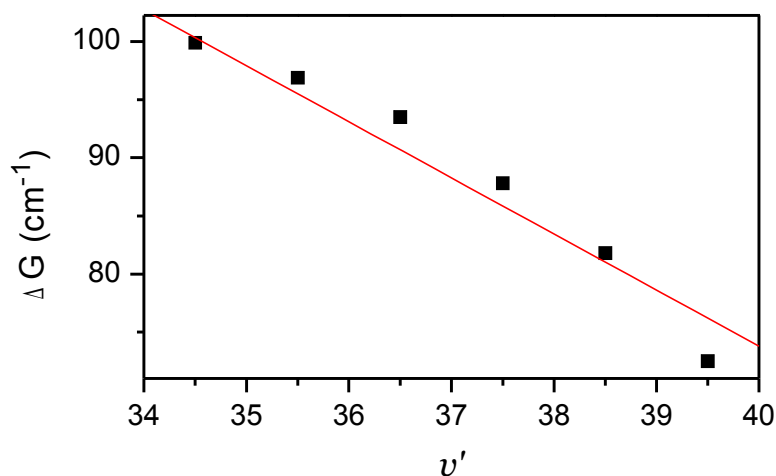
4.3.3. Wyznaczenie potencjału stanu B^11_u

Analizę przejść w zaobserwowanych widmach wzbudzenia i fluorescencji na przejściu $B^11_u \leftrightarrow X^10_g^+$ rozpoczęto od wyznaczenia potencjału stanu B^11_u . Już wstępna analiza otrzymanych widm, potwierdziła, że stan B^11_u posiada próg potencjału, którego szczyt znajduje się powyżej asymptoty atomowej 5^1P_1 .

W toku analizy najpierw wyznaczono pozycje wszystkich zaobserwowanych maksimów w widmie wzbudzenia (rysunek 4.12). Pozycje te wyznaczano dopasowując funkcję Gaussa przy wykorzystaniu programu Origin 7.0. Następnie, na podstawie proporcji wysokości pomiędzy sąsiednimi pikami w widmie do wyznaczonych pozycji tych pików przyporządkowano odpowiednie grupy izotopomerów $^{A_1+A_2}Cd_2$. W następnym kroku do maksimów w widmie przyporządkowano odpowiednie liczby kwantowe v' . Liczbę oscylacyjną v' ustalono wyznaczając liczbę minimów w widmie fluorescencji prezentowanym na rysunku 4.14 (patrz podrozdział b strona 119). Pozostałym przejściom przyporządkowano liczbę oscylacyjną v' zakładając, że kolejne przejścia z jednej grupy izotopomerów mają kolejne wartości v' oraz, że liczba ta rośnie wraz ze spadkiem długości fali.

a. wykres Birge-Sponer

Na podstawie tak wyznaczonych i opisanych maksimów widma z rysunku 4.12 sporządzono wykres Birge-Sponer, który przedstawiono na rysunku 4.16 (wykonany dla grupy izotopomerów $^{226}Cd_2$). Jak widać, punkty nie układają się na prostej. Widać, że należy uwzględnić anharmoniczność wyższego rzędu w analizie zaobserwowanych przejść oscylacyjnych. Oznacza to, że nie można przybliżyć krzywą Morse'a badanej części potencjału stanu B^11_u .



Rys. 4.16. Wykres Birge-Sponer dla stanu elektronowego B^1I_u cząsteczki $^{226}\text{Cd}_2$. Punkty nie układają się na dopasowanej prostej.

Skoro metoda z wykorzystaniem wykresu Birge-Sponer nie może być zastosowana należy zastosować inne metody. Jedną z nich jest metoda RKR (patrz rozdział 2.4.1.c strona 42), która umożliwia odtworzenie potencjału na podstawie wyznaczonych poziomów energetycznych cząsteczki. Metoda ta dobrze sprawdza się w przypadku potencjałów o regularnej studni potencjału, ale nie umożliwia wykorzystania informacji zawartej w widmie, w którym zaobserwowano wiele izotopomerów.

Z powyższych powodów zdecydowano się zastosować metodę IPA (patrz rozdział 2.4.2 strona 44). Metodę tą z powodzeniem wykorzystał Łukomski i inni [64] do wyznaczenia kształtu potencjału cząsteczki Cd_2 w stanie elektronowym $A^10_u^+$. Metodę IPA zastosowano w formie zaproponowanej przez Pashova i innych [21]. W metodzie tej potencjał opisany jest zestawem punktów, na podstawie których interpolowany jest cały potencjał. W najnowszej wersji algorytmu IPA możliwe jest wykorzystanie informacji zawartej w wielu izotopomerach [78]. Podstawowym ograniczeniem tej metody jest konieczność podania potencjału początkowego (startowego), który w przybliżeniu odtwarza dane doświadczalne. Dokładniejszy opis tego algorytmu znajduje się w części teoretycznej rozprawy (patrz rozdział 2.4.2 strona 44).

b. funkcja analityczna – złożenie potencjałów Morse'a i Borna-Mayera

Jak wspomniano wyżej, metoda IPA wymaga potencjału początkowego, który w przybliżeniu odtwarza wyniki doświadczalne. Za punkt wyjściowy przyjęto potencjał *ab initio* z pracy Łukomskiego i innych [64]. Niestety, potencjał ten nie odtwarza wystarczająco dokładnie układu poziomów zarejestrowanych w doświadczeniu. Z tego powodu należało zmodyfikować punkty opisujące potencjał stanu $B^1\Gamma_u$ tak, aby układ poziomów został odtworzony na tyle dokładnie, by procedura IPA była zbieżna.

Potencjał w postaci punktów nie jest wygodny do ręcznego modyfikowania. Zbyt duża liczba parametrów swobodnych powoduje duże trudności w kontrolowanym manipulowaniu układem poziomów takiego potencjału. Nie udało się wypracować ręcznej metody modyfikowania tych punktów. Jedynym rozsądnym rozwiązaniem okazało się opisanie potencjału pewną funkcją o niewielkiej liczbie parametrów. Standardową metodą w takich wypadkach jest zastosowanie różnych funkcji analitycznych w określonych przedziałach odległości międzyjądrowych R . W przypadku potencjału o takim charakterze jak stan $B^1\Gamma_u$ zwykle stosuje się potencjały Morse'a i Borna-Mayera połączone wielomianem piątego stopnia (np. dla cząsteczki HgNe w stanie $E^1\Sigma^+$ (7^1S_0) [79] lub w stanie $^3\Sigma^+$ (n^3S_1) $n = 7,8,9$ [80]). Rozwiązanie to wymaga jednak wielu uciążliwych przeliczeń przy każdej modyfikacji potencjału. Również wypadek ręcznych poprawek i wielokrotnego tworzenia nowej funkcji opisującej potencjał z innymi parametrami charakteryzował się dużą niedogodnością. Najlepszym rozwiązaniem byłoby zastosowanie funkcji łączącej potencjały Morse'a i Borna-Mayera bez konieczności ustalania przedziałów występowania poszczególnych funkcji i dbania o gładkość potencjału w miejscach łążeń.

W tym celu założono, że potencjał stanu $B^1\Gamma_u$ składa się z dwóch analitycznych potencjałów, które połączyły się wyniku zakazu krzyżowania się poziomów elektronowych o tej samej symetrii. Pierwszy potencjał reprezentowany był krzywą Borna-Mayera odpowiedzialną za odpychającą część bariery potencjału i korelującą do asymptoty atomowej 5^1P_1 . Ta część potencjału opisana jest wzorem:

$$U_{BM}(R) = A \exp(-bR) . \quad (4.12)$$

Początkowo założono, że koreluje on do asymptoty atomowej o energii równej zero, a parametry A i b odpowiedzialne są za jego kształt.

Drugi potencjał analityczny musiał korelować do innej asymptoty atomowej, która umożliwiała wystąpienie stanu typu 1^1u . Pierwszą asymptotą atomową cząsteczki Cd_2 , która spełnia ten warunek jest asymptota 5^1D_2 o energii $59219,734 \text{ cm}^{-1}$ liczonej względem stanu podstawowego [50]. Ów drugi potencjał powinien być opisany funkcją Morse'a i odpowiednio przecinać potencjał Borna-Mayera. Aby uwzględnić, że ta część potencjału koreluje do innej asymptoty jest on opisany wzorem:

$$U_M(R) = D_e \left\{ \left[\exp(-\beta(R - R_e)) - 1 \right]^2 - 1 \right\} + U_0, \quad (4.13)$$

gdzie U_0 wyznacza energię asymptoty atomowej 5^1D_2 mierzonej względem asymptoty 5^1P_1 , natomiast parametry D_e , R_e oraz β odpisują odpowiednio głębokość, położenie oraz szerokość studni potencjału stanu B^1u .

Pozostało ustalenie sposobu połączenia obu potencjałów. W sytuacji, gdy mamy układ dwóch stanów elektronowych, które nie mogą się przeciąć podczas zmiany pewnego parametru to nasuwa się analogia do atomu ubranego, gdzie zakłada się istnienie sprzężenia pomiędzy dwoma stanami kwantowymi o zbliżonej energii. Oba potencjały Morse'a i Borna-Mayera opisują w pewnym przybliżeniu zmianę wartości własnych hamiltonianu elektronowego \hat{H}_e cząsteczki. Należy przy tym założyć, że istnieje pewne sprzężenie w pomiędzy tymi poziomami elektronowymi. Aby zatem otrzymać poziomy, które nie mogą się przeciąć należy zdiagnozować macierz:

$$\begin{pmatrix} U_M(R) & w(R) \\ w(R) & U_{BM}(R) \end{pmatrix}. \quad (4.14)$$

Należy przy tym oczekiwać, że parametr w jest funkcją odległości międzyjądrowej i dla dużych wartości R parametr ten zmierza do zera. Pozostaje problem jak opisać zmiany tego parametru? Dążąc do minimalizacji liczby parametrów swobodnych opisujących całkowity potencjał stanu B^1u postanowiono założyć, że parametr w jest stały. Założenie to powoduje, że parametr w nie zmierza do zera dla dużych R .

Prowadzi to do odsunięcia się od siebie założonych asymptot składowych potencjału. Aby zagwarantować, że po diagonalizacji otrzymane wartości własne mają właściwe asymptoty zmodyfikowano macierz, którą należało zdiagonalizować:

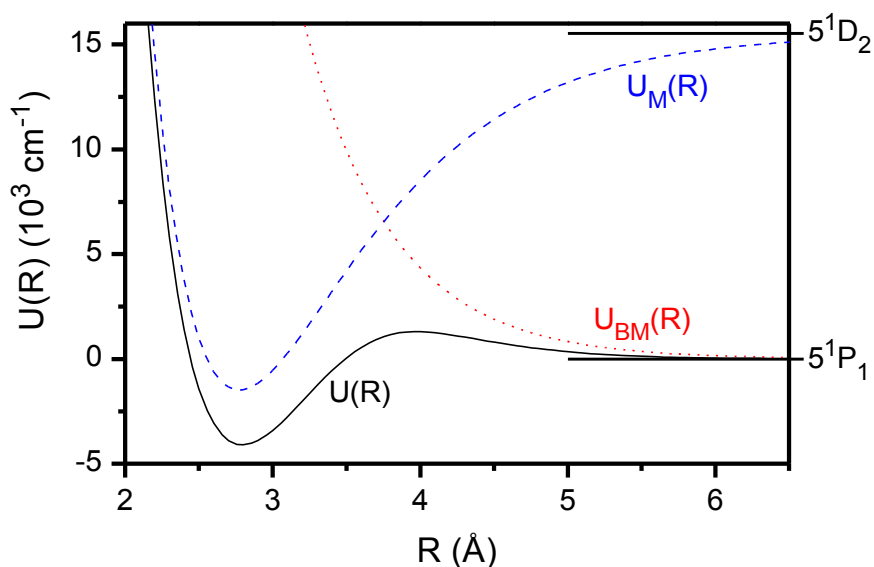
$$\left(\begin{array}{cc} U_M(R) - \frac{U_0 - \sqrt{U_0^2 - 4w^2}}{2} & w \\ w & U_{BM}(R) + \frac{U_0 - \sqrt{U_0^2 - 4w^2}}{2} \end{array} \right). \quad (4.15)$$

Dodatkowy stały człon odejty i dodany na diagonalu tej macierzy zapewnia zachowanie właściwych asymptot dla otrzymanych wartości własnych tej macierzy. Mniejsza wartość własna tej macierzy jest funkcją opisującą kształt analizowanego potencjału stanu $B^1\Delta_u$. Ta wartość własna ma postać:

$$U(R) = \frac{1}{2} \left[(U_M(R) + U_{BM}(R)) - \frac{1}{2} \sqrt{(U_M(R) - U_{BM}(R) - U_0 + \sqrt{U_0^2 - 4w^2})^2 + 4w^2} \right]. \quad (4.16)$$

Pomimo, że funkcję tę otrzymano w wyniku pewnych fizycznych założeń nie należy przypisywać jej głębszego znaczenia. Dla autora taka forma zapisu kształtu potencjału stanowi jedynie wygodniejszą metodę opisu ułatwiającą przeprowadzenie prezentowanej tu analizy danych doświadczalnych. Fizyczną interpretację tego podejścia należy wypracować po dogłębnym przedyskutowaniu z teoretykami. Dużą zaletą opisanego potencjału tą metodą jest jej uniwersalność. Metodę tą można z łatwością przenieść na inne nietypowe potencjały np. zawierające podwójną studnię potencjału.

Funkcję opisaną wzorem (4.16) dopasowano do wyników *ab initio* dla stanu $B^1\Delta_u$ [64] dobierając wartości parametru sprzężenia w oraz parametry potencjałów użytych do stworzenia tej funkcji (D_e, β, R_e dla Morse'a oraz A, b dla Borna-Mayera). Parametr $U_0 = 15527,35 \text{ cm}^{-1}$ ustalono na podstawie różnic energii pomiędzy asymptotami atomowymi 5^1D_2 i 5^1P_1 [50]. Funkcja ta dopasowała się bardzo dobrze do punktów potencjału z obliczeń *ab initio*. Odtwarza ona nawet płytki dołek potencjału, który przewidywany jest z obliczeń *ab initio* po zewnętrznej stronie bariery potencjału



Rys. 4.17. Wynik połączenia potencjałów Morse'a i Borna-Mayera przy zastosowaniu formuły (4.16). (--) krzywa Morse'a; (···) krzywa Borna-Mayera; (—) krzywa powstała w wyniku połączenia funkcji Morse'a i Borna-Mayera za pomocą wzoru (4.16). Na rysunku zaznaczono asymptoty atomowe: 5^1P_1 (do której koreluje potencjał Borna-Mayera) i 5^1D_2 (do której koreluje potencjał Morse'a).

w okolicach $R = 10 \text{ \AA}$ (przy zastosowanej metodzie doświadczalnej nie jest możliwe zaobserwowanie tego lokalnego minimum potencjału).

Na rysunku 4.17 umieszczono przykład omawianego powyżej połączenia potencjałów Morse'a i Borna-Mayera. Jak można zobaczyć, takie połączenie tych potencjałów powoduje wyraźną zmianę kształtu fragmentów potencjału nawet znacznie oddalonych od miejsca przecinania się łączonych funkcji. Oznacza to, że fizyczna interpretacja parametrów połączonych potencjałów ulega zmianie. W wyniku tego, dla otrzymanej formy potencjału nie można wyznaczyć wartości tych parametrów stosując standardowe metody (np.: metodę Birge-Sponer).

c. zastosowanie metody IPA

Dopasowane parametry złożenia potencjałów Borna-Mayera i Morse'a posłużyły jako punkt wyjściowy przy szukaniu potencjału początkowego stanowiącego daną wejściową do metody IPA. W celu odnalezienia lepszego potencjału wyznaczono

wartości energii poziomów oscylacyjnych dla potencjału startowego. Energie te wyznaczono przy pomocy programu LEVEL LeRoya [28] (patrz rozdział 2.4.1.a strona 40). Następnie, porównując otrzymane wartości z danymi doświadczalnymi ręcznie modyfikowano parametry tego potencjału tak, aby uzyskać jak najlepszą zgodność pomiędzy wyliczonymi poziomami dla tego potencjału z wynikami doświadczenia.

Gdy nie można było lepiej ręcznie dopasować potencjału zastosowano program IPA Pashova i innych [21,78]. Program wymagał, aby potencjał początkowy został podany w formie punktów. Do programu wprowadzono również dane doświadczalne. W trakcie działania programu parametrami modyfikowanymi przez program były współrzędne wybranych punktów opisujących potencjał. Modyfikacji ulegały współrzędne punktów odpowiedzialne za energię potencjalną dla określonej odległości międzyjądrowej. W przeprowadzanej tu analizie do procesu dopasowania wybrano sześć punktów leżących po wewnętrznej stronie bariery potencjału zaraz u jej szczytu oraz dwa punkty na wewnętrznym zboczach leżące na odpowiedniej wysokości. Punkty dobrano tak, aby jak najlepiej odpowiadały klasycznym punktom zwrotu dla zaobserwowanych poziomów oscylacyjnych. Wynik tego dopasowania umieszczono w tabeli 4.6 opisującej kształt potencjału.

Całą procedurę wyznaczania potencjału powtórzono przy założeniu, że liczba oscylacyjna ν' wyznaczona na podstawie widma fluorescencji (rysunek 4.14) została niedoszacowana. W tym wypadku uzyskany wynik był niezadowolający i otrzymany potencjał zawiera nieoczekiwane artefakty. W ten sposób wykluczono możliwość błędnego wyznaczenia liczby oscylacyjnej ν' dla stanu $B^1 1_u$.

d. ustalenie położenia potencjału stanu $B^1 1_u$

W pierwszym kroku próbowano odtworzyć wzajemne położenia potencjałów zaangażowanych w badane przejścia jedynie na podstawie porównania względnych różnic pomiędzy czynnikami Francka-Condon dla widma symulowanego i doświadczalnego. Okazało się jednak, że odtworzenie kształtu widma wzbudzenia na przejściu $B^1 1_u \leftarrow X^1 0_g^+$ tą metodą nie jest możliwe. Po analizie przyczyn, z powodu których za pomocą tej procedury nie można określić wzajemnej relacji pomiędzy potencjałami

stanu wzbudzonego i podstawowego można dojść do wniosku, że konieczne jest uwzględnienie zależności momentu dipolowego przejścia od R .

Gdy przeanalizuje się przewidywania *ab initio* Czuchaja można zauważyć, że w przypadku widma wzbudzenia na przejściu $B^11_u \leftarrow X^10_g^+$ mamy do czynienia z bardzo szczególnym przypadkiem. Moment dipolowy tego przejścia zmienia gwałtownie znak dokładnie w miejscu występowania studni potencjału stanu podstawowego $X^10_g^+$. Co więcej, położenie to pokrywa się również z pozycją szczytu bariery potencjału stanu wzbudzonego B^11_u . Tak szczególna konfiguracja powoduje, że elementy macierzowe momentu dipolowego dla tego przejścia dramatycznie różnią się od czynników Francka-Condon.

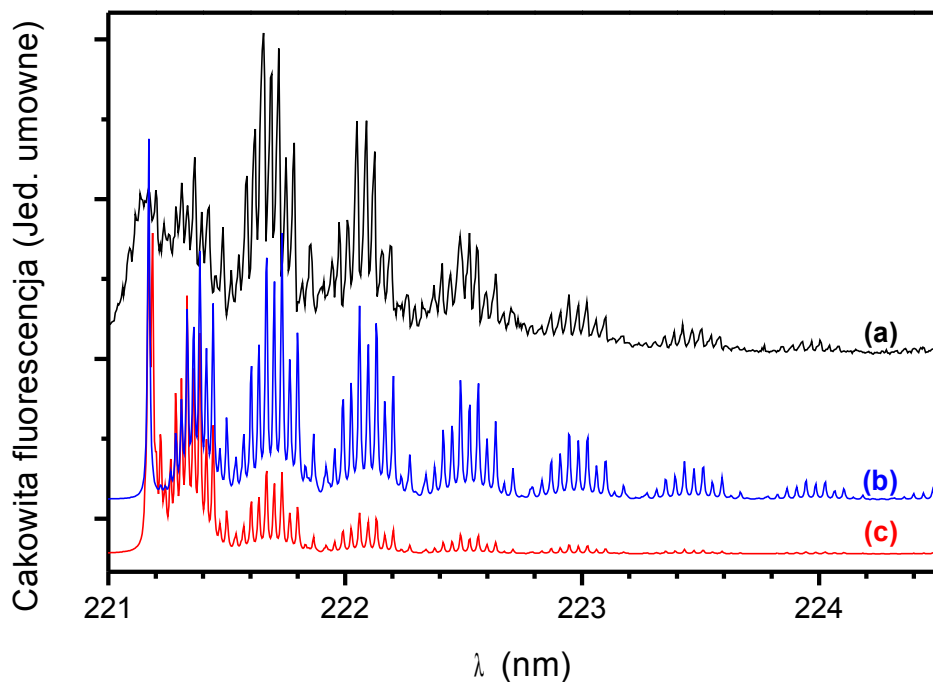
Jeśli chodzi o wartości doświadczalne momentu dipolowego przejścia $B^11_u \leftrightarrow X^10_g^+$ brak jest szczegółowych danych doświadczalnych w literaturze. Jedynie Kubkowska i inni [76] na podstawie absorpcji promieniowania w parach kadmu, oszacowali moment dipolowy przejścia dla dwóch odległości międzyjądrowych ($R = 4,0 \text{ \AA}$ i $R = 4,7 \text{ \AA}$). Równocześnie stosowany przez autora niniejszej rozprawy zestaw doświadczalny nie umożliwiał oszacowania tej wielkości. Z tego powodu konieczne było zastosowanie wartości wyznaczonych teoretycznie [64]. Jediną modyfikację jaką wprowadzano do danych teoretycznych na temat momentu dipolowego było ich przesunięcie względem R . Wszelkie próby poprawienia kształtu momentu dipolowego nie prowadziły do poprawienia otrzymywanych wyników.

Po uwzględnieniu momentu dipolowego dla przejścia $B^11_u \leftrightarrow X^10_g^+$ wyznaczenie pozycji potencjału stanu B^11_u względem R jest trudniejsze, ponieważ poza jej ustaleniem należało równocześnie ustalić położenie momentu dipolowego wyliczonego teoretycznie. W tej sytuacji, aby wynik był obiektywny należało zainwestować większą liczbę danych. Szukając rozwiązania postanowiono posłużyć się widmem fluorescencji $B^11_{u, v'=39} \rightarrow X^10_g^+$. Za pomocą tego widma oraz stosując program RPOT LeRoya (patrz rozdział 2.4.1.d strona 43) można wyznaczyć odpychającą część potencjału stanu podstawowego i porównać otrzymany wynik z analogicznym wynikiem Łukomskiego i

innych [64] otrzymanym na podstawie widma fluorescencji $A^1 0_u^+ \rightarrow X^1 0_g^+$. W ten sposób można wyznaczyć położenie potencjału stanu $B^1 1_u$ względem potencjału stanu podstawowego. W następnym kroku można ustalić położenie momentu dipolowego dla przejścia $B^1 1_u \leftrightarrow X^1 0_g^+$ przez porównanie proporcji maksimum widma wzbudzenia bound-bound symulowanego programem LEVEL i wynikiem doświadczalnym.

Po ustaleniu położenia krzywej energii potencjalnej stanu $B^1 1_u$ oraz momentu dipolowego przejścia próbowano odtworzyć zaobserwowane widma: widmo wzbudzenia bound-bound i bound-free (patrz podrozdział a strona 116) oraz widmo fluorescencji (patrz rozdział b strona 119). Do symulacji tych widm wykorzystano programy LeRoya LEVEL [28] oraz BCONT [30]. Okazało się, że stosując opisaną powyżej procedurę nie można odtworzyć widma wzbudzenia we fragmencie odpowiedzialnym za proces fotodysocjacji. Wszelkie próby zmiany wysokości bariery potencjału w celu odtworzenia tego widma nie przynosiły zadowalających wyników. Jedynie zmiana położenia potencjału stanu $B^1 1_u$ o około $0,2 \text{ \AA}$ w stronę większych R umożliwiła odtworzenie widma. Z kolei takie zmiany prowadziły niestety do niezgodności w symulacji widma fluorescencji albo w odpychającej części potencjału stanu podstawowego.

W celu wyjaśnienia tych rozbieżności wykonano dodatkowe pomiary z wykorzystaniem lasera barwnikowego NarrowScanTM. W profilu rotacyjnym opisanym w rozdziale 4.3.2.c (strona 121) częściowo rozdzielono strukturę rotacyjną izotopomeru $(^{114}\text{Cd})_2$. Korzystając z programu symulującego widma ze strukturą rotacyjną Rotations [23] (patrz rozdział 2.4.3 strona 45) odtworzono kształt zaobserwowanego widma. Podczas symulacji przyjęto stałą rotacyjną $B_{v''=0} = 0,0206 \text{ cm}^{-1}$ wyznaczoną w [73] na podstawie analizy widma rotacyjnego zarejestrowanego dla przejścia $A^1 0_u^+ \leftarrow X^1 0_g^+$ podczas, gdy wartości stałych ω_e' i $\omega_e'x_e'$ wyznaczono metodą prób i błędów w taki sposób, aby odtworzyć przesunięcia izotopowe w okolicy zaobserwowanego przejścia $B^1 1_{u,v'=38} \leftarrow X^1 0_{g,v''=0}$ dla cząsteczki $^{228}\text{Cd}_2$. Wartość stałej rotacyjnej $B_{v'=38} = 0,0316 \text{ cm}^{-1}$ dobrano tak, aby symulowane widmo najlepiej odtwarzało widmo doświadczalne. Znając wartość stałej rotacyjnej $B_{v'}$ można dokładnie ustalić pozycję



Rys. 4.18. Symulacja widma wzbudzenia na przejściach bound-bound $B^1 1_u \leftarrow X^1 0_g^+$.
(a) widmo doświadczalne z rysunku 4.12a; **(b)** symulacja wzbudzeń typu bound-bound z uwzględnieniem momentu dipolowego [64]; **(c)** symulacja wzbudzeń typu bound-bound dla stałego momentu dipolowego ($M(R) = 1$ debaj). W symulacjach założono szerokość aparaturową o wartości 0,01 nm.

(względem R) potencjału stanu elektronowego $B^1 1_u$. Pozycję tą określono wyznaczając wartości stałych rotacyjnych przy pomocy programu LEVEL. Stosując metodę bisekcji zmieniano położenie potencjału do momentu, gdy wyliczona wartość stałej rotacyjnej $B_{v'=38}$ zgodziła się z wartością wyznaczonej na podstawie symulacji widma. Po ustaleniu pozycji potencjału wyznaczono pozycję krzywej opisującej moment dipolowy przejścia $B^1 1_u \leftrightarrow X^1 0_g^+$ na podstawie proporcji wysokości maksimum widma wzbudzenia cząsteczki Cd_2 w sposób opisany powyżej.

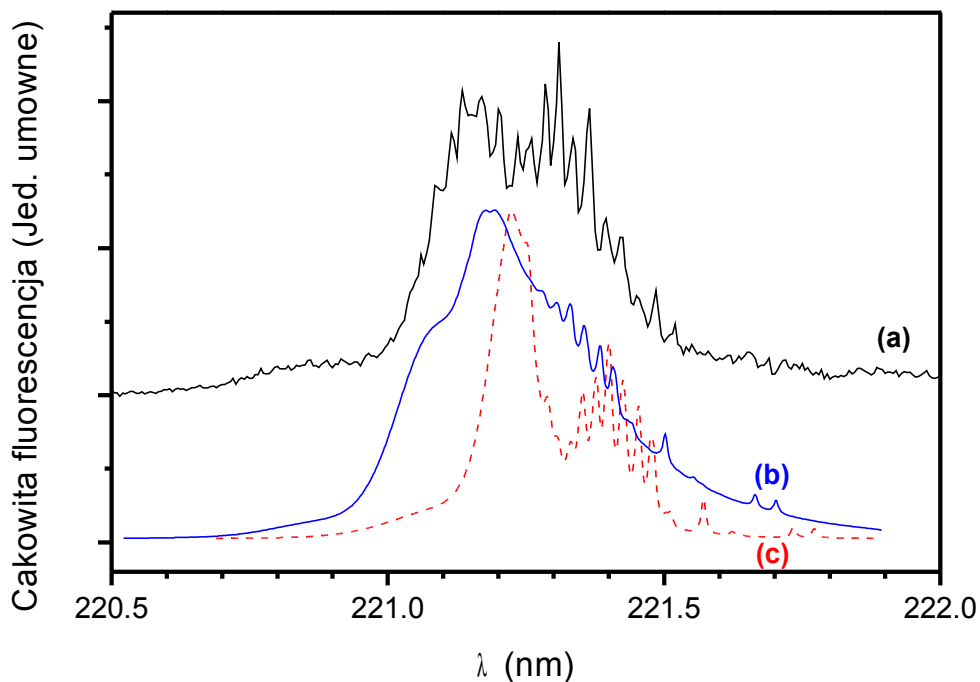
Najlepszy wynik dopasowania wysokości maksimum widma dla różnych v' uzyskano, gdy wartość momentu dipolowego [64] przesunięto w R o 0,2 Å w kierunku mniejszych wartości. Wynik symulacji widma dla przejść bound-bound $B^1 1_u \leftarrow X^1 0_g^+$

reprezentuje krzywa **(b)** na rysunku 4.18. W celu porównania wpływu momentu dipolowego na wykresie 4.18c umieszczono wynik symulacji dla sytuacji, w której wartość momentu dipolowego jest stała. Jak widać, w opisywanym przypadku, wpływ momentu dipolowego na kształt widma ma bardzo duże znaczenie. Z przyczyn technicznych symulacje na rysunku 4.18 nie uwzględniają procesu tunelowania przez barierę potencjału. Proces ten powoduje poszerzenie poziomów położonych blisko szczytu bariery. Równocześnie z powodu zastosowania filtracji czasowej proces ten powoduje, że cząsteczki, które tunelowały na zewnątrz bariery, rejestrowane są w drugim dłuższym przedziale czasowym (patrz rysunek 4.13), ponieważ po tym procesie cząsteczka dysocjuje i powstają dwa atomy swobodne (w tym jeden wzbudzony). Z tych powodów oczekuje się, że wysokości pików w krótkofalowej części symulowanego widma powinny być mniejsze.

W pierwotnych rozważaniach opisanych na początku tego rozdziału założono kształt potencjału stanu podstawowego zgodny z tym opublikowanym przez Łukomskiego i innych [64]. Wzajemne pozycje potencjałów stanów $A^10_u^+$ i $X^10_g^+$ ($\Delta R_e = 1,04 \text{ \AA}$) wyznaczono na podstawie porównania współczynników Francka-Conдона. Na tej podstawie wyznaczono także odpychającą część potencjału stanu $X^10_g^+$ cząsteczki Cd_2 . Z nowszych wyników [67] opartych na analizie struktury rotacyjnej wynika, że wzajemna pozycja tych potencjałów jest inna. Oznacza to, że konieczne jest poprawienie kształtu odpychającej części potencjału stanu $X^10_g^+$.

e. wysokość bariery potencjału

Procedura opisana powyżej umożliwia jedynie oszacowanie kształtu potencjału w zakresie występowania zaobserwowanych przejść bound-bound. Pozostała część potencjału wyznaczona jest w oparciu o założenie, że zastosowany model potencjału jest poprawny. Na podstawie zarejestrowanych widm można jeszcze próbować ustalić kształt szczytu bariery potencjału. Przejście typu bound-bound zaobserwowane dla najkrótszej długości fali nie musi być przejściem do najwyższego możliwego stanu oscylacyjnego. Poziomy oscylacyjne o energii bliskiej szczytowi bariery potencjału, w wyniku możliwego procesu tunelowania przez tę barierę, mają znacznie gorzej



Rys. 4.19. Symulowane widmo fotodysocjacji na przejściu $B^1I_u \leftarrow X^1O_g^+$. **(a)** widmo doświadczalne z rysunku 4.12b; **(b)** symulacja procesu fotodysocjacji z uwzględnieniem momentu dipolowego [64]; **(c)** symulacja procesu fotodysocjacji dla stałego momentu dipolowego ($M(R) = 1$ debaj). W symulacjach założono szerokość aparaturową o wartości 0,01 nm.

określoną energię. W wyniku tego, przejścia do bardzo wysokich stanów oscylacyjnych w rejestrowanych widmach widoczne były jako wyraźnie szersze. Prowadzi to do niemożliwości rozdzielenia przejść bound-bound. W konsekwencji, nie można w sposób obiektywny wyznaczyć wysokości bariery jedynie na podstawie wyznaczonych poziomów oscylacyjnych stanu B^1I_u .

W celu oszacowania wysokości bariery potencjału stanu B^1I_u przeanalizowano część widma wzbudzenia (rysunek 4.12b) odpowiedzialną za proces fotodysocjacji. Znając energię stanu podstawowego i wysokość bariery potencjału wyznaczonej dotychczas można stwierdzić, jaki fragment symulowanego widma pozwala na oszacowanie wysokości bariery. Operacja taka jest konieczna z powodu szczególnego kształtu

R (Å)	$U(R)$ (cm ⁻¹)	R (Å)	$U(R)$ (cm ⁻¹)	R (Å)	$U(R)$ (cm ⁻¹)
1,876	34536,99	3,090	-1907,95	4,305	1007,96 ^b
1,947	24874,91	3,162	-1371,95	4,376	913,54 ^b
2,019	17223,36	3,233	-854,95	4,447	807,7 ^b
2,090	11226,09	3,305	-368,08	4,519	690,23 ^b
2,162	6585,46	3,376	56,06 ^a	4,590	598,48 ^b
2,233	3055,69	3,447	438,99 ^a	4,662	518,6 ^b
2,305	452,18 ^a	3,519	732,72 ^a	4,733	447,61
2,376	-1427,12 ^a	3,590	930,54 ^a	4,805	391,21
2,447	-2732,36	3,662	1079,77 ^a	4,876	340,46
2,519	-3515,75	3,733	1144,01 ^{a,b}	4,947	294,99
2,590	-3952,99	3,805	1176,9 ^b	5,019	254,47
2,662	-4098,67	3,876	1190,32 ^b	5,090	218,52
2,733	-4016,9	3,947	1189,88 ^b	5,162	186,71
2,805	-3796,45	4,019	1178,69 ^b	5,233	158,57
2,876	-3422,77	4,090	1155,64 ^b	5,305	133,97
2,947	-2964,78	4,162	1126,55 ^b	5,376	112,8
3,019	-2455,54	4,233	1073,97 ^b		

Tabela 4.6. Punkty wyznaczonego potencjału stanu B^11_u cząsteczki Cd_2 . Punkty oznaczone literą „a” stanowiły parametr swobodny przy zastosowaniu metody IPA Pashova i innych [21,78]; punkty oznaczone literą „b” zostały ręcznie poprawione w celu odtworzenia wysokości progu potencjału (patrz tekst), pozostałe punkty reprezentują wartości otrzymane na podstawie krzywej energii potencjalnej opisanej wzorem (4.16), której parametry dopasowano ręcznie.

moment dipolowego przejścia $B^11_u \leftrightarrow X^10_g^+$ (rysunek 4.11), który ma bardzo istotny wpływ na kształt widma.

Po wykonaniu symulacji stwierdzono, że maksimum widma fotodysocjacji (rysunek 4.12b) pozwala na wyznaczenie wysokości bariery potencjału stanu B^11_u . Różnica pomiędzy pozycją tego maksimum dla symulowanego i dla doświadczalnego widma sugeruje, że należało obniżyć wysokość bariery potencjału o 70 cm⁻¹.

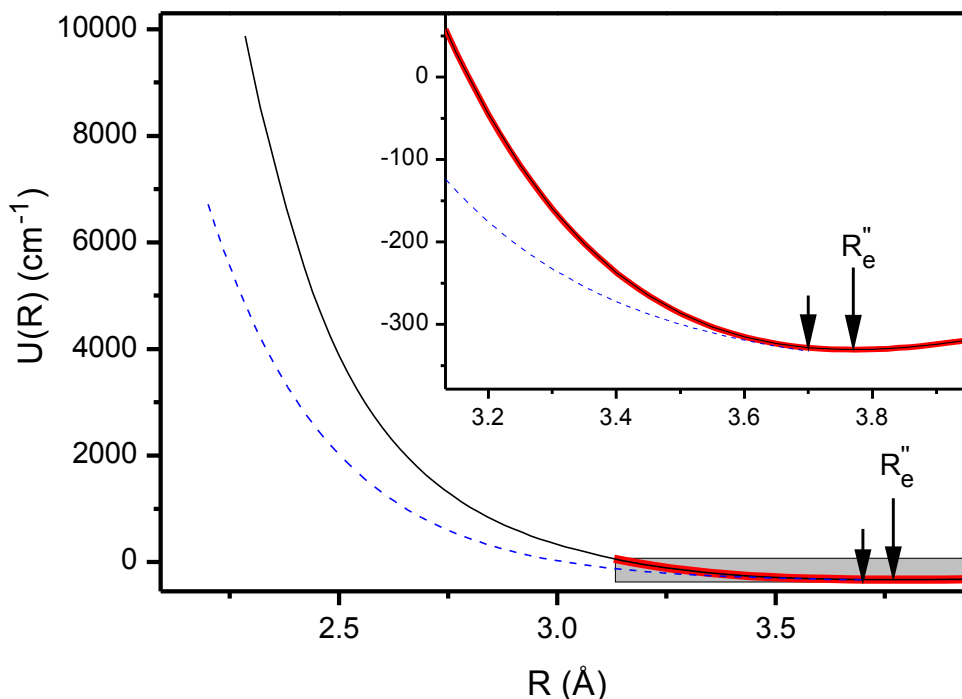
Wysokość bariery została obniżona o $71,7 \text{ cm}^{-1}$ przez zmianę wartości kilku punktów wokół szczytu i odpychającej części bariery (punkty z tabeli 4.6 oznaczone literą „b”). Następnie powtórzono wszystkie symulacje, aby sprawdzić czy modyfikacja ta nie spowodowała istotnych zmian w innych częściach widma. Ostatecznie stwierdzono, że otrzymano finalną wersję kształtu potencjału cząsteczki w stanie elektronowym B^11_u .

Na rysunku 4.19 umieszczono ostateczny wynik symulacji. W celu porównania na wykresie zamieszczono widmo z rysunku 4.12b. Jak widać, widmo doświadczalne **(a)** i symulowane **(b)** widoczne na rysunku 4.19 nie są najlepiej do siebie dopasowane. Jest to najlepszy uzyskany przez autora wynik. Najprawdopodobniej konieczne jest dokładniejsze ustalenie kształtu przebiegu momentu dipolowego dla przejścia $B^11_u \leftrightarrow X^10_g^+$. Krzywa **(c)** na rysunku 4.19 przedstawia symulację widma fotodysocjacji przy założeniu stałego momentu dipolowego. Porównując ją z krzywą **(b)** widać, że dla badanego przejścia moment dipolowy ma bardzo istotny wpływ na kształt widm.

4.3.4. Weryfikacja odpychającej części potencjału stanu $X^10_g^+$

Jak już wspomniano wcześniej, konieczne była weryfikacja kształtu potencjału stanu podstawowego. Wykonane pomiary widma fluorescencji $B^11_u v'=39 \rightarrow X^10_g^+$ umożliwiły wyznaczenie odpychającej części tego stanu. Prezentowana tu analiza jest zupełnie analogiczna do procedury opisanej przez Łukomskiego i innych [64] dokonanej na podstawie widma fluorescencji $A^10_{u,v'=38}^+ \rightarrow X^10_g^+$. Rozważana obecnie analiza różni się jedynie stanem początkowym, z którego następuje fluorescencja. Dodatkową przewagą tej analizy jest wykorzystywanie w niej potencjałów, których pozycja została wyznaczona na podstawie struktury rotacyjnej (patrz rozdział 4.2 strona 98). Łukomski i inni nie dysponowali takimi danymi.

W widmie fluorescencji na rysunku 4.14 (strona 120) wyznaczono pozycję wszystkich minimów i wszystkich maksimów. Z oczywistych powodów pominięto przy tym maksimum związane z zaobserwowaną linią atomową $5^1P_1 \rightarrow 5^1S_0$. Linia ta



Rys. 4.20. *Odpychająca część potencjału cząsteczki Cd_2 w stanie $X^1 0_g^+$. (—) potencjał z tej rozprawy; (—) potencjał Morse'a [69] z uwzględnieniem nowej wartości R_e'' [73], początek tej krzywej (—) wyznacza miejsce łączenia potencjałów Morse'a i Borna-Mayera dla tej rozprawy; (--) odpychająca część potencjału według Łukomskiego i innych [64] z uwzględnieniem nowej wartości R_e'' [73]. Długą strzałką zaznaczono długość wiązania stanu podstawowego R_e'' . Krótka strzałka wskazuje miejsce łączenia potencjałów Morse'a i Borna-Mayera zaproponowane przez Łukomskiego i innych [64].*

nakłada się na jedno maksimum i jedno minimum z widma fluorescencji $B^1 1_{u, v'=39} \rightarrow X^1 0_g^+$. Dane te wraz z wyznaczonym wcześniej potencjałem stanu $B^1 1_u$ wprowadzono do programu RPOT [35] (patrz rozdział 2.4.1.d strona 43). Zgodnie z instrukcją programu w wyniku zaobserwowania linii atomowej kadmu brakujące dane zastąpiono zerami. W ten sposób program informowany był o niemożliwości wyznaczenia tych pozycji.

Wynikiem wyliczeń programu RPOT jest zestaw punktów opisujący fragment potencjału. Do tych punktów dopasowano potencjał Borna-Mayera. Na wykresie

Zakres	potencjał	wzór	wartości parametrów
$R > 2,3 \text{ \AA}$ $R < 3,13 \text{ \AA}$	$U(R) = y_0 + A e^{-bR}$	(4.17)	$y_0 = -264,1 \pm 8,2 \text{ cm}^{-1}$ $A = (108,5 \pm 4,3) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$ $b = 4,06 \pm 0,02 \text{ \AA}^{-1}$
$R > 3,13 \text{ \AA}$	$U(R) = D_e'' \left[\left(1 - e^{-\beta(R-R_e)} \right)^2 - 1 \right] - \left(1 - e^{-(R/R_c)^{12}} \right) \frac{C_6''}{R^6}$	(4.18)	$D_e'' = 330,5 \text{ cm}^{-1}$ $\beta = 1,1531 \text{ \AA}^{-1}$ $R_e'' = 3,77 \text{ \AA}$ $R_c = 9,34 \pm 0,11 \text{ \AA}$ $C_6'' = 2452903,376 \text{ cm}^{-1}/\text{\AA}^6$

Tabela 4.7. Reprezentacja analityczna krzywej energii potencjalnej dla stanu podstawowego Cd_2 .

umieszczono otrzymane punkty i dopasowaną krzywą oraz potencjał Morse'a wyznaczony przez na podstawie zaobserwowanych gorących przejść w widmie cząsteczki Cd_2 . Potencjał został porównany z wcześniejszymi wynikami [64]. Widoczna różnica jest wynikiem nieprawidłowego oszacowania [64] względnych położenia (w R) potencjałów w stanach $A^1 0_u^+$ i $X^1 0_g^+$. Jest to szczególnie widoczne w sposobie łączenia odpychającej części potencjału wyznaczonej za pomocą programu RPOT z potencjałem Morse'a wyznaczonym przez Czajkowskiego i Koperskiego [69]. Łączenie tych funkcji zostało wykonane prawie przy dnie potencjału.

W niniejszej rozprawie otrzymaną odpychającą gałąź potencjału stanu podstawowego również połączono z potencjałem Morse'a [69]. Jednak połączenie obu części potencjału znalazło się w zupełnie innym miejscu – tuż powyżej poziomu dysocjacji dla $R = 3,13 \text{ \AA}$. Różnicę pomiędzy potencjałem Morse'a, a wyznaczoną odpychającą częścią potencjału można wytłumaczyć niepewnością wyników, szczególnie, że kalibracja monochromatora w krótkofalowej części widma odpowiedzialnej za ten fragment potencjału jest mniej pewna (patrz rozdział 3.5 strona 78). Miejsce łączenia potencjałów wybrano taki sposób, aby łączenie to było gładkie. W tabeli 4.7 znajdują się wyznaczone wartości parametrów opisujących kształt tego potencjału.

Długozasięgową część potencjału przybliżono potencjałem dyspersyjnym $-C_6/R^6$. Stałą C_6'' zaczerpniętą z pracy Koperskiego [14] wyznaczono na podstawie

teorii Slatera-Kirkwooda [81]. W celu włączenia tego potencjału do ogólnego kształtu krzywej potencjalnej stanu $X^10_g^+$ zastosowano potencjał Morse'a-vdW.

Tak stworzony potencjał posłużył do symulacji widma fluorescencji $B^11_u \nu=39 \rightarrow X^10_g^+$. Fluorescencję prowadzącą do kontinuum (bound-free) symulowano przy pomocy programu BCONT [30], natomiast część odpowiedzialną za przejścia do stanów związanych symulowano stosując program LEVEL [28]. Na obu fragmentach symulowanego widma przeprowadzono konwolucję z szerokością funkcji Gaussa równą 0,1 nm. Widmo to umieszczono na rysunku 4.14b wraz z widmem doświadczalnym. Jak widać, różnice pomiędzy oboma widmami są pomijalnie małe.

4.3.5. Podsumowanie

Potencjał stanu B^11_u stanowi bardzo nietypowy przypadek. W wyniku tego, że położenia bariery potencjału stanu B^11_u , zmiany znaku momentu dipolowego przejścia $B^11_u \leftrightarrow X^10_g^+$ oraz minimum potencjału stanu podstawowego prawie się pokrywają, analiza widm pomiędzy tymi stanami stanowi duże wyzwanie. Pomimo tych trudności udało się scharakteryzować potencjał stanu elektronowego B^11_u oraz zweryfikować odpychającą gałąź potencjału stanu podstawowego.

Należy pamiętać, że przedstawiona powyżej analiza widma wzbudzenia nie uwzględnia gorących przejść, czyli przejść z wyższych poziomów oscylacyjnych ($\nu'' > 0$). Wstępne testy wpływu gorących przejść oparte o symulację widm sugerują, że przy dokładniejszej analizie widm doświadczalnych uwzględnienie tego czynnika jest konieczne. Pomimo, że populacja poziomów o $\nu'' > 0$ jest dużo mniejsza od populacji poziomów o $\nu'' = 0$, to w wyniku znacznie większego prawdopodobieństwa na wzbudzenie $B^11_u \leftarrow X^10_g^+$ dla $\nu'' > 0$, natężenie linii od przejść o większej wartości ν'' zwiększa się. Jest to bezpośrednią konsekwencją występowania bariery potencjału w stanie B^11_u dla R , dla których występuje dno studni potencjału stanu podstawowego. Konkludując, w przyszłych pomiarach przeprowadzonych na przejściu $B^11_u \leftarrow X^10_g^+$

dla cząsteczki Cd_2 pomiary należy wykonać dla wyraźnie różnych temperatur oscylacyjnych (T_{osc}), czyli dla różnych odległości pomiędzy rejonem oddziaływania promieniowania laserowego z wiązką naddźwiękową a dyszą (X_{eff}). W ten sposób będzie można stwierdzić doświadczalnie jak bardzo istotny jest opisany powyżej efekt.

Wykonanie dodatkowych pomiarów dla innych temperatur (T_{osc}) może umożliwić dokładniejsze wyznaczenie odpychającej części bariery potencjału stanu B^11_u . Zaprezentowana analiza umożliwi jedynie oszacowanie tej części potencjału jedynie u szczytu bariery. Analiza pozostałej części tego fragmentu potencjału opiera się jedynie na początkowym potencjale otrzymanym na podstawie obliczeń *ab initio* [64].

W przyszłych pomiarach należałoby również zwrócić uwagę na widmo fluorescencji. Precyzyjny pomiar tego widma powinien umożliwić dokładną analizę kształtu momentu dipolowego przejścia $B^11_u \rightarrow X^10_g^+$. Ustalenie tego kształtu umożliwiłoby dokładniejsze oszacowanie wpływu momentu dipolowego na widmo wzbudzenia $B^11_u \leftarrow X^10_g^+$ i/lub dokładniejsze zweryfikowanie wyników wyliczeń *ab initio* [64].

Przeprowadzona analiza ujawniła również konieczność stworzenia nowego oprogramowania, które zintegrowałoby działanie wielu zastosowanych programów: LEVEL, BCONT, Rotations, program do uwzględnienia szerokości aparaturowej. Program taki powinien: rozwiązywać równanie Schrödingera dla zadanej cząsteczki i wielu jej izotopomerów, uwzględniać wpływ symetrii stanów elektronowych, wyznaczać komplet stałych spektroskopowych, wyznaczać właściwości przejść i na tej podstawie symulować kompletne widmo uwzględniając abundancję izotopomerów rozkład populacji cząsteczek (z uwzględnieniem temperatury rotacyjnej T_{rot} i oscylacyjnej T_{osc}). Stworzenie takiego kompletnego oprogramowania znacznie uprościłoby analizę widm, skracając tym samym czas potrzebny do ich symulacji (przy wykorzystaniu obecnego oprogramowania wygenerowanie kompletu widm wykorzystanych w analizie zajmuje około pół godziny i wymaga dużej ingerencji użytkownika).

4.4. $\text{Cd}_2 - a^31_u \leftarrow X^10_g^+$ – moment dipolowy przejścia

4.4.1. Wstęp

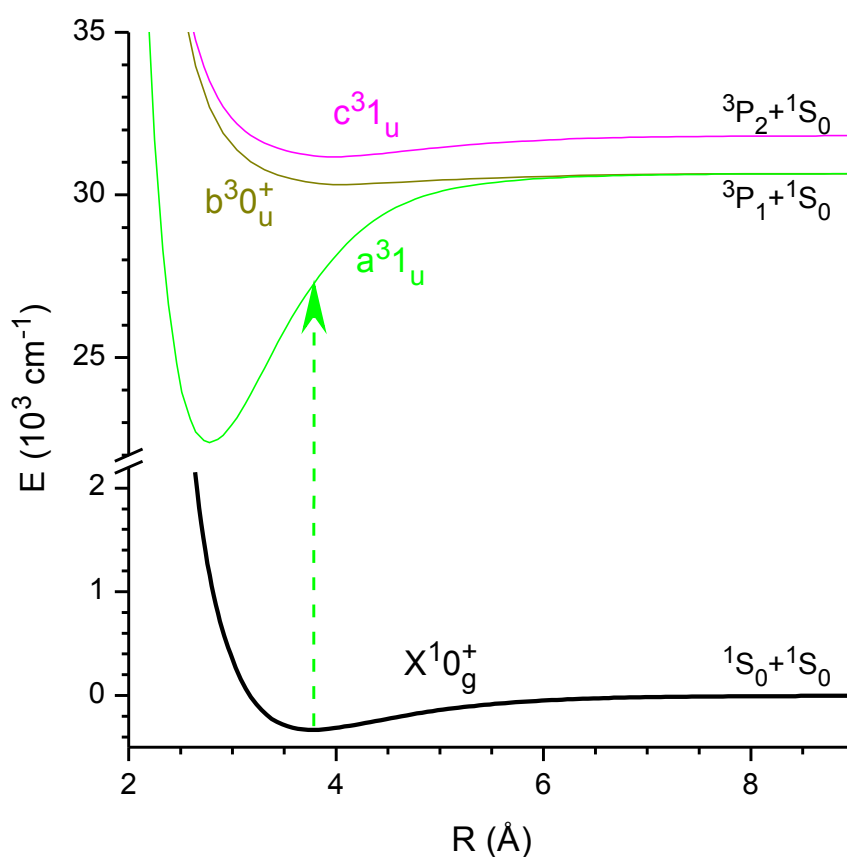
Jednym z pierwszych pomiarów w jakich uczestniczył autor były próby rejestracji widma wzbudzenia cząsteczki Cd_2 na przejściu $a^31_u (5^3P_1) \leftarrow X^10_g^+$. Jest to przejście ze stanu singletowego do stanu trypletowego, zatem jeśli zastosować reguły wyboru dla przypadku Hunda (a) jest to przejście wzbronione ($^3\Sigma_u^+ \leftarrow ^1\Sigma_g^+$). Przypadek Hunda (c) lepiej oddaje stan faktyczny: przejście jest dozwolone, ale jest bardzo mało prawdopodobne. W tym rozdziale pokazane zostanie, że obserwacja tego przejścia jest wyjątkowo trudna. Równocześnie zaprezentowane będą tu otrzymane wyniki doświadczeń potwierdzające występowanie widma w oczekiwanym rejonie spektralnym, jednak bardzo niekorzystny stosunek sygnału do szumu powoduje, że nie można uzyskać żadnych dodatkowych informacji na podstawie zarejestrowanych wyników.

Przejścia ze singletowego stanu podstawowego do stanów trypletowych były już wielokrotnie zaobserwowane. Kowalski i inni [82] jako pierwsi dokonali spektroskopii laserowej przejścia $b^30_u^+(5^3P_1) \leftarrow X^10_g^+$ dla cząsteczki Cd_2 z zastosowaniem techniki wiązki naddźwiękowej. Udoskonalając tą metodę Czajkowski i Koperski [69] scharakteryzowali dno studni potencjału stanu podstawowego na podstawie „gorących” pasm ($v'' > 0$) rejestrowanych na przejściu $b^30_u^+(5^3P_1) \leftarrow X^10_g^+$. Ponadto stan $c^31_u (5^3P_2)$ został scharakteryzowany przez Koperskiego i innych [83] wykorzystując widmo wzbudzenia zarejestrowane na przejściu $c^31_u (5^3P_2) \leftarrow X^10_g^+$. W przypadku stanu $a^31_u \leftarrow X^10_g^+$ jedynie Helmi i inni [84] oraz Grycuk i inni [85] próbowali scharakteryzować jego krzywą energii potencjalnej przez badanie profilu absorpcyjnego linii atomowej kadmu 326,1 nm poszerzonej ciśnieniowo, jednak nie otrzymali oni rozstrzygających wyników. W niniejszej rozprawie wyjaśniono, dlaczego zaobserwowanie widma wzbudzenia na przejściu $a^31_u \leftarrow X^10_g^+$ jest relatywnie trudne. Analiza ta została opublikowana przez Łukomskiego i innych [86].

4.4.2. Przewidywania na podstawie obliczeń *ab initio*

W literaturze można znaleźć szereg prac dotyczących obliczania krzywych energii potencjalnej stanów elektronowych cząsteczki Cd_2 . Są to np.: obliczenia *ab initio* Bendera i innych [71], Czuchaja i innych [74] oraz Schautz i innych [63]. W tej części rozprawy analiza problemu zostanie oparta na obliczeniach *ab initio* opublikowanych w pracach Łukomskiego i innych [64,86].

Na rysunku 4.21 zaprezentowano potencjały otrzymane w wyniku obliczeń *ab initio* oraz potencjał stanu podstawowego wyznaczony przez Łukomskiego i innych [64]. Na wykresie zaznaczono również omawiane przejście. Jak widać kształty

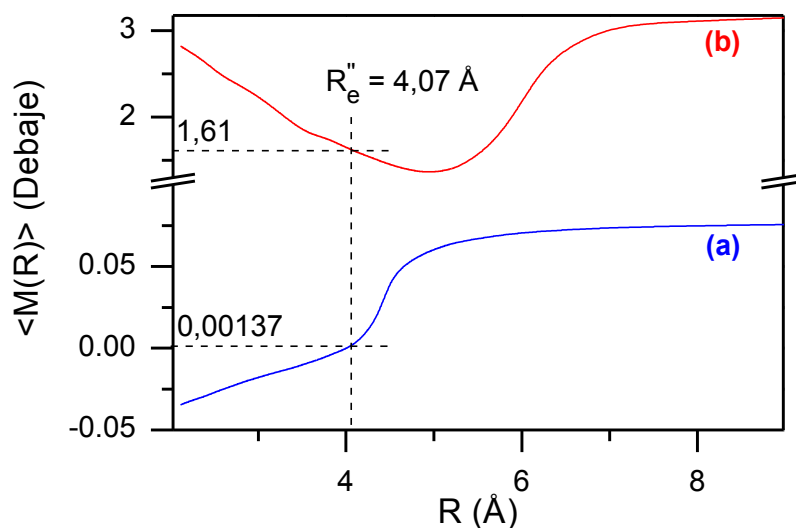


Rys. 4.21. Schemat przejścia $a^31_u \leftarrow X^10_g^+$ w cząsteczce Cd_2 . Stan podstawowy reprezentowany jest krzywą zaproponowaną przez Łukomskiego [64], stany wzbu-dzone reprezentowane są potencjałami otrzymanymi w wyniku obliczeń *ab initio* [65].

potencjałów stanów a^31_u i $X^10_g^+$ są regularne. Wzbudzenie odbywa się do stanów o dużej wartości liczby oscylacyjnej v' , należy więc należy oczekiwać, że zostanie zaobserwowane przesunięcie izotopowe.

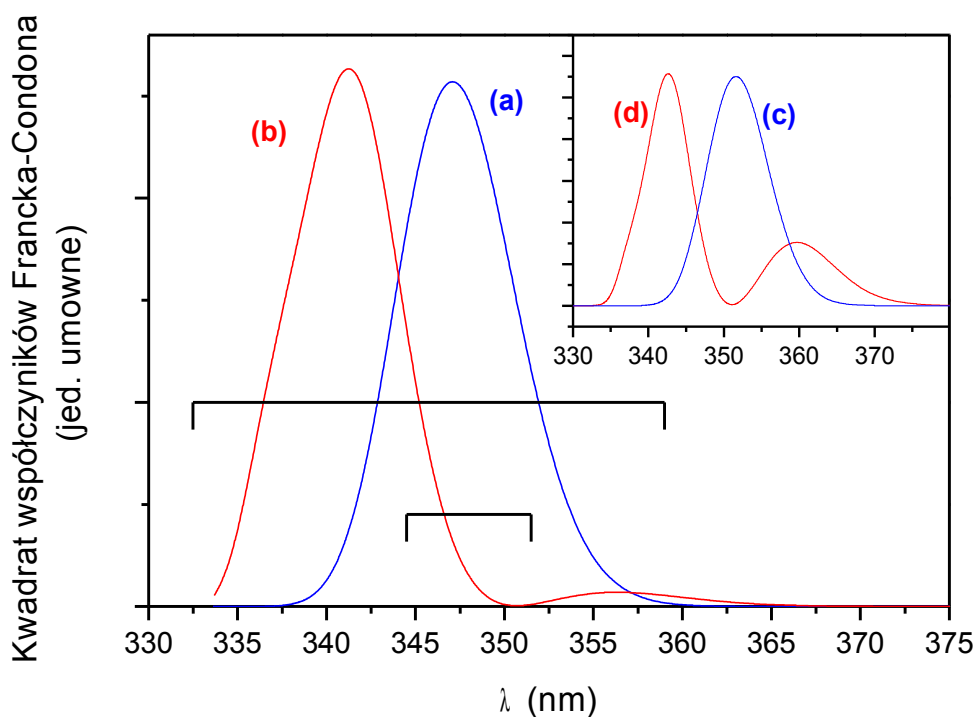
Dodatkowo, na rysunku 4.22 umieszczono krzywe opisujące zmiany wartości momentu dipolowego przejścia $a^31_u \leftrightarrow X^10_g^+$ oraz – dla porównania – moment dipolowy przejścia $A^10_u^+ \leftrightarrow X^10_g^+$ omówionego wcześniej. Już wstępna analiza rysunku 4.22 uwidacznia dużą różnicę w wartościach momentu dipolowego dla tych przejść. Szczególnie interesująca jest wartość momentu dipolowego w okolicach dna studni potencjału w stanie podstawowym (funkcja falowa stanu początkowego $v''=0$ jest ograniczona przestrzennie do okolicy dna studni potencjału).

W analizie wykorzystano obliczenia *ab initio*, zatem przy określaniu przedziału odległości międzyjądrowych R , dla których zachodzi badane przejście należy wykorzystać wartość R_e'' będącą wynikiem obliczeń *ab initio* ($R_e'' = 4,07 \text{ \AA}$). Dla przejścia



Rys. 4.22. Momenty dipolowe przejść w cząsteczce Cd_2 . (a) moment dipolowy przejścia $a^31_u \leftrightarrow X^10_g^+$; (b) moment dipolowy przejścia $A^10_u^+ \leftrightarrow X^10_g^+$. Zaznaczono pozycję $R_e'' = 4,07 \text{ \AA}$, oraz odpowiadające tej odległości momenty dipolowe.

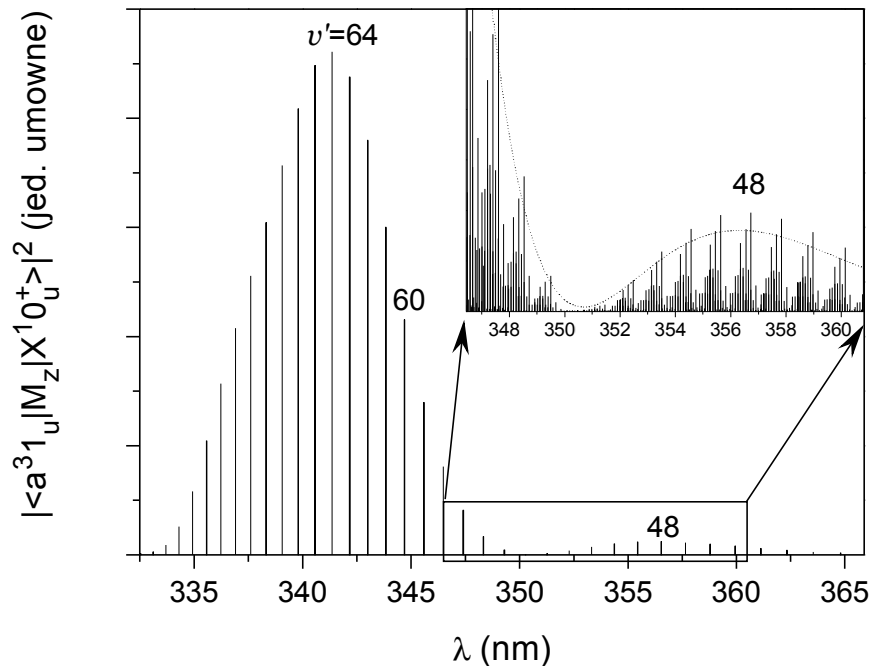
$a^31_u \leftrightarrow X^10_g^+$ dla tej wartości R moment dipolowy jest bardzo mały, jego wartość wynosi $M(R_e'') = 0,00137$ debaja. Dla porównania, dla tego samego $R = R_e''$ wartość momentu dipolowego dla przejścia $A^10_u^+ \leftrightarrow X^10_g^+$ przyjmuje wartość $M(R_e'') = 1,61$ debaja, czyli ponad 10^3 razy większą. Już sam ten fakt sugeruje, że prawdopodobieństwo przejścia, proporcjonalne do kwadratu z wartości bezwzględnej z elementu macierzowego momentu dipolowego, jest około 10^6 razy mniejsze



Rys. 4.23. Wyznaczony rozkład kwadratu czynników Francka-Conдона i kwadrat elementu macierzowego momentu dipolowego. **(a)** **(b)** odpowiednio kwadrat czynników Francka-Conдона i kwadratu elementu macierzowego momentu dipolowego, krzywe te wyznaczone przy założeniu że stan podstawowy opisany jest krzywą wyznaczoną doświadczalnie przez Łukomskiego i innych [64]; **(c)** i **(d)** są analogiczne do krzywych **(a)** i **(b)** tyle że zostały wyznaczone przy zastosowaniu jedynie obliczeń ab initio [86]. Klamrami zaznaczono zakresy długości fal, dla których wykonano pomiary w poszukiwaniu badanego widma, węższy zakres prezentowany jest na rysunku 4.25.

w przypadku przejścia do stanu trypletowego a^31_u w porównaniu do przejścia do stanu singletowego $A^10_u^+$.

Należy również zwrócić uwagę na fakt, że w pobliżu $R = R_e''$ wartość momentu dipolowego zmienia znak. Sytuacja ta jest bardzo podobna do tej opisywanej w rozdziale 4.3 przy omawianiu przejścia $B^11_u \leftarrow X^10_g^+$. Jak widać na rysunku 4.23 zmiana znaku momentu dipolowego dla stanu trypletowego nie następuje aż tak szybko jak w przypadku przejścia $B^11_u \leftarrow X^10_g^+$. Obecność zmiany znaku momentu dipolowego w rejonie R , w którym następuje przejście ma swoje konsekwencje widoczne w symulowanym widmie.



Rys. 4.24. Rozkład kwadratu elementu macierzowego momentu dipolowego przejścia $a^31_u \leftarrow X^10_g^+$ dla cząsteczki Cd_2 . Na głównym wykresie umieszczono wynik obliczeń dla izotopomeru $^{112}Cd^{114}Cd$, dla wybranych przejść zaznaczono oscylacyjną liczbę kwantową v' . Na powiększeniu widać kwadrat elementu macierzowego momentu dipolowego

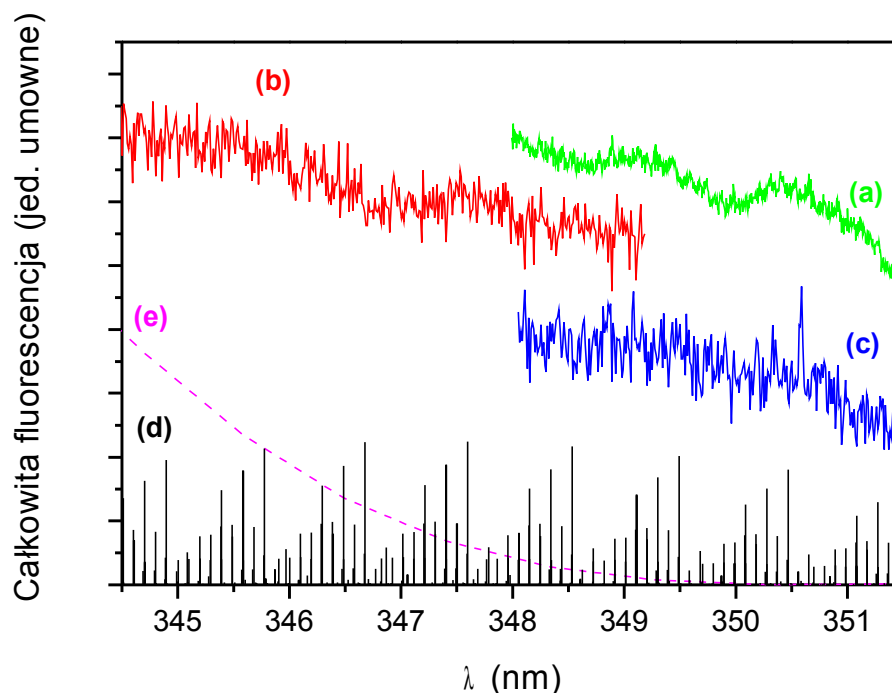
Na rysunku 4.23 umieszczono rozkład kwadratów współczynników Francka-Condon oraz kwadratów elementów macierzowych momentów dipolowych w zależności od długości fali promieniowania wywołującego wzbudzenie. Obie krzywe z powodu innych jednostek wyrażone są we własnej skali. Jak widać, obwiednia współczynników Francka-Condon tworzy jedno szerokie pasmo. Wynika to z faktu, że oscylacyjna funkcja falowa stanu podstawowego ($v'' = 0$) posiada jedno maksimum. Uwzględnienie obecności momentu dipolowego prowadzi do pojawienia się dodatkowego minimum w widmie. To dodatkowe minimum jest wynikiem zmiany znaku momentu dipolowego. Ta zmiana znaku powoduje, że jedna część całki opisującej element macierzowy momentu dipolowego częściowo znosi się z pozostałą częścią tej całki. Prowadzi to do dodatkowego osłabienia prawdopodobieństwa przejścia pomiędzy stanami $a^3 1_u$ i $X^1 0_g^+$.

Na rysunku 4.24 umieszczono rozkład kwadratu elementów macierzowych momentu dipolowego od długości fali. Na rysunku naznaczono liczbę kwantową v' dla wybranych przejść oscylacyjnych. Na powiększeniu umieszczono ten sam rozkład uwzględniający różne izotopomery oraz ich abundancję.

4.4.3. Widma doświadczalne

Próba zaobserwowania widma wzbudzenia $a^3 1_u \leftarrow X^1 0_g^+$ została wykonana przy zastosowaniu techniki wiązki naddźwiękowej (rozdział 3.1 strona 49). Piec z kadmem rozgrzano do temperatury 880 K. Zastosowano gaz nośny argon pod ciśnieniem 10 Bar. Pary metalu wraz z gazem nośnym ekspandowały do próżni przez otwór o średnicy 0,2 mm. Wiązka naddźwiękowa oddziaływała z promieniowaniem lasera barwnikowego LCR1 (rozdział 3.2 strona 59), w którym zastosowano roztwór Pirydyny 1 w metanolu (patrz tabela 3.2 strona 60). Częstotliwość lasera barwnikowego była podwajana pierwotnym układem konwersji częstotliwości (patrz rozdział 3.4.1 strona 73).

Zgodnie z przewidywaniami opisanymi powyżej, sygnał fluorescencji był bardzo słaby. Z pośród wszystkich pomiarów wybrano dwa najlepsze obejmujące zakresy: od 343,5 do 249,2 nm (krzywa **b** na rysunku 4.25) oraz od 348,1 do 352,5 nm (krzywa **c** na rysunku 4.25). Na rysunku 4.25 umieszczono również pomiary wykonane w Windsor (Department of Physics, University of Windsor) obejmującego zakres od 348,0 do



Rys. 4.25. Widmo wzbudzenia $a^31_u \leftarrow X^10_g^+$ dla cząsteczki Cd_2 . **(a)** widmo doświadczalne zarejestrowane w Windsor (Department of Physics, University of Windsor, Canada); **(b)**, **(c)** widma doświadczalne wykonane w Krakowie; **(d)** współczynniki Francka-Condon z uwzględnieniem izotopomerów i ich abundancji; **(e)** symulowana obwiednia kwadratu elementu macierzowego momentu dipolowego dla cząsteczki Cd_2 (patrz rysunek 4.24).

352,3 nm (krzywa **a** na rysunku 4.25). Widmo wykonane w laboratorium w Windsor ma lepszy stosunek sygnału do szumu. Jednak nawet to widmo nie pozwala na przeprowadzenie jakiegokolwiek analizy ilościowej kształtu potencjału stanu a^31_u . Stanowi to potwierdzenie przewidywań teoretycznych i potwierdza małą wartość momentu dipolowego przejścia $a^31_u \leftarrow X^10_g^+$ dla cząsteczki Cd_2 .

4.4.4. Wnioski

W oparciu o przewidywania *ab initio* wykazano, że wzbudzenie cząsteczki Cd_2 na przejściu $a^31_u \leftarrow X^10_g^+$ jest o wiele trudniejsze niż w przypadku innych przejść w Cd_2 omawianych w prezentowanej rozprawie. Mała wartość momentu dipolowego w połączeniu ze zmieniającym się znakiem tego momentu w okolicy R , dla którego zlokalizowana jest funkcja falowa najniższego poziomu oscylacyjnego w stanie podstawowym powoduje, że detekcja tego przejścia jest szczególnie trudna. Zarejestrowane widma wskazują na to, że widmo znajduje się w przewidywanym rejonie spektralnym, jednak natężenie sygnału nie pozwala na przeprowadzenie jakichkolwiek analiz ilościowych.

5. Podsumowanie

Przedstawiona rozprawa dotyczy badania struktury elektronowej dwuatomowych cząsteczek van der Waalsowskich. Zastosowana technika wiązki naddźwiękowej umożliwiła wytworzenie i zarejestrowanie cząsteczek CdAr, CdKr i Cd₂. Skuteczny mechanizm chłodzenia wewnętrznych stopni swobody powodował, że populacja obserwowanych cząsteczek w większości ograniczała się do najniższego poziomu oscylacyjnego co prowadziło do znacznego uproszczenia zarejestrowanych widm.

Zastosowana technika spektroskopii laserowej umożliwiła rejestrację widm wzbudzenia i fluorescencji, na podstawie których zbadano właściwości szerokiej gamy stanów elektronowych: $A^10_u^+$, B^11_u , a^31_u i $X^10_g^+$ dla cząsteczki Cd₂, oraz D^10^+ dla cząsteczek CdAr i CdKr.

W analizie otrzymanych widm zastosowano kilka metod numerycznych. Metody te pozwoliły na analizę widm fotodysocjacji, wzbudzenia oraz fluorescencji. Z powodu napotkanych trudności stało się oczywiste, że konieczne jest stworzenie oprogramowania integrującego rozwiązywanie równania Schrödingera dla cząsteczek dwuatomowych i symulowanie różnego rodzaju widm, aby można było skuteczniej analizować i interpretować otrzymane wyniki doświadczalne.

Prezentowane w niniejszej rozprawie wyniki stanowią bardzo ważne uzupełnienie obecnego stanu wiedzy na temat właściwości dimerów van der Waalsowskich. Porównanie otrzymanych wyników z dostępnymi obliczeniami *ab initio* pozwala na udoskonalenie istniejących modeli teoretycznych. W szczególności wyznaczenie długości wiązania cząsteczki Cd₂ w stanie podstawowym jest ważnym wynikiem, gdyż pozwala na oszacowanie w jakim stopniu oddziaływanie w tej cząsteczce ma charakter oddziaływania van der Waalsowskiego. Uzupełnieniem tego wyniku jest zweryfikowana odpychająca część energii potencjalnej stanu podstawowego cząsteczki Cd₂. Niedoskonałości obecnych modeli teoretycznych opisujących oddziaływanie cząsteczki Cd₂ są silną

motywacją do kontynuowania badań mających na celu wyjaśnienie rzeczywistego charakteru tych oddziaływań.

Podziękowania

Szczególne podziękowania autor niniejszej analizy pragnie złożyć promotorowi: Panu dr hab. Jarosławowi Koperskiemu za okazaną cierpliwość i nieocenione profesjonalne wsparcie w prowadzeniu badań. Podziękowania należą się również: prof. dr hab. Eugeniuszowi Czuchajowi za udostępnienie obliczeń *ab initio*, prof. dr hab. Włodzimierzowi Jastrzębskiemu za pomoc w zastosowaniu metody IPA, prof. dr hab. Tomaszowi Dohnalikowi za cenne pomysły i konsultację oraz dr Michałowi Łukomskiemu i mgr Marcinowi Strojcekiemu za miłą i owocną współpracę.

Badania przedstawione w niniejszej rozprawie doktorskiej były częściowo finansowane przez Komitet Badań Naukowych w ramach projektu badawczego 5P03B 03720.

6. Spisy i indeksy

6.1. Indeks rysunków

Rys. 2.1. Schemat wektorowy przypadku Hunda (a).....	23
Rys. 2.2. Schemat wektorowy przypadku Hunda (c).....	26
Rys. 2.3. Symetria względem płaszczyzny przechodzącej przez oś cząsteczki.....	29
Rys. 2.4. Symetria względem punktu dla cząsteczek homoatomowych.....	30
Rys. 2.5. Właściwości symetrii poziomów rotacyjnych.....	31
Rys. 3.1. Schematyczny przekrój przez wiązkę naddźwiękową.....	52
Rys. 3.2. Schemat budowy układu laserowego niskiej rozdzielczości LCR1.....	59
Rys. 3.3. Schemat mechanizmu przestrajania lasera barwnikowego LCR1 firmy Sopra.	62
Rys. 3.4. Przykładowa kalibracja lasera LCR1 firmy Sopra wykonana dla barwnika kumaryna 120 w metanolu.....	63
Rys. 3.5. Schemat budowy układu optycznego lasera barwnikowego NarrowScan™...	66
Rys. 3.6. Różnica pomiędzy danymi kalibracyjnymi a krzywą kalibracyjną wyznaczoną dla lasera NarrowScan™ z barwnikiem kumaryna 120 w metanolu.....	70
Rys. 3.7. Schemat pierwotnego mechanizmu obrotu kryształu nieliniowego.....	73
Rys. 3.8. Przykładowa kalibracja kryształu nieliniowego BBO typ I.....	74
Rys. 3.9. Schemat zmodyfikowanego mechanizmu obrotu kryształu.....	75
Rys. 3.10. Schemat budowy komercyjnego układu konwersji częstotliwości.....	77
Rys. 3.11. Schemat monochromatora Jarrell Ash 8200.....	79
Rys. 3.12. Kalibracja monochromatora Jarrell Ash model 8200 (Ebert 500 nm) z siatką dyfrakcyjną 1180 rys/mm.....	80
Rys. 4.1. Schemat krzywych energii potencjalnej cząsteczki CdAr dla stanów X^{10^+} i D^{10^+}	88
Rys. 4.2. Widmo wzbudzenia cząsteczki CdAr.....	90
Rys. 4.3. Widmo wzbudzenia cząsteczki CdKr.....	91
Rys. 4.4. Potencjał stanu elektronowego $D^{10^+}(5^1P_1)$ cząsteczki CdAr.....	95
Rys. 4.5. Potencjał stanu elektronowego $D^{10^+}(5^1P_1)$ cząsteczki CdKr.....	96
Rys. 4.6. Krzywe energii potencjalnej cząsteczki Cd ₂	100
Rys. 4.7. Fragment widma wzbudzeń Cd ₂ niskiej rozdzielczości zarejestrowany na przejściu przez Łukomskiego i innych [64].....	104
Rys. 4.8. Widmo wzbudzenia wyższej rozdzielczości na przejściu cząsteczki Cd ₂	105
Rys. 4.9. Zmiany częstości $\Delta\nu_R$ pomiędzy kolejnymi przejściami w gałęzi R w funkcji J	108

Rys. 4.10. Zmiany częstości $\Delta\nu$ pomiędzy kolejnymi przejściami w gałęziach P i R w funkcji J	110
Rys. 4.11. Moment dipolowy dla przejścia (a) $B^11_u \leftrightarrow X^10_g^+$ i (b) $A^10_u^+ \leftrightarrow X^10_g^+$...	115
Rys. 4.12. Doświadczalne widmo wzbudzenia Cd_2 zarejestrowane na przejściu $B^11_u \leftarrow X^10_g^+$	117
Rys. 4.13. Zaobserwowany na oscyloskopie sygnał fluorescencji.....	118
Rys. 4.14. Widmo fluorescencji cząsteczki Cd_2 ze stanu $B^11_{u, v'=39}$ do stanu podstawowego $X^10_g^+$	120
Rys. 4.15. Widmo wzbudzenia wyższej rozdzielczości zaobserwowane na przejściu $B^11_{u, v'=38} \leftarrow X^10_{g, v''=0}^+$ dla grupy izotopomerów $^{228}Cd_2$	122
Rys. 4.16. Wykres Birge-Sponer dla stanu elektronowego B^11_u cząsteczki $^{226}Cd_2$	124
Rys. 4.17. Wynik połączenia potencjałów Morse'a i Borna-Mayera.....	128
Rys. 4.18. Symulacja widma wzbudzenia na przejściach bound-bound $B^11_u \leftarrow X^10_g^+$	132
Rys. 4.19. Symulowane widmo fotodysocjacji na przejściu $B^11_u \leftarrow X^10_g^+$	134
Rys. 4.20. Odpychająca część potencjału cząsteczki Cd_2 w stanie $X^10_g^+$	137
Rys. 4.21. Schemat przejścia $a^31_u \leftarrow X^10_g^+$ w cząsteczce Cd_2	142
Rys. 4.22. Momenty dipolowe przejść w cząsteczce Cd_2	143
Rys. 4.23. Wyznaczony rozkład kwadratu czynników Francka-Condon'a i kwadrat elementu macierzowego momentu dipolowego.....	144
Rys. 4.24. Rozkład kwadratu elementu macierzowego momentu dipolowego przejścia $a^31_u \leftarrow X^10_g^+$ dla cząsteczki Cd_2	145
Rys. 4.25. Widmo wzbudzenia $a^31_u \leftarrow X^10_g^+$ dla cząsteczki Cd_2	147

6.2. Indeks tabel

Tabela 3.1. Parametry wiązki naddźwiękowej zastosowane w doświadczeniach.....	58
Tabela 3.2. Lista barwników stosowanych z laserem LCR1 firmy Sopra.....	60
Tabela 3.3. Lista barwników zastosowanych z laserem NarrowScan™.....	65
Tabela 3.4. Parametry kalibracji wpisywane do sterownika lasera barwnikowego NarrowScan™.....	69
Tabela 3.5. Parametry zastosowanej kalibracji lasera barwnikowego NarrowScan™...	71
Tabela 4.1. Parametry dopasowanych krzywych potencjału dla cząsteczek CdAr i CdKr w stanie elektronowym D ¹⁰⁺	98
Tabela 4.2. Stabilne izotopy kadmu ich naturalna abundancja, masa i spiny jądrowe.	102
Tabela 4.3. Lista wszystkich stabilnych izotopomerów cząsteczki Cd ₂	103
Tabela 4.4. Zarejestrowane składowe rotacyjne na przejściu $A^10^+_{u, v'=45} \leftarrow X^10^+_{g, v''=0}$ w cząsteczce Cd ₂	109
Tabela 4.5. Wartości stałych rotacyjnych B_v, B_e oraz długości wiązania R_e wyznaczone na podstawie analizy widma wzbudzenia na przejściu $A^10^+_{u, v'=45} \leftarrow X^10^+_{g, v''=0}$ izotopomeru (¹¹⁴ Cd) ₂	112
Tabela 4.6. Punkty wyznaczonego potencjału stanu B ¹ 1 _u cząsteczki Cd ₂	135
Tabela 4.7. Reprezentacja analityczna krzywej energii potencjalnej dla stanu podstawowego Cd ₂	138

6.3. Bibliografia

- [1] F. London, Z. Phys. **63** (1930) 245
- [2] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Phys. **84** (1927) 457
- [3] M. Born, K. Huang, "Dynamical Theory of Crystal Lattices", Oxford University Press, New York (1956)
- [4] N. C. Handy, A. M. Lee, Chem. Phys. Lett. **252** (1996) 425
[http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(96\)00171-6](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(96)00171-6)
- [5] A. Gołębiewski, "Elementy mechaniki i chemii kwantowej", PWN, Warszawa (1984)
- [6] H. Haken, H. C. Wolf, "Fizyka molekularna z elementami chemii kwantowej", PWN, Warszawa (1998)
- [7] C. Schaefer, F. Matossi, "Das ultrarote Spektrum", Springer, Berlin (1930)
- [8] C. L. Pekeris, Phys. Rev. **45** (1934) 98
[http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(96\)00171-6](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(96)00171-6)
- [9] J. L. Dunham, Phys. Rev. **41** (1932) 721
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.41.721>
- [10] G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of DiatomicMolecules", Van Nostrand Reinhold Company, New York (1950)
- [11] P.M. Morse, Phys. Rev. **34** (1929) 57
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.34.57>
- [12] D. Ter Haar, Phys. Rev. **70** (1946) 222
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.70.222>
- [13] R.T. Birge, H. Sponer, Phys. Rev. **28** (1926) 259
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.28.259>
- [14] J. Koperski, Phys. Rep. **369** (2002) 177
[http://dx.doi.org/10.1016/S0370-1573\(02\)00200-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0370-1573(02)00200-4)
- [15] G. York, R. Scheps, A. Gallagher, J. Chem. Phys. **63** (1975) 1052
<http://dx.doi.org/10.1063/1.431446>
- [16] P. Baumann, D. Zimmermann, R. Brühl, J. Mol. Spectrosc. **155** (1992) 277
[http://dx.doi.org/10.1016/0022-2852\(92\)90517-R](http://dx.doi.org/10.1016/0022-2852(92)90517-R)
- [17] J. Koperski, S. Kielbasa, M. Czajkowski, Spectrochim. Acta Part A **56** (2000) 1613
[http://dx.doi.org/10.1016/S1386-1425\(00\)00213-4](http://dx.doi.org/10.1016/S1386-1425(00)00213-4)
- [18] W.M. Fawzy, R.J. Le Roy, B. Simard, H. Niki, P.A. Hackett, J. Chem. Phys. **98** (1993) 140
<http://dx.doi.org/10.1063/1.464663>
- [19] R.A. Buckingham, Proc. Roy. Soc. **168** (1938) 264
<http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1938.0173>

- [20] R. J. Le Roy, "Home page of Robert J. Le Roy on scienide (Computer Programs)" (2006)
<http://scienide.uwaterloo.ca/~leroy/>
- [21] A. Pashov, W. Jastrzębski, P. Kowalczyk, *Comput. Phys. Commun.* **128** (2000) 622
[http://dx.doi.org/10.1016/S0010-4655\(00\)00010-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-4655(00)00010-2)
- [22] W. Jastrzębski, komunikat prywatny (2006)
- [23] M. Strojceki, Rotational Spectra Simulator (2006)
- [24] J. K. G. Watson, *J. Mol. Spectrosc.* **80** (1980)
[http://dx.doi.org/10.1016/0022-2852\(80\)90152-6](http://dx.doi.org/10.1016/0022-2852(80)90152-6)
- [25] R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **40** (1964) 1934
<http://dx.doi.org/10.1063/1.1725425>
- [26] J. W. Cooley, *Math. Computations* **15** (1961) 363
<http://dx.doi.org/10.2307/2003025>
- [27] J. Cashion, *J. Chem. Phys.* **39** (1963) 1872
<http://dx.doi.org/10.1063/1.1734545>
- [28] R.J. Le Roy, LEVEL 7.7: A Computer Program for Solving the Radial Schrodinger Equation for Bound and Quasibound Levels, University of Waterloo Chemical Physics Research Report CP-661 (2005)
<http://scienide.uwaterloo.ca/~leroy/level/>
- [29] A. Hansson. J. K. G. Watson, *J. Mol. Spectrosc.* **233** (2005) 169
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jms.2005.06.009>
- [30] R. J. Le Roy, G. T. Kraemer, BCONT 2.2: Computer Program for Calculating Absorption Coefficients, Emission Intensities or (Golden Rule) Predissociation Rates, University of Waterloo Chemical Physics Research Report CP-650R (2004)
<http://scienide.uwaterloo.ca/~leroy/bcont/>
- [31] R. Rydberg, *Z. Phys.* **73** (1931) 376
- [32] O. Klein, *Z. Phys.* **76** (1932) 226
- [33] A.L.G. Rees, *Proc. Phys. Soc.* **59** (1947) 998
<http://dx.doi.org/10.1088/0959-5309/59/6/310>
- [34] M. S. Child, H. Essén, R. J. Le Roy, *J. Chem. Phys.* **78** (1983) 6732
<http://dx.doi.org/10.1063/1.444673>
- [35] R.J. Le Roy, A Computer Program for Inversion of Oscillatory Bound-Continuum Spectra, University of Waterloo Chemical Physics Research Report CP-425R (1992)
<http://scienide.uwaterloo.ca/~leroy/>
- [36] O. Allard, A. Pashov, H. Knoeckel, E. Tiemann, *Phys. Rev. A* **66** (2002) 042503
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.66.042503>
- [37] A. Pashov, W. Jastrzębski, P. Kowalczyk, *J. Phys. B* **33** (2000) L611
<http://dx.doi.org/10.1088/0953-4075/33/17/103>
- [38] M. Łukomski, J. Koperski, M. Czajkowski, *Spectrochim. Acta Part A* **58** (2002) 1757

- [http://dx.doi.org/10.1016/S1386-1425\(01\)00625-4](http://dx.doi.org/10.1016/S1386-1425(01)00625-4)
- [39] C. M. Western, "PGOPHER, a Program for Simulating Rotational Structure" (2006)
<http://pgopher.chm.bris.ac.uk>
- [40] J. Koperski, E.S. Fry, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **39** (2006) S1125
<http://dx.doi.org/10.1088/0953-4075/39/19/S22>
- [41] D.M. Lubman, C.T. Rettner, R.N. Zare, *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 1129
<http://pubs.acs.org/cgi-bin/archive.cgi/jpchax/1982/86/i07/pdf/j100396a017.pdf>
- [42] M. Winter, "Chemistry: WebElements Periodic Table" (1993)
<http://www.webelements.com/>
- [43] M. Okunishi, K. Yamanouchi, S. Tsuchiya, *Chemistry Lett.* **18** (1989) 393
<http://dx.doi.org/10.1246/cl.1989.393>
- [44] A.N. Nesmeyanov, "Vapor Pressure of the Elements", Academic Press, New York (1963)
- [45] "Laser Dye Catalog", Exiton (1989)
- [46] U. Brackmann, "Lambdachrome Laser Dyes", Lambda Physik GmbH, D-37078 Göttingen, Germany (1994)
- [47] R. Nowak, "Statystyka dla fizyków", Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa (2002)
- [48] "Operation and Maintenance Manual-NarrowScan Pulsed Dye Laser", Radiant Dyes Laser Accessories GmbH, Friedrichstr. 58; D-42929 Wermelskirchen, Germany (2000)
<http://www.radiant-dyes.com>
- [49] R.W. Boyd, "Nonlinear Optics", Academic Press, San Diego (1992)
- [50] J. E. Sansonetti, W. C. Martin, "NIST Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data" (2005)
<http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/index.html>
- [51] National Instruments, "National Instruments VISA - Products and Services" (2006)
<http://www.ni.com/visa/>
- [52] "Programmer Manual", Tektronix, Am Kronberger Hang 5, Schwalbach, Germany (2006)
http://www.tek.com/site/mn/mnfinder_search/
- [53] "Programmable Stepper motor control board (2-axis)", RS-Components, RS Stock no. 440-098 (2001)
<http://www.rspolska.com/>
- [54] K. Burns, K. B. Adams, *J. Opt. Soc. Am.* **46** (1956) 94
<http://www.opticsinfobase.org/abstract.cfm?id=51272>
- [55] E. Czuchaj, M. Krośnicki, *Theor. Chem. Acc.* **105** (2001) 219
<http://dx.doi.org/10.1007/s002140000206>
- [56] E. Czuchaj, H. Stoll, *Chem. Phys.* **248** (1999) 1
[http://dx.doi.org/10.1016/S0301-0104\(99\)00247-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0301-0104(99)00247-5)

- [57] D. J. Funk, A. Kvaran, W.H. Breckenridge, *J. Chem. Phys.* **90** (1989) 2915
<http://dx.doi.org/10.1063/1.455943>
- [58] D. J. Funk, W. H. Breckenridge, *J. Chem. Phys.* **90** (1989) 2927
<http://dx.doi.org/10.1063/1.455892>
- [59] M. Ruszczak, M. Strojecki, J. Koperski, *Chem. Phys. Lett.* **416** (2005) 147
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2005.09.081>
- [60] J. Koperski, M. Czajkowski, *J. Mol. Spectrosc.* **212** (2002) 162
<http://dx.doi.org/10.1006/jmsp.2002.8550>
- [61] J. Koperski, M. Łukomski, M. Czajkowski, *Spectrochim. Acta Part A* **58** (2002) 2709
[http://dx.doi.org/10.1016/S1386-1425\(02\)00027-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1386-1425(02)00027-6)
- [62] H. C. Tran, J. G. Eden, *J. Chem. Phys.* **105** (1996) 6771
<http://dx.doi.org/10.1063/1.472526>
- [63] F. Schautz, H.-J. Flad, M. Dolg, *Teor. Chem. Acc.* **99** (1998) 231
<http://dx.doi.org/10.1007/s002140050331>
- [64] M. Łukomski, J. Koperski, E. Czuchaj, M. Czajkowski, *Phys. Rev. A* **68** (2003) 042508
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.68.042508>
- [65] E. Czuchaj, komunikat prywatny (2005)
- [66] M. Łukomski, J. Koperski, *Chem. Phys. Lett.* **384** (2004) 317
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2003.12.033>
- [67] M. Łukomski, M. Strojecki, M. Ruszczak, J. Koperski, *Chem. Phys. Lett.* **434** (2007) 171
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2006.12.005>
- [68] T. Williams, C. Kelley i inni, "Gnuplot homepage" (2006)
<http://www.gnuplot.info/>
- [69] M. Czajkowski, J. Koperski, *Spectrochim. Acta Part A* **55** (1999) 2221
[http://dx.doi.org/10.1016/S1386-1425\(99\)00020-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1386-1425(99)00020-7)
- [70] V. Lukeš, M. Ilčin, V. Laurinc, S. Biskupič, *Chem. Phys. Lett.* **424** (2006) 199
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2006.04.002>
- [71] C. F. Bender, T. N. Rescigno, H. F. Schaefer, A. E. Orel, *J. Chem. Phys.* **71** (1979) 1122
<http://dx.doi.org/10.1063/1.438456>
- [72] R. Eisenschitz, F. London, *Z. Phys.* **60** (1930) 491
- [73] M. Strojecki, M. Ruszczak, M. Łukomski, J. Koperski, *Chem. Phys.* (2007) wysłane do druku
- [74] E. Czuchaj, F. Rebrost, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **255** (1994) 233
[http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(94\)00625-3](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(94)00625-3)
- [75] C. Bousquet, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **19** (1986) 3859
<http://dx.doi.org/10.1088/0022-3700/19/23/008>
- [76] M. K. Kubkowska, T. M. Szczesniak, T. Kutner, T. Grycuk, *SPIE Proceedings* **5849** (2005) 235

- <http://dx.doi.org/10.1117/12.629519>
- [77] T. Grycuk, T. Kłoda, M.K. Kubkowska, T. Kutner, *Opt. Appl.* **36** (2006) 505
<http://www.if.pwr.wroc.pl/~optappl/contens/2006/no4/grycuk.htm>
- [78] W. Jastrzębski, komunikat prywatny (2006)
- [79] M. Okunishi, K. Yamonouchi, K. Onda, S. Tsuchiya, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 2675
<http://dx.doi.org/10.1063/1.464149>
- [80] K. Onda, K. Yamanouchi, *Chem. Phys.* **102** (1995) 1129
<http://dx.doi.org/10.1063/1.469171>
- [81] J.C. Slater, J.G. Kirkwood, *Phys. Rev.* **37** (1931) 682
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.37.682>
- [82] A. Kowalski, M. Czajkowski, W. H. Breckenridge, *Chem. Phys. Lett.* **119** (1985) 368
[http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(85\)80435-8](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(85)80435-8)
- [83] J. Koperski, M. Łukomski, M. Czajkowski, *Spectrochim. Acta Part A* **58** (2002) 927
[http://dx.doi.org/10.1016/S1386-1425\(01\)00575-3](http://dx.doi.org/10.1016/S1386-1425(01)00575-3)
- [84] M. S. Helmi, T. Grycuk, G. D. Roston, *Spectrochim. Acta Part B* **51** (1996) 633
[http://dx.doi.org/10.1016/0584-8547\(95\)01441-1](http://dx.doi.org/10.1016/0584-8547(95)01441-1)
- [85] T. Grycuk, M. Michalicka, J. Rogaczewski, *Acta Phys. Polon. A* **101** (2002) 825
<http://przyrbwn.icm.edu.pl/APP/ABSTR/101/a101-6-825.html>
- [86] M. Łukomski, M. Ruszczak, E. Czuchaj, J. Koperski, *Spectrochim. Acta Part A* **61** (2005) 1835
<http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2004.06.055>