

ZIMNE MOLEKUŁY W WIĄZCE NADDŹWIĘKOWEJ A BADANIE WŁASNOŚCI WIĄZANIA MIĘDZYATOMOWEGO



MARCIN STROJECKI

Praca doktorska wykonana

*w INSTYTUCIE FIZYKI im. M. Smoluchowskiego
WYDZIAŁU FIZYKI, ASTRONOMII I INFORMATYKI STOSOWANEJ
UNIwersYTETU Jagiellońskiego w Krakowie*

pod kierunkiem

DR HAB. JAROSŁAWA KOPERSKIEGO, PROFESORA UJ

KRAKÓW, 2009

Streszczenie

Niniejsza rozprawa poświęcona jest badaniom dotyczącym spektroskopowych charakterystyk wybranych stanów elektronowych van der waalsowskich cząsteczek dwuatomowych Zn_2 i $ZnGS$ ($GS = Ne, Ar, Kr$) oraz Cd_2 i $CdGS$ ($GS = He, Ne, Xe$).

Rozprawa podzielona jest na pięć rozdziałów:

- [1 Wstęp](#)
- [2 Podstawy teoretyczne](#)
- [3 Część doświadczalna](#)
- [4 Wyniki doświadczalne, analiza i interpretacja](#)
- [5 Podsumowanie.](#)

Rozdział [1 Wstęp](#) w dużej mierze poświęcony jest motywacjom, które kierowały Autorem w realizacji przeprowadzonych badań.

Rozdział [2 Podstawy teoretyczne](#) składa się z czterech sekcji:

- [2.1 Czym są oddziaływania i cząsteczki van der waalsowskie?](#)
- [2.2 Jak opisać cząsteczkę dwuatomową?](#)
- [2.3 Jak powstają widma cząsteczkowe?](#)
- [2.4 Jak analizować widma cząsteczkowe?](#)

W pierwszej Sekcji [2.1](#) znajduje się opis niezbędny do zrozumienia fizycznych podstaw oddziaływania van der Waalsa (vdW) oraz mechanizmów powstawania związanych z nim sił vdW. Podane są również pewne informacje na temat cząsteczek van der waalsowskich (vdw) badanych przez Autora. Druga Sekcja [2.2](#) poświęcona jest teoretycznemu kwantowo-mechanicznemu opisowi oddziaływania vdW. W Sekcji [2.3](#)

wymienione zostały rodzaje i typy widm cząsteczkowych oraz podjęto próby wyjaśnienia w jaki sposób one powstają. Wreszcie w ostatniej Sekcji 2.4 zaprezentowano wybrane metody analizy widm, które były używane przez Autora podczas opracowywania wyników.

Rozdział 3 *Część doświadczalna* zawiera dwie sekcje:

- 3.1 *Metoda badawcza* oraz
- 3.2 *Układ pomiarowy*,

w których opisano stosowaną przez Autora metodę badawczą spektroskopii laserowej w wiązce naddźwiękowej oraz układ doświadczalny służący jej realizacji. W Sekcji 3.2 szczególny nacisk położono na opis źródła cząsteczek, którego pewne zmiany konstrukcyjne powstały z udziałem Autora.

Rozdział 4 *Wyniki doświadczalne, analiza i interpretacja* złożony jest z pięciu sekcji:

- 4.1 *Widmo wzbudzenia cząsteczki Zn_2 zarejestrowane w przejściu $b^30_u^+ \leftarrow X^10_g^+$*
- 4.2 *Widma wzbudzenia cząsteczek $ZnNe$, $ZnAr$ i $ZnKr$ zarejestrowane w przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ – analiza odpychającej części potencjału stanu $D^1\Sigma_0^+(4^1P_1)$*
- 4.3 *Widma fluorescencji cząsteczek $ZnNe$, $ZnAr$ i $ZnKr$ zarejestrowane w przejściu $C^1\Pi_{1,v'} \rightarrow X^1\Sigma_0^+$ – analiza odpychającej części potencjału stanu podstawowego*
- 4.4 *Widma wzbudzenia cząsteczek $CdHe$, $CdNe$ i $CdXe$ zarejestrowane w przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ – analiza stanu wzbudzonego $D^1\Sigma_0^+(5^1P_1)$*
- 4.5 *Spektroskopia rotacyjna cząsteczki Cd_2 – analiza profili rotacyjnych zarejestrowanych w przejściach $A^10_u^+ \leftarrow X^10_g^+$ i $B^11_u \leftarrow X^10_g^+$.*

W poszczególnych sekcjach tego rozdziału zawarte są oryginalne wyniki pomiarów uzyskanych przez Autora, ich szczegółowa analiza, interpretacje uzyskanych wyników oraz płynące z nich wnioski.

W ostatnim Rozdziale 5 *Podsumowanie* przedstawiono końcowe podsumowanie prezentowanych wyników oraz ogólne konkluzje z nich wynikające.

Podziękowania

Chciałbym serdecznie podziękować mojemu promotorowi PROFESOROWI DR HAB. JAROSŁAWOWI KOPERSKIEMU za okazaną serdeczność i profesjonalne wsparcie w prowadzeniu badań. Dziękuję także byłym członkom grupy: DR MARKOWI RUSZCZAKOWI oraz DR MICHAŁOWI ŁUKOMSKIEMU za ich nieoceniony wkład na różnych etapach powstawania niniejszej pracy. Podziękowania należą się także wszystkim współpracownikom z Zakładu Optyki Atomowej oraz kolegom z zaprzyjaźnionego Zakładu Fotoniki za miłą i przyjazną atmosferę w pracy.

Szczególne podziękowania pragnę złożyć mojej narzeczonej PAULINIE za cierpliwość okazaną w czasie spisywania tej pracy, jak również moim RODZICOM za ich wyrozumiałość i wiarę we mnie.

Spis treści

Spis rysunków	vii
Spis tabel	ix
1 Wstęp	1
2 Podstawy teoretyczne	7
2.1 Czym są oddziaływania i cząsteczki van der waalsowskie?	7
2.2 Jak opisać cząsteczkę dwuatomową?	11
2.2.1 Przybliżenie Borna-Oppenheimera	11
2.2.1.1 Przybliżenie oscylatora harmonicznego i rotatora sztywnego	14
2.2.1.2 Przybliżenie oscylatora anharmonicznego i rota- tora nieszywnego	16
2.2.2 Wybrane reprezentacje potencjału cząsteczkowego	18
2.2.2.1 Potencjał Morse’a	20
2.2.2.2 Potencjał Borna-Mayera	22
2.2.2.3 Potencjał Maitlanda-Smitha	23
2.3 Jak powstają widma cząsteczkowe?	24
2.3.1 Widma wzbudzenia typu <i>bound</i> ← <i>bound</i>	25
2.3.2 Widma wzbudzenia typu <i>free</i> ← <i>bound</i>	29
2.3.3 Widma fluorescencji	29
2.4 Jak analizować widma cząsteczkowe?	31
2.4.1 Struktura wibracyjna i metoda Birge’a-Sponer	32
2.4.2 Struktura izotopowa i jej analiza	32

2.4.3	Struktura rotacyjna i jej analiza	34
2.4.4	Symulacje komputerowe	35
3	Część doświadczalna	39
3.1	Metoda badawcza	40
3.2	Układ pomiarowy	45
3.2.1	Źródło wiązki naddźwiękowej – modyfikacje piecyka	46
3.2.2	Układ laserowy	49
3.2.3	Układ detekcyjny w pomiarach widm wzbudzenia	51
3.2.4	Układ detekcyjny w pomiarach widm fluorescencji	51
4	Wyniki doświadczalne, analiza i interpretacja	55
4.1	Widmo wzbudzenia cząsteczki Zn_2 zarejestrowane w przejściu $b^30_u^+ \leftarrow X^10_g^+$	56
4.1.1	Wstęp	57
4.1.2	Zarejestrowane widma	58
4.1.3	Analiza widm	62
4.1.3.1	Symulacje widma wzbudzenia cząsteczki Zn_2 zarejestrowanego w przejściu $b^30_u^+ \leftarrow X^10_g^+$	65
4.1.3.2	Symulacje widma wzbudzenia cząsteczek $ZnAr$ i $ZnKr$ zarejestrowanego w przejściu $B^31 \leftarrow X^10^+$	72
4.1.4	Podsumowanie	75
4.1.5	Próby rejestracji widm wzbudzenia cząsteczki Zn_2 w przejściach $c^31_u \leftarrow X^10_g^+$, $A^10_u^+ \leftarrow X^10_g^+$ i $B^11_u \leftarrow X^10_g^+$	76
4.2	Widma wzbudzenia cząsteczek $ZnNe$, $ZnAr$ i $ZnKr$ zarejestrowane w przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ – analiza odpychającej części potencjału stanu $D^1\Sigma_0^+(4^1P_1)$	80
4.2.1	Wstęp	80
4.2.2	Pomiar widm wzbudzenia	83
4.2.3	Analiza wyników oraz symulacje	84
4.2.3.1	Widma $bound \leftarrow bound$ w przejściu $C^1\Pi_1 \leftarrow X^1\Sigma_0^+$	86
4.2.3.2	Widma $bound \leftarrow bound$ w przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$	88
4.2.3.3	Widma $free \leftarrow bound$ w przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$	89

4.2.4	Podsumowanie i wnioski	93
4.3	Widma fluorescencji cząsteczek ZnNe, ZnAr i ZnKr zarejestrowane w przejściu $C^1\Pi_{1,v'} \rightarrow X^1\Sigma_0^+$ – analiza odpychającej części potencjału stanu podstawowego	94
4.3.1	Wstęp	94
4.3.2	Pomiary widm fluorescencji	95
4.3.3	Zarejestrowane widma fluorescencji	97
4.3.4	Analiza wyników	101
4.3.5	Podsumowanie i wnioski	104
4.4	Widma wzbudzenia cząsteczek CdHe, CdNe i CdXe zarejestrowane w przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ – analiza stanu wzbudzonego $D^1\Sigma_0^+(5^1P_1)$	106
4.4.1	Wstęp	106
4.4.2	Pomiar widm wzbudzenia	107
4.4.3	Analiza wyników oraz symulacje	109
4.4.3.1	Widma CdXe w przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$	109
4.4.3.2	Widmo CdHe w przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$	114
4.4.3.3	Widmo CdNe w przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$	115
4.4.4	Podsumowanie i wnioski	117
4.5	Spektroskopia rotacyjna cząsteczki Cd ₂ – analiza profili rotacyjnych zarejestrowanych w przejściach $A^10_u^+ \leftarrow X^10_g^+$ i $B^11_u \leftarrow X^10_g^+$	120
4.5.1	Wstęp	120
4.5.2	Rozważania teoretyczne	122
4.5.3	Pomiar widm rotacyjnych	127
4.5.4	Analiza wyników, symulacje	128
4.5.4.1	Przejście $A^10_u^+ \leftarrow X^10_g^+$	128
4.5.4.2	Przejście $B^11_u \leftarrow X^10_g^+$	134
4.5.5	Wnioski	136
5	Podsumowanie	139
	Bibliografia	143

Spis rysunków

2.1	Schemat powstawania oddziaływania van der Waalsa	8
2.2	Potencjał oddziaływania międzyatomowego stanu podstawowego $X^10_g^+$ cząsteczki Zn_2 w reprezentacji Morse'a	20
2.3	Schemat powstawania widma typu $bound \leftarrow bound$	25
2.4	Różne formy widma typu $bound \leftarrow bound$	27
2.5	Schemat powstawania widma fluorescencji	30
2.6	Główne okno programu <i>Rotational Spectra Simulator</i>	37
3.1	Schemat przekroju swobodnej wiązki naddźwiękowej	41
3.2	Uproszczony schemat układu doświadczalnego	46
3.3	Schemat budowy źródła cząsteczek	47
3.4	Schemat spektrografu typu Czerny-Turner Digikröm 480	52
3.5	Kalibracja spektrografu z kamerą CCD	54
4.1	Potencjały międzyatomowe stanu podstawowego $X^10_g^+$ oraz wzbudzonego $b^30_u^+$ cząsteczki Zn_2	57
4.2	Widma wzbudzenia Zn_2 w przejściu $b^30_u^+ \leftarrow X^10_g^+$	59
4.3	Potencjały międzyatomowe stanu podstawowego i pierwszych wzbudzonych stanów Zn_2 i $ZnAr$	61
4.4	Wykres Birge-Sponer dla przejść $b^30_u^+ \leftarrow X^10_g^+$ w Zn_2	63
4.5	Widmo wzbudzenia Zn_2	68
4.6	Porównanie potencjałów międzyatomowych stanu podstawowego $X^10_g^+$ oraz stanu wzbudzonego $b^30_u^+$ cząsteczki Zn_2	71
4.7	Fragmenty widm wzbudzenia Zn_2 z Rysunku 4.2	72
4.8	Potencjały międzyatomowe Zn_2	77

4.9	Potencjały międzyatomowe ZnKr	82
4.10	Widma wzbudzenia ZnNe	85
4.11	Widma wzbudzenia ZnAr	86
4.12	Widma wzbudzenia ZnKr	87
4.13	Potencjały międzyatomowe stanu $D^1\Sigma_0^+$ cząsteczek ZnGS	92
4.14	Dyspersyjne widmo fluorescencji ZnKr	98
4.15	Dyspersyjne widma fluorescencji ZnAr i ZnNe	100
4.16	Porównanie potencjałów międzyatomowych stanu podstawowego $X^1\Sigma_0^+$ cząsteczek ZnGS	103
4.17	Widma wzbudzenia CdXe i CdHe	110
4.18	Widmo wzbudzenia CdHe	114
4.19	Widmo wzbudzenia CdNe	116
4.20	Potencjały międzyatomowe stanu $D^1\Sigma_0^+$ cząsteczek CdGS	118
4.21	Potencjały międzyatomowe cząsteczki Cd ₂	121
4.22	Układ izotopowych odmian cząsteczki Cd ₂	123
4.23	Schemat przejść rotacyjnych pomiędzy stanem $X^10_g^+$ i $A^10_u^+$	125
4.24	Profile rotacyjne ²²⁸ Cd ₂ w przejściu $A^10_u^+ \leftarrow X^10_g^+$	129
4.25	Zależności różnic energii $\Delta\nu_R$ w funkcji J	130
4.26	Wykres Birge'a-Sponer oraz przesunięć izotopowych	131
4.27	Wykres zależności stałych $B'_{v=26,27,42,45,46,48}$ od v'	133
4.28	Profil rotacyjny ²²⁸ Cd ₂ w przejściu $B^11_u \leftarrow X^10_g^+$	135

Spis tabel

3.1	Typowe wartości parametrów źródła i wiązki naddźwiękowej . . .	44
3.2	Barwniki laserowe używane w pomiarach	50
4.1	Cząsteczki van der Waalsowskie badane w pracy	55
4.2	Parametry wiązki naddźwiękowej w pomiarach widm cząsteczki Zn ₂ zarejestrowanych w przejściu $b^3\sigma_u^+ \leftarrow X^1\sigma_g^+$	58
4.3	Energie przejść wyznaczone z widma Zn ₂	62
4.4	Stabilne izotopy Zn, Ar i Kr	66
4.5	Izotopologi Zn ₂	67
4.6	Parametry stanów $b^3\sigma_u^+$ i $X^1\sigma_g^+$ cząsteczki Zn ₂	70
4.7	Izotopologi ZnKr i ZnAr	74
4.8	Parametry wiązki naddźwiękowej w pomiarach widm cząsteczek ZnGS zarejestrowanych w przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$	83
4.9	Parametry stanu $D^1\Sigma_0^+$ cząsteczek ZnGS	91
4.10	Parametry wiązki naddźwiękowej w pomiarach widm cząsteczek ZnGS zarejestrowanych w przejściu $C^1\Pi_{1,v'} \rightarrow X^1\Sigma_0^+$	95
4.11	Parametry stanu $X^1\Sigma_0^+$ cząsteczek ZnGS	104
4.12	Parametry wiązki naddźwiękowej w pomiarach widm cząsteczek CdGS zarejestrowanych w przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$	107
4.13	Parametry stanu $X^1\Sigma_0^+$ cząsteczki CdXe	113
4.14	Parametry stanu $D^1\Sigma_0^+$ cząsteczek CdGS	115
4.15	Parametry wiązki naddźwiękowej w pomiarach widm rotacyjnych cząsteczki Cd ₂	127
4.16	Stałe rotacyjne oraz długości wiązań cząsteczki Cd ₂	136

Rozdział 1

Wstęp

Praca spektroskopisty badającego widma cząsteczkowe bardzo często przypomina pracę detektywa, który na podstawie informacji gromadzonych w trakcie śledztwa próbuje rozwikłać zagadkę. Podobnie jest w przypadku badań spektroskopowych – analiza widm cząsteczkowych zawierających ukryte (dla niewtajemniczonych osób) szczegóły dostarcza wielu cennych informacji na temat źródła, z którego pochodzą.

Główną motywacją Autora do przeprowadzenia badań, których wyniki oraz ich interpretacje zostały zaprezentowane w niniejszej pracy, było poznanie struktur energetycznych powstających w wyniku przejść cząsteczkowych. Badania bezpośrednio dotyczą dwuatomowych cząsteczek van der Waalsowskich (vdw), w których budujące je atomy są ze sobą związane siłami van der Waalsa (vdW). Wyniki badań, które dotyczą tych struktur energetycznych pośrednio tłumaczą mechanizmy fizyczne leżące u podstaw zjawisk odpowiedzialnych za szczególny charakter oddziaływania międzyatomowego vdW.

Bezpośrednim celem pracy była spektroskopowa charakterystyka wybranych potencjałów międzyatomowych vdw cząsteczek Zn_2 i $ZnGS$ ($GS = Ne, Ar, Kr$) oraz Cd_2 i $CdGS$ ($GS = He, Ne, Xe$). W wyniku charakterystyki możliwy był bardziej szczegółowy i bardziej kompletny opis fundamentalnych oddziaływań typu vdW, w tym, co niezwykle istotne, weryfikacja hipotezy o istnieniu kowalencyjnej domieszki do czystego wiązania vdW w stanie podstawowym, a zarazem doświadczalne sprawdzenie kwantowych modeli stosowanych w obliczeniach teoretycznych. Równie ważnym było poznanie prawidłowości rządzących obiektami

w nano i sub-nanoskali oraz charakteru oddziaływań między nimi.

Cząsteczki vdW stanowią wyjątkową klasę obiektów charakteryzujących się bardzo małą energią wiązania. Najmniejsza, zmierzona doświadczalnie dla cząsteczki He_2 w stanie podstawowym, wynosi $1.1 \cdot 10^{-4}$ meV, co odpowiada głębokości studni potencjału 0.9 meV (ok. 7.6 cm^{-1}). W tak płytkiej studni, może istnieć tylko jeden poziom wibracyjny. Pomimo tak słabego charakteru, siły vdW pełnią fundamentalną rolę w przyrodzie. Są odpowiedzialne m.in. za skraplanie gazów szlachetnych, wiązania międzyatomowe w układach klasterowych, zwilżanie powierzchni ciał stałych przez ciecze, a także za procesy związane wieloma efektami z pogranicza fizyki powierzchni jak z adhezją, kohezją, adsorpcją i dyfuzją.

Spektakularnym przykładem są odnóża gekona, który dzięki siłom vdW występującym między nimi a powierzchnią, po której się porusza, potrafi przemieszczać się pionowo nawet po szklanych powierzchniach. Badania odnóży tych niezwykłych jaszczurek pozwoliły opracować "sztuczną stopę" gekona [1], czyli materiał o niesłychanie dużej przyczepności stosowany w konstrukcji mikrorobotów mogących poruszać się w ekstremalnych warunkach (plany NASA użycia mikrorobotów w eksploracji Marsa). Istnieje również nadzieja, że idea realizacji oddziaływania vdW podpatrzona u gekonów znajdzie zastosowanie w mikrochirurgii.

Równie ważnym jest poznanie prawidłowości rządzących tymi obiektami oraz charakteru oddziaływań między nimi. Badania cząsteczek vdW będących przedstawicielem pewnej klasy bardzo słabo związanych cząsteczek, zwanych ekscymerami, jest bardzo interesujące także w kontekście poszukiwania nowych ośrodków laserowych (np. lasery stosowane m.in. w okulistyce).

Innym bardzo interesującym aspektem pośrednio związanym z badaniami Autora, głównie ze względu na fakt, że dotyczy atomów Zn i Cd wchodzących w skład badanych przez Autora cząsteczek są badania dotyczące chłodzenia i pułapkowania atomów Zn i Cd w pułapkach magneto-optycznych [2, 3].

Jednym z konkretnych aplikacyjnych przykładów zastosowania podobnych badań dotyczących cząsteczek vdW jest doświadczenie przeprowadzane na Uniwersytecie A&M w College Station w Teksasie, polegające na testowaniu nierówności Bella – fundamentalny problem mechaniki kwantowej, badany w oparciu o układy dwuatomowe $^{199}\text{Hg} + ^{199}\text{Hg}$ związane siłami vdW [4].

Energetyczne struktury cząsteczkowe, które były bezpośrednim przedmiotem

badania Autora powstają w wyniku deekscytacji do stanu podstawowego z wzbudzonych (np. przy pomocy promieniowania laserowego) stanów elektronowych. Efektem tego procesu jest tzw. laserowo indukowana fluorescencja LIF (ang. *Laser Induced Fluorescence*), której pomiar w funkcji częstości promieniowania laserowego pozwala wyznaczyć stałe spektroskopowe charakteryzujące stany elektronowe zaangażowane w badane przejście. Kontrolowana zmiana warunków doświadczenia (temperatura, ciśnienie, sposób rejestracji LIF) umożliwia badanie zarówno stanu podstawowego, jak i stanów wzbudzonych na różnych poziomach dokładności.

Przeprowadzone przez Autora badania mają charakter interdyscyplinarny, ponieważ leżą na pograniczu fizyki cząsteczkowej, chemii fizycznej i chemii kwantowej. Równoległe z badaniami doświadczalnymi wykonywano symulacje komputerowe prowadzone zarówno przy pomocy programu napisanego przez Autora, jak również obliczeń *ab initio* realizowanych we współpracy z zagranicznymi grupami teoretycznymi m. in. na Uniwersytecie A&M w College Station, Uniwersytecie Brytyjskim, Uniwersytecie w Stuttgarcie, Uniwersytecie w Strassburgu, a także z krajowymi – na Uniwersytecie Gdańskim i Polskiej Akademii Nauk w Warszawie. Współpraca jest cenna dla obu stron, ponieważ dzięki niej możliwe jest doświadczalne testowanie modeli teoretycznych używanych w symulacjach, a te z kolei stanowią bardzo cenną pomoc w interpretacji wyników jak i planowaniu przyszłych pomiarów.

Prezentowane w niniejszej rozprawie wyniki badań przeprowadzonych przez Autora zostały opublikowane w poniższych artykułach zamieszczonych w recenzowanych czasopismach naukowych:

- 1a. M. Ruszczak, M. Strojecki, J. Koperski, "Short-range repulsion in the $D^10^+(^1\Sigma^+)$ -state potential of the $CdRG$ ($RG = Ar, Kr$) 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.
- 2a. 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) 505.

- 3a. M. Strojecki, M. Ruszczak, M. Krośnicki, M. Łukomski, J. Koperski, "The ${}^30_u^+(4^3P_1)$ and $X^10_g^+$ -state potentials of Zn_2 obtained from excitation spectrum recorded at the ${}^30_u^+ \leftarrow X^10_g^+$ transition", *Chem. Phys.* **327** (2006) 229.
- 4a. M. Łukomski, M. Strojecki, M. Ruszczak, J. Koperski, "Rotational structure of the $v'=45 \leftarrow v''=0$ band of the ${}^10_u^+(5^1P_1) \leftarrow X^10_g^+$ transition in ${}^{228}Cd_2$: Direct determination of the ground- and excited-state bond lengths", *Chem. Phys. Lett.* **434** (2007) 171; Erratum, *ibid.* **436** (2007) 400.
- 5a. M. Strojecki, M. Ruszczak, M. Łukomski, J. Koperski, "Is Cd_2 truly a van der Waals molecule? Analysis of rotational profiles recorded at the $A0_u^+, B1_u \leftarrow X^10_g^+$ transitions", *Chem. Phys.* **340** (2007) 171.
- 6a. J. Koperski, M. Ruszczak, M. Strojecki, M. Łukomski, "Spectroscopy of the ${}^11_u(5^1P_1)$ and ${}^10_u^+$ singlet electronic states of cadmium dimer: Bond lengths and verification of *ab initio* potentials", *J. Mol. Spectrosc.* **243** (2007) 134.
- 7a. M. Strojecki, M. Krośnicki, J. Koperski, "Short-range repulsion in the $D^1\Sigma_0^+$ -state potential of the $ZnRg$ ($Rg = Ne, Ar, Kr$) complexes determined from a direct free \leftarrow bound excitation at the $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ transition", *Chem. Phys. Lett.* **465** (2008) 25.
- 8a. M. Ruszczak, M. Strojecki, M. Łukomski, J. Koperski, "Potential energy curves for the B^11_u state and short-range part of the $X^10_g^+$ state of Cd_2 determined from excitation and dispersed fluorescence spectra recorded using the $B^11_u \leftrightarrow X^10_g^+$ transition", *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **41** (2008) 245101.

Wyniki badań otrzymane przez Autora zostały również zaprezentowane na międzynarodowych konferencjach naukowych w formie plakatów lub ustnych wystąpień:

-
- 1b. M. Ruszczak, M. Strojecki, J. Koperski, "Spektroskopia laserowa cząstek van der waalsowskich w wiązce naddźwiękowej: Potencjały CdAr, CdKr, Cd₂ i Zn₂", XXXVIII Zjazd Fizyków Polskich, Sekcja Optyczna, Warszawa 2005.
- 2b. J. Koperski, M. Ruszczak, M. Strojecki, M. Łukomski, "Spectroscopy of group-12 dimers in supersonic free-jet beam: Direct ground-state bond length determination and corrections to the $^11_u(5^1P_1)$ and $^10_u^+(5^1P_1)$ -state potentials of Cd₂", The 19th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Prague, Czech Republic 2006.
- 3b. M. Strojecki, M. Ruszczak, M. Łukomski, J. Koperski, "Rotational spectroscopy of cadmium dimer in a free-jet supersonic beam", VIth Workshop on Atomic and Molecular Physics, Jurata 2006.
- 4b. M. Strojecki, M. Ruszczak, M. Łukomski, J. Koperski "Is cadmium dimer truly a van der Waals molecule: rotations at the $^10_u^+(5^1P_1) \leftarrow X^10_g^+$ and $^11_u(5^1P_1) \leftarrow X^10_g^+$ transitions", IXth European Conference on Atoms Molecules and Photons, Kreta, 2007.
- 5b. J. Koperski, M. Strojecki, M. Ruszczak, M. Łukomski "Studies of interatomic bonds - vdW molecules in supersonic beams", TAMU-Princeton 2007 Summer School on Quantum Optics and Molecular Physics, Casper, WY, USA, 2007.
- 6b. J. Koperski, M. Krośnicki, M. Strojecki, "Entangled atom-pairs from dissociated dimers: an experimental test of Bell inequality for atoms", 40th Conference of European Group of Atomic Systems, Graz, July 2008. EPS Europhysics Conference Abstracts, vol. 32E, p. 136, contributed talk CP 114.
- 7b. M. Strojecki, M. Krośnicki, J. Koperski "Short-range repulsion in the singlet electronic excited states of Zn-RG and Cd-RG complexes: How much of van der waals interaction?", The 20th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy Prague, Czech Republic, 2008.

Badania opisane w niniejszej rozprawie doktorskiej były częściowo finansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach promotorskiego projektu badawczego *N202 067 32/1399*. W pozycjach literaturowych 3a i 5a zamieszczono podziękowania.

Rozdział 2

Podstawy teoretyczne

Zarówno w Rozdziale niniejszym, poświęconym teoretycznym rozważaniom dotyczącym oddziaływań i cząsteczkom vdw oraz związanymi z nimi widmami, jak i całym następnym Rozdziale 3, w którym opisano układ doświadczalny i stosowaną metodę badawczą, przedstawione będą tylko pewne wybrane zagadnienia, niezbędne do zrozumienia całości niniejszej rozprawy. Mniej szczegółowe potraktowanie opisów w Rozdziałach 2 i 3, na rzecz dokładniejszej prezentacji uzyskanych przez Autora wyników oraz ich analizy i interpretacji, opisywanych w Rozdziale 4, było świadomym i celowym zabiegiem. Autor chciał w ten sposób uniknąć (a przynajmniej częściowo ograniczyć) powtarzania dobrze znanych i opisywanych wielokrotnie zagadnień zawartych w istniejącej literaturze. Jednak, oryginalne przedstawienie pewnych zagadnień, nie jest możliwe z uwagi na fakt, że podstawy fizyczne których dotyczą, są doskonale znane i opracowane pod wieloma możliwymi aspektami.

2.1 Czym są oddziaływania i cząsteczki van der waalsowskie?

Zrozumienie natury oddziaływania występującego pomiędzy dwoma atomami o zapełnionych powłokach, tworzącymi jeden z najprostszych układów kwantowych zwany dwuatomową cząsteczką vdw, jest bardzo ważne z punktu widzenia wielu istotnych zagadnień fizyki cząsteczkowej, czy też chemii kwantowej.

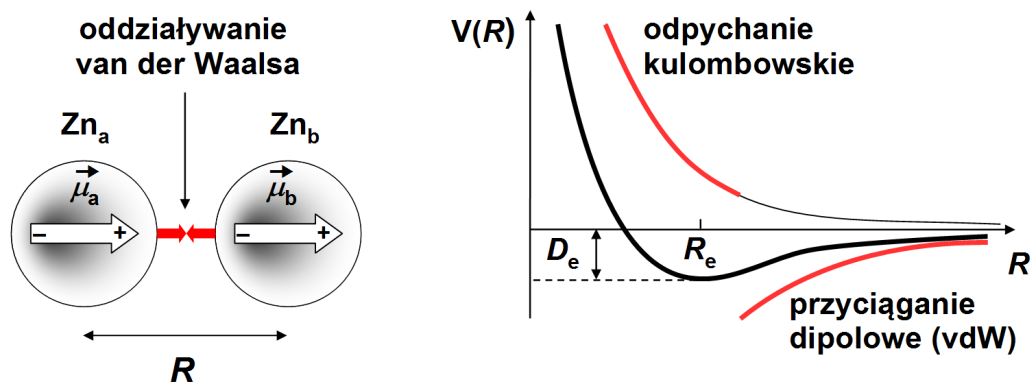
Jak to jednak możliwe, że obojętne elektrycznie atomy, nie posiadające elek-

tronów walencyjnych mogących tworzyć wiązania chemiczne, są w stanie ze sobą oddziaływać przyciągając się, a nawet formować cząsteczkę? Aby to wyjaśnić należy przyrzeć się głębiej samemu charakterowi oddziaływania będącego wynikiem sił vdW.

Oddziaływanie vdW jest specyficznym, bardzo słabym długozasięgowym oddziaływaniem o charakterze elektrostatycznym. Wynika z posiadania (bądź nabycia) przez atomy/cząsteczki, trwałych (lub wyindukowanych chwilowo) momentów dipolowych. Siły vdW, będące wynikiem wzajemnego oddziaływania elektronów i jąder wchodzących w skład atomu/cząsteczki, mają uniwersalny charakter. Oznacza to, że dotyczą zarówno atomów jak i cząsteczek, bez względu na ich kształt czy rozmiar.

Rozważmy sytuację schematycznie pokazaną na Rysunku 2.1. Dla ustalenia uwagi rozważane są oddziaływania pomiędzy dwoma obojętnymi atomami cynku Zn_a i Zn_b znajdującymi się w pewnej odległości R od siebie.

Na skutek ciągłego ruchu elektronów wokół dodatnio naładowanego jądra Zn_a , dochodzi do chwilowego przemieszczenia związanego z nimi, sferycznie sy-



Rysunek 2.1: Schemat powstawania oddziaływania van der Waalsa - Pośród momentami dipolowymi $\vec{\mu}_a$ i $\vec{\mu}_b$ pojawia się długozasięgowo przyciągające oddziaływanie dyspersyjne, które składając się z krótkozasięgowym odpychaniem kulombowskim, powoduje powstanie słabego wiązania międzyatomowego. Dwie podstawowe wielkości, które je charakteryzują, to głębokość studni potencjału oraz odpowiadające jej położenie minimum R_e .

metrycznego rozkładu ładunku ujemnego, co prowadzi do powstania chwilowego momentu dipolowego $\vec{\mu}_a(t)$ oraz związanego z nim pola elektrostatycznego o natężeniu $E_{Zn_a} = \mu_a / 4\pi\epsilon_0 R^3$. Powstałe pole oddziałuje na znajdujący się obok obojętny atom Zn_2 , indukując w nim moment dipolowy $\vec{\mu}_b$ o wartości $\mu_b^{\text{ind}} = \alpha_{Zn_b} E_{Zn_a}$, gdzie α_{Zn_b} jest statyczną polaryzowalnością dipolową atomu Zn_b . Wyindukowany chwilowo dipol μ_b^{ind} wytwarza wokół siebie pole elektrostatyczne o natężeniu $E_{Zn_b} = \mu_b / 4\pi\epsilon_0 R^3$, które z kolei indukuje uśredniony w czasie moment dipolowy $\vec{\mu}_a$ o wartości $\mu_a^{\text{ind}} = \alpha_{Zn_a} E_{Zn_b}$, gdzie α_{Zn_a} jest statyczną polaryzowalnością dipolową atomu Zn_a .

Energia potencjalna oddziaływania pomiędzy tymi dwoma wyindukowanymi dipolami μ_a^{ind} oraz μ_b^{ind} , zwana energią oddziaływania dyspersyjnego Londona [5], wynosi $E_{\text{dysp}}^{\text{London}} = -\mu_b E_{Zn_a}$. Stąd widać, że związana z nią przyciągająca składowa potencjału oddziaływania van der Waalsa jest proporcjonalna do $1/R^6$.

Należy jednak pamiętać, że oprócz części dyspersyjnej, w pełnym oddziaływaniu vdW występuje również człon elektrostatyczny Keesoma, związany z trwałymi momentami dipolowymi oraz indukcyjny Debaye'a, dotyczący oddziaływania pomiędzy trwałym dipolem i dipolem wyindukowanym. Ogólnie, pełne oddziaływanie vdW można zapisać następująco:

$$\begin{aligned} E_{\text{vdW}}^{\text{pot}} &= E_{\text{el-stat}}^{\text{Keesom}} + E_{\text{induk}}^{\text{Debaye}} + E_{\text{dysp}}^{\text{London}} = \\ &= - \left[\frac{2d_a^2 d_b^2}{3kT} + (\alpha_a d_b^2 + \alpha_b d_a^2) + \frac{3\alpha_a \alpha_b I_a I_b}{2(I_a + I_b)} \right] / R^6, \end{aligned} \quad (2.1)$$

gdzie k to stała Boltzmana, a T – temperatura. Wielkości d_a i d_b oznaczają stałe (trwałe) elektryczne momenty dipolowe, α_a i α_b – statyczne polaryzowalności dipolowe, zaś I_a i I_b – potencjały jonizacji atomów "a" i "b".

W tym miejscu należy zaznaczyć, że od tej pory ilekroć w tekście będzie mowa o siłach, wiązaniu, oddziaływaniu czy też cząsteczkach van der Waalsa, rozumiana przez to jest jedynie część dyspersyjna (Londona) oddziaływania, występująca pomiędzy wyindukowanymi momentami dipolowymi atomów. W tym przypadku zależność (wynikająca z rozwinięcia multipolowego, przy założeniu dużej odległości R) potencjału oddziaływania elektrostatycznego $V(R)$, występującego pomiędzy atomami (rozumianymi jako dipole) tworzącymi cząsteczkę,

od ich wzajemnej odległości R , przyjmuje postać

$$V(R) = D_0 - \sum_{n=3}^{\infty} \frac{C_{2n}}{R^{2n}}, \quad (2.2)$$

gdzie D_0 oznacza energię dysocjacji cząsteczki, a C_{2n} pewne stałe wartości, zależne od rodzaju atomów wchodzących w jej skład oraz stanu elektronowego w jakim się znajdują. Jak już wcześniej wspomniano, z rozważań prowadzonych w ramach klasycznej elektrodynamiki wynika, że częścią wiodącą dyspersyjnego oddziaływania vdW, jest człon zależności $1/R^6$. Wzięcie pod uwagę wyższych potęg w tym rozwinięciu, odpowiada uwzględnieniu oddziaływania wyższych rzędów, takich jak dipol–kwadrupol ($V \propto 1/R^8$), kwadrupol–kwadrupol ($V \propto 1/R^{10}$), dipol–oktupol ($V \propto 1/R^{12}$) itd. (we wszystkich przypadkach chodzi o indukowane momenty multipolowe).

Tak jak wspomniano, siły vdW występują zawsze, jednak istotną rolę odgrywają jedynie, gdy inne silniejsze oddziaływania, takie jak np. walencyjne lub jonowe, nie mają miejsca lub można je zaniedbać. Z taką sytuacją mamy do czynienia np. w przypadku atomów o zapełnionych zewnętrznych powłokach elektronowych, jak np. gazy szlachetne (GS) He, Ne, Ar, Kr i Xe, lub metale (Me) z 12 grupy układu okresowego (Zn, Cd i Hg). Dlatego też, od tego miejsca cząsteczki vdW, w większości przypadków utożsamiane będą z dwuatomowymi układami złożonymi z atomów tego samego pierwiastka Me_2 , takimi jak Hg_2 , Cd_2 i Zn_2 lub heteroatomowymi $MeGS$, które tworzą atomy różnych pierwiastków jak np. $HgAr$, $CdKr$, $ZnXe$, itp.

Dla bliskich odległości międzyatomowych, dla których rozwinięcie multipolowe traci sens, dominuje elektrostatyczne odpychanie Coulomba, znacznie silniejsze od sił dyspersyjnych vdW, które przestają tam mieć znaczenie. Stąd, w miejscu płynnego przejścia z obszaru krótkozasięgowego odpychania Coulomba, do długozasięgowego przyciągania vdW, dochodzi do złożenia się obu typów oddziaływania. W wyniku czego powstaje płytka studnia wypadkowego potencjału cząsteczkowego (Rysunek 2.1), z minimum D_e w odległości R_e .

Przedstawiony powyżej modelowo-poglądowy sposób wytłumaczenia istoty dyspersyjnego oddziaływania i związanych z nim sił oraz wiązania vdW, jest bardzo uproszczony. Jednak, otrzymany w ten sposób jakościowy wynik, zasad-

niczo zgadza się z wynikiem dokładnych obliczeń kwantowomechanicznych [6], wykonanych w ramach rachunku zaburzeń. W tym kontekście tłumaczone jest pochodzenie sił vdW, których obecność wynika z zaburzenia odpychającego stanu podstawowego, przez wyższe stany elektronowe układu złożonego z dwóch oddziaływujących ze sobą atomów.

2.2 Jak opisać cząsteczkę dwuatomową?

Ścisły opis cząsteczki dwuatomowej w ujęciu mechaniki kwantowej sprowadza się do wielociałowego problemu (dwa jądra i N elektronów). Odpowiadająca mu, dokładna postać równania Schrödingera (bez uwzględnienia oddziaływań spinowych jąder i elektronów) wygląda następująco

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2M_2} \nabla_2^2 + V(\vec{r}, \vec{R}) \right) \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}) , \quad (2.3)$$

gdzie symbol ∇_i^2 jest operatorem Laplace'a odpowiadającym energii kinetycznej elektronów o masie m , zaś operatory ∇_1^2 i ∇_2^2 odnoszą się odpowiednio do pierwszego (M_1) i drugiego (M_2) jądra, wchodzącego w skład cząsteczki. Funkcja $V(\vec{r}, \vec{R})$ odpowiada całkowitej energii potencjalnej cząsteczki, natomiast $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ jest pełną funkcją falową elektronów i jąder. Obie, V i Ψ , jawnie zależą od współrzędnych elektronowych \vec{r} i jądrowych \vec{R} . Wynikiem rozwiązania równania (2.3), jest zbiór energii własnych E_i oraz odpowiadające im funkcje falowe Ψ_i .

2.2.1 Przybliżenie Borna-Oppenheimera

Dokładne (ściśle) rozwiązanie równania (2.3) nie jest możliwe, ponieważ tak sformułowany problem nie jest analitycznie rozwiązywalny (nawet w najprostszym 3-ciałowym przypadku jonu He_2^+). Aby móc go rozwiązać stosuje się metody, które pozwalają uprościć problem poprzez zastosowanie pewnych przybliżeń. Właściwie, można by podać wynikające z nich gotowe rozwiązania, bez ich formalnego przeprowadzania. Jednak pewne aspekty związane z powstawaniem widm cząsteczkowych, stają się bardziej przejrzyste i zrozumiałe w momencie kiedy są pokazane *explicite*. Dlatego, bez wdawania się w mniej istotne szczegóły,

przedstawione zostaną kolejne etapy konstrukcji rozwiązania równania (2.3) oraz wynikające z niego interpretacje.

Często używane jest bardziej ogólne i dokładniejsze przybliżenie tzw. przybliżenie adiabatyczne [7], stosowane w przypadku leżących blisko siebie stanów elektronowych, które mają taką samą symetrię. W tej sytuacji zakłada się, że rozkład gęstości ładunku ujemnego, związanego z ruchem elektronów, zmienia się (podaża) adiabatycznie (z opóźnieniem) za położeniem jąder podczas ich ruchu.

Najczęściej stosowane w przypadku cząsteczek dwuatomowych jest przybliżenie Borna-Oppenheimera [8], które zakłada że szybki ruch lekkich elektronów można traktować zupełnie niezależnie od powolnego ruchu ciężkich jąder. W efekcie można całkowicie rozdzielić funkcje falową elektronów ψ_{el} od funkcji falowej związanej z jądrami ϕ_{n} , co w matematycznym ujęciu przyjmuje postać $\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_{\text{el}}(\vec{r}; \vec{R})\phi_{\text{n}}(\vec{R})$, gdzie zapis $\psi_{\text{el}}(\vec{r}; \vec{R})$ oznacza, że elektronowa funkcja falowa zależy od współrzędnych jądrowych tylko w sposób parametryczny. Takie założenie pozwala rozseparować równanie (2.3) na dwa niezależne

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2 \psi_{\text{el}} + V_{\text{el}} \psi_{\text{el}} = E_{\text{el}} \psi_{\text{el}} \quad (2.4a)$$

oraz

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2M_2} \nabla_2^2 + V \right) \phi_{\text{n}} = E \phi_{\text{n}}, \quad (2.4b)$$

gdzie energia E_{el} i E oznacza odpowiednio energię elektronów w polu jąder oraz całkowitą energię cząsteczki, zaś efektywny potencjał $V(\vec{R}) = V_{\text{n}}(\vec{R}) + V_{\text{el}}(\vec{R})$ składa się z części kulombowskiej oddziaływania międzyjądrowego V_{n} i części elektronowej V_{el} potencjału. Pierwsze z równań opisuje ruch elektronów w elektrostatycznym polu spoczywających jąder atomowych, zaś drugie z nich (pomnożone lewostronnie przez ψ_{el}^* i scałkowane po współrzędnych wektora \vec{r}), ruch jąder w efektywnym potencjale V .

Z punktu widzenia teorii powstawania widm cząsteczkowych, będących przejawem ruchu jąder, bardziej interesujące jest drugie równanie (2.4b). Szczególnie postacie rozwiązań tego równania, umożliwiają właściwą interpretację odpowiadających im ruchów (wibracje i rotacje) oraz identyfikację ich w widmie. Z drugiej strony należy jednak zaznaczyć, że część charakterystyk całego stanu cząsteczko-

wego, wynika także z własności symetrii elektronowej funkcji falowej ψ_{el} .

Następnym krokiem na drodze do rozwiązania równania (2.4b), jest przejście do układu środka masy, równoważne zamianie zmiennych jądrowych \vec{R}_1 i \vec{R}_2 na $\vec{R}_S = \frac{M_1\vec{R}_1 + M_2\vec{R}_2}{M_1 + M_2}$ oraz $\vec{R} = \vec{R}_1 - \vec{R}_2$, gdzie \vec{R} oznacza teraz wektor względnej odległości międzyjądrowej. Dodatkowo, po zdefiniowaniu masy całkowitej jąder $M = M_1 + M_2$ oraz masy zredukowanej $\mu = \frac{M_1M_2}{M_1 + M_2}$, możliwe jest przepisanie równania (2.4b) w postaci

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{R_S}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_R^2 + V(\vec{R}) \right) \tilde{\phi}_n(\vec{R}_S, \vec{R}) = E\tilde{\phi}_n(\vec{R}_S, \vec{R}), \quad (2.5)$$

gdzie $\nabla_{R_S}^2$ i ∇_R^2 oraz $\tilde{\phi}_n$ są odpowiednio operatorami energii kinetycznej i jądrową funkcją falową w nowym układzie współrzędnych.

Tak zapisana szczególna postać równania Schrödingera, umożliwia rozseparowanie funkcji falowej

$$\tilde{\phi}_n(\vec{R}_S, \vec{R}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_S) \chi_n(\vec{R}) \quad (2.6)$$

na część $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_S)$ związaną z ruchem całej cząsteczki oraz część $\chi_n(\vec{R})$ wynikającą z ruchu względnego jąder. Stąd, dla tak zapostulowanej formy funkcji własnych, po znalezieniu wartości własnych równania (2.5), otrzymujemy wyrażenie $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2M} + \tilde{E}$ określające energie własne układu. Pierwszy człon odpowiada energii kinetycznej środka masy cząsteczki, \tilde{E} – energii wewnętrznej w ruchu względnym jąder, zaś \vec{k} to wektor falowy związany z pędem cząsteczki.

Ze względu na pewne własności symetrii potencjału $V(\vec{R})$, zależnego jedynie od długości wektora względnego położenia jąder, analizę części równania (2.6) związanej z ruchem względnym jąder, wygodniej jest prowadzić w sferycznym układzie współrzędnych. W nim bowiem można łatwiej dokonać kolejnej faktoryzacji funkcji falowej $\chi_n(\vec{R}) = f(R)F(\vartheta, \varphi)$, na część radialną $f(R)$ zależną tylko od zmiany odległości pomiędzy jądrami $R = |\vec{R}|$ oraz część kątową $F(\vartheta, \varphi)$, związaną ze zmianami orientacji całej cząsteczki. Przejście do układu sferycznego wiąże się z przekształceniem operatora energii kinetycznej. Następnie, wybierając (podobnie jak w przypadku atomu wodoru) odpowiednią postać $F(\vartheta, \varphi) = F_{J,M}$ kątowej

części funkcji falowej, spełniającą jednocześnie równania

$$\mathbf{L}^2 F_{J,M} = \hbar J(J+1) F_{J,M} \quad (2.7a)$$

oraz

$$L_z F_{J,M} = \hbar M F_{J,M} , \quad (2.7b)$$

otrzymujemy warunki kwantyzacji $J \in \mathbb{N}$ orbitalnego momentu pędu cząsteczki J oraz $M \in [-J, J+1, \dots, J-1, J]$ jego rzutu M na wybraną oś. Symbole \mathbf{L} i L_z we wzorach (2.7a) i (2.7b) oznaczają odpowiednio operator momentu pędu elektronów oraz jego rzut na oś z .

Z powyższych warunków i założeń oraz po pewnych przekształceniach równania (2.5), dostajemy równanie Schrödingera w poszukiwanej postaci liniowego równania różniczkowego drugiego rzędu

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} - \frac{\hbar^2}{\mu} \frac{1}{R} \frac{d}{dR} + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} + V(\vec{R}) \right) f = \tilde{E} f. \quad (2.8)$$

Drugi warunek kwantyzacji oznacza, że dla każdej wartości J (oprócz zera), istnieje $2J+1$ możliwych wartości M , co równoważne jest stwierdzeniu, że tak wybrane funkcje własne równania (2.8) są $(2J+1)$ -krotnie zdegenerowane.

Wszystkie kroki wykonane w celu otrzymania równania (2.8) miały na celu uproszczenie równania (2.3) do postaci umożliwiającej jego rozwiązanie. Teoria równań różniczkowych dostarcza odpowiednich do tego celu narzędzi. Jednak formalne, analityczne rozwiązanie równania (2.8) możliwe jest dopiero po podaniu jawnej postaci potencjału $V(R)$ i tylko w bardzo nielicznych przypadkach prostych reprezentacji jak np. Morse'a, czy oscylatora harmonicznego.

2.2.1.1 Przybliżenie oscylatora harmonicznego i rotatora sztywnego

Dla możliwie najprostszej, nietrywialnej postaci potencjału oscylatora harmonicznego, w przybliżeniu małych drgań mamy bardzo proste oszacowanie potencjału $V(R) \approx V(R_e) + \frac{1}{2}k(R-R_e)^2$, gdzie R_e jest odległością równowagową pomiędzy jądrami atomowymi, natomiast k – stałą sprężystości oscylatora. Dodatkowo, w tym przybliżeniu można przyjąć, że wyraz $\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2}$ w równaniu (2.8) nie za-

leży od R , co odpowiada zastąpieniu R^2 przez R_e^2 . Zwykle zakłada się jeszcze, że drugi człon równania (2.8), oznaczający różniczkowanie po współrzędnej R , odpowiada małemu zaburzeniu, dlatego można go nie uwzględniać w obliczeniach. Tak sformułowane założenia pozwalają zapisać równanie (2.8) w postaci

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{1}{2}k(R - R_e)^2 + V(R_e) + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R_e^2} \right) f(R) = E_{v,J} f(R), \quad (2.9)$$

gdzie $E_{v,J}$ oznacza całkowitą energię cząsteczki. Widać, że dwa ostatnie wyrazy w nawiasie nie zależą od R , można je zatem traktować jako stałe. Dodatkowo, współczynniki stojące przy $J(J+1)$ w równaniu (2.9) zapisuje się w postaci jednego symbolu

$$B_e = \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2}, \quad (2.10)$$

który oznacza stałą rotacyjną związaną z jądrowym momentem bezwładności $I = \mu R_e^2$ rotującej i oscylującej cząsteczki.

Rozwiązanie równania (2.9) umożliwi znalezienie wyrażenia określającego całkowitą energię cząsteczki dwuatomowej

$$E_{v,J} = V(R_e) + \hbar\omega_e(v + 1/2) + B_e J(J + 1), \quad (2.11)$$

gdzie $\omega_e = \sqrt{k/\mu}$ jest częstością drgań harmonicznym, zaś wibracyjna liczba kwantowa v przyjmuje dyskretne wartości $v=0, 1, \dots$. Stąd, w oczywisty sposób można zinterpretować człony odpowiadające poszczególnym rodzajom ruchów. Pomijając pierwszy stały człon, który można włączyć do części związanej z energią elektronową, drugi wyraz związany jest z wibracjami cząsteczki i odpowiada energii ruchu wibracyjnego. Trzeci zaś, wynikający z rotacji cząsteczki, odpowiada energii w ruchu rotacyjnym.

Przykład rotatora sztywnego jest nieściśle i niefizyczny w przypadku cząsteczki dwuatomowej. Jednak podanie go, pozwoliło na dokonanie pewnych ilościowych obserwacji. Tym samym, możliwa była identyfikacja poszczególnych części zależności (2.11) opisującej energię oraz przypisanie ich odpowiednim rodzajom ruchu w tak rozpatrywanym przypadku układu dwuatomowego.

2.2.1.2 Przybliżenie oscylatora anharmonicznego i rotatora nieszywnego

Przyjęcie w równaniu (2.9) wzoru na $V(R)$ w postaci potencjału oscylatora harmonicznego jest formalnie równoważne założeniu przybliżenia oscylatora harmonicznego i rotatora sztywnego. Jednak taka postać potencjału jest dobra jedynie w pierwszym przybliżeniu. W przypadku cząsteczki dwuatomowej nie jest odpowiednia, ponieważ nie spełnia podstawowych kryteriów stawianych fizycznej reprezentacji oddziaływania międzyatomowego.

Lepszym, choć także niefizycznym przybliżeniem jest model oscylatora anharmonicznego i rotatora nieszywnego, który jest pewnym uogólnieniem poprzedniego modelu. W tym przypadku pominięty zostanie metodologiczny sposób konstrukcji potencjału $V(R)$, który sprowadza się do uwzględnienia wyższych wyrazów rozwinięcia $V(R)$ wokół położenia równowagi R_e . Nie będziemy również przedstawiać formalnego rozwiązania równania Schrödingera (2.9) z takim potencjałem.

Ograniczymy się jedynie do bezpośredniego podania postaci energii własnych układu. Zanim to jednak zrobimy, należy wprowadzić pojęcie termu T , czyli energii wyrażonej w liczbach falowych ($T = E/hc \text{ cm}^{-1}$). Ze względów praktycznych, konwencja ta jest bardzo często stosowana w spektroskopii cząsteczkowej.

W tym przypadku wyrażenie na energie własne układu przyjmuje postać sumy

$$T = T_e + G(v) + F_v(J) . \quad (2.12)$$

W tak zapisanej formie identyfikujemy trzy znane już składniki energii układu. Term elektronowy T_e , term wibracyjny $G(v)$ oraz $F_v(J)$ jako term rotacyjny. Dla tego konkretnego przybliżenia oscylatora anharmonicznego i rotatora nieszywnego jawna postać dwóch ostatnich wyrazów wygląda następująco

$$G(v) = \omega_e(v + 1/2) - \omega_e x_e(v + 1/2)^2 + \dots \quad (2.13)$$

oraz

$$F_v(J) = B_v J(J + 1) - D_v J^2(J + 1)^2 + \dots . \quad (2.14)$$

Jak widać, term wibracyjny został rozszerzony o dodatkowy kwadratowy wyraz

z współczynnikiem $\omega_e x_e$ określającym anharmoniczność. Term rotacyjny, oprócz członu ze stałą B_v , związanego z jądrowym momentem bezwładności, składa się z części w wyższych potęgach J i stałej D_v , odpowiadającej sile dośrodkowej. Dodawanie do termów kolejnych wyrazów w jeszcze wyższych potęgach $(v+1/2)$ oraz $J(J+1)$ równoważne jest uwzględnianiu dokładniejszych poprawek wyższego rzędu. Zwykle jednak, tak jak w przypadkach badanych przez Autora, wystarczają człony kwadratowe. Zazwyczaj także, zachodzą relacje $\omega_e \gg \omega_e x_e$ oraz $B_v \gg D_v$, co oznacza, że faktycznie są to niewielkie, aczkolwiek często istotne poprawki.

Rozważany model uwzględnia zależność termu rotacyjnego od wibracyjnego, co sugeruje symbolika odpowiednich indeksów oraz jawne postacie wzorów

$$B_v = B_e - \alpha_e(v + 1/2) + \dots \quad (2.15a)$$

oraz

$$D_v = D_e + \beta_e(v + 1/2) + \dots, \quad (2.15b)$$

gdzie indeks "e" oznacza wartości odpowiednich stałych w hipotetycznym stanie bez wibracji. Fizyczna interpretacja wzorów (2.15a) i (2.15b) oznacza, że ruch wibracyjny i rotacyjny są ze sobą sprzężone i w praktyce nie można ich traktować oddzielnie, szczególnie dla większych wartości v i J . Charakterystyczne dla konkretnej cząsteczki stałe α_e i β_e określające stopień sprzężenia pomiędzy ruchami, są ze sobą w typowych relacjach $B_e \gg \alpha_e$ oraz $D_e \gg \beta_e$. Wartość B_e obliczona ze wzoru (2.10) może posłużyć do wyznaczenia stałej rotacyjnej D_e z zależności

$$D_e = 4B_e^3/\omega_e^2. \quad (2.16)$$

W tym miejscu należy zwrócić uwagę na możliwość konfliktu oznaczeń spowodowanego używaniem tego samego symbolu D_e na oznaczenie zarówno głębokości studni potencjału (por. Rysunek 2.1), jak i obliczonej przed chwilą stałej rotacyjnej. Można pokusić się o wprowadzenia innych, różnych symboli, jednak te są tak głęboko zakorzenione w nomenklaturę spektroskopową, że efekt ich zmiany mógłby być jeszcze bardziej niepożądany niż potencjalna możliwość złej interpretacji. Dlatego, konsekwentnie pozostaniemy przy jednym symbolu D_e , uczulając czytelnika na fakt, że w różnych kontekstach oznacza on inne fizyczne wielkości.

Mając tak określone stałe, w przybliżeniu oscylatora anharmonicznego i rotatora nieszywnego, term energetyczny (2.14) cząsteczki dwuatomowej można podać w jawnej postaci jako

$$T = T_e + \omega_e(v + 1/2) - \omega_e x_e(v + 1/2)^2 + \dots \\ + B_v J(J + 1) - D_v J^2(J + 1)^2 + \dots , \quad (2.17)$$

która jest bardziej użyteczna i praktyczna, z punktu widzenia niektórych analiz prezentowanych w Rozdziale 4.

Kolejne, dokładniejsze od poprzednich przybliżenie cząsteczki dwuatomowej, to model bąka symetrycznego. Dodatkowo, uwzględnia ono zaniedbywany do tej pory wpływ momentu pędu elektronów wchodzących w skład cząsteczki. Szczegóły analizy tego modelu, przedstawione są np. w [9], tu zaś podana zostanie jedynie wynikająca z niej, pełniejsza postać termu rotacyjnego

$$F_v(J) = B_v [J(J + 1) - \Omega] , \quad (2.18)$$

gdzie Ω oznacza rzut całkowitego moment pędu elektronów na oś międzyjądrową.

2.2.2 Wybrane reprezentacje potencjału cząsteczkowego

W przypadku bardziej skomplikowanych reprezentacji potencjału (niż oscylatora harmonicznego czy nawet anharmonicznego) lub, gdy jest on w postaci punktowej, przy rozwiązywaniu równania Schrödingera zazwyczaj korzysta się z metod numerycznych. Samo numeryczne rozwiązanie równania (2.8) nie stanowi dziś żadnego problemu. Dużo trudniejsze, a na pewno ważniejsze z punktu widzenia Autora, jest znalezienie właściwej (jak najbardziej zbliżonej do prawdziwej) postaci potencjału cząsteczkowego $V(R)$.

Zanim przejdziemy do przeglądowego omówienia niektórych metod wyznaczania postaci potencjału $V(R)$, przedstawione zostaną jego wybrane reprezentacje, interesujące z punktu widzenia analiz wyników doświadczalnych prezentowanych w Rozdziale 4. Dokładne i wyczerpujące omówienie większości używanych w spektroskopii reprezentacji potencjału oddziaływania międzyatomowego cząsteczek dwuatomowych prezentowane jest w pracy [10].

Istnieje kilka ogólnych własności, które powinna spełniać każda postać potencjału $V(R)$ zaproponowana jako fizyczna reprezentacja oddziaływania pomiędzy dwoma atomami. Wynika to z pewnych własności leżących u podstaw teorii oddziaływania cząsteczkowego, o których częściowo była mowa w Sekcji 2.1 tego rozdziału. Po pierwsze, wartość potencjału dla bardzo małych odległości międzyjądrowych zmierzających do zera powinna rosnąć do nieskończoności, co fizycznie oznacza niemożliwość zbliżenia do siebie jąder atomowych na dowolnie bliską odległość. Po drugie, jeśli cząsteczka ma istnieć w stanie związanym i być w nim stabilna, potencjał musi mieć minimum. Wreszcie, dla dostatecznie dużych odległości międzyjądrowych, wartość potencjału powinna osiągać pewną stałą wartość, równą sumie energii dwóch niezależnych atomów wchodzących w skład cząsteczki. Dodatkowo, w przypadku konkretnej cząsteczki, potencjał musi wierne odtwarzać (z rozwiązania równania (2.8)) doświadczalnie zmierzone wartości odpowiadających mu energii związanych z termem wibracyjnym i rotacyjnym.

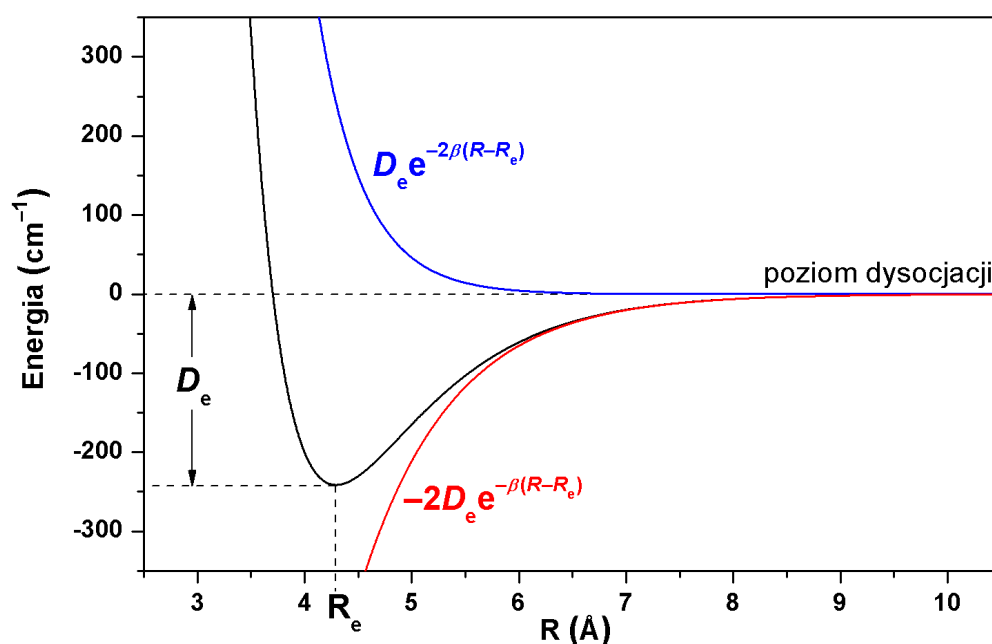
Zaproponowano wiele analitycznych reprezentacji potencjału oddziaływania międzyatomowego cząsteczki dwuatomowej. Są wśród nich zarówno bardzo proste funkcje z zaledwie kilkoma parametrami (np. Morse'a, z trzema), jak i bardziej skomplikowane, z dużą ich ilością (np. Morse'a-van der Waalsa [11]). Niestety żadna z reprezentacji nie opisuje oddziaływania w sposób równie dobry, w całym zakresie odległości międzyjądrowych. Wspomniany potencjał Morse'a, dobrze sprawdza się zazwyczaj w okolicach minimum. Inne, jak reprezentacja Borna-Mayera użyta np. do opisu krótkozasięgowych części potencjałów cząsteczek MeGS (Me = Mg, Zn; GS = Ar, Kr, Xe) [12], dobrze opisują odpychającą część potencjału. Jeszcze inne, jak potencjał Lennadra-Jonesa [13] są z powodzeniem stosowane do opisu długozasięgowych obszarów oddziaływania.

Osobnym problemem jest fakt, że w doświadczeniu można najczęściej zbadać jedynie niewielki fragment potencjału. Dlatego w praktyce zazwyczaj postępuje się w ten sposób, że opisuje się ten zbadany obszar za pomocą takiej reprezentacji, która przede wszystkim jest łatwa w adaptacji i użyciu, a ponadto jak najlepiej odtwarza zmierzone doświadczalnie charakterystyczne struktury w postaci widm. Taka metodologia postępowania została przyjęta przez Autora. Stąd, w dalszej części tej sekcji zostaną przedstawione jedynie te reprezentacje, które praktycznie były używane przez Autora w analizach prezentowanych w Rozdziale 4.

2.2.2.1 Potencjał Morse'a

Reprezentacja Morse'a [14] jest chyba najbardziej popularną postacią potencjału oddziaływania międzyatomowego cząsteczek dwuatomowych. Jej popularność wynika przede wszystkim z faktu, że jest bardzo prosta a zarazem przejrzysta. Najczęściej występuje w dwóch alternatywnych i równoważnych postaciach.

Pierwsza z nich $V(R) = D_e e^{-2\beta(R-R_e)} - 2D_e e^{-\beta(R-R_e)}$, w oczywisty sposób pozwala zidentyfikować człony odpowiedzialne za odpychanie i przyciąganie (por. Rysunek 2.2).



Rysunek 2.2: Potencjał oddziaływania międzyatomowego stanu podstawowego $X^10_g^+$ cząsteczki Zn_2 w reprezentacji Morse'a - wyznaczonej przez Autora. Dwie krzywe przedstawione kolorem niebieskim i czerwonym odpowiadają części odpychającej i przyciągającej potencjału. Na rysunku zaznaczono głębokość studni potencjału D_e oraz odpowiadające jej położenie minimum R_e .

Druga forma, zazwyczaj podawana bez ostatniego wyrazu (D_e) w postaci

$$V(R) = D_e \left(1 - e^{-\beta(R-R_e)}\right)^2 - D_e, \quad (2.19)$$

jest bardziej zwięzła i częściej spotykana w literaturze. Odjęcie głębokości studni

D_e , w tym przypadku powoduje przesunięcie poziomu dysocjacji do wartości zero. Jak widać, do opisu tej reprezentacji wystarczą tylko trzy parametry. Położenie równowagowe jąder R_e , częściej nazywane długością wiązania, głębokość studni potencjału D_e , czyli wartość funkcji w położeniu minimum R_e oraz parametr β określający stopień rozłożystości studni potencjału.

Jak już wspomniano, funkcja Morse'a jako jedna z niewielu reprezentacji potencjału $V(R)$, umożliwia analityczne rozwiązanie równania Schrödingera (2.9), w wyniku czego otrzymuje się term wibracyjny w postaci analogicznej do wyrażenia (2.13), otrzymanego w ramach modelu oscylatora anharmonicznego i rotatora niesztynnego. Porównanie współczynników stojących przy odpowiednich potęgach $(v+1/2)$ pozwala wyrazić parametry reprezentacji Morse'a

$$D_e = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e} \quad (2.20a)$$

oraz

$$\beta = \sqrt{\frac{8\pi^2 c \mu \omega_e x_e}{h}}, \quad (2.20b)$$

czyli głębokość studni potencjału D_e i parametr β , za pomocą częstości podstawowej ω_e oraz anharmoniczności $\omega_e x_e$. Doświadczalne wyznaczenie tych parametrów (np. przy użyciu metody Birge'a-Sponer, zob. Sekcja 2.3) formalnie sprowadza się do wyznaczenia postaci reprezentacji Morse'a. Stąd, często w analizie danych doświadczalnych (zob. Sekcja 4.1) podaje się stałe ω_e i $\omega_e x_e$ jako parametry potencjału Morse'a, mimo, że jawnie w nim nie występują.

Dodatkowo, dla tej reprezentacji można za Pekerisem [15] i Dunhamem [16], podać wzory

$$\alpha_e = \frac{6B_e}{\omega_e} \left(\sqrt{\omega_e x_e B_e} - B_e \right) \quad (2.21a)$$

oraz

$$\beta_e = D_e \left(\frac{8\omega_e x_e}{\omega_e} - \frac{5\alpha_e}{B_e} - \frac{\alpha_e^2 \omega_e}{24B_e^3} \right) \quad (2.21b)$$

na stałe sprzężenia wibracyjno-rotacyjnego α_e i β_e . Należy zwrócić uwagę, że w ostatnim wzorze, symbol D_e w tym kontekście, oznacza stałą rotacyjną ze wzorów (2.15b) i (2.16) i nie należy go mylić z głębokością studni potencjału ze wzoru (2.20a).

Relacja Pekerisa (2.21a) jest bardzo użyteczną zależnością. Wyznaczona na jej podstawie wielkość α_e umożliwia wyznaczenie wartości stałych rotacyjnych D_v dla danego poziomu wibracyjnego, co jest bardzo istotne w przypadku analizy widm zmierzonych w wysokiej (rotacyjnej) rozdzielczości. Z drugiej strony, można przy jej pomocy dokładniej obliczyć wartość stałej rotacyjnej B_e , określonej dla położenia minimum potencjału. Zależność Pekerisa pozwoliła między innymi w Sekcji 4.5 przeprowadzić procedurę testowania prawidłowości użycia reprezentacji Morse'a do opisu wzbudzonego stanu $A^10_u^+$ cząsteczki Cd_2 .

W tym miejscu wypada również wspomnieć, że dla reprezentacji dających się w pobliżu minimum przybliżyć za pomocą potencjału oscylatora anharmonicznego (w tym reprezentacji Morse'a) często wykorzystywane są wzory

$$\omega_0 \approx \omega_e - \omega_e x_e \quad (2.22a)$$

oraz

$$\omega_0 x_0 \approx \omega_e x_e . \quad (2.22b)$$

Określają one wartości stałej częstości podstawowej ω_0 i anharmoniczności $\omega_0 x_0$ określone dla pierwszego poziomu wibracyjnego $v=0$.

Na podstawie stałych ω_0 i $\omega_0 x_0$ można z kolei obliczyć inną ważną stałą spektroskopową

$$D_0 = \frac{\omega_0^2}{4\omega_0 x_0} , \quad (2.23)$$

której wartość odpowiada energii dysocjacji cząsteczki.

Potencjał Morse'a nie spełnia jednak podstawowego założenia stawianego poprawnej reprezentacji potencjału oddziaływania cząsteczkowego, ponieważ wartość $V(R)$ dla $R=0$ jest skończona, co widać z postaci wzoru (2.19). W praktyce nie ma to większego znaczenia, gdyż funkcji Morse'a używa się zazwyczaj do opisu samej studni, a najczęściej tylko okolic minimum potencjału. W takiej roli została użyta przez Autora do opisu stanu podstawowego cząsteczki Zn_2 i $CdXe$.

2.2.2.2 Potencjał Borna-Mayera

Do opisu krótkozasięgowych, odpychających części potencjału stosowane są reprezentacje, które znacznie lepiej niż funkcja Morse'a odtwarzają zachowanie

atomów w reżimie bliskich odległości międzyjądrowych.

Jedną z nich to zmodyfikowana wersja ogólnej eksponencjalnej zależności zwanej funkcją Borna-Mayera, przesuniętą o wartość parametru C_0

$$V_{B-M}(R) = Ae^{-b(R-R_{ex})} - C_0 . \quad (2.24)$$

Parametr R_{ex} po prostych przekształceniach można włączyć do parametru A , co oznacza, że oba identycznie wpływają na kształt potencjału, formalnie jednak mają inną interpretację. Parametr A , obliczony dla $R=R_{ex}$, oznacza wysokość potencjału mierzoną względem asymptoty $-C_0$.

Funkcja $V_{B-M}(R)$ była używana przez Autora w takiej właśnie formie, z uwagi na fakt, że w dokładnie takiej postaci została zaimplementowana w programie *BCONT* [17], używanym do analizy widm doświadczalnych.

Z jej postaci wynika, że może nadawać się jedynie do charakterystyki krótkozasięgowej części potencjału. Między innymi dlatego była zastosowana (z powodzeniem) przez Autora do opisu odpychającej gałęzi potencjału stanu wzbudzonego $D^1\Sigma_0^+$ cząsteczek ZnGS (GS=Ne, Ar, Kr) oraz CdGS (GS=He, Ne, Xe).

2.2.2.3 Potencjał Maitlanda-Smitha

Druga reprezentacja Maitlanda-Smitha [18] $V(R)_{M-S(n_0, n_1)}$ postaci

$$V_{M-S}(R) = \frac{D_e}{n-R} \left[6 \left(\frac{R_e}{R} \right)^n - n \left(\frac{R_e}{R} \right)^6 \right] , \quad (2.25)$$

to pewna modyfikacja potencjału Lennarda-Jonesa [13], dla której stały parametr n opisany zależnością $n(R) = n_0 + n_1(R/R_e)$ jawnie zależy od R . W tym przypadku wartości stałych n_0 i n_1 wyznacza się na podstawie danych doświadczalnych.

Reprezentacja M-S(n_0, n_1) była z powodzeniem zastosowana w analizie charakterystyk stanu podstawowego $X^1\Sigma_0^+$ cząsteczek ZnGS (GS=Ne, Ar i Kr), przeprowadzonej na podstawie zmierzonych widm fluorescencji.

2.3 Jak powstają widma cząsteczkowe?

Teoria używana do opisu widm cząsteczek dwuatomowych jest dobrze znana już od początku XX wieku. Istnieje wiele pozycji literaturowych, wśród których są znakomite opracowania [9, 19–22], szczegółowo i wyczerpująco opisujące zagadnienia związane zarówno z teoretycznymi podstawami powstawania widm cząsteczkowych, jak również doświadczalnymi metodami ich badania.

Z punktu widzenia dalszej lektury niniejszej rozprawy, celowe jest podjęcie próby wyjaśnienia (przynajmniej w sposób pogładowy) mechanizmów powstawania widm cząsteczkowych oraz wybranych sposobów ich analizy. Dokładna prezentacja konkretnych przypadków zbadanych przez Autora, wraz z ich dokładną analizą, przedstawiona będzie w Rozdziale 4. W tym miejscu istotne jest zrozumienie ogólnej idei związanej z tymi zagadnieniami.

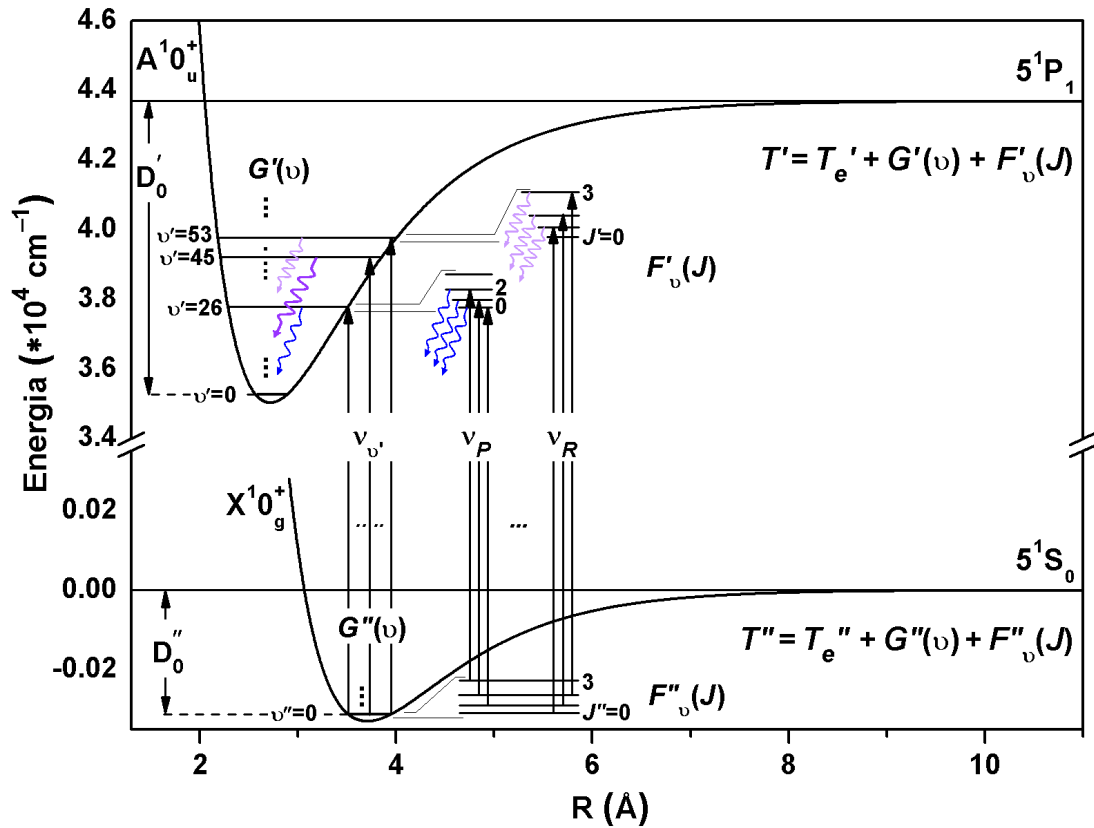
Rozmiar cząsteczek vdW rzędu Å, w pewien sposób określa związaną z nimi długość wiązania w ich stanie podstawowym R_e'' . Zapominając na chwilę, że w normalnych warunkach ($T \approx 300$ K, $p \approx 1$ atm) cząsteczki vdW nie mogą istnieć z uwagi na wspomnianą już bardzo małą energię dysocjacji, załóżmy że mamy do dyspozycji zbiór wytworzonych i stabilnych, nadających się do badań cząsteczek vdW. Jak zatem "zobaczyć" i zbadać takie małe obiekty? Otóż najlepszą metodą obserwacji, a zarazem badań, jest spektroskopia, zwłaszcza z użyciem promieniowania laserowego. Mówiąc obrazowo i w bardzo dużym skrócie, spektroskopia polega na "przenoszeniu" badanych cząsteczek ze stanu podstawowego do pewnych poziomów wibracyjno-rotacyjnych we wzbudzonych stanach elektronowych i obserwacji promieniowania emitowanego przez nie w procesie deekscytacji. Powstające w ten sposób widma cząsteczkowe zawierają wiele cennych informacji na temat struktur energetycznych obserwowanych obiektów. Ilość szczegółów, które można zarejestrować, bardzo mocno zależy od sposobu prowadzenia obserwacji, jak również od narzędzia (lasera) użytego do tego celu. Posługując się analogią – to tak jak w sytuacji kiedy chcemy obejrzeć coś bardzo małego – im lepszego szkła powiększającego użyjemy, tym wyraźniejszy będzie obraz i tym więcej detali zostanie ujawnionych.

Dwa rodzaje widm obserwowanych w doświadczeniu to indukowane laserowo widma wzbudzenia oraz dyspersyjne widma fluorescencji. Z fizycznego punktu

widzenia powstają analogicznie, ich interpretacja jest inna, a ich różne kształty wynikają z różnych sposobów rejestracji.

2.3.1 Widma wzbudzenia typu *bound* ← *bound*

Przyjrzyjmy się zatem bliżej, opisanej powyżej sytuacji dla przypadku widma wzbudzenia typu *bound* ← *bound* cząsteczki Cd_2 . Ilustracją niech będzie przedstawiony poniżej Rysunek 2.3.



Rysunek 2.3: Schemat powstawania widma wzbudzenia typu *bound* ← *bound* - dla przykładu Cd_2 z Rysunku 2.4. Pionowe strzałki przedstawiają przejścia wibracyjne $\nu_{v'}$ oraz wibracyjno-rotacyjne ν_P i ν_R pomiędzy elektronowym stanem podstawowym i wzbudzonym. Różna grubość i kolor falistych strzałek odpowiada natężeniom i długościom fali, emitowanego w procesie deekscytacji promieniowania rejestrowanego w postaci sygnału LIF. Zaznaczono także energie dysocjacji D'_0 i D''_0 cząsteczki w obu stanach. Dodatkowo, symbolicznie zaprezentowane są poszczególne części termów, składające się na całkowite termy energetyczne T' i T'' tych stanów.

Przedstawione są na nim krzywe energii potencjalnej elektronowego stanu podstawowego $X^10_g^+$ i wzbudzonego $A^10_u^+$ cząsteczki Cd_2 .

Zgodnie z nomenklaturą spektroskopową, wszystkie charakterystyczne wielkości stanu podstawowego oznaczają się umieszczając przy nich indeks ($''$), zaś stanu wzbudzonego ($'$). Dodatkowo, zgodnie z tą nomenklaturą, stany elektronowe oznaczone są w symbolice odpowiadającej przypadkowi Hunda (c).

Bez wdawania się w szczegóły wyjaśniające pochodzenie oraz znaczenie poszczególnych symboli (dokładnie omówionych np. w pracach [10, 22–24]), można powiedzieć, że oba stany elektronowe to stany singletowe z $\Omega''=0$ i $\Omega'=0$, gdzie Ω oznacza rzut całkowitego momentu pędu elektronów na oś międzyjądrową cząsteczki (por. wzór (2.18)). Te własności wpływają na rodzaj przejść obserwowanych w doświadczeniu, w szczególności ograniczając liczbę możliwych gałęzi rotacyjnych do dwóch: P i R .

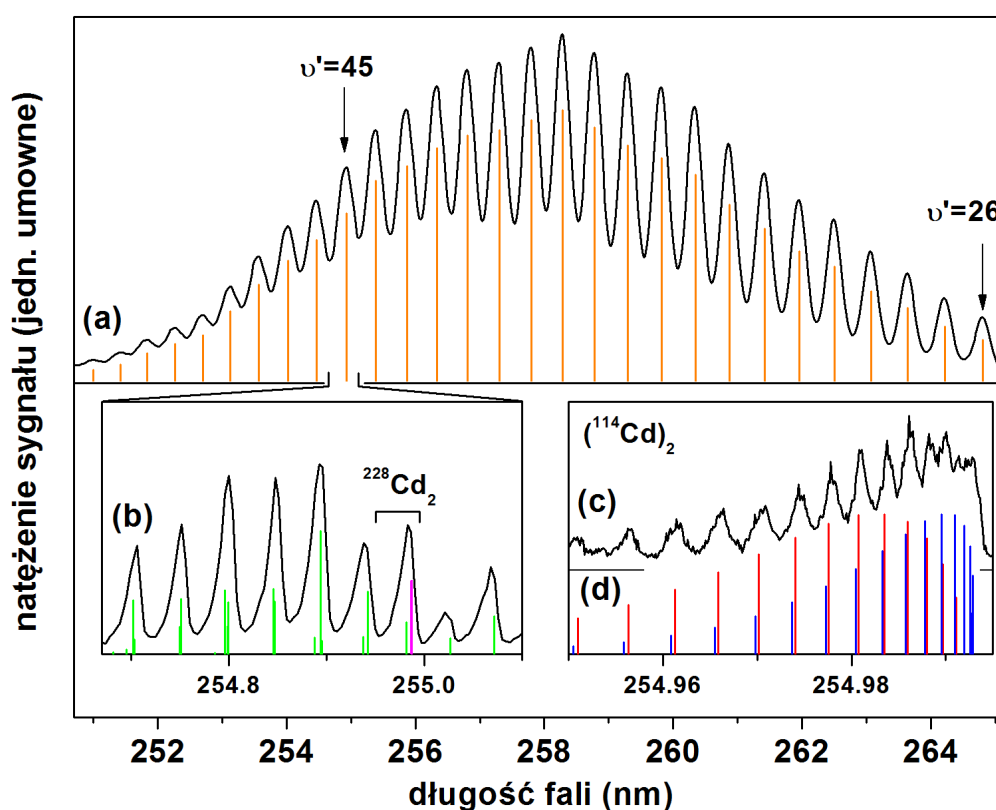
Dla każdej studni potencjału, schematycznie narysowano odpowiadające im poziomy wibracyjne numerowane liczbą kwantową v . Każdemu z tych poziomów odpowiada energia określona przy pomocy termu wibracyjnego $G(v)$. W podanym przykładzie pokazane są tylko te poziomy, które biorą udział w powstawaniu widma przedstawionego na Rysunku 2.4.

Z przeprowadzonych do tej pory rozważań wynika, że każdemu poziomowi wibracyjnemu odpowiada zbiór poziomów rotacyjnych numerowanych liczbą kwantową J . Im z kolei odpowiadają energie wyrażone termami rotacyjnym $F_v(J)$. Dodatkowo, ponieważ rozważane są konkretne stany elektronowe, z każdym z nich związana jest odpowiednia energia elektronowa, którą symbolizują termy T_e'' i T_e' . Stąd, zgodnie ze wzorem (2.12), dla każdego stanu elektronowego całkowita energia wyrażona jest sumą trzech termów składowych, jawnie zapisaną przy pomocy wzoru (2.17).

Absorbpcja promieniowania laserowego o częstotści odpowiadającej odpowiednim różnicom energii wzbudza cząsteczki z wybranego poziomu wibracyjno-rotacyjnego stanu podstawowego (v'', J'') do wyższych, określonych odpowiednimi regułami wyboru dla przejść, poziomów wibracyjno-rotacyjnych w stanie wzbudzonym (v', J'). Po pewnym czasie, tzw. czasie życia, wzbudzone cząsteczki wracają do swojego stanu podstawowego, emitując nadmiar zaabsorbowanej energii w formie promieniowania elektromagnetycznego. Może ono być zmierzone doświadczalnie

w postaci sygnału laserowo wzbudzonej fluorescencji czyli tzw. sygnału LIF (ang. *Laser Induced Fluorescence*) (zob. Rysunek 2.4).

Rejestrując LIF dla różnych (płynnie zmienianych) częstości wzbudzającego promieniowania laserowego $\nu_{\text{las.}}$, otrzymujemy zależność rejestrowanego natężenia od $\nu_{\text{las.}}$ (bądź odpowiadającej jej długości fali $\lambda_{\text{las.}}$).



Rysunek 2.4: Różne formy widma wzbudzenia typu *bound* ← *bound* cząsteczki Cd_2 - dla różnych zdolności rozdzielczych lasera. Pomarańczowe pionowe linie oraz wynikający z nich teoretyczny profil (a) odpowiadają najniższej rozdzielczości wibracyjnej. Powiększony fragment (b) z zielonymi pionowymi liniami dla składowej wibracyjnej $v'=45$ zarejestrowano z wyższą, izotopową rozdzielczością. Natomiast profil (c) izotopowej składowej $^{228}\text{Cd}_2$ zarejestrowano z wysoką rozdzielczością rotacyjną. Czerwone (gałąź *R*) i niebieskie (gałąź *P*) pionowe linie (d) odpowiadają dyskretnym przejściom rotacyjnym izotopologu $(^{114}\text{Cd})_2$ (różowa pionowa linia), poszerzonym naturalnie oraz w wyniku efektów związanych z użytą metodą obserwacji. Drugiego izotopologu $^{112}\text{Cd}^{116}\text{Cd}$ składowej izotopowej $^{228}\text{Cd}_2$ nie pokazano.

Mówiąc ogólnie i w dużym skrócie, rozkład natężenia przejść wibracyjnych $v' \leftarrow v''$ w przejściu elektronowym, wynika z zasady Francka-Conzona [25, 26]. Określają go współczynniki Francka-Conzona, tzw. FCF (ang. *Franck-Condon Factors*), czyli wartości całki przekrywania się jądrowych wibracyjnych funkcji falowych w stanie podstawowym i wzbudzonym.

Wspomniane wyżej reguły wyboru określają, jakie przejścia wibracyjno-rotacyjne pomiędzy stanem podstawowym i wzbudzonym są dozwolone. Upraszczając można powiedzieć, że reguły te wynikają z własności symetrii całkowitej funkcji falowej $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ z równania Schrödingera (2.3). W przybliżeniu B-O, symetrie te z kolei zależą od własności symetrii elektronowej ψ_{el} oraz jądrowej ϕ_n funkcji falowej. Dokładne ich omówienie, wraz z wynikającymi z nich ogólnymi wnioskami, podane jest np. w [9, 10, 22–24]. W tym miejscu ograniczymy się jedynie do podania najważniejszej reguły, która bezpośrednio jest odzwierciedlona w strukturze widma z Rysunku 2.4. W tym przypadku dla przejść rotacyjnych mamy $\Delta J = J' - J'' = \pm 1$, stąd w widmie obecne są tylko gałęzie $P(\Delta J = -1)$ i $R(\Delta J = 1)$.

Opisany proces można przeanalizować pod względem energetycznym, ujmując go ściśle przy wykorzystaniu wzoru (2.17). Z każdym przejściem wibracyjno-rotacyjnym pomiędzy stanem podstawowym i wzbudzonym, związana jest odpowiadająca mu różnica energii $\Delta v = T' - T''$, która doświadczalnie przybiera postać linii spektralnej. Jeśli zgodnie z zasadą nieokreśloności Heisenberga, uwzględnimy jej naturalne "rozmycie" energetyczne, związane ze skończonym czasem życia w stanie wzbudzonym oraz inne efekty powodujące jej poszerzenie jak sposób obserwacji i zdolność rozdzielcza użytego lasera, zamiast dyskretnej linii w doświadczeniu obserwowane jest odpowiadający mu kształt (por. Rysunek 2.4).

W zależności od zdolności rozdzielczej użytego w doświadczeniu źródła promieniowania (lasera), możemy obserwować widmo na różnych poziomach dokładności, co zaprezentowane jest na Rysunku 2.4, na którym przedstawione jest widmo wzbudzenia cząsteczki Cd_2 zarejestrowane w przejściu $A^1 0_u^+ \leftarrow X^1 0_g^+$ (z Rysunku 2.3). Profil (a) składa się z kilkunastu składowych wibracyjnych $v' \leftarrow v'' = 0$, $v' \in (26, 53)$, których natężenie wynikające z zasady Francka-Conzona było na tyle duże, że można je było zaobserwować w doświadczeniu. Powiększona składowa $v' = 45$ (profil (b)) zawiera szczegóły struktury izotopowej. Pomiar z wysoką rozdzielczością (profil (c)) ujawniają strukturę rotacyjną, dla której rozdzie-

lone zostały poszczególne dyskretne przejścia $J' \leftarrow J''$ (pionowe linie (d)).

2.3.2 Widma wzbudzenia typu *free* \leftarrow *bound*

Opisane powyżej widma wzbudzenia typu *bound* \leftarrow *bound* powstają w przejściu pomiędzy związanym poziomem wibracyjnym w stanie podstawowym, a innymi, związanymi poziomami w stanie wzbudzonym. Ich powstanie możliwe jest w sytuacji, kiedy różnica długości wiązań ΔR_e w tych stanach jest niewielka. Właściwie oznacza to, że związane z tymi stanami krzywe potencjalne leżą bezpośrednio nad sobą, lub są tylko nieznacznie względnie przesunięte.

Bardzo często zdarza się, że długość wiązania w stanie wzbudzonym jest znacząco większa niż w stanie podstawowym. W wyniku tego, bezpośrednio nad studnią potencjału stanu podstawowego znajduje się obszar odpychającej części potencjału stanu wzbudzonego, który dodatkowo leży ponad poziomem dysocjacji. W tej sytuacji wzbudzone cząsteczki ulegają natychmiastowej dysocjacji. Inaczej mówiąc, zaabsorbowana przez nie energia jest na tyle duża, że powoduje ich bezpośrednią dysocjację, a proces nazywa się fotodysocjacją.

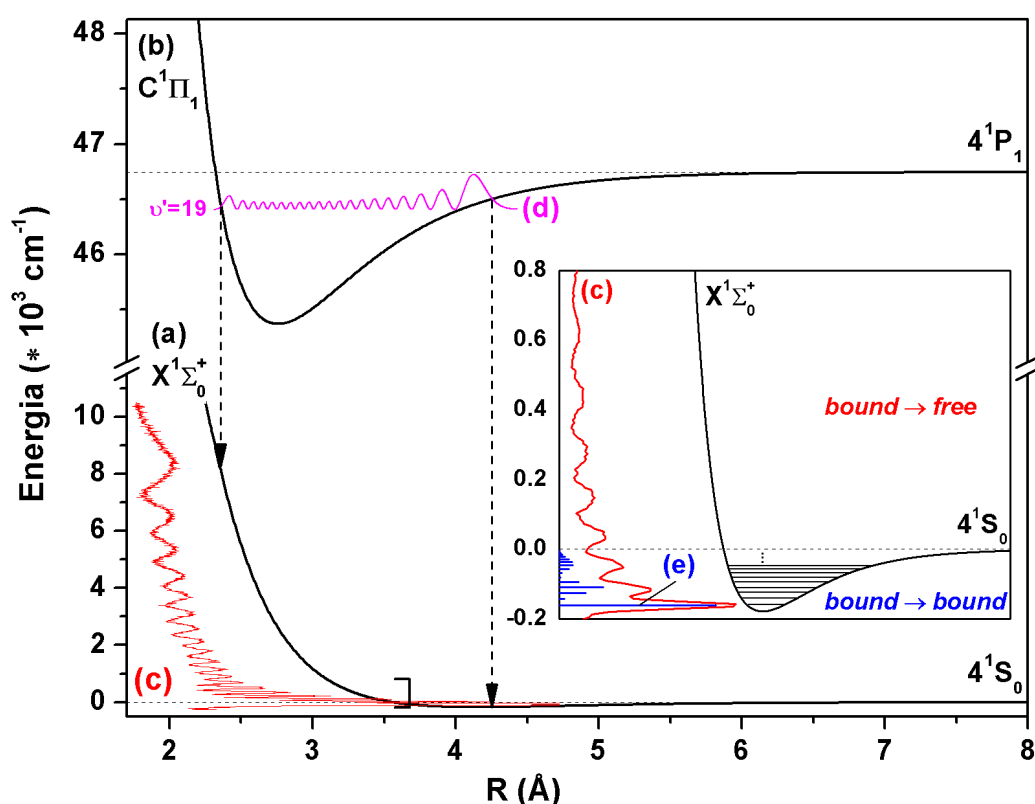
W tym przypadku, inaczej niż dla widm *bound* \leftarrow *bound*, powstające ciągłe widmo, tzw. widmo wzbudzenia typu *free* \leftarrow *bound*, pozbawione jest wewnętrznej struktury. Jego kształt jest odbiciem kwadratu funkcji falowej poziomu wibracyjnego (najczęściej $v''=0$), z którego rozpoczynało się przejście, zrzuconego na odpychającą gałąź stanu wzbudzonego znajdującą się ponad poziomem dysocjacji. Takie widma, wraz z ich analizą prezentowane są w Sekcji 4.2 oraz 4.4.

2.3.3 Widma fluorescencji

Drugim rodzajem widm (obok widm wzbudzenia) są widma fluorescencji. Tak jak już powiedziano, fizyczny mechanizm ich powstawania jest analogiczny jak w przypadku widma wzbudzenia. Różny jest sposób prowadzenia pomiaru oraz metoda rejestracji. Podobnie jak dla widma wzbudzenia, w doświadczeniu obserwuje się pochodzący od wzbudzonych cząsteczek sygnał LIF. Po pierwsze jednak, w tym przypadku częstość promieniowania wzbudzającego jest ustalona i niezmienna w trakcie pomiaru. Po drugie zaś, analiza sygnału odbywa się za pośrednictwem monochromatora lub spektrografu.

W ten sposób rejestrowane w doświadczeniu widma fluorescencji, przybierają charakterystyczną postać tzw. wewnętrznej kondonowskiej dyfrakcji CID (ang. *Condon Internal Diffraction*) [27–29]. Mówiąc obrazowo, jest to rzut kwadratu funkcji falowej poziomego wibracyjnego stanu wzbudzonego, do którego zachodzi wzbudzenie i z którego następuje fluorescencja, na odpychającą część krzywej potencjału stanu podstawowego.

Sposób powstawania widma fluorescencji zademonstrowany jest schematycznie na Rysunku 2.5, na przykładzie przejścia $C^1\Pi_1, v'=19 \rightarrow X^1\Sigma_0^+$ cząsteczki ZnKr.



Rysunek 2.5: Schemat powstawania widma fluorescencji - przykład dla badanego przez Autora przejścia $C^1\Pi_1, v'=19 \rightarrow X^1\Sigma_0^+$ w cząsteczce ZnKr. Krzywe energii potencjalnej stanu podstawowego (a) i wzbudzonego (b). Widmo fluorescencji (c) będące profilem kwadratu funkcji falowej (d) poziomego wibracyjnego $v'=19$ w stanie wzbudzonym, zmapowanej na odpychającą gałąź stanu podstawowego. Powiększone okolice dna potencjału wraz z poszerzonymi aparaturowo dyskretnymi przejściami (e) typu *bound* \rightarrow *bound*, odpowiadającymi poziomom wibracyjnym w stanie podstawowym.

Przedstawiono na nim krzywe energii potencjalnych stanów podstawowego $X^1\Sigma_0^+$ i wzbudzonego $C^1\Pi_1$ cząsteczki ZnKr. Dodatkowo, pokazano również kwadrat funkcji falowej poziomu wibracyjnego $v'=19$ w stanie wzbudzonym.

Częstość lasera wzbudzającego przejścia cząsteczkowe dostrojona jest właśnie do tego poziomu wibracyjnego. Wzbudzone cząsteczki "wracając" do stanu podstawowego, emitują nadmiar zaabsorbowanej energii w postaci sygnału LIF.

Analiza sygnału przy pomocy monochromatora lub spektrografu, prowadzi do otrzymania charakterystycznego profilu. W przypadku, gdy większa część odpychającej gałęzi potencjału stanu podstawowego leży ponad poziomem dysocjacji oraz różnicowy potencjał – tzw. potencjał Mullikena [28] jest monotoniczny, prawie cały rejestrowany profil fluorescencji ma postać ciągłego widma typu *bound* \rightarrow *free* (szersza dyskusja na ten temat prezentowana jest w [10]).

Pewna część przejść zachodzących do studni potencjału stanu podstawowego, to dyskretne przejścia typu *bound* \rightarrow *bound* (różowe pionowe linie (f) na Rysunku 2.5), które po uwzględnieniu szerokości aparaturowej, rejestrowane są w doświadczeniu również w postaci ciągłego widma.

Analiza widm fluorescencji jest bardzo dobrą metodą uzyskania wiarygodnych i rzetelnych danych na temat krótkozasięgowej, odpychającej części potencjału stanu podstawowego. Dodatkowo, na podstawie wyznaczonej liczby maksimumów profilu, można dokładnie (na tyle na ile pozwala jakość zarejestrowanego widma) określić wartość liczby kwantowej v' poziomu wibracyjnego, z którego fluorescencja była obserwowana.

2.4 Jak analizować widma cząsteczkowe?

Analiza obliczonych różnic energii $\Delta v = T' - T''$ otrzymanych na podstawie widm zarejestrowanych z różną zdolnością rozdzielczą, może być prowadzona na różnych poziomach dokładności, jakie zapewniają różne ilości szczegółów zawartych w zmierzonych profilach.

W dalszej części tej sekcji zostaną skrótowo przedstawione niektóre wybrane metody analizy widm cząsteczkowych, wykorzystywane w trakcie opracowywania wyników doświadczalnych prezentowanych w Rozdziale 4.

2.4.1 Struktura wibracyjna i metoda Birge'a-Sponer

Założenie modelu oscylatora anharmonicznego, pozwala za pomocą wzoru (2.17), wyprowadzić liniową zależność

$$\Delta G_{v+1/2} = G(v+1) - G(v) = \omega_e - 2\omega_e x_e(v+1) . \quad (2.26)$$

Opisuje ona odległości (wspomniane różnice energii $\Delta v = T' - T''$, w tym przypadku oznaczone jako $\Delta G_{v+1/2}$) pomiędzy kolejnymi poziomami wibracyjnymi w obrębie jednego stanu elektronowego (w tym przypadku wzbudzonego). Stąd, dla widma zarejestrowanego z wibracyjną zdolnością rozdzielczą, można wyznaczyć wartości energii odpowiadające poszczególnym progresjom wibracyjnym. Następnie, na podstawie wartości obliczonych różnic tych energii, można sporządzić wykres ich zależności w funkcji $(v'+1)$. Regresja liniowa wykonana na tak przygotowanych danych, pozwala uzyskać wartość współczynnika kierunkowego oraz punktu przecięcia prostej z pionową osią odciętych. Porównanie ich z odpowiednimi współczynnikami ze wzoru (2.26) umożliwia wyznaczenie wartości częstości podstawowej ω'_e i anharmoniczności $\omega'_e x'_e$. Dodatkowo, przy użyciu wzoru (2.20a) i (2.20b) możliwe jest obliczenie wartości pozostałych parametrów D'_e oraz β' reprezentacji Morse'a.

Opisana w skrócie metoda Birge'a-Sponer [30] działa dostatecznie dobrze tylko dla okolic dna studni potencjału, co właściwie oznacza założenie reprezentacji Morse'a jako wystarczającej do opisu krzywej potencjału oddziaływania międzyatomowego. Typowym problemem napotykanym podczas stosowania metody B-S, jest odstępstwo od jej liniowej zależności dla wyższych poziomów wibracyjnych, w miarę zbliżania się do poziomu dysocjacji. Stąd, należy mieć świadomość, że pominięcie członów w wyższych (niż druga) potęgach $(v'+1)$, odpowiadających nieliniowościom wyższych rzędów może prowadzić do błędnego oszacowania parametru D'_e ze wzoru (2.20a).

2.4.2 Struktura izotopowa i jej analiza

Dotychczasowe rozważania teoretyczne w żadnym miejscu (poza miejscami opisu odpowiednich fragmentów widma z Rysunku 2.4) nie uwzględniały faktu,

że naturalnie występujące w przyrodzie pierwiastki budujące cząsteczki, posiadają swoje izotopowe odmiany. Na przykład istnieje osiem stabilnych izotopów Cd. Stąd, możliwych jest 36 różnych odmian dwuatomowej cząsteczki Cd₂, nazywanych izotopologami i oznaczanych ^{A₁}Cd^{A₂}Cd, gdzie A₁ i A₂ to atomowe liczby masowe. Są wśród nich zarówno złożone z różnych izotopów – heterojądrowe izotopologi, jak i zbudowane z identycznych odmian – homorojądrowe izotopologi. Każdy z nich ma nieco inną masę zredukowaną co sprawia, że wartości energii liczone według wzoru (2.17) różnią się dla każdego izotopologu. Stąd, dla tego samego przejścia wibracyjnego, mamy dla każdego izotopologu wiele tzw. składowych izotopowych.

Różnice energii odpowiadające poszczególnym izotopologom, czyli tzw. przesunięcia izotopowe, obliczone w przybliżeniu oscylatora anharmonicznego przyjmują postać zależności

$$\Delta v_{ij} = (1 - \rho_{ij}) \left[\omega'_e \left(v' + 1/2 \right) - \omega''_e \left(v'' + 1/2 \right) \right] - (1 - \rho_{ij}^2) \left[\omega'_e x'_e \left(v' + 1/2 \right)^2 - \omega''_e x''_e \left(v'' + 1/2 \right)^2 \right], \quad (2.27)$$

gdzie współczynnik izotopowy $\rho = \sqrt{\mu_i/\mu_j}$ wyrażony jest przez masy zredukowane μ_i *i*-tego oraz μ_j *j*-tego izotopologu o różnych sumach mas atomowych $(m_{A_1} + m_{A_2})_i$ i $(m_{A_1} + m_{A_2})_j$.

Z dokładniejszej analizy (która tutaj nie będzie prezentowana) wynika, że izotopologi o takiej samej wartości sumy liczb masowych $A_1 + A_2$ grupują się w obrębie tej samej składowej izotopowej ^{A₁+A₂}Cd₂. To sprawia, że w rzeczywistości obserwowana jest mniejsza liczba składowych izotopowych, niż wynikałoby to z ilości możliwych izotopologów. Dodatkowo, niektóre izotopy a tym samym zbudowane z nich izotopologi, mają bardzo małą zawartość procentową. Stąd, niektóre składowe izotopowe praktycznie nie są obserwowane w doświadczeniu. Ponadto, w oparciu o zdefiniowane wzorem (2.27) przesunięcia izotopowe można wytłumaczyć charakterystyczne kształty profili widmowych zarejestrowanych z izotopową zdolnością rozdzielczą.

2.4.3 Struktura rotacyjna i jej analiza

Analogicznie jak w przypadku metody Birge'a-Sponer, przy założeniu modelu oscylatora anharmonicznego i rotatora niesztynnego, można przeprowadzić analizę różnic odpowiednich energii. Obliczając z zależności opisanej wzorem (2.17) różnicę $\nu_{\text{rot}}=T'-T''$ pomiędzy termem stanu wzbudzonego i podstawowego dla ustalonego przejścia wibracyjnego, otrzymujemy wyrażenie

$$\nu_{\text{rot}} = [B'_v J'(J'+1) - D'_v J'^2 (J'+1)^2] - [B''_v J''(J''+1) - D''_v J''^2 (J''+1)^2], \quad (2.28)$$

które określa energię (częstość) przejścia rotacyjnego w ramach jednej progresji wibracyjnej. Zatem, zgodnie ze wspomnianymi już regułami wyboru $\Delta J=\pm 1$, dla ustalonego przykładu przejścia $A^1 0_u^+ \leftarrow X^1 0_g^+$ w Cd_2 , mamy dwie zależności dla gałęzi rotacyjnych $P(J'=J''-1)$ i $R(J'=J''+1)$

$$\nu_P = \nu_0 - (B'_v + B''_v)J'' + (B'_v - B''_v)J''^2 \quad (2.29a)$$

oraz

$$\nu_R = \nu_0 + 2B'_v + (3B'_v - B''_v)J'' + (B'_v - B''_v)J''^2, \quad (2.29b)$$

gdzie $\nu_0=\nu_e+\nu_{\text{wib}}$ to stały wyraz odpowiadający ustalonej energii przejścia wibracyjnego w obrębie przejścia elektronowego.

Wypada wspomnieć, że dla przypadku określonego innymi regułami wyboru (np. dla przejścia $B^1 1_u \leftarrow X^1 0_g^+$ w Cd_2 omawianego w Sekcji 4.5) $\Delta J=0, \pm 1$, pojawia się trzecia gałąź rotacyjna $Q(J'=J'')$. W jeszcze innych przypadkach, o których nie będziemy tutaj mówić, mogą wystąpić dodatkowe gałęzie np. S dla $\Delta J=-2$ i O dla $\Delta J=2$.

Podobnie jak w analizie B-S, obliczając różnice energii dla kolejnych liczb kwantowych $J+1$ i J otrzymujemy dla tych gałęzi relacje

$$\Delta \nu_P = \nu_P(J''+1) - \nu_P(J'') = -2B''_v + 2(B'_v - B''_v)J'' \quad (2.30a)$$

oraz

$$\Delta \nu_R = \nu_R(J''+1) - \nu_R(J'') = 2(2B'_v - B''_v) + 2(B'_v - B''_v)J'', \quad (2.30b)$$

skąd widać, że są to zależności liniowe, dla których można przeprowadzić procedurę regresji liniowej. Z niej natomiast, na podstawie wartości uzyskanych współczynników dopasowania, można obliczyć stałe rotacyjne B_v'' oraz B_v' . Tak policzone stałe, mogą z kolei posłużyć do obliczenia przy użyciu wzorów (2.10) i (2.21a), długości wiązań R_e'' w stanie podstawowym i R_e' wzbudzonym. Należy podkreślić, że analiza rotacyjna jest jedyną metodą umożliwiającą wyznaczenie bezwzględnych długości wiązań, co czyni z niej bardzo cenną metodę badawczą. Jednocześnie trzeba mieć świadomość, że taki sposób obliczania wartości R_e'' i R_e' , związany jest z podobnym problemem, jak w przypadku analizy B-S. Wzory (2.10) i (2.21a) dobrze sprawdzają się jedynie dla niskich wartości v' (szerzej dyskutowane jest to w Sekcji 4.5).

2.4.4 Symulacje komputerowe

Z punktu widzenia niniejszej pracy, symulacje komputerowe były bardzo ważnym elementem analizy wyników uzyskanych przez Autora. Z jednej strony, stanowiły wygodne i użyteczne narzędzie do wyznaczania stałych spektroskopowych badanych stanów elektronowych. Z drugiej zaś, służyły do weryfikacji innych metod analizy stosowanych w trakcie opracowywania wyników.

Metodologia prowadzenia symulacji polegała na odtworzeniu widm obserwowanych w doświadczeniu na podstawie obliczeń wykonywanych przy założeniu odpowiednich modeli teoretycznych. Głównymi narzędziami stosowanymi w tym celu były programy komputerowe *LEVEL* [31], *BCONT* [17] oraz *RPOT* [32, 33] autorstwa R.J LeRoya, a także napisany przez Autora na własne potrzeby program *Rotational Spectra Simulator* [34].

Program *LEVEL* służył Autorowi do obliczania dyskretnych wartości częstości przejść wibracyjnych oraz ich natężeń dla widm wzbudzenia typu $bound \leftarrow bound$ oraz fluorescencji typu $bound \rightarrow bound$. Programu *BCONT* używano przy wykonywaniu symulacji ciągłych widm wzbudzenia typu $free \leftarrow bound$ oraz widm fluorescencji typu $bound \rightarrow free$. Natomiast program *RPOT* wykorzystywany był do wyznaczenia krótkozasięgowej odpychającej części potencjału stanu podstawowego cząsteczek ZnGS (GS = Ne, Ar i Kr) na podstawie analizy widm fluorescencji.

Działanie programów *LEVEL* i *BCONT* jest dokładniej opisywane w Rozdziale 4 przy okazji stosowania ich w analizie zmierzonych w doświadczeniu konkretnych widm cząsteczkowych. Mówiąc w dużym skrócie ich działanie polega na numerycznym rozwiązaniu radialnego równania Schrödingera (por. wzór (2.8) bez drugiego wyrazu) dla określonej cząsteczki dwuatomowej z ustalonym potencjałem $V(R)$. Oba programy umożliwiają użycie różnych reprezentacji $V(R)$ zarówno w postaci analitycznych funkcji (m.in. rozszerzonego oscylatora Morse'a EMO ang. *Extended Morse Oscillator* oraz Borna-Mayera), jak również w postaci punktów (np. uzyskanych z obliczeń *ab initio*). Dodatkowo w programach ustala się skład izotopowy badanej cząsteczki, czyli dla którego izotopologu mają być wykonane obliczenia.

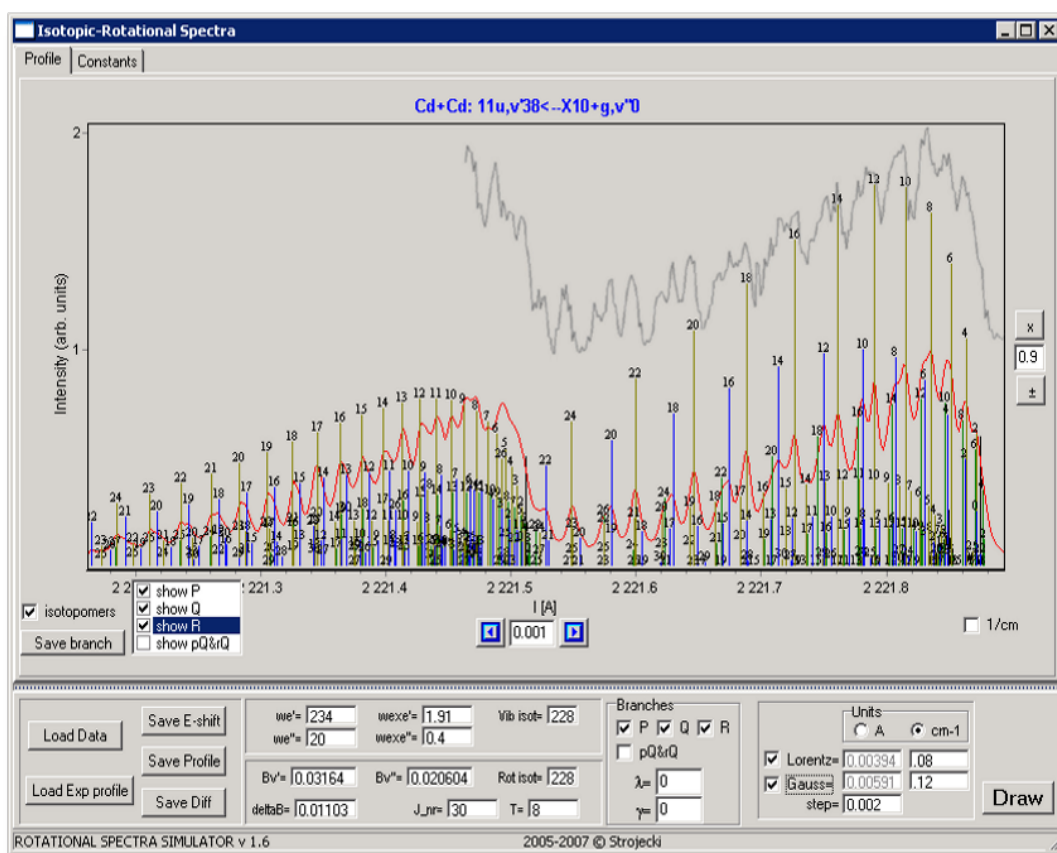
Główne wykorzystanie programu *Rotational Spectra Simulator* polegało na użyciu go w symulacjach profili widm wzbudzenia typu $bound \leftarrow bound$. Program umożliwia uwzględnienie struktury izotopowej oraz struktury rotacyjnej wynikającej z odpowiednich symetrii poziomów rotacyjnych.

Obliczenia dotyczące struktury izotopowej wykonywane są przy założeniu przybliżenia oscylatora anharmonicznego, natomiast struktura rotacyjna uwzględniona jest w przybliżeniu rotatora niesztywnego. Program posiada możliwość wyboru struktur, które chcemy uwzględnić w konkretnej analizie, która z kolei wynika ze zdolności rozdzielczej w jakiej analizowane było zarejestrowane widmo.

Danymi wejściowymi programu są: skład izotopowy pierwiastków tworzących badaną cząsteczkę, częstości przejść wibracyjnych wraz z ich natężeniami (zazwyczaj obliczane przy użyciu programu *LEVEL*), stałe wibracyjne ω_e i $\omega_e x_e$ stanów elektronowych zaangażowanych w badane przejście cząsteczkowe, a także wartość sumy liczb atomowych $A_1 + A_2$, która określa interesującą składową izotopową. Dodatkowo, przy obliczaniu składowych rotacyjnych podawane są stałe rotacyjne B_v oraz temperatura T_r oraz maksymalna wartość rotacyjnej liczby kwantowej J (zob. Rysunek 2.6).

Końcowym rezultatem działania programu jest widmo będące konwolucją wszystkich wybranych składowych, które wynika z uwzględnienia interesujących struktur energetycznych (wibracyjnych, izotopowych lub rotacyjnych). Do dyspozycji są trzy rodzaje funkcji (Lorentza, Gaussa oraz Voigta), dla których ma być wykonana konwolucja. Szerokość FWHM (ang. *Full Width at Half Maximum*)

funkcji Lorentza odpowiada szerokości naturalnej pojedynczego przejścia. Funkcja Gaussa związana jest z poszerzeniem dopplerowskim. Natomiast konwulcję z funkcją Voigta, będącą splotem funkcji Lorentza i Gaussa, można uzyskać wybierając w programie obie z nich jednocześnie. Wartość FWHM można podawać w cm^{-1} lub \AA – program automatycznie przelicza jednostki w odpowiedni sposób. Do uzyskania końcowej symulacji należy podać krok, z jakim konwulcja będzie wykonywana.



Rysunek 2.6: Główne okno autorskiego programu *Rotational Spectra Simulator* - Symulacja przedstawia składowe rotacyjne w przejściu $B^1\Delta_u \leftarrow X^1\Delta_g^+$ badanym w Sekcji 4.5 (por. Rysunek 4.28). Przejścia rotacyjne odpowiadają gałęziom *P* (zielone pionowe linie), *Q* (ciemnożółte pionowe linie) i *R* (niebieskie pionowe linie) wraz z przyporządkowanymi liczbami *J* wewnątrz izotopowych składowych $^{227}\text{Cd}_2$ i $^{228}\text{Cd}_2$ dla składowej wibracyjnej $(v'-v'')=(38-0)$. Pokazano profil widma będący konwulcją składowych rotacyjnych z funkcją Voigta (czerwona linia). Dodatkowo umieszczono profil doświadczalny wczytany z pliku (szara linia).

Ponadto w programie istnieje możliwość wczytania i wyświetlenia w głównym oknie profilu doświadczalnego. Umożliwia to porównywanie na bieżąco, jak również wizualną ocenę, zgodności profilu symulowanego z profilem otrzymanym w pomiarach. Uzyskany końcowy profil oraz poszczególne składowe rotacyjne i izotopowe mogą być zapisane do pliku tekstowego.

Program *Rotational Spectra Simulator* posiada graficzny interfejs użytkownika, stąd jest prosty w obsłudze a obliczenia prezentowane są bezpośrednio w postaci ciągłego profilu. Program okazał się bardzo pomocny w wielu przypadkach analizy widm wzbudzenia cząsteczek badanych w niniejszej rozprawie.

Rozdział 3

Część doświadczalna

W poprzednim Rozdziale 2 zostało już stwierdzone, że atomy tworzące cząsteczki van der Waalsowskie, są bardzo słabo ze sobą związane, zatem są obiektami bardzo nietrwałymi. Już temperatura pokojowa, dla której energia termiczna związana z chaotycznym ruchem translacyjnym cząsteczek, powoduje ich dysocjację. Dlatego w normalnych warunkach większość cząsteczek vdW jest zdysocjowana, uniemożliwiając tym samym ich badanie. Nawet gdyby udało się w takich warunkach cząsteczki wyprodukować, ogromna ilość linii widmowych (związana ze wszystkimi posiadanymi stopniami swobody), pojawiających się w widmie, praktycznie uniemożliwiłaby ich analizę. Stąd, naturalnie wyłania się pomysł, aby zapewnić takie warunki doświadczalne, które pozwolą wyprodukować cząsteczki vdW, jednocześnie przygotowując je w odpowiedni do badania sposób.

Innym problemem jest właściwe narzędzie, jakiego należy użyć do efektywnego badania widm cząsteczkowych. Pomijając promieniowanie synchrotronowe, czy też inne trudno dostępne źródła promieniowania, właściwie jedynymi kandydatami, mogącymi zapewnić z jednej strony szeroki zakres przestrajania, z drugiej zaś odpowiednią gęstość promieniowania oraz właściwą zdolność rozdzielczą, są lasery barwnikowe.

W tym miejscu, przychodzi z pomocą metoda spektroskopii laserowej w wiązce naddźwiękowej. Spełnia ona wymienione wyżej wymagania techniczne, zapewniając jednocześnie możliwość jej adaptacji do konkretnych potrzeb, jak również dokonywania niezbędnych modyfikacji. Jak sama nazwa wskazuje, w ogólności mamy do czynienia z dwoma elementami (częściami) metody. Po pierwsze, ukła-

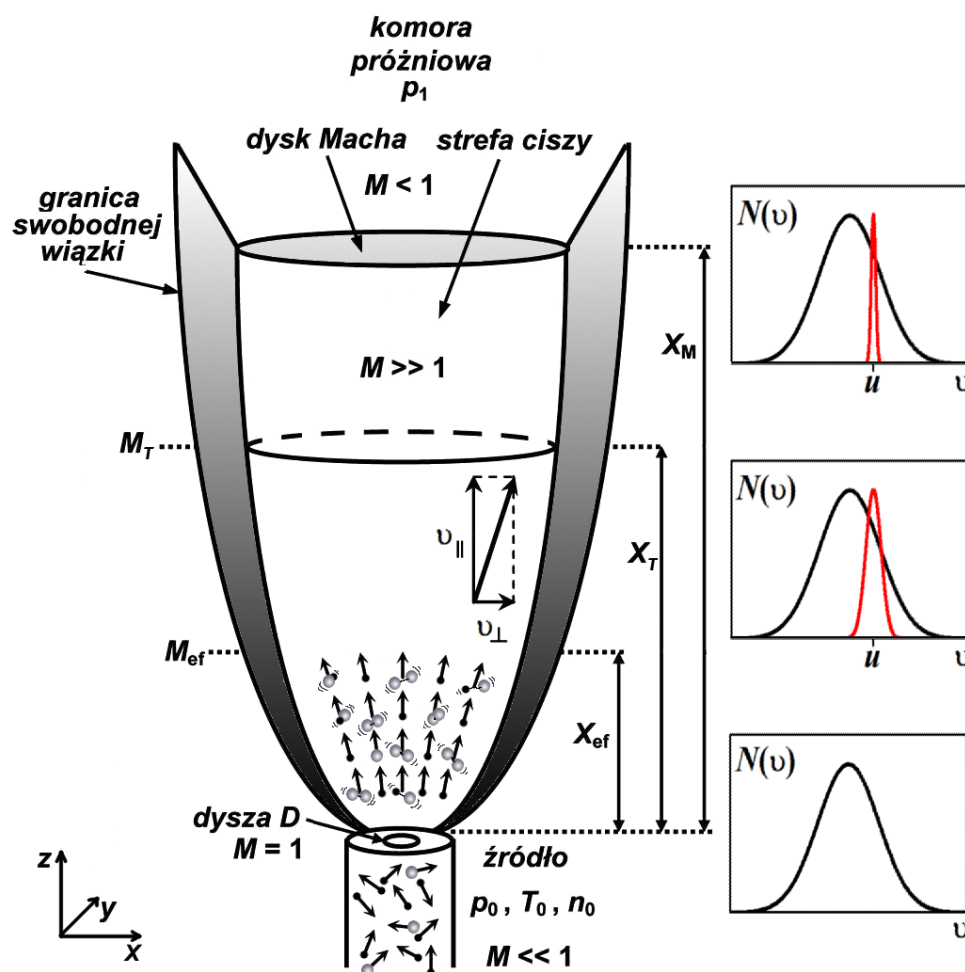
dem wiązki naddźwiękowej, po drugie zaś, z układem laserowym. Metoda posiada wiele istotnych zalet. Zaczynając od wiązki naddźwiękowej, najważniejszą jest sama możliwość produkcji cząsteczek vdW. Drugą ważną cechą jest to, że cząsteczki produkowane są w swoich najniższych stanach wibracyjno-rotacyjnych, dzięki czemu zostaje znacząco zredukowana ilość obserwowanych linii spektralnych. Po trzecie, sposób obserwacji zapewnia znaczne zmniejszenie poszerzenia dopplerowskiego, co jest istotne z punktu widzenia pomiarów wysokiej zdolności rozdzielczej. Jeśli zaś chodzi o stosowanie laserów jako źródła promieniowania, kwestia ta właściwie nie wymaga wyjaśniania. Należy jednak wspomnieć, że oprócz innych specyficznych cech, jakie posiada wytwarzane przez nie promieniowanie, można przy ich pomocy selektywnie obsadzać wybrane poziomy wibracyjno-rotacyjne we wzbudzonych stanach elektronowych.

Zarówno stosowana przez Autora metoda badawcza spektroskopii laserowej w swobodnej wiązce naddźwiękowej, jak również sam układ pomiarowy, przy pomocy którego ją realizowano, były przedmiotem wielu opracowań. Pośród innych, istnieją w literaturze chociażby dwie rozprawy doktorskie, Łukomskiego [23] oraz Ruszczaka [24], które w sposób bardzo szczegółowy i wyczerpujący opisują wszystkie aspekty związane z metodą i układem pomiarowym. Dlatego, aby nie powielać istniejących opisów, zdecydowano tę część rozprawy potraktować mniej szczegółowo, niemniej jednak kompletnie, tak aby czytelnik nie miał problemów ze zrozumieniem idei całego doświadczenia. We wszystkich miejscach, w których celowym lub koniecznym będzie uzyskanie większej ilości szczegółów, podane zostaną konkretne odnośniki literaturowe.

3.1 Metoda badawcza

Zasadniczą ideą metody jest sposób produkcji cząsteczek, który wykorzystuje pewne termodynamiczne zjawiska np. takie, jak adiabatyczne ochładzanie. Podczas adiabatycznego rozprężania gazu nośnego (często szlachetnego GS= He, Ne, Ar itp.) o temperaturze T_0 , z obszaru o względnie dużym ciśnieniu p_0 (zwykle kilka atm., por. Tabela 3.1), przez dyszę o odpowiednio małej średnicy D (typowo 100-250 μm), dochodzi do jego ochładzania. Jest ono wynikiem zamiany energii termicznej, związanej z temperaturą, na energię kinetyczną ruchu upo-

rządkowanego w kierunku rozprężania, tzw. monokinetyzacji (por. Rysunek 3.1), czyli zawężania rozkładu prędkości $N(v)$ od $N(v) \propto e^{-mv^2/2kT_0}$ (czarna linia) do $N(v) \propto e^{-m(v-u)^2/2kT_t}$ (czerwona linia), gdzie m i u oznaczają masę oraz prędkość rozprężających się składników wiązki, k to stała Boltzmanna, zaś T_t to temperatura translacyjna.



Rysunek 3.1: Schemat przekroju swobodnej wiązki naddźwiękowej - Liczby Macha: efektywna (M_{ef}), graniczna (M_T); odległości od dyszy: efektywna (X_{ef}), graniczna (X_T), do dysku Macha (X_M); ciśnienie p_0 , temperatura T_0 i gęstość n_0 w źródle; średnica dyszy D ; ciśnienie w komorze próżniowej p_1 ($p_1 \ll p_0$). Strzałki symbolizują termiczny i uporządkowany ruch atomów oraz cząsteczek odpowiednio w źródle i wiązce. Pokazano składowe translacyjnej prędkości cząsteczek v : podłużną (v_{\parallel}) i poprzeczną (v_{\perp}) oraz efekt zawężania rozkładu prędkości na różnych odległościach od dyszy.

Jeśli razem z atomami gazu (tzw. nośnego) wymieszane zostaną (stąd nazywa wiązką domieszkowana, ang. *seeded beam*) atomy badanego pierwiastka Me (Me = Cd lub Zn), dochodzi do wzajemnych elastycznych zderzeń tych atomów ze sobą. W wyniku tego następuje przekaz energii pomiędzy adiabatycznie wychłodzonymi, "zimnymi" atomami gazu i Me. Takie warunki dodatkowo sprzyjają powstawaniu cząsteczek. Odpowiednio dobrane parametry oraz warunki doświadczenia umożliwiają produkcję głównie 2-składnikowych cząsteczek: heteroatomowych – MeGS oraz homoatomowych – Me₂. Ma to miejsce w obszarze dyszy, gdzie prawdopodobieństwo wynikające z dużej wartości przekroju czynnego na zderzenia elastyczne σ_e oraz relacji $\lambda_0 \ll D$ (λ_0 jest średnią drogą swobodną w gazie), jest największe. Powstałe cząsteczki także mogą się zderzać z atomami "zimnego" gazu, przekazując im części swojej energii wewnętrznej, związanej ze wszystkimi trzema stopniami swobody (tzn. translacją, wibracją i rotacją). W wyniku tego zostają obniżone związane z nimi temperatury T_t , T_v i T_r , czyli następuje tzw. "wymrażanie" wewnętrznych stopni swobody. Wielkość obniżenia energii istotnie zależy od liczby zderzeń w dyszy, która jest proporcjonalna do iloczynu $n_0 D$, gdzie n_0 jest gęstością ośrodka w źródle.

Efektywność "wymrażania" poszczególnych stopni swobody wynika z relacji ($\sigma_e > \sigma_r > \sigma_v$) pomiędzy przekrojami czynnymi na procesy z nimi związane. Największą wartość ma przekrój czynny na zderzenia elastyczne (σ_e). Mniej prawdopodobne są zderzenia prowadzące do zmiany stanu rotacyjnego cząsteczki (σ_r), najmniej zaś, zderzenia w których zmienia się jej stan wibracyjny (σ_v). Stąd bezpośrednio wynikają zależności pomiędzy temperaturami $T_t < T_r < T_v$, które odpowiednio mieszczą się w przedziałach 0.5-20 K, 2-50 K i 10-100 K. Typowo zaś pozostają ze sobą w relacjach $T_r \approx T_t$ oraz $T_v \approx 10T_t$ (por. Sekcja 4.1).

Temperaturę T_t można oszacować na podstawie fenomenologicznej zależności

$$T_t = \frac{T_0}{1 + 5896(p_0 D)^{0.8}}, \quad (3.1)$$

z której widać, że dobierając odpowiednio wielkość parametrów T_0 , p_0 oraz D , można wpływać na jej wartość. Obniżanie temperatury translacyjnej T_t powoduje wspomniany wyżej efekt monokinetyzacji, czyli zawężania maxwellowskiego rozkładu $N(v_\perp)$ składowej prędkości prostopadłej do kierunku propagacji wiązki

naddźwiękowej. Jest to bardzo pożądana własność (głównie z punktu widzenia spektroskopii wysokiej zdolności rozdzielczej), ponieważ razem z odpowiednim sposobem prowadzenia obserwacji (z kierunku prostopadłego do wiązki) pozwala w znaczny sposób zmniejszyć wpływ poszerzenia Dopplera Δ_{Dopp} na obserwowane linie widmowe.

Wartości pozostałych dwóch temperatur – T_v i T_r – zgodnie z rozkładem Boltzmanna determinują obsadzenie odpowiadających im poziomów w elektronowych stanach cząsteczkowych. W tym właśnie miejscu ujawnia się cała użyteczność metody wiązki naddźwiękowej związana z efektem monokinetyzacji oraz kontrolowanym obsadzaniem żądanych poziomów energetycznych. W typowych warunkach doświadczalnych, ustalające się w trakcie pomiarów wartości tych temperatur, zapewniają obsadzenie tylko najniższych poziomów wibracyjno-rotacyjnych w stanie podstawowym [35]. Stąd przeważająca większość przejść obserwowanych w bezpośrednim wzbudzeniu odbywa się z $v''=0$ poziomu stanu podstawowego. Odzwierciedleniem tego jest niewielka ilość linii widmowych rejestrowanych w doświadczeniu. Z jednej strony oznacza to znakomite upraszczanie widm, z drugiej zaś ułatwienie ich identyfikacji oraz późniejszej analizy.

Inną, bardzo istotną cechą metody jest możliwość dość dużej kontroli parametrów naddźwiękowej wiązki cząsteczkowej. Odpowiednio dobrane wartości (zaznaczone w Tabeli 3.1 grubą czcionką) średnicy dyszy D oraz odległości X_{ef} od niej do obszaru oddziaływania z wiązką laserową, ciśnienia p_0 i temperatury T_0 w źródle, pozwalają ustalić pożądane, z punktu widzenia konkretnego pomiaru, warunki doświadczenia. Czasami, np. interesująca jest obserwacja tzw. "gorących" przejść, odbywających się z wibracyjnego poziomu $v''=1$ lub wyższych, których analiza może dostarczyć dodatkowych, ważnych informacji spektroskopowych (zob. Sekcje 4.1 i 4.4).

Wielkości fizyczne (zaznaczone na Rysunku 3.1) charakteryzujące pewne zjawiska oraz procesy zachodzące w wiązce naddźwiękowej, zazwyczaj opisuje się przy użyciu znanej i ugruntowanej już, fenomenologicznej teorii ekspansji gazów jedno- i wieloatomowych [20, 21, 36]. Ich znaczenie oraz określające je wzory, razem z dokładnymi opisami podane są także w [10], [23] i [24], dlatego zostały tu przedstawione jedynie te najbardziej istotne (np. wzór na T_{ef}). W Tabeli 3.1 podano wynikające z nich wartości parametrów, które ustalają się w trakcie rze-

czywistego pomiaru. Podany przykład dotyczył pomiaru widma wzbudzenia cząsteczki Zn_2 , wykonanego przy użyciu Ar jako gazu nośnego, zarejestrowanego w przejściu $b^30_u^+ \leftarrow X^10_g^+$.

Parametr	Symbol	Zn z Ar
Średnica dyszy	D (cm)	0.02
Odległość od dyszy	X_{ef} (cm)	0.7
Temperatura w piecu	T_0 (K)	919
Ciśnienie w piecu	p_0 (atm.)	9
Ciśnienie w komorze	p_1 (atm.)	$29 \cdot 10^{-5}$
Efektywna liczba Macha	M_{ef}	34.88
Temperatura translacyjna	T_t (K)	2.26
Temperatura graniczna	T_T (K)	0.61
Odległość graniczna	X_T (cm)	1.86
Graniczna liczba Macha	M_T	66.98
Pozycja dysku Macha	X_M (cm)	2.36

Tabela 3.1: Typowe wartości parametrów źródła i wiązki naddźwiękowej - dla przykładu zarejestrowanego w przejściu $b^30_u^+ \leftarrow X^10_g^+$ widma wzbudzenia cząsteczki Zn_2 . Grubą czcionką zaznaczono parametry, których wartości można zmieniać bezpośrednio w doświadczeniu, wartości pozostałych są zależne od nich i ustalają się w trakcie trwania pomiaru.

Z punktu widzenia doświadczenia najbardziej odpowiednim do prowadzenia obserwacji spektroskopowych jest miejsce wyznaczone przez wartość parametru X_T , czyli początek tzw. "strefy ciszy". Jest to taka odległość X_{ef} od dyszy, dla której rozkład prostopadłej $N(v_{\perp})$ i równoległej $N(v_{\parallel})$ składowej prędkości cząsteczek oraz wartość tzw. efektywnej liczby Macha M_{ef} , nie ulegają zmianie ze wzrostem X_{ef} . Liczba Macha zdefiniowana jako iloraz lokalnej prędkości rozprężającego się gazu i lokalnej prędkości dźwięku, określa nazwę metody wiązki naddźwiękowej. W "strefie ciszy" wartość parametru M_{ef} jest większa od jedności, co oznacza, że cząsteczki oraz atomy gazu lokalnie poruszają się szybciej od dźwięku. Z tym związana jest nazwa metody "wiązki naddźwiękowej", zaś określenie "swobodna" oznacza, że proces ekspansji zachodzi bez udziału tzw. zbieraka (ang. *skimmer*) stosowanego w celu formowania odpowiedniego kształtu wiązki, sprzyjającego dodatkowej monokinetyzacji [10].

Inne znaczenie określenia "strefa ciszy" oznacza, że cząsteczki poruszają się tam praktycznie bez zderzeń, można je więc traktować jako niezależne, izolowane

obiekty – układy idealnie nadające się do badań. Jednak w praktyce, z uwagi na fakt, że gęstość cząsteczek (tym samym natężenie mierzonego sygnału LIF) bardzo gwałtownie maleje ze wzrostem odległości X_{ef} od dyszy [10], do obserwacji wybiera się obszary leżące znacznie (2-7 razy) bliżej wylotu dyszy. Bardzo dobre oszacowanie tzw. efektywnej temperatury wiązki panującej w tym miejscu można uzyskać ze wzoru

$$T_{\text{ef}} = \frac{T_0}{1 + \frac{1}{2}(\gamma - 1)M_{\text{ef}}^2}, \quad (3.2)$$

gdzie $\gamma=c_p/c_v$ jest stosunkiem ciepła właściwego w przemianie izobarycznej c_p i izochorycznej c_v gazu nośnego w wiązce naddźwiękowej.

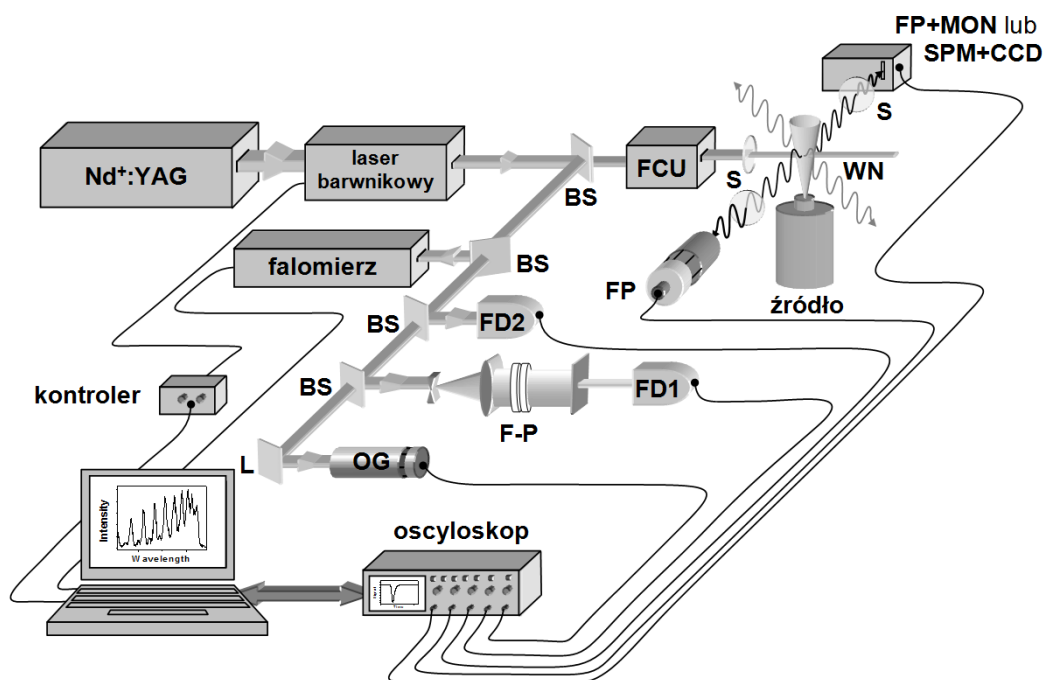
W przeprowadzonych przez Autora pomiarach wszystkie fenomenologiczne zależności opisujące charakterystyczne dla wiązki naddźwiękowej parametry, znalazły znakomite jakościowe potwierdzenie.

3.2 Układ pomiarowy

Jak już wspomniano, używana metoda badawcza to spektroskopia laserowa w swobodnej wiązce naddźwiękowej o pracy ciągłej. Opisując ideę metody nie sposób tego robić w oderwaniu od układu doświadczalnego służącego jej realizacji.

Na Rysunku 3.2 przedstawiono schematyczny, uproszczony model układu doświadczalnego do laserowej spektroskopii w swobodnej wiązce naddźwiękowej. Przy jego pomocy wykonano wszystkie wyniki pomiarów prezentowane w Rozdziale 4.

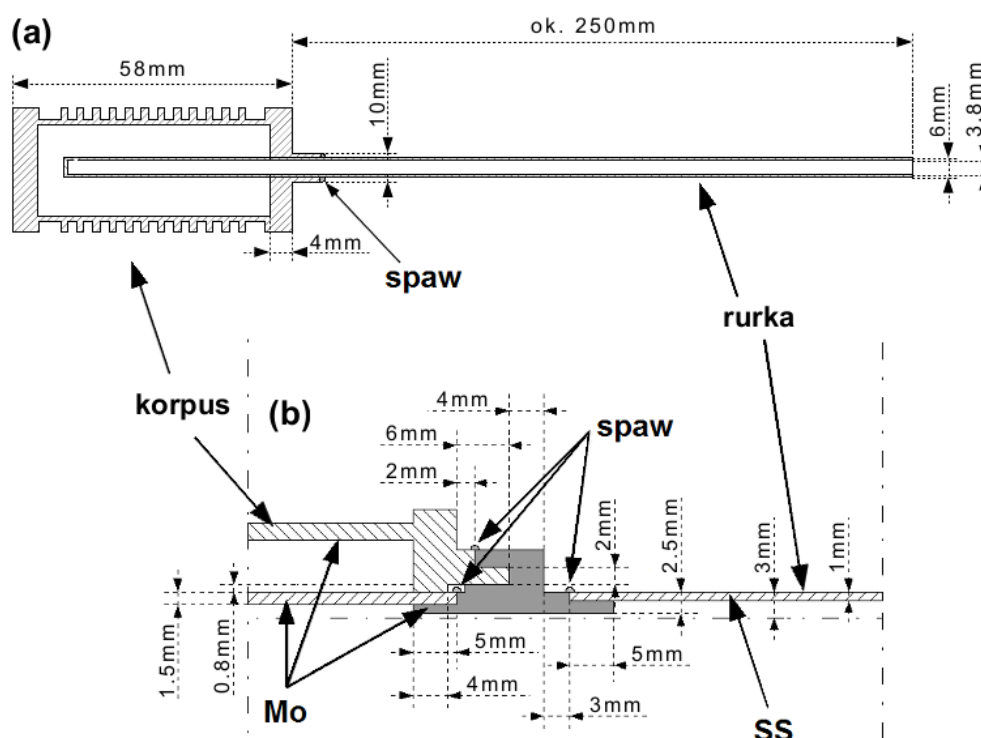
Stanowisko pomiarowe jest już od dłuższego czasu wykorzystywane w doświadczeniach z zimnymi cząsteczkami vdW, prowadzonych w krakowskiej grupie badawczej, w której pracował Autor. Służyło między innymi w badaniach (głównie dotyczących spektroskopii niskiej zdolności rozdzielczej cząsteczek Cd_2 i CdGS), które stały się podstawą rozpraw doktorskich Łukomskiego [23] oraz Ruszczaka [24]). Z biegiem czasu niektóre części układu były sukcesywnie udoskonalane (np. obiegi barwnika, układ chłodzenia komory próżniowej, moduł przestrajania częstości lasera [23] czy też jednostka podwajania częstości lasera barwnikowego [24]), ułatwiając pracę z układem oraz, co ważniejsze, podnosząc jakość uzyskiwanych przy jego pomocy wyników.



Rysunek 3.2: Uproszczony schemat układu doświadczalnego - poszczególne części układu do spektroskopii w wiązce naddźwiękowej (WN) to: impulsowy laser neodymowo-jagowy ($\text{Nd}^+:\text{YAG}$), będący elementem pompującym przestrajalny laser barwnikowy (LCR I lub NarrowScanTM). FCU – jednostka konwersji częstości; S – soczewki; BS – płytki światłodzielnice; L – lustro; FP – fotopowielacz; OG – układ optogalwaniczny lampy z katodą wnątkową; FD1, FD2 – fotodiody monitorujące; F-P – powietrzny interferometr Fabry-Perot lub szklany etalon. Układ pomiarowy widm fluorescencji: MON+FP – fotopowielacz z monochromatorem lub SPM+CCD – spektrograf z kamerą CCD. Prostopadłe kierunki pomiędzy wiązką lasera, WN i kierunkiem obserwacji pozwalają na znaczną redukcję poszerzenia dopplerowskiego Δ_{Dopp} .

3.2.1 Źródło wiązki naddźwiękowej – modyfikacje piecyka

Główny wkład Autora w ulepszanie układu doświadczalnego dotyczył przede wszystkim zmian konstrukcyjnych źródła wiązki naddźwiękowej. Chodziło głównie o modyfikacje piecyka do topienia badanych metali (właściwie cynku), polegające na zastąpieniu stalowych konstrukcji (używanych w pomiarach z kadmem), częściami wykonanymi z molibdenu (używanych w pomiarach z cynkiem) o lepszych parametrach wytrzymałościowo-temperaturowych (por. Rysunek 3.3).



Rysunek 3.3: Schemat budowy źródła cząsteczek - (a) przekrój używanego wcześniej korpusu piecyka wykonanego ze stali nierdzewnej (SS) wraz z rurką doprowadzającą gaz nośny. (b) przekrój zaprojektowanego przez Autora molibdenowego (Mo) łącznika (szary kolor) wraz fragmentem korpusu i rurki. Na rysunku zaznaczono niewralgiczne miejsca spawania rurki z łącznikiem oraz korpusem. W przypadku (b) spawanie odbywało się metodą EBW wiązką elektronów w Instytucie Tele- i Radiotechnicznym w Warszawie.

Spektroskopia laserowa Zn_2 z wykorzystaniem metody swobodnej wiązki nadźwiękowej jest trudna. Trudność ta wynika przede wszystkim z właściwości fizycznych cynku, które rzutują na proces wydajnej produkcji cząsteczek w wiązce.

Czysty metaliczny cynk ulega stopieniu w temperaturze bliskiej 700 K, jednak aby uzyskać odpowiednią prężność par konieczną do efektywnej produkcji cząsteczek, piecyk grzejny należy podgrzewać do temperatur powyżej 1000 K.

Przy tak wysokich temperaturach nawet żaroodporna stal nierdzewna SS (ang. *Stainless Steel*) typu H25N20S2, przeznaczona do produkcji części aparatury pra-

cującej pod bardzo silnym obciążeniem mechanicznym w wysokich temperaturach traci swoje własności mechaniczne, narażając piecyk na uszkodzenie. O wiele bardziej szkodliwa jest agresywność roztopionego cynku w kontakcie ze ściankami piecyka powodując jego szybką korozję.

W pomiarach przeprowadzonych przez Autora wykorzystywano kilka wariantów konstrukcji piecyka. Próby z użyciem konstrukcji ze stali nierdzewnej (Rysunek 3.3 (a)) przeznaczonych do pracy z kadmem, zastosowane do pracy z cynkiem sprowadzały się do jednego lub maksymalnie dwóch pomiarów.

Aby pozbyć się problemu wykonano kilka egzemplarzy piecyka według Rysunku 3.3 (a) ze stali typu 00H17N14M2 o wysokich wymaganiach odporności na korozję międzykrystaliczną. Dodatkowo dwukrotnie pogrubiono ścianki rurki doprowadzającej gaz nośny znajdującej się wewnątrz piecyka, najbardziej narażonej na uszkodzenia spowodowane kontaktem ze stopionym cynkiem. Jednak i takie rozwiązanie nie zdało egzaminu ponieważ po kilku użyciach piecyka cynk przetapiał jego ściankę lub wewnętrzną rurkę rozlewając się po komorze próżniowej.

Aby pokonać kolejne trudności, do konstrukcji piecyka użyto molibdenu, którego zaletą jest duża wytrzymałość temperaturowa oraz, co ważniejsze, odporność na roztopiony cynk. Jednakże z uwagi na dużą twardość i kruchość molibdenu, obróbka mechaniczna (toczenie, skrawanie, frezowanie) oraz spawanie okazały się bardzo trudne i kosztowne.

Najtrudniejszym technicznym wyzwaniem podczas obróbki molibdenu było łączenie wewnętrznej rurki z korpusem piecyka. Klasyczne spawanie przy pomocy technik wykorzystujących elektrody topliwe MIG (ang. *Metal Inert Gas*), czy nawet metodą TIG (ang. *Tungsten Inert Gas*) z użyciem nietopliwej elektrody wolframowej okazały się nieskuteczne. Zazwyczaj proces spawania osłabiał miejsce łączenia w praktyce uniemożliwiając pracę z piecykiem.

W celu pozbycia się trudności związanych z łączeniem elementów piecyka zdecydowano się wykorzystać metodę spawania wiązką elektronów EBW (ang. *Electron Beam Welding*). Z tego powodu zaprojektowano i wykonano z molibdenu specjalny łącznik, który następnie połączono techniką EBW z rurką oraz korpusem piecyka (por. Rysunek 3.3 (b)). Jednak wykonanie zaprojektowanej przez Autora konstrukcji zakończono dopiero w trakcie spisywania niniejszej rozprawy, dlatego też nie została ona jeszcze przetestowana w doświadczeniu.

Wszystkie opisane tu aspekty w bardzo znacznym stopniu ograniczają badania spektroskopowe cynku przy użyciu metody wiązki naddźwiękowej. Rozwiązaniem tych problemów byłoby znalezienie takiego wysokotemperaturowego materiału (może spiek lub ceramika), który nie reagowałby z roztopionym cynkiem i jednocześnie łatwo poddawał się obróbce mechanicznej.

3.2.2 Układ laserowy

Metodologia prowadzenia pomiaru w opisywanym układzie przebiega kilku-etapowo. Zaczynając od laserowej jego części, która jest źródłem promieniowania o odpowiedniej częstotliwości $\nu_{\text{las.}}$ (długości fali $\lambda_{\text{las.}}$), należy wymienić pierwszy stopień układu. Jest nim impulsowy laser neodymowo-jagowy $\text{Nd}^+:\text{YAG}$ (Powelite7010, Continuum), pracujący w trybie drugiej (532 nm, średnia wartość energii w impulsie ok. 100 mJ), bądź trzeciej (355 nm, ok. 50 mJ) harmonicznej częstotliwości podstawowej. Jego zadanie polega na pompowaniu ośrodka czynnego przestrajalnego lasera barwnikowego. W zależności od potrzeb, stosowano roztwory różnych barwników, zapewniające odpowiednie zakresy długości fali. W Tabeli 3.2 zebrano je wszystkie, łącznie z danymi dotyczącymi ich stężeń oraz zakresu pracy.

Pomiary widm niższej (wibracyjno-izotopowej) rozdzielczości wykonywane były przy użyciu lasera barwnikowego LCR I (Sopra), pracującego w układzie Littrowa [24], którego przestrajanie polega na zmianie kąta nachylenia siatki dyfrakcyjnej zamykającej rezonator. Do wykonania pomiarów z wysoką (rotacyjną) rozdzielczością, użyto wąskiego spektralnie lasera NarrowScanTM (Radiant Dyes Accesories GmbH), pracującego w układzie Littmana-Metcalfa [24].

Niewielki procent promieniowania lasera barwnikowego (częstotliwości podstawowej), rozdzielony za pomocą płytek światłodzielących, wykorzystywany była w celach monitorująco-kontrolnych. Część trafiająca do impulsowego falomierza służyła do kalibracji względnej długości fali. Inna część pozwalała obserwować przy użyciu fotodiody (FD2) stabilność drugiej harmonicznej generowanego promieniowania. Jeszcze inna część promieniowania służyła do obserwacji prążków interferencyjnych rejestrowanych przy pomocy szklanego etalonu monitorującego, bądź powietrznego interferometru Fabry-Perota (F-P).

3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Barwnik	R101	S3	K47	K153	K307	K120
Stężenie w oscylatorze	0.450	0.200	0.300	2.500	0.400	0.200
Stężenie we wzmacniaczu	0.113	0.050	0.075	0.625	0.100	0.050
"Pompa" (nm)	532	355	355	355	355	355
Zakres pracy (nm)	604-618 305-309 ^s	420-432 210-216 ^s	450-460 225-230 ^s	528-532 264-266 ^s	492-516 252-258 ^s	442-446 221-223 ^s
Rodzaj widma	$b \leftarrow b$	$f, b \leftarrow b$ $b \rightarrow f, b$	$f \leftarrow b$ $b \leftarrow b$	$b \leftarrow b$	$b \leftarrow b$	$b \leftarrow b$
Rejestrowane przejście	Zn ₂ : b-X	ZnGS: C, D-X	CdXe/He: D-X	Cd ₂ : A-X	Cd ₂ : A-X	Cd ₂ : B-X

Tabela 3.2: Barwniki laserowe używane w pomiarach widm - R (Rodamina), S (Stilben) oraz K (Kumaryna). We wszystkich przypadkach rozpuszczalnikiem był metanol. Stężenie podane jest w g/l. Pomiary widm CdNe w przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ przeprowadzono z użyciem mieszaniny 1:1 K47 i S3; $b=bound$, $f=free$; Symboliczne oznaczenia przejść cząsteczkowych rozwinięte są w Tabeli 4.1; ^s długość fali lasera odpowiadająca jego podwojonej częstotliwości podstawowej

Wreszcie, ostatnia część używana była do wzbudzenia sygnału optogalwanicznego lampy z katodą wnątkową (OG), którego pomiar dostarczał bezwzględnych wzorców długości fali (w postaci linii spektralnych gazu wypełniającego lampę).

Większość obserwowanych w doświadczeniu przejść cząsteczkowych leży w obszarze ultrafioletu (od ok. 200 do 315 nm), stąd koniecznym było podwajanie częstotliwości podstawowej lasera barwnikowego przy pomocy kryształu nieliniowego (BBO I). W praktyce używano do tego celu układu jednostki konwersji częstotliwości (FCU lub Autotracker, Radiant Dyes Accesories GmbH).

W jednostce tej, oprócz płynnego dostrajania kryształu w trakcie przestrajania lasera barwnikowego (dopasowania fazowego), układ czterech pryzmatów Pellin-Broka zapewnia separację drugiej harmonicznej od częstotliwości podstawowej. Wykorzystana dodatkowo płytka równoległościenna (tzw. kompensator) ustawiona przed kryształem nieliniowym, zapobiega ewentualnym poziomym zmianom kierunku propagacji drugiej harmonicznej, w czasie przestrajania.

Autotracker może pracować w dwóch trybach, tzw. "śledzenia" oraz stabilizowanym. Pierwszy polega na automatycznym dostrajaniu kryształu na podstawie obserwacji różnicowego sygnału z układu dwóch blisko leżących fotodiod. Dopasowanie fazowe kryształu w drugim trybie pracy, zapewnia wykonana wcześniej

kalibracja, którą w formie tablicy (długość fali w nm, pozycja kryształu w krokach silnika) wprowadza się do sterownika układu FCU.

3.2.3 Układ detekcyjny w pomiarach widm wzbudzenia

Większa część wiązki promieniowania laserowego, po podwojeniu częstotliwości, używana była do wzbudzania sygnału LIF przejść cząsteczkowych. Po przejściu przez soczewkę skupiającą (S) wiązka trafiała przez jedno z ramion do wnętrza komory próżniowej, gdzie na ustalonej wysokości X_{ef} od wylotu dyszy oddziaływała z cząsteczkową wiązką naddźwiękową. Rozchodzący się izotropowo wewnątrz komory próżniowej sygnał LIF zbierany był z kierunku prostopadłego do wiązki laserowej oraz WN za pomocą układu soczewek płasko-wypukłych. Następnie, sygnał obserwowany był za pośrednictwem fotopowielacza skąd, po 16-krotnym uśrednieniu w cyfrowym oscyloskopie trafiał do komputera, gdzie był rejestrowany. Przebieg całego pomiaru nadzorował program komputerowy [24], który za pośrednictwem odpowiednich interfejsów oraz kontrolerów sterował całą aparaturą pomiarowo-kontrolną.

Pomiary widm wzbudzenia w opisanym wyżej układzie doświadczalnym, po wcześniejszej jego kalibracji (procedura ta jest dokładnie opisana w rozprawie doktorskiej Ruszczaka [24], dlatego nie będzie tutaj powielana), prowadzi się w następujący sposób. Całkowity sygnał LIF rejestrowany jest w trakcie stałego przestrajania długości fali lasera barwnikowego. Powstający w ten sposób profil funkcyjnej zależności natężenia sygnału LIF od długości fali jest odzwierciedleniem charakterystycznych (w zależności od rozdzielczości użytego lasera) struktur energetycznych badanej cząsteczki. Analiza tych struktur dostarcza wielu cennych informacji na temat spektroskopowych charakterystyk stanów elektronowych badanych cząsteczek.

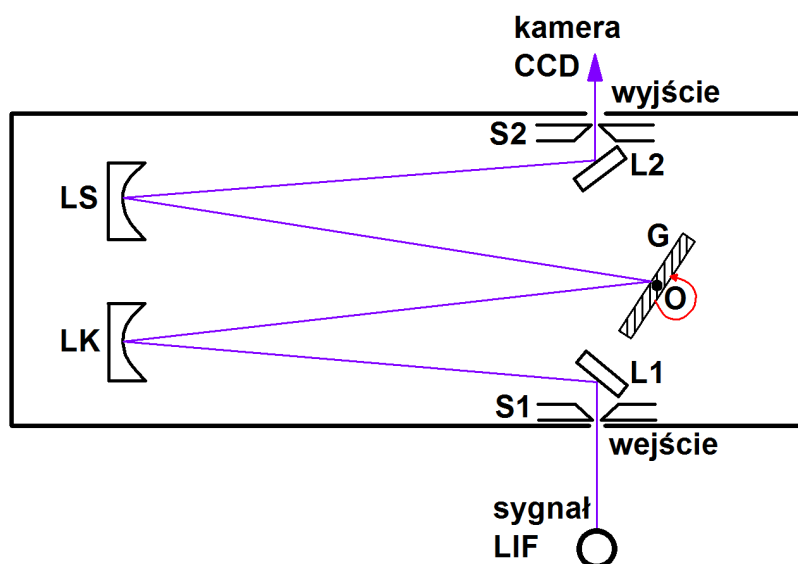
3.2.4 Układ detekcyjny w pomiarach widm fluorescencji

Oprócz widm wzbudzenia, w doświadczeniu można także prowadzić pomiary widm fluorescencji. W tym przypadku sposób ich wykonywania jest następujący. Ustalona długość fali lasera barwnikowego dostrojona jest do wybranego przejścia pomiędzy ustalonymi poziomami rotacyjno-wibracyjnymi w stanie podstawowym

i wzbudzonym. Całkowity sygnał LIF obserwowany jest za pomocą układu monochromatora z fotopowielaczem lub spektrografu z kamerą (linijką) CCD (odpowiednio, MON+FP lub SPM+CCD na Rysunku 3.2).

Wszystkie poprzednie pomiary widm fluorescencji przeprowadzone w tym układzie doświadczalnym przez Łukomskiego [23] oraz Ruszczaka [24], wykonywane były przy użyciu monochromatora z fotopowielaczem. Podczas, gdy w pomiarach widm fluorescencji cząsteczek ZnGS przeprowadzonych przez Autora (Sekcja 4.3), wykorzystywany był układ spektrografu z kamerą CCD. Jest to pewnego rodzaju *novum*, dlatego celowym wydaje się przedstawienie bardziej dokładnego opisu układu oraz jego procedury kalibracji.

Na Rysunku 3.4 przedstawiony jest schemat optyczny spektrografu (Digikröm 480 [37], Spectral Products) używanego w pomiarach.



Rysunek 3.4: Schemat spektrografu typu Czerny-Turner Digikröm 480 - S1, S2 – szczelina wejściowa oraz wyjściowa; L1, L2, LS, LK – lustra: wejściowe, wyjściowe, skupiające i kolimujące; G – siatka dyfrakcyjna; O – oś obrotu siatki.

Promieniowanie z obszaru oddziaływania (sygnał LIF) ogniskowane na szczelinie wejściowej S1 kierowane było za pomocą lustra kolimującego LK na odbiciową siatkę dyfrakcyjną (1200 rys/mm). Poszczególne zakresy długości fal padającego na nią promieniowania, wybierane były przez odpowiedni obrót siatki. Spektrograf był fabrycznie wykalibrowany z dokładnością ± 0.3 nm, natomiast najmniejszy

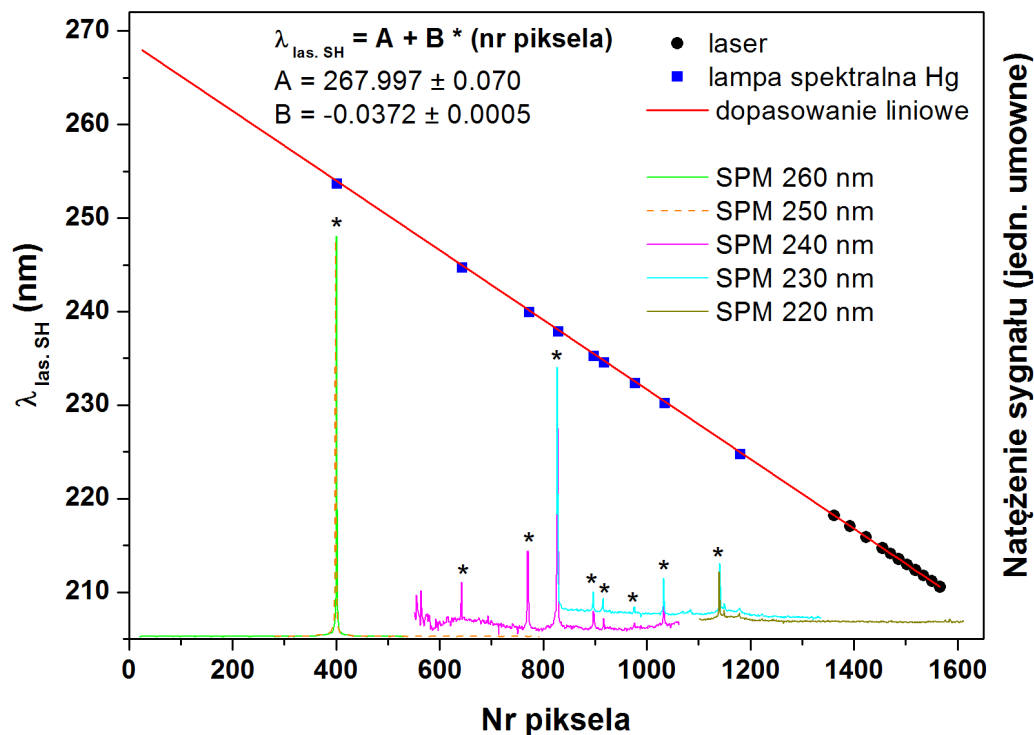
krok, z jakim można go było przestrajac, wynosił 0.01 nm. Następnie, po skupieniu na wyjściowym lustrze zwrotnym LS, światło odbijane było w kierunku szczeliny wyjściowej S2, gdzie zamontowana była kamera CCD.

Kamera CCD (PI • MAX:512, Princeton Instruments) wyposażona jest w cyfrowy przetwornik światła, zwany matrycą, o rozmiarach $19 \times 19 \mu\text{m}$. Podstawową jednostką matrycy CCD jest piksel, czyli upraszczając, najmniejszy pojedynczy obszar przetwornika rejestrujący fotony. Rozmiary matrycy liczone w pikselach wynoszą 512×512 . Aby poszczególnym pikselom przyporządkować odpowiadającą im długość fali należy, przy użyciu znanego wzorca, wykonać kalibrację. Obszar spektralny, w którym były spodziewane widma fluorescencji wynosił 210-270 nm, stąd użyte zostały dwa źródła nadające się do tego celu: rtęciowa lampa spektralna oraz laser barwnikowy.

Oświetlając szczelinę wejściową S1, dla kilku pozycji siatki dyfrakcyjnej spektrografu (od 260 do 220 nm, co 10 nm), zarejestrowano linie spektralne Hg. Ponieważ ich natężenia wahają się w granicach kilku rzędów wielkości, przy każdym pomiarze konieczne było ustawianie innej szerokości szczeliny S1 oraz parametrów pracy kamery (w szczególności wzmocnienia). Stąd poszczególne widma, mają różne poziomy odniesienia. Następny krok polegał na dopasowaniu widm do siebie tak, aby te same linie widoczne na różnych "zdjęciach" pokrywały się ze sobą (Rysunek 3.5).

Pomiar z laserem barwnikowym wyglądał podobnie. Dla kilku różnych długości fali, wiązka lasera oświetlała bezpośrednio szczelinę wejściową S1 spektrografu, której obraz rejestrowany był przez kamerę. Z uwagi na bardzo duże natężenie światła laserowego, aby nie uszkodzić przetwornika, należało ustawić minimalną szerokość szczeliny oraz minimalne wzmocnienie kamery CCD. Następnie, na podstawie zarejestrowanych obrazów wykonano ich przekroje i wyznaczono numery pikseli odpowiadające położeniom maksimów (czarne punkty na Rysunku 3.5).

Zidentyfikowane [38] linie spektralne rtęci (niebieskie kwadraty) oraz punkty otrzymane przy użyciu lasera (czarne kółka), posłużyły do wykonania liniowego dopasowania (czerwona prosta), na podstawie którego wyznaczono parametry $A = 267.997 \pm 0.070 \text{ nm}$ i $B = 0.0372 \pm 0.0005 \text{ nm/nr piksela}$. Stąd, zgodnie z kalibracyjnym wzorem $\lambda_{\text{las. SH}}(\text{nm}) = A + B \cdot (\text{nr piksela})$, przeliczono numery pikseli na odpowiadające im długości fal.



Rysunek 3.5: Kalibracja spektrografu z kamerą CCD - Kolorami zaznaczono widma rtęciowej lampy spektralnej zarejestrowane dla kolejnych (260, 250, 240, 230 i 220 nm) pozycji spektrografu. Gwiazdki oraz niebieskie kwadraty odpowiadają zidentyfikowanym [38] liniom Hg. Czarnymi kółkami zaznaczono punkty pomiarowe otrzymane przy użyciu lasera barwnikowego. Czerwona prosta to liniowe dopasowanie, na podstawie którego wyznaczono parametry kalibracji.

W rzeczywistości, błąd wyznaczonej w ten sposób kalibracji był o wiele większy niż to wynika z otrzymanej wartości błędu dopasowania. Jest to związane z dokładnością samego spektrografu (± 0.3 nm) oraz faktem, że wykorzystywana w pomiarach cała szerokość matrycy (512 pikseli) wprowadza dodatkowe błędy dla dużych kątów obserwacji.

Rozdział 4

Wyniki doświadczalne, analiza i interpretacja

Zasadniczym celem przeprowadzonych przez Autora badań była spektroskopowa charakterystyka wybranych stanów elektronowych cząsteczek vdw takich jak: Zn_2 , ZnGS (GS = Ne, Ar, Kr), Cd_2 oraz CdGS (GS = He, Ne, Xe).

Asymptota n=4 (Zn) n=5 (Cd)	Zn_2	ZnGS GS = Ne, Ar, Kr	Cd_2	CdGS GS = He, Ne, Xe
$n^1\text{S}_0$	$\text{X}^1\text{0}_g^+$	$\text{X}^1\Sigma_0^+$	$\text{X}^1\text{0}_g^+$	$\text{X}^1\Sigma_0^+$
$n^3\text{P}_1$	$\text{b}^3\text{0}_u^+$	$\text{A}^3\text{0}^+$	—	—
$n^3\text{P}_2$	$\text{c}^3\text{1}_u$	—	—	—
$n^1\text{P}_1$	$\text{A}^1\text{0}_u^+, \text{B}^1\text{1}_u$	$\text{D}^1\Sigma_0^+, \text{C}^1\Pi_1$	$\text{A}^1\text{0}_u^+, \text{B}^1\text{0}_u^+$	$\text{D}^1\Sigma_0^+$

Tabela 4.1: Cząsteczki vdw oraz ich wybrane stany elektronowe, których charakterystyki spektroskopowe wyznaczane były w pracy (lub podjęto próby ich pomiaru).

Istnieją przynajmniej dwie alternatywne notacje, za pomocą których opisuje się elektronowe stany cząsteczkowe. W zależności od przyjętej konwencji stosuje się zapis $^{2S+1}\Lambda_{\Omega}^{+/-}$, np. $^1\Sigma_0^+$, czyli tzw. przypadku Hund'a (a), w którym podawany jest grecki symbol Λ ($\Lambda = \Sigma, \Pi, \Delta$ itd.) odpowiadający wartościom (0, 1, 2 itd.) orbitalnego momentu pędu elektronów, multipletowość $2S+1$ (gdzie S to całkowity spin elektronowy) oraz parzystość "+/-". Czasami dodatkowo, dla ustalenia uwagi, podaje się wartość liczby Ω , równej rzutowi całkowitego momentu pędu elektronów na oś międzyjądrową. Taka konwencja została przyjęta

np. w przypadku omawiania widm cząsteczek heteroatomowych ZnGS oraz CdGS.

Drugi zapis $^{2S+1}\Omega_{g/u}^{+/-}$, np. $^10_g^+$ to tzw. przypadek Hund'a (c), stosowany np. dla homooatomowych dimerów Zn_2 i Cd_2 . Podawana w nim jest wartość rzutu całkowitego momentu pędu elektronów na oś międzyjądrową Ω , multipletowość $(2S+1)$ oraz parzystości "+/-" i "g/u".

Przede wszystkim z uwagi na to, że w dotychczasowej literaturze na ten temat [39–48] oraz w celu zminimalizowania niepotrzebnych konfliktów oznaczeń zdecydowano trzymać się notacji przyjętych w odpowiednich publikacjach poświęconych badanym stanom.

Prezentowane w tym rozdziale wyniki pomiarów oraz ich analiza pozwoliły wyznaczyć parametry spektroskopowe (wibracyjne i rotacyjne) wybranych stanów elektronowych zaangażowanych w badane przejścia. Ponadto przeprowadzone badania dostarczyły pewnych informacji na temat własności i charakteru wiązania vdW występującego między atomami tworzącymi badane cząsteczki. Zaobserwowane i przebadane widma wzbudzenia, jak również fluorescencji umożliwiły weryfikację hipotezy [49, 50] o istnieniu kowalencyjnego wkładu do wiązania vdW.

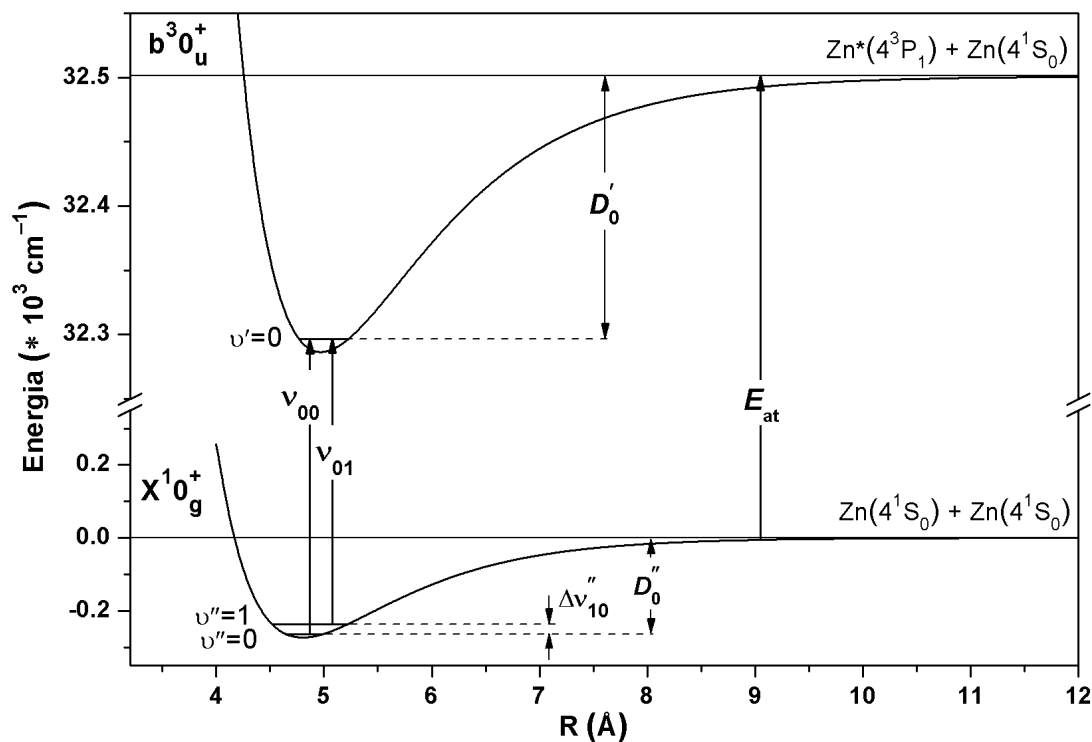
4.1 Widmo wzbudzenia cząsteczki Zn_2 zarejestrowane w przejściu $b^30_u^+ \leftarrow X^10_g^+$

Jak już wspomniano, spektroskopia laserowa cząsteczek zawierających Zn (Zn_2 i ZnGS, GS = He, Ne, Ar, Kr, Xe) w swobodnej wiązki naddźwiękowej [10] jest trudna. Stąd, grupy tych cząsteczek są najslabiej przebadane spektroskopowo, w porównaniu z pozostałymi dwiema, złożonymi z pierwiastków z tej samej, 12-tej grupy układu okresowego, czyli Cd (Cd_2 i CdGS) i Hg (Hg_2 i HgGS).

Poza krakowską grupą badawczą, w której pracował Autor znane są jedynie dwie inne grupy doświadczalne zajmujące się spektroskopowym badaniem międzyatomowych charakterystyk Zn_2 i ZnGS, z wykorzystaniem widm wzbudzenia oraz przy użyciu naddźwiękowej wiązki cząsteczkowej. Jedną z nich, to grupa badawcza z Uniwersytetu Windsor w Kanadzie, z którą grupa krakowska prowadziła długą i owocną współpracę. Drugą zaś, jest grupa z Uniwersytetu Utah w Stanach Zjednoczonych.

4.1.1 Wstęp

Do momentu przeprowadzenia badań przez Autora istniały tylko dwie prace doświadczalne [51] i [52] dotyczące bezpośredniego laserowego wzbudzenia cząsteczki Zn_2 i związanego z nim widma zarejestrowanego w przejściu $b^30_u^+ \leftarrow X^10_g^+$. Analiza rozdzielonej struktury wibracyjnej, wraz z założeniem "czysto" vdw charakteru stanu podstawowego, umożliwiła autorom wyznaczenie stałych spektroskopowych (D_e , R_e , ω_e , $\omega_e x_e$) obu stanów zaangażowanych w badane przejście. W rezultacie opisano stan podstawowy $X^10_g^+$ oraz pierwszy (dostępny) wzbudzony stan elektronowy $^30_u^+$ (skorelowany z asymptotą atomową 4^3P_1) używając reprezentacji Morse'a - van der Waalsa (M-vdW) (Rysunek 4.1).



Rysunek 4.1: Potencjały międzyatomowe stanu podstawowego $X^10_g^+$ oraz wzbudzonego $b^30_u^+$ cząsteczki Zn_2 - Stan $X^10_g^+$ skorelowany z asymptotą atomową 4^1S_0 i pierwszy wzbudzony $b^30_u^+$ stan elektronowy skorelowany z asymptotą 4^3P_1 . Krzywe narysowane według wyników z pracy [51]. Dodatkowo, na rysunku strzałkami schematycznie zaznaczono częstości przejść ν_{00} , ν_{01} oraz odpowiadające im poziomy wibracyjne, a także energie dysocjacji D_0' , D_0'' i przejścia atomowego E_{at} .

Oprócz badań o charakterze doświadczalnym istnieje w literaturze kilka prac teoretycznych, poświęconych obliczeniom krzywych potencjałów międzyatomowych cząsteczek Zn_2 [53–58] oraz $ZnGS$ [53, 59, 60]. Autorzy, przy użyciu metod *ab initio* wyznaczyli potencjały podstawowych oraz wzbudzonych stanów elektronowych wraz z odpowiadającymi im niektórymi dipolowymi momentami przejść [63]. Stale rosnący postęp informatyczno-komputerowy oraz metod obliczeniowo-numerycznych pozwolił autorom w części prac [54, 57–61] uwzględnić w obliczeniach wpływ oddziaływania spin-orbita. Starsze opracowania [53, 55, 56] używały technik nie uwzględniających tego oddziaływania. Stan podstawowy cząsteczki Zn_2 został szczegółowo przebadany teoretycznie w pracy [62], ponadto w pracach [50] i [49] również pod kątem charakteru wiązania. Jednoznacznym wnioskiem z dwóch ostatnich, jest postulat możliwości istnienia kowalencyjnego wkładu do wiązania vdW w stanie podstawowym Zn_2 oraz Cd_2 i Hg_2 . Ten ważny i jednocześnie nieoczywisty wniosek wymusza zmianę sposobu traktowania (nie jako czysto vdW) cząsteczki Zn_2 (podobnie Cd_2 i Hg_2). Kowalencyjna domieszka manifestuje się wpływem na charakter odpychającej części potencjału (jej osłabienie), czego bezpośrednią konsekwencją może być skrócenie długości wiązania R_e oraz spłycenie głębokości studni potencjału D_e .

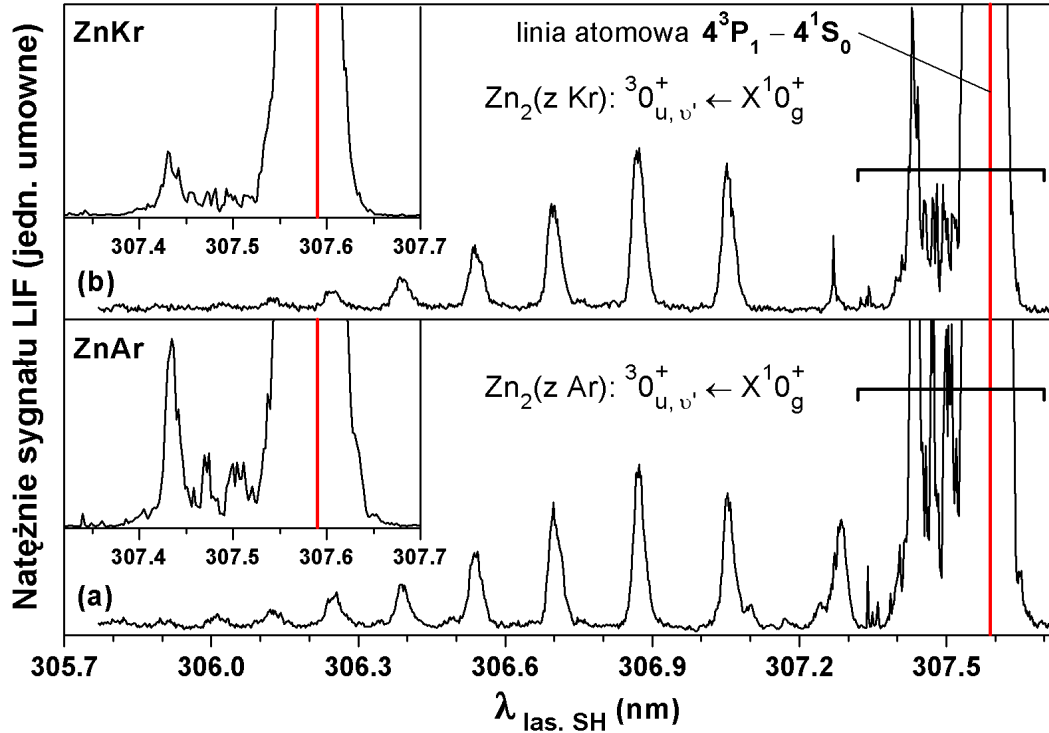
4.1.2 Zarejestrowane widma

Pomiary widma wzbudzenia typu *bound* \leftarrow *bound* cząsteczki Zn_2 zarejestrowanego w przejściu $b^30_u^+ \leftarrow X^10_g^+$ prezentowane na Rysunku 4.2 wykonano w układzie doświadczalnym, którego szczegółowy opis znajduje się w Sekcji 3.2.

Warunki fizyczne, w szczególności parametry źródła oraz wiązki naddźwiękowej, panujące w trakcie wykonywania pomiarów zostały podane w Tabeli 4.2.

GS	D (cm)	X_{ef}	T_0 (K)	p_0 (atm)	p_1	T_T (K)	X_T (cm)	M_T	M_{ef}	T_t (K)	X_M (cm)
Ar:	0.02	0.6	919	$29 \cdot 10^{-5}$	9	0.61	1.86	66.98	31.47	2.77	2.36
Kr:	0.02	0.7	930	$9 \cdot 10^{-5}$	7	0.76	1.60	60.58	38.13	2.29	3.74

Tabela 4.2: Wartości parametrów źródła i wiązki naddźwiękowej ustalone w trakcie wykonywania pomiarów widm wzbudzenia cząsteczki Zn_2 zarejestrowanych w przejściu $b^30_u^+ \leftarrow X^10_g^+$.



Rysunek 4.2: Widma wzbudzenia Zn₂ w przejściu $b^30_u^+ \leftarrow X^10_g^+$ - zarejestrowane przy użyciu dwóch różnych gazów nośnych: (a) Ar, (b) Kr. Zaznaczone poziomymi liniami, powiększone fragmenty okolicy linii atomowej, zidentyfikowane jako przejścia do stanu B³1, pochodzące od cząsteczek ZnAr i ZnKr.

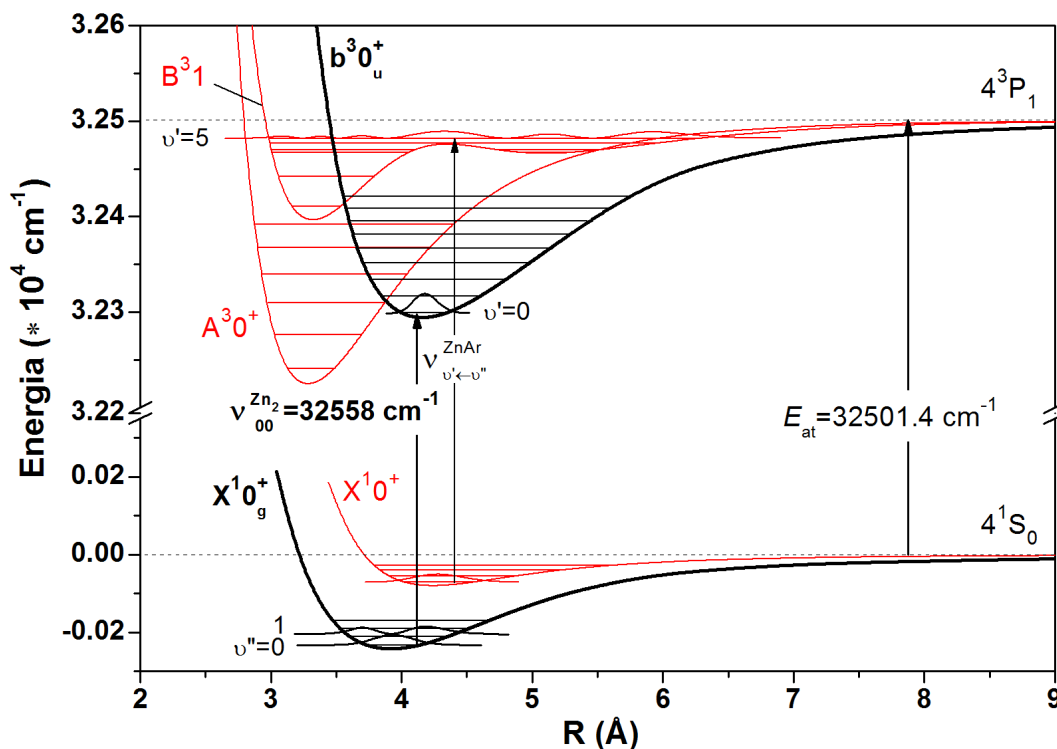
Źródło cząsteczek napełnione było cynkiem w postaci granulek (Alfa Aesar, czystość 99.999%) o naturalnym składzie izotopowym. Korpus piecyka wykonany wg Rysunku 3.3 (a) z żaroodpornej stali nierdzewnej typu H25N20S2, grzany był przy pomocy drutu grzejnego typu 62H56A4X firmy Watlow do temperatury T_0 wynoszącej ponad 900 K. Drugą część piecyka, którą stanowiła molibdenowa nakrętka, grzano osobnym drutem grzejnym (BXX06B8-2T, ARI) do temperatury ok. 1000 K. Wyższa temperatura nakrętki zapobiegała zatykaniu dyszy w nakrętce piecyka. Po stopieniu i podgrzaniu w celu uzyskania odpowiedniej prężności par cynku atomy Zn, przy użyciu Ar lub Kr, o czystości odpowiednio 99.999% oraz 99.99% (oba gazy dostarczone przez firmę Linde), ekspandowały do komory próżniowej przez dyszę o średnicy $D=0.2$ mm.

Ciśnienie gazu nośnego p_0 , zależne od konkretnego gazu nośnego, wynosiło od 6 do 9 atm. Przy tak dobranych warunkach doświadczalnych ciśnienie panu-

jące w komorze stabilizowało się na poziomie 10^{-5} atm. Częstość promieniowania z lasera barwnikowego (roztwór Rodaminy 101 w metanolu o stężeniu 0.450 i 0.113 g/l, odpowiednio dla oscylatora i wzmacniacza) pompowanego trzecią harmoniczną lasera Nd⁺:YAG (Continuum Powerlite Series 7010), podwajana była z użyciem kryształu nieliniowego KDP-C (Inrad). Absorbpcja promieniowania laserowego, oddziałującego z cząsteczkami w wiązce naddźwiękowej w odległości $X_{ef}=6-8$ mm od wylotu dyszy, wzbudzała je do odpowiednich poziomów wibracyjno-rotacyjnych wzbudzonego stanu elektronowego $b^30_u^+$. Zgodnie z relacjami $T_r \approx T_t$ i $T_v \approx 10T_r$ (por. Sekcja 3.1) temperaturę wibracyjną T_v oraz rotacyjną T_r oszacowano odpowiednio na 3 K i 30 K.

Sygnał LIF pochodzący od wzbudzonych cząsteczek rejestrowany był w trakcie przestrajania lasera (krok 0.002 nm) przez fotopowielacz (Electron Tubes 9893QB/350) połączony z komputerem za pośrednictwem cyfrowego oscyloskopu (TDS 210, Tektronix). Względna częstość podstawowa kalibrowana była z dokładnością 0.5 cm^{-1} (ok. 0.005 nm) była przy pomocy falomierza WA 4500 (Burleigh). Bezwzględną długość fali wykalibrowano za pomocą neonowej lampy spektralnej (Sirah Laser-und-Plasmatechnik), której sygnał optogalwaniczny rejestrowany był jednocześnie w trakcie pomiaru. Szerokość spektralna $\Delta\nu_{las.}$ częstości podstawowej lasera oszacowana przy użyciu etalonu (FSR 1.0 cm^{-1}) wynosiła $0.6-1.0 \text{ cm}^{-1}$ i zależała od stopnia wyjustowania lasera.

Dokładna i szczegółowa analiza widma wzbudzenia przedstawionego na Rysunku 4.2 (zwłaszcza jego części w okolicy linii atomowej, po jej krótkofalowej stronie) zarejestrowanego w przejściu $b^30_u^+ \leftarrow X^10_g^+$ wymaga uwzględnienia możliwości jednoczesnego wzbudzenia cząsteczek homoatomowych Zn₂, jak również heteroatomowych ZnGS (GS = Ar lub Kr, w zależności od użytego gazu nośnego). Fakt ten wydaje się zrozumiały z uwagi na warunki panujące w źródle wiązki naddźwiękowej (sprzyjające także dużej produkcji cząsteczek typu ZnGS). Staje się on jednak bardziej oczywisty, gdy zinterpretujemy wzbudzenie laserowe w oparciu o schemat przedstawiony na Rysunku 4.3. Przedstawione są na nim potencjały stanów podstawowych $X^10_g^+$ i X^10^+ oraz najniższej leżących (dostępnych bezpośrednio we wzbudzeniu) stanów elektronowych $b^30_u^+$, A^30^+ i B^31 , odpowiednio cząsteczki Zn₂ oraz ZnAr. Potencjały Zn₂ zostały narysowane według obliczeń *ab initio* wykonanych przez Krośnickiego, w ramach współpracy z krakowską grupą



Rysunek 4.3: Potencjały międzyatomowe stanu podstawowego i pierwszych wzbudzonych stanów Zn₂ i ZnAr - Skorelowany z asymptotą atomową 4^1S_0 stan podstawowy $X^10_g^+$ i skorelowany z asymptotą 4^3P_1 pierwszy wzbudzony $b^30_u^+$ stan elektronowy Zn₂ (gruba linia, według obliczeń *ab initio* z pracy [41]). Analogiczny stan podstawowy X^10^+ oraz pierwsze dwa A^30^+ i B^31 wzbudzone stany cząsteczki ZnAr (według pracy [60]). Dodatkowo na rysunku zaznaczono istotne z punktu widzenia analizy przejścia $v_{00}^{Zn_2}$ i $v_{v' \leftarrow v''}^{ZnAr}$, oraz związane z nimi kwadraty funkcji falowych.

badawczą [41] (dla ZnAr z [60]). Podobny układ krzywych potencjalnych występuje dla cząsteczki ZnKr. Na Rysunku 4.3 dla każdej krzywej pokazano również kilka pierwszych poziomów wibracyjnych oraz kwadraty funkcji falowych związanych z przejściami o największym natężeniu. Z rysunku w jasny i ewidentny sposób wynika, że oprócz wzbudzenia cząsteczek Zn₂ ze stanu podstawowego $X^10_g^+$ do stanu $b^30_u^+$ istnieje możliwość jednoczesnego wzbudzania cząsteczek ZnAr (lub ZnKr) do jednego z dwóch stanów A^30^+ lub B^31 .

Aby rozstrzygnąć kwestię, który z nich faktycznie bierze udział w przejściach obserwowanych i rejestrowanych w doświadczeniu, dla obu możliwości wykonano symulacje. Okazało się, że bardziej prawdopodobne (ze względu na lepszą zgod-

ność z wynikami doświadczalnymi) są przejścia do stanu B³1. Należy podkreślić, że jest to pierwsza doświadczalna rejestracja przejść pochodzących od cząsteczek ZnAr i ZnKr w tym obszarze spektralnym. Bardziej dokładna analiza zostanie przedstawiona w dalszej części tego rozdziału. W tym miejscu zasygnalizowano jedynie fakt obecności przejść nie pochodzących od cząsteczek Zn₂.

4.1.3 Analiza widm – wyznaczanie charakterystyk stanów elektronowych biorących udział w przejściach

Pierwszym krokiem wykonanym już w trakcie pomiarów była identyfikacja poszczególnych części widma – czyli rozstrzygnięcie, które fragmenty pochodzą od konkretnej cząsteczek. Standardowym krokiem w takiej sytuacji jest wykonanie tego samego pomiaru przy użyciu przynajmniej dwóch różnych gazów nośnych. Jakościowa interpretacja obserwowanych wyników jest intuicyjna: jeśli po zmianie gazu widmo pozostaje takie samo oznacza to, że pochodziło ono od cząsteczki Zn₂. Wszystkie fragmenty widm różniące się między sobą jakościowo (natężenie może być inne z uwagi na inne parametry wiązki cząsteczkowej) muszą pochodzić od różnych cząsteczek ZnGS.

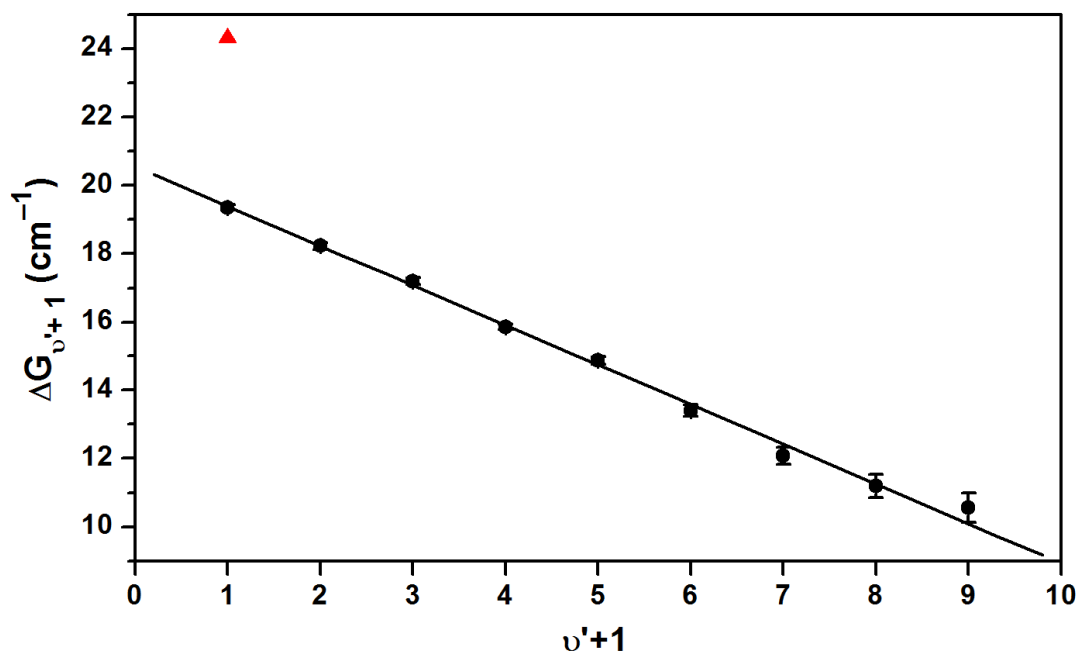
$v' \leftarrow v''$	Energia doświadczalna $\nu_{\text{dośw.}}$	$\Delta G_{v'+1}$ $\nu_{v'+1} v'' - \nu_{v'} v''$	Energia obliczona $\nu_{\text{obl.}}$	Różnica energii $\nu_{\text{dośw.}} - \nu_{\text{obl.}}$
0 \leftarrow 1	32533.70 \pm 0.05	24.31 \pm 0.10	32533.90	0.20
0 \leftarrow 0	32558.01 \pm 0.05		32558.23	0.22
1 \leftarrow 0	32577.36 \pm 0.04	19.35 \pm 0.08	32577.50	0.14
2 \leftarrow 0	32595.59 \pm 0.06	18.23 \pm 0.10	32595.63	0.04
3 \leftarrow 0	32612.79 \pm 0.04	17.20 \pm 0.10	32612.62	0.17
4 \leftarrow 0	32628.65 \pm 0.04	15.86 \pm 0.08	32628.47	0.18
5 \leftarrow 0	32643.52 \pm 0.06	14.86 \pm 0.11	32643.17	0.35
6 \leftarrow 0	32656.91 \pm 0.11	13.40 \pm 0.17	32656.74	0.17
7 \leftarrow 0	32668.99 \pm 0.14	12.08 \pm 0.25	32669.16	0.17
8 \leftarrow 0	32680.19 \pm 0.20	11.20 \pm 0.34	32680.45	0.26
9 \leftarrow 0	32690.75 \pm 0.24	10.56 \pm 0.44	32690.59	0.15

Tabela 4.3: Wartości energii przejść wibracyjnych $\nu_{\text{dośw.}}$ wyznaczone na podstawie widma cząsteczki Zn₂ b³0_u⁺ \leftarrow X¹0_g⁺ oraz $\nu_{\text{obl.}}$ obliczone na podstawie symulacji. Grubą czcionką zaznaczono wartości istotne z punktu widzenia analizy. Wszystkie wartości (za wyjątkiem kol. 1) podane są w cm⁻¹.

Taka procedura pozwoliła jednoznacznie określić część widma pochodzącą tylko od cząsteczki Zn_2 . Dodatkowo, analizę tej części widma ułatwiły Autorowi wyniki uzyskane w pracy [51] oraz dostępne wyniki obliczeń *ab initio* [53, 64].

Punktem startowym analizy zarejestrowanych widm było wyznaczenie (na podstawie odpowiednio dopasowanych funkcji Gaussa) energii obserwowanych przejść wibracyjnych (Tabela 4.3). Dla uściślenia należy zaznaczyć, że określenia "energia" i "częstość" w spektroskopii wyrażane są zazwyczaj w cm^{-1} i używa się ich zamiennie. Następnie, korzystając ze standardowej metody Birge'a-Sponer, sporządzono wykres (Rysunek 4.4) różnic energii $\Delta G_{v'+1}$ w funkcji odpowiednio przyporządkowanych wartości $v'+1$.

Do rozstrzygnięcia pozostawało właściwe przyporządkowanie zmierzonych składowych widma do odpowiadających im przejść. Z wykresu wyraźnie widać, że przejście $v'=0 \leftarrow v''=1$ nie może należeć do $v' \leftarrow v''=0$ tzw. "zimnej" progresji, ponieważ zmierzona odległość pomiędzy przejściem $0 \leftarrow 1$ o częstości ν_{01} , a przejściem $0 \leftarrow 0$ o częstości ν_{00} nie układa się na prostej (Rysunek 4.4).



Rysunek 4.4: Wykres Birge-Sponer dla przejść $b^30_u^+ \leftarrow X^10_g^+$ w Zn_2 - dla pierwszych 9 składowych widma (czarne punkty). Dodatkowo, trójkątnym symbolem zaznaczono punkt reprezentujący różnicę $\nu_{01} - \nu_{00}$ i odpowiadający "gorącemu" przejściu (wyjaśnienie w tekście).

Dopasowując prostą do tak wyznaczonych punktów otrzymano wartości współczynnika kierunkowego oraz miejsca przecięcia prostej z pionową osią współrzędnych. Na ich podstawie, korzystając ze związku (2.26) wyznaczono częstość $\omega'_e = 20.6 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$ oraz anharmoniczność $\omega'_e x'_e = 0.58 \pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$ stanu $b^3 0_u^+$.

Następnie, ze wzoru (2.20a) wyliczono głębokość studni potencjału $D'_e = 182.6 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$. Ostatnim parametrem, potrzebnym do kompletnego opisu stanu wzbudzonego przy pomocy reprezentacji Morse'a jest długość wiązania R'_e . Jednak bez rozdzielania energetycznej struktury rotacyjnej oraz wyznaczenia stałych B'_v i B''_v tego parametru nie można wyznaczyć bezpośrednio. Metoda, a raczej próba oszacowania z symulacji omówiona jest w następnej sekcji. Teraz przejdziemy do wyznaczenia parametrów stanu podstawowego.

Istnieją przynajmniej dwie alternatywne metody wyznaczenia spektroskopowych charakterystyk stanu podstawowego. Pierwsza z nich – matematyczna, polega na zastosowaniu ścisłych wzorów opisujących zależności między wielkościami wyznaczanymi z doświadczenia (ν_{00} , ν_{01}) a parametrami spektroskopowymi ω''_0 i $\omega''_0 x''_0$. Energię dysocjacji D''_0 można obliczyć z algebraicznej zależności

$$D''_0(X^1 0_g^+) = \nu_{00}(b^3 0_u^+ \leftarrow X^1 0_g^+) + D'_0(b^3 0_u^+) - E_{\text{at}}(4^3 P_1), \quad (4.1)$$

której postać wynika z Rysunku 4.1. Przyjmując, zgodnie z doświadczalnymi wartościami z Tabeli 4.3: $\nu_{00} = 32558.01 \text{ cm}^{-1}$, $E_{\text{at}} = 32501.4 \text{ cm}^{-1}$ oraz $D'_0 = 172.41 \pm 4.70 \text{ cm}^{-1}$ obliczoną ze wzoru (2.23) obliczono wartość $D''_0 = 229.02 \pm 4.75 \text{ cm}^{-1}$. Mając wyliczoną wartość D''_0 oraz $\Delta \nu''_{10} = \nu_{01} - \nu_{00} = 24.31 \pm 0.10 \text{ cm}^{-1}$, możliwe było wyznaczenie parametrów $\omega''_0 = 24.99 \pm 0.42 \text{ cm}^{-1}$ i $\omega''_0 x''_0 = 0.68 \pm 0.04 \text{ cm}^{-1}$ z poniższych związków [22]

$$\omega''_0 = 2D''_0 \left(1 - \sqrt{1 - \Delta \nu''_{10} / D''_0} \right) \quad (4.2a)$$

oraz

$$\omega''_0 x''_0 = D''_0 \left(1 - \sqrt{1 - \Delta \nu''_{10} / D''_0} \right)^2. \quad (4.2b)$$

Wartości częstości $\omega''_e = 25.67 \pm 0.54 \text{ cm}^{-1}$ oraz anharmoniczności $\omega''_e x''_e = 0.68 \pm 0.05 \text{ cm}^{-1}$ obliczono przy użyciu wzorów (2.22a) i (2.22b), z nich zaś głębokość $D''_e = 241.69 \pm 10.04 \text{ cm}^{-1}$ studni potencjału stanu $X^1 0_g^+$.

4.1.3.1 Symulacje widma wzbudzenia cząsteczki Zn₂ zarejestrowanego w przejściu b³0_u⁺ ← X¹0_g⁺

Teraz przejdziemy do omówienia drugiej – symulacyjnej metody wyznaczania charakterystyk spektroskopowych. Metoda ta polega na szukaniu takich wartości parametrów spektroskopowych, które najlepiej odtwarzają widmo w symulacji. W zależności od tego, jakie struktury chcemy uwzględnić w obliczeniach, stosowane są różne narzędzia (programy) obliczeniowe. Metoda symulacji jest bardziej żmudna, ponieważ wymaga wykonywania wielokrotnych iteracji całej procedury. Tę zaś może komplikować uwzględnianie detali takich jak: skład izotopowy czy też struktura rotacyjna badanych cząsteczek. Skuteczność (zbieżność) metody w dużej mierze zależy od wartości parametrów początkowych.

Pierwszym krokiem symulacji było policzenie częstości poszczególnych przejść wibracyjnych oraz odpowiadających im amplitud. Standardowym narzędziem używanym do tego celu jest program *LEVEL 7.7* [31] autorstwa R. J. LeRoya. Kod programu został napisany w języku FORTRAN i służy do numerycznego rozwiązywania radialnego lub jednowymiarowego równania Schrödingera. Na podstawie wejściowych potencjałów stanu podstawowego i wzbudzonego, ustalonego izotopologu cząsteczki oraz symulowanego procesu liczone są częstości (Tabela 4.3) oraz współczynniki FCF (amplitudy) przejść wibracyjnych. Dokładny opis procedury symulacji zostanie przedstawiony bardziej szczegółowo w dalszej części podrzdziału, teraz jedynie zasygnalizowane zostaną podstawowe cechy oraz pewne aspekty programu *LEVEL*. Program nie uwzględnia właściwego stosunku natężeń pomiędzy progresjami z kolejnych v'' , dlatego koniecznym było wyznaczenie tego stosunku, przy założeniu rozkładu Boltzmanna. Takie założenie nie konieczne musi być prawdziwe w przypadku wiązki naddźwiękowej. Jednakże z uwagi na brak innego rozkładu, który bardziej realistycznie opisywałby stosunki obsadzeń na poszczególnych poziomach wibracyjnych, pozostano przy tym założeniu. Korzystając z zależności

$$\frac{I_{v''+1}}{I_{v''}} \propto e^{-\Delta E/kT},$$

gdzie $I_{v''+1}$ i $I_{v''}$ oznaczają natężenie progresji odpowiednio z poziomu $v''+1$ i v'' , $\Delta E = E_{v''+1} - E_{v''}$ – różnicę energii tych poziomów, k – stałą Boltzmann, T temperaturę wibracyjną, obliczono (dla $T_v = 30$ K) stosunki natężeń 1.0 : 0.3 :

0.1 : 0.04 pomiędzy progresjami z poziomu $v''=0$ a kolejnymi z $v''=1$, $v''=2$ i $v''=3$.

Jak wiadomo, sygnał LIF mierzony w doświadczeniu jest proporcjonalny do ilości wzbudzanych cząsteczek. Ich rodzaj w oczywisty sposób zależy od składu izotopowego pierwiastków biorących udział w powstawaniu cząsteczek. Z tego też powodu, właściwa analiza i interpretacja obserwowanych widm wymaga uwzględnienia składu izotopowego pierwiastków Zn, Ar oraz Kr budujących cząsteczki. Naturalnie występujący Zn posiada pięć, Ar – trzy, natomiast Kr – sześć stabilnych izotopów (Tabela 4.4) [65].

Struktura rotacyjna (rzędu 10^{-1} cm^{-1}), która ze względu na zdolność rozdzielczą lasera (ok. 0.8 cm^{-1}) nie była rozdzielona, nie uwzględniono w symulacjach. Natomiast strukturę izotopową, której nie można było w analizie pominąć, można uwzględnić przy użyciu programu *LEVEL* dla każdego izotopologu oddzielnie. Ponieważ każdy z nich ma inną masę zredukowaną, częstości (zależne od masy) wyliczone przez program nieznacznie się różnią. Te różnice to tzw. przesunięcia izotopowe (por. Sekcja 2.4). Taki sposób obliczania struktury izotopowej jest jednak uciążliwy i żmudny, ponieważ wymaga wykonywania obliczeń dla każdego izotopologu osobno. Alternatywnym sposobem było użycie napisanego przez Autora programu *Rotational Spectra Simulator* [34], który w zależności od potrzeb uwzględnia strukturę energetyczne widma i efekty związane z symetriami badanej cząsteczki (pro. Sekcja 2.4).

Zn				Kr			
A_i	zaw. %	m_i (a. j. m.)	I (\hbar)	A_i	zaw. %	m_i (a. j. m.)	I (\hbar)
64	48.63	63.9291448	0	78	0.35	77.920396	0
66	27.90	65.9260347	0				
67	4.10	66.9271291	5/2	80	2.28	79.916380	0
68	18.75	67.9248459	0				
70	0.62	69.9253250	0	82	11.58	81.913482	0
Ar							
36	0.3365	35.9675455	0	83	11.49	82.914135	9/2
38	0.0632	37.9627325	0	84	57.00	83.911507	0
40	99.6003	39.9623837	0	86	17.30	85.910616	0

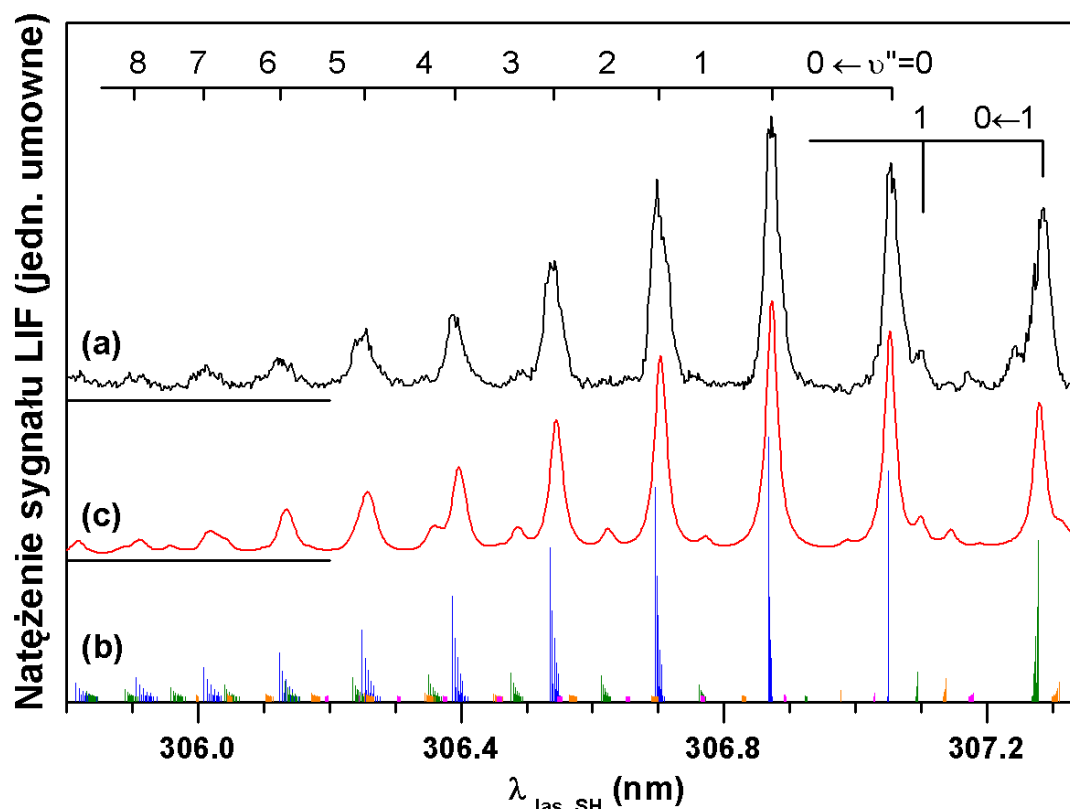
Tabela 4.4: Stabilne izotopy Zn, Ar i Kr – naturalnie występujące w przyrodzie [65]. A_i to liczba atomowa, **zaw. %** – zawartość procentowa, m_i – masa atomowa w atomowych jednostkach masy oraz I – spin jądrowy.

Spośród wszystkich piętnastu możliwych izotopologów cząsteczki homoatomowej ^{A₁}Zn^{A₂}Zn z różnymi kombinacjami mas atomowych m_1 i m_2 , istnieje jednaście z różnymi wartościami sumy liczb masowych A_1+A_2 . Każda z wibracyjnych składowych $\nu' \leftarrow \nu''$ w zarejestrowanym widmie wzbudzenia Zn₂ (w przejściu b³0_u⁺ ← X¹0_g⁺) składa się z dziewięciu składowych izotopowych o znaczącej (z punktu widzenia doświadczenia) zawartości procentowej (Tabela 4.5).

Pomiędzy każdymi dwoma kombinacjami $(m_1+m_2)_i$ i $(m_1+m_2)_j$ mas atomowych wewnątrz każdej składowej izotopowej o takiej samej wartości sumy atomowych liczb masowych A_1+A_2 istnieje przesunięcie izotopowe wyrażone wzorem (2.27). Amplitudy odpowiadające tak przesuniętych składowym (m_1+m_2) (Rysunek 4.5 (b)) poszczególnych przejść wibracyjnych $\nu' \leftarrow \nu''$ tworzą charakterystyczne "cieniowanie" profili składowych wibracyjnych widma, co przy nieuwzględnieniu struktury rotacyjnej może tłumaczyć widoczne różnice i asymetrie profili niektórych z nich (np. $2 \leftarrow 0$ i $0 \leftarrow 1$ na Rysunku 4.5 (c)).

A_1	A_2	A_1+A_2	$\mu_{\text{indywid.}}$	$\mu_{\text{średn.}}$	zaw. %	łącna zaw. %
64	64	128	31.965	31.965	23.649	23.649
64	66	130	32.456	32.456	27.136	27.136
64	67	131	32.697	32.697	3.988	3.988
64	68	132	32.933	32.948	18.236	26.020
66	66		32.963		7.784	
66	67	133	32.211	32.211	2.288	2.288
64	70	134	33.396	33.438	0.603	11.234
66	68		33.455		10.463	
67	67		33.464		0.168	
67	68	135	33.711	33.711	1.538	1.538
66	70	136	33.933	33.948	0.346	3.862
68	68		33.962		3.516	
67	70	137	34.197	34.197	0.051	0.051
68	70	138	34.455	34.455	0.222	0.222
70	70	140	34.963	34.963	0.004	0.004

Tabela 4.5: Homoatomowe izotopologi Zn₂. A_1 i A_2 – liczby masowe, $\mu_{\text{indywid.}}$ – masa zredukowana (w jedn. atomowych) oraz **zaw. %** – względna zawartość procentowa izotopologów, $\mu_{\text{średn.}}$ – średnia masa zredukowana i **łącna zaw. %** – łączna zawartość procentowa cząsteczek o tej samej wartości A_1+A_2 . Wszystkie izotopologi były uwzględnione w wykonanych symulacjach.



Rysunek 4.5: Widmo wzbudzenia Zn₂ - (a) zarejestrowane w przejściu $b^30_u^+ \leftarrow X^10_g^+$ przy użyciu gazu nośnego Ar. Dziewięć składowych wibracyjnych $v' \leftarrow v''=0$ (pionowe niebieskie linie w (b)) oraz "gorąca" progresja $v' \leftarrow v''=1$ z wyraźną składową $0 \leftarrow 1$ (zielone pionowe linie). Progresje z $v''=2$ (pomarańczowe pionowe linie) i $v''=3$ (różowe pionowe linie) są również obecne w widmie. (b) Amplitudy poszczególnych izotopologów (kolory odpowiadają opisowi podanemu w (a)). (c) Symulacja otrzymana w wyniku konwolucji każdej ze składowych izotopowych (m_1+m_2) (b) z funkcją Lorentza o szerokości 2.0 cm^{-1} .

Ostateczna symulacja widma wzbudzenia (c) została wykonana poprzez nałożenie na każdą składową izotopową (m_1+m_2) funkcji Lorentza o szerokości połówkowej równej 2.0 cm^{-1} . W celu sprawnego i efektywnego wykonywania symulacji wszystkie obliczenia, t.j. przesunięcia izotopowe wraz z uwzględnieniem zawartości procentowej wszystkich izotopów, jak również struktura rotacyjna (razem z jądrową statystyką spinową, czyli tzw. *spin alterations* – tu nie uwzględniane) oraz konwolucja, zostały zautomatyzowane w programie *Rotational Spectra Simulator*.

W tym miejscu wydaje się celowe opisanie całej procedury symulacji bardziej dokładnie, w szczególności sposobu dopasowania obliczanych w symulacjach częstości przejść wibracyjnych do tych zarejestrowanych w doświadczeniu.

Potencjałami wejściowymi, z pomocą których rozpoczęto symulacje, były reprezentacje Morse'a stanu wzbudzonego b³0_u⁺ z parametrami D'_e , ω'_e i $\omega'_e x'_e$ wyznaczonymi na podstawie analizy B-S oraz obliczonymi wstępnie parametrami D''_e , ω''_e i $\omega''_e x''_e$ stanu X¹0_g⁺. Symulacje z tak ustalonymi wartościami parametrów dały wstępnie zadowalającą zgodność z doświadczeniem. Niewielkie poprawki parametrów stanu podstawowego (o 0.13%, 0.9% i 1.4% odpowiednio dla D''_e , ω''_e i $\omega''_e x''_e$) prowadzące do wartości $D''_e = 242 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$, $\omega''_e = 25.9 \pm 0.45 \text{ cm}^{-1}$ i $\omega''_e x''_e = 0.69 \pm 0.03 \text{ cm}^{-1}$ pozwoliły jeszcze lepiej odtworzyć doświadczalne widmo w symulacjach, także dla innych $v' \leftarrow v'' = 2, 3$ przejść z tzw. "gorących" progresji. Co ważniejsze, umożliwiły zmniejszenie wartości błędów wyznaczonych wielkości, w szczególności dla głębokości studni D''_e .

Na tym etapie opracowania widma, do kompletnego opisu potencjałów (w reprezentacji Morse'a) brakowało jeszcze ostatniego spektroskopowego parametru jakim jest długość wiązania R_e , zarówno dla stanu podstawowego jak i wzbudzonego.

Tak jak wspomniano już wcześniej, bez rozdzielenia i analizy struktury rotacyjnej nie ma możliwości bezpośredniego wyznaczenia tego parametru. Niemniej jednak analiza oraz symulacje widma pozwoliły wyznaczyć z zadowalającą dokładnością wielkość $\Delta R_e = R''_e - R'_e$, będącą różnicą długości wiązania w stanie podstawowym R''_e i wzbudzonym R'_e . Wielkość ΔR_e decyduje o rozkładzie natężeń przejść wibracyjnych, stąd decydującym kryterium, na podstawie którego ją wyznaczono była zgodność symulowanego profilu z widmem zarejestrowanym w doświadczeniu. Po wielu próbach udało się znaleźć takie wartości $R'_e = 4.58 \pm 0.01 \text{ \AA}$ oraz $R''_e = 4.19 \pm 0.1 \text{ \AA}$, które dały najlepszą zgodność symulacji z doświadczeniem (Rysunek 4.5).

Ostatecznie wszystkie spektroskopowe parametry reprezentacji Morse'a wyznaczone przez Autora zostały zebrane w Tabeli 4.6. Parametry porównano z innymi wartościami doświadczalnymi wyznaczonymi przez Czajkowskiego i innych [51] oraz uzyskanymi w obliczeniach *ab initio* przez Ellingsen i innych [57], Figgen i innych [58], Yu i Dolga [49] oraz Schautza i innych [50].

Zn₂: b³0_u⁺(4³P₁)					
Parametr	Doświadczenie		<i>Ab initio</i>		
ω'_e (cm ⁻¹)	20.6 ± 0.1 ^a	20.1 ± 0.2 ^b	22.6 ^c	18.6 ^d	
$\omega'_e x'_e$ (cm ⁻¹)	0.58 ± 0.01 ^a	0.47 ± 0.05 ^b	0.59 ^c	—	
D'_e (cm ⁻¹)	182.6 ± 0.5 ^a	215 ± 1 ^b	209.7 ^c	157 ^d	
R'_e (Å)	4.58 ± 0.01 ^a	4.97 ± 0.07 ^b	3.99 ^c	4.32 ^d	
X¹0_g⁺					
ω''_e (cm ⁻¹)	25.9 ± 0.45 ^a	25.7 ± 0.2 ^b	21.4 ^d	22.0 ^e	21.1 ^f
$\omega''_e x''_e$ (cm ⁻¹)	0.69 ± 0.03 ^a	0.60 ± 0.05 ^b	—	—	0.51 ^f
D''_e (cm ⁻¹)	242 ± 1 ^a	274 ± 1 ^b	197 ^d	194 ^e	206.6 ^f
R''_e (Å)	4.19 ± 0.01 ^a	4.80 ± 0.07 ^b 4.67 ^b	3.93 ^d	3.96 ^e	3.889 ^f

Tabela 4.6: Parametry reprezentacji Morse'a. Wartości parametrów potencjałów stanu wzbudzonego b³0_u⁺(4³P₁) i podstawowego X¹0_g⁺ wyznaczone przez Autora ^a na podstawie analizy widma wzbudzenia cząsteczki Zn₂ zarejestrowanego w przejściu b³0_u⁺ ← X¹0_g⁺ oraz inne: ^b Ref. [51] (dośw.); ^c Ref. [57], ^d Ref. [58], ^e Ref. [49], ^f Ref. [50] (*ab initio*).

Porównanie krzywych energii potencjalnej zaprezentowano również na Rysunku 4.6, na którym oprócz potencjałów wyznaczonych w pracy [51] oraz punktów *ab initio* z pracy [57] i [41] dodatkowo naniesiono długozasięgowe charakterystyki C_6/R^6 ($C'_6 = 370$ jedn. at. [63] oraz $C''_6 = 345$ jedn. at. [10]) dla obu stanów. Długozasięgowa reprezentacja jest właściwa dla odległości międzyjądrowych R większych niż tzw. promień LeRoya

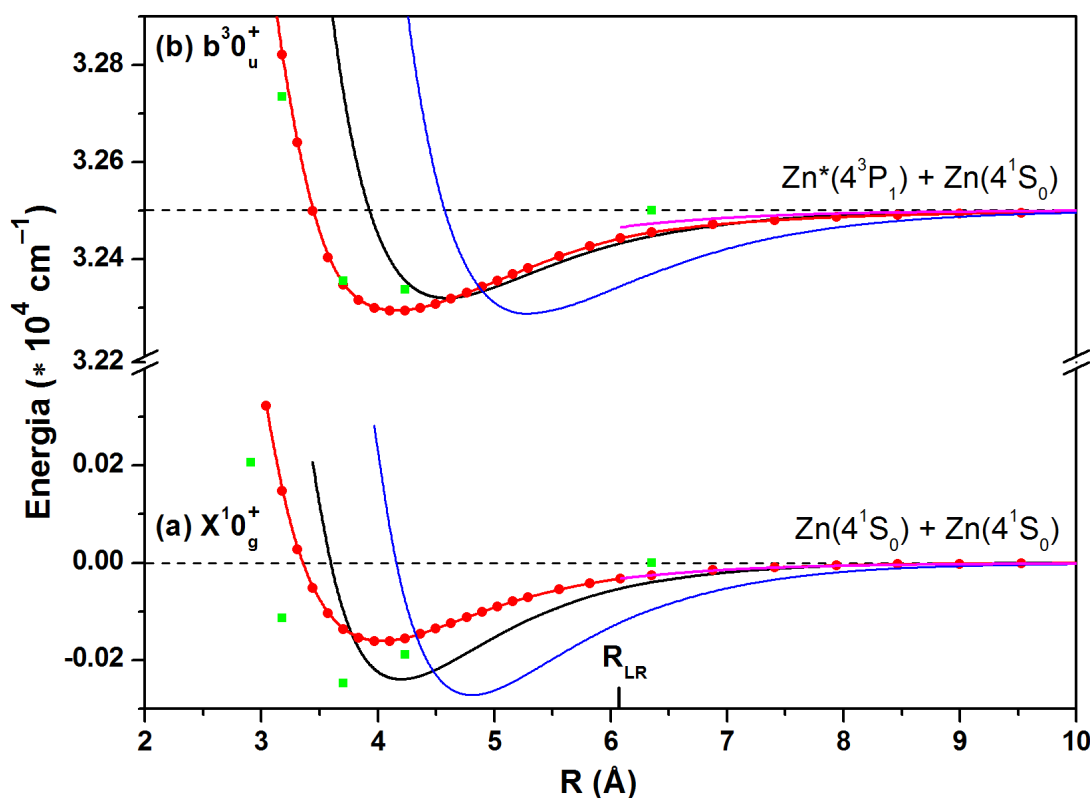
$$R_{LR} = 2 \left(\sqrt{\langle R_{Me}^2 \rangle} + \sqrt{\langle R_{GS}^2 \rangle} \right),$$

gdzie $\langle R_a^2 \rangle$ ($a = \text{Me}$ lub GS) jest wartością oczekiwaną kwadratu promienia elektronowego niezapełnionej powłoki walencyjnej atomu a (tzn. promień powłoki elektronu walencyjnego). Dla Zn₂ promień LeRoya redukuje się do $R_{LR} = 4 \sqrt{\langle R_{Zn}^2 \rangle} = 6.08 \text{ \AA}$.

Jest widoczne, zwłaszcza dla potencjału stanu X¹0_g⁺, że długozasięgowe charakterystyki C_6/R^6 zgadzają się dobrze z wyznaczonymi w doświadczeniu krzywymi. Ponadto, zadowalająca zgodność parametrów otrzymanych przez Autora z innymi wynikami doświadczalnymi, jak i obliczonymi z użyciem metod *ab initio*, mogą świadczyć o poprawności wykonanych pomiarów oraz ich analizy.

Należy jednak zwrócić uwagę, że długości wiązania R_e'' wyznaczona w pracy [51] została otrzymana przy założeniu, że tylko siły vdW są odpowiedzialne za wiązanie atomów Zn w stanie podstawowym (relacja dyspersyjna Londona [6]).

Jak już wcześniej wspomniano, z teoretycznych prac oraz obliczeń *ab initio* [49, 50] wynika, że wiązanie w stanie podstawowym cząsteczki Zn_2 posiada kowalencyjną domieszkę, która wpływa na zmniejszenie długości wiązania R_e'' oraz głębokości studni potencjału D_e'' . Wartości tych parametrów uzyskane przez Autora (patrz Rysunek 4.6 i Tabela 4.6), wyraźnie mniejsze niż wartości "czysto vdW" z pracy [51], mogą potwierdzać ten fakt.

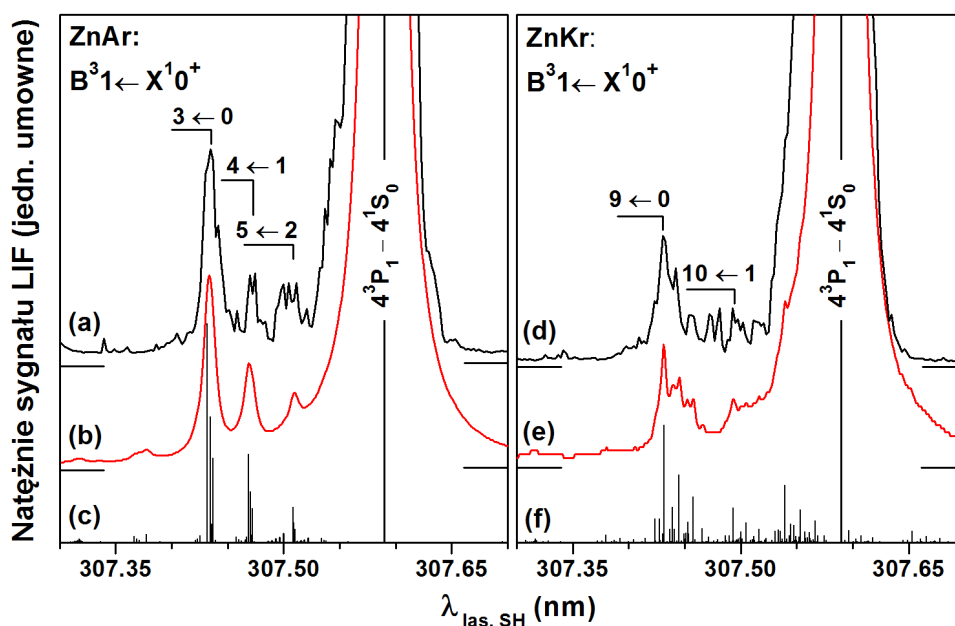


Rysunek 4.6: Porównanie potencjałów międzyatomowych stanu podstawowego $X^10_g^+$ oraz stanu wzbudzonego $b^30_u^+$ cząsteczki Zn_2 - wyznaczone przez Autora (czarne linie) na podstawie analizy widma wzbudzenia zarejestrowanego w przejściu $b^30_u^+ \leftarrow X^10_g^+$. Krzywe doświadczalne uzyskane w pracy [51] (niebieskie linie) oraz reprezentacje *ab initio* z prac [57] (zielone kwadraty) i [41] (czerwone punkty). Dodatkowo, od odległości R_{LR} (różowe linie) zaznaczono długościowe reprezentacje C_6/R^6 (wyjaśnienie w tekście).

4.1.3.2 Symulacje widma wzbudzenia cząsteczek ZnAr i ZnKr zarejestrowanego w przejściu $B^31 \leftarrow X^10^+$

Jak już wspomniano na początku tej sekcji, widmo wzbudzenia cząsteczki Zn_2 zarejestrowane w przejściu $b^30_u^+ \leftarrow X^10_g^+$ przy użyciu Ar i Kr, zawiera składowe leżące w pobliżu linii atomowej (Rysunek 4.7), które nie pochodzą od Zn_2 .

W badaniach opisanych w pracy [51] przejścia pochodzące od ZnAr nie były obserwowane, niemniej jednak w doświadczeniu wykonanym przez Autora z całą pewnością zostały zarejestrowane fragmenty zmieniające się w zależności od użytego gazu nośnego. Co więcej, obserwacje i pomiary potwierdzono z bardzo dobrą powtarzalnością dla różnych parametrów i warunków fizycznych panujących w trakcie pomiarów. Jednakże, bez dodatkowego doświadczalnego potwierdzenia i weryfikacji tych widm, próby wyjaśnienia przeprowadzone przez Autora, mogą sprawiać wrażenie spekulatywnych i niekompletnych.



Rysunek 4.7: Fragmenty widm wzbudzenia Zn_2 z Rysunku 4.2 - pochodzące od cząsteczek heteroatomowych ZnGS (GS = Ar, Kr). Widma zawierają dobrze rozdzielone "zimne" i "gorące" $v' \leftarrow v''$ składowe wibracyjne zarejestrowane w przejściu $B^31 \leftarrow X^10^+$ cząsteczek (a) ZnAr oraz (d) ZnKr. Symulacje (b) i (e) profili widm tych cząsteczek, będące wynikiem konwolucji poszczególnych (m_1+m_2) składowych (c) i (f) izotopowych (Tabela 4.7) z funkcją Lorentza o szerokości połówkowej z zakresu od 0.5 do 1.0 cm^{-1} , przy założeniu $T_v = 30$ K.

Cała analiza widm leżących w krótkofalowym sąsiedztwie linii atomowej sprowadzała się do próby odtworzenia ich w symulacjach. Oparta została na dwóch zasadniczych założeniach, częściowo zasugerowanych wynikami pracy [59]. Po pierwsze, że w doświadczeniu istnieje możliwość wzbudzania także cząsteczek typu ZnGS . Po drugie, że obserwowane profile pochodzą z przejścia $B^31 \leftarrow X^10^+$. Pierwsze założenie zostało potwierdzone już w trakcie wykonywania pomiarów. Zmiana gazu nośnego z Ar na Kr, manifestowała się zarówno jakościowymi jak i ilościowymi zmianami sygnału. Widać to porównując widma (a) i (d) z Rysunku 4.7. Weryfikacja drugiego założenia nastąpiła samoistnie. W trakcie wykonywania obliczeń okazało się, że dla drugiego z możliwych przejść – $A^30^+ \leftarrow X^10^+$ (z asymptotą atomową 4^3P_1 skorelowane są tylko dwa stany bezpośredni dostępne we wzbudzeniu, Rysunek 4.3), nawet przy dużych zmianach parametrów obu stanów otrzymywane wyniki w żaden sposób nie odtwarzały wyników doświadczalnych.

Wstępna identyfikacja tych przejść została zasygnalizowana i pogładowo wyjaśniona (w oparciu o Rysunek 4.3) już wcześniej. Przejdziemy teraz do opisu symulacji, w których podjęto próbę jakościowej rekonstrukcji zarejestrowanych profili cząsteczek ZnAr i ZnKr .

Tak jak w przypadku widma cząsteczki Zn_2 symulacje wykonywane były dwuetapowo. W pierwszym etapie, przy użyciu programu *LEVEL* obliczono położenia i amplitudy przejść wibracyjnych. Potencjałami stanu podstawowego X^10^+ oraz wzbudzonego B^31 , od których rozpoczęto symulacje, były reprezentacje *ab initio* odpowiednio z prac [61] i [60]. Okazało się jednak, że symulacje wykonane dla tych potencjałów nie odtwarzały dobrze widm doświadczalnych (a) i (d) z Rysunku 4.7. Głównym powodem tego była nieodpowiednia wartość parametru $\Delta R_e = R_e'' - R_e'$. Dlatego, aby poprawić zgodność symulacji z doświadczeniem zdecydowano się zmienić względne położenie potencjałów *ab initio*. Taka procedura jest dobrze znaną metodą znaną np. z prac [66] i [67], która bardzo dobrze sprawdziła się i okazała swoją skuteczność podczas opracowywania widma cząsteczki CdKr . Zwiększenie wartości ΔR_e o 0.72 \AA oraz o 0.27 \AA odpowiednio w przypadku cząsteczki ZnAr oraz ZnKr , umożliwiły uzyskanie satysfakcjonujących wyników.

W drugim etapie uwzględniono strukturę izotopową zidentyfikowanych składowych wibracyjnych, zarejestrowanych w przejściu $B^31 \leftarrow X^10^+$ i pochodzących od heteroatomowych cząsteczek ZnGS .

A_1	A_2	A_1+A_2	$\mu_{\text{indyw.}}$	zaw. %	A_1	A_2	A_1+A_2	$\mu_{\text{indyw.}}$	zaw. %
ZnKr					70	82		37.723	0.071
64	78	142	35.117	0.170	68	84	152	37.538	10.688
66	78	144	35.712	0.098	66	86		37.302	4.827
64	80		35.517	1.109	70	83	153	37.934	0.071
67	78	145	36.003	0.014	67	86		37.620	0.709
68	78	146	36.290	0.066	70	84	154	38.141	0.353
66	80		36.125	0.636	68	86		37.933	3.244
64	82		35.906	5.588	70	86	156	38.549	0.107
ZnAr					64	36	100	23.018	0.164
67	80	147	36.424	0.093	66	36	102	23.271	0.094
64	83		36.097	5.592	64	38		23.819	0.031
70	78	148	36.853	0.002	67	36	103	23.395	0.014
68	80		36.717	0.428	68	36		23.516	0.063
66	82		36.528	3.206	66	38	104	24.090	0.018
64	84		36.285	27.719	64	40		24.591	48.436
67	82	149	36.833	0.471	67	38	105	24.223	0.003
66	83		36.725	3.209	68	38		24.352	0.012
70	80	150	37.294	0.014	70	36	106	23.751	0.002
68	82		37.133	2.154	66	40		24.881	27.788
67	83		37.034	0.472	67	40	107	25.022	4.084
66	84		36.920	15.903	70	38	108	24.605	0.0004
64	86		36.654	8.413	68	40		25.160	18.675
68	83	151	37.337	2.156	70	40	110	25.429	0.618
67	84		37.232	2.337					

Tabela 4.7: Izotopologi ZnKr i ZnAr – wszystkie możliwe dwuatomowe kombinacje izotopów Zn z Kr i Ar tworzące heteroatomowe cząsteczki ${}^{A_1}\text{Zn}{}^{A_2}\text{GS}$ (GS = Kr lub Ar). A_1 i A_2 – atomowe liczby masowe; $\mu_{\text{indyw.}}$ – masa zredukowana (w jednostkach atomowych); **zaw. %** – względna zawartość procentowa poszczególnych izotopologów. Wszystkie izotopologi były uwzględnione w symulacjach.

Cząsteczka ZnKr posiada trzydzieści izotopologów, z czego tylko czternaście z nich posiada znaczącą zawartość procentową. W przypadku cząsteczki ZnAr wszystkich izotopologów jest ponad dwa razy mniej (piętnaście), istotne są tylko cztery (Tabela 4.7).

Analogicznie jak dla Zn_2 przesunięcia izotopowe poszczególnych składowych obliczono ze wzoru (2.27) przy użyciu programu *Rotational Spectra Simulator*. Ostatecznie, dokonując konwolucji każdej z izotopowych składowych wyznaczono ostateczny kształt badanych profili (b) i (e) prezentowanych na Rysunku 4.7.

4.1.4 Podsumowanie

Zasadniczym celem postawionym przez Autora było wykonanie pomiarów widma wzbudzenia cząsteczki Zn_2 . Należy podkreślić pionierski aspekt tych pomiarów. Była to pierwsza próba badań spektroskopowych cząsteczek Zn_2 przeprowadzona w krakowskiej grupie badawczej. Z uwagi na techniczne trudności spektroskopii laserowej w wiązce naddźwiękowej z użyciem cynku, o czym była mowa na początku rozdziału, wybrano zbadane już wcześniej przejście $b^30_u^+ \leftarrow X^10_g^+$. Taki wybór zapewniał dwie rzeczy. Po pierwsze, wiadomym było w jakim obszarze spektralnym należy widma szukać. Po drugie i ważniejsze, widmo to zostało doświadczalnie przeanalizowane, dając tym samym możliwość porównania uzyskanych wyników z istniejącymi w literaturze [51].

W doświadczeniu wykonanym przez Autora, cząsteczki Zn_2 były produkowane w swobodnej wiązce naddźwiękowej przy użyciu dwóch różnych gazów nośnych – Ar i Kr. Takie podejście umożliwiło jednoznaczny weryfikację przejść pochodzących od Zn_2 . Dodatkowo, stworzyło warunki do zaobserwowania przejść pochodzących również od heteroatomowych cząsteczek $ZnAr$ i $ZnKr$. Analiza Birge’a-Sponer ”zimnych” ($v' \leftarrow v''=0$) progresji wibracyjnych cząsteczki Zn_2 , zarejestrowanych w bezpośrednim wzbudzeniu, ze swojego stanu podstawowego $X^10_g^+$ do stanu wzbudzonego $b^30_u^+(4^3P_1)$ umożliwiła wyznaczenie parametrów spektroskopowych stanu wzbudzonego. Właściwa interpretacja ”gorących” ($v' \leftarrow v''=1, 2, 3$) przejść połączona z analizą oraz symulacjami pozwoliła scharakteryzować również stan podstawowy. Uwzględnienie wpływu struktury izotopowej na obserwowane widma dało podstawy do interpretacji charakterystycznego kształtu niektórych składowych wibracyjnych.

W celu opisanie potencjałów międzyatomowych obu stanów biorących udział w badanym przejściu, zastosowano funkcję Morse’a – odpowiednią do porównania uzyskanych wyników z innymi doświadczalnymi oraz uzyskanymi z obliczeń *ab initio*. Prezentowane rezultaty (na Rysunku 4.6 oraz w Tabeli 4.6) wykazują dużą zgodność z przewidywaniami teoretycznymi, jak i wcześniejszymi wynikami doświadczalnymi.

W ramach współpracy krakowskiej grupy badawczej z grupą z Uniwersytetu Gdańskiego zajmującą się obliczeniami teoretycznymi, wykonano tzw. walencyjne

obliczenia *ab initio* potencjałów międzyatomowych stanów elektronowych badanych w doświadczeniu. Obliczenia dla stanów zostały przeprowadzone na różnych poziomach dokładności. Stan podstawowy, bardziej interesujący ze względu na hipotezę o kowalencyjnym domieszkowaniu wiązania, został policzony z uwzględnieniem wszystkich 40 elektronów rdzenia atomowego. Dodatkowo, uwzględniono również inne istotne poprawki, jak np. tzw. *counterpoise correction* [68] oraz efekt sprzężenia spin-orbita. Wspomnianą poprawkę stosuje się w celu redukcji błędu superpozycji bazy BSSE (ang. *Basis Set Superposition Error*) wynikającego z używania w obliczeniach skończonych baz.

Zarówno obliczone w ten sposób parametry D''_e oraz R''_e , jak i wyznaczone przez Autora doświadczalnie są mniejsze niż wartości "czysto" vdW z pracy [51]. Fakt ten pozwala twierdzić, że po raz pierwszy uzyskano doświadczalne potwierdzenie istnienia kowalencyjnego wkładu do wiązania w stanie podstawowym cząsteczki Zn_2 . Jest to ważny rezultat, który stanowi istotny wkład do badań poświęconych zrozumieniu szczegółów oddziaływania vdW.

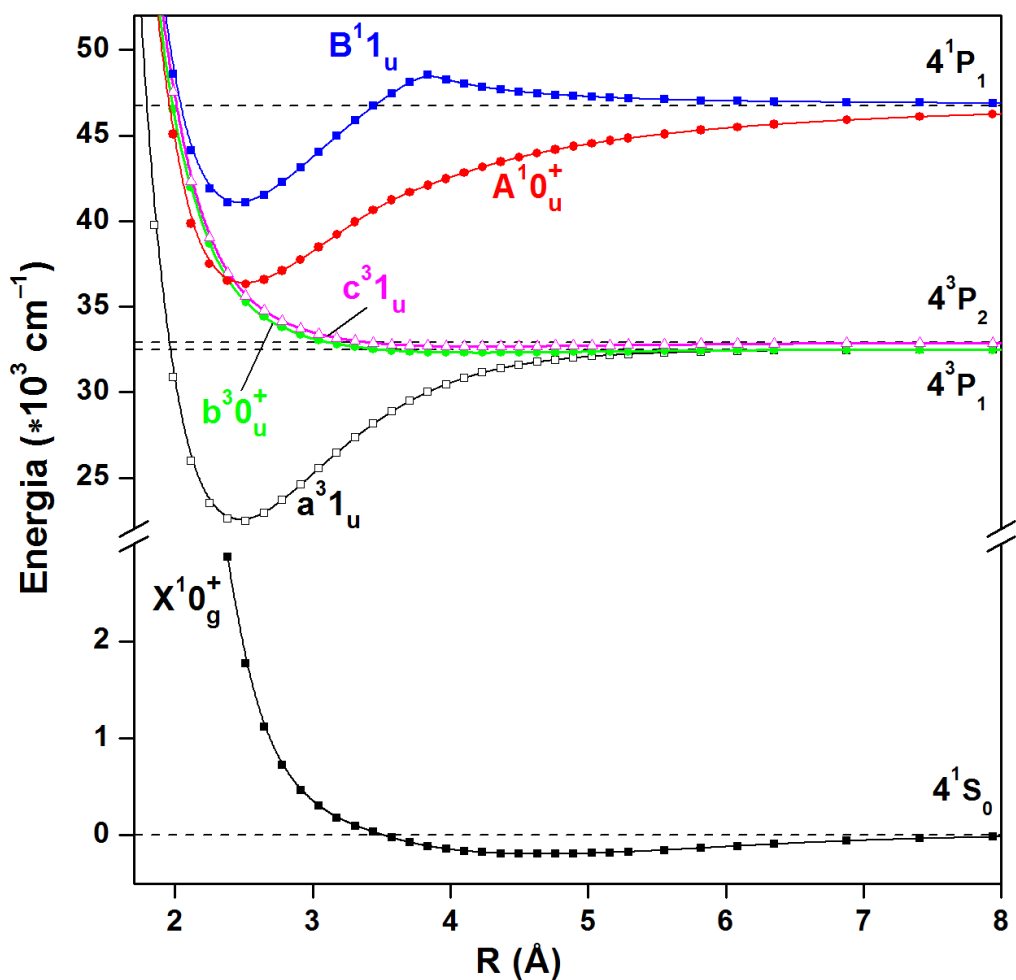
Leżące w krótkofalowym sąsiedztwie linii atomowej fragmenty zarejestrowanego widma wzbudzenia (Rysunek 4.7), różniące się w zależności od rodzaju użytego gazu nośnego, przeanalizowano pod kątem możliwości wzbudzania również cząsteczek typu ZnGS ($\text{GS} = \text{Ar}, \text{Kr}$). Symulacje wykonane dla dwóch możliwych (w doświadczeniu) przejść elektronowych, przy założeniu potencjałów *ab initio* z pracy [60], pozwoliły ustalić przejście $\text{B}^31 \leftarrow \text{X}^10^+$ jako bardziej prawdopodobne oraz jakościowo wyjaśnić obserwowane widma.

4.1.5 Próby rejestracji widm wzbudzenia cząsteczki Zn_2 w przejściach $\text{c}^31_u \leftarrow \text{X}^10_g^+$, $\text{A}^10_u^+ \leftarrow \text{X}^10_g^+$ i $\text{B}^11_u \leftarrow \text{X}^10_g^+$

W tym miejscu należy wspomnieć, że dla cząsteczki Zn_2 Autor podjął także próby rejestracji widm wzbudzenia w przejściach $\text{c}^31_u \leftarrow \text{X}^10_g^+$, $\text{A}^10_u^+ \leftarrow \text{X}^10_g^+$ oraz $\text{B}^11_u \leftarrow \text{X}^10_g^+$. Krzywe potencjałów międzyatomowych stanów elektronowych zaangażowanych w badane przejścia otrzymane w wyniku obliczeń *ab initio* [41] przedstawione są na Rysunku 4.8. Zarówno na tym rysunku, jak i na innych, na których prezentowane są punktowe reprezentacje krzywych potencjałów międzyatomowych, dyskretne wartości punktowe połączone są gładkimi liniami w celu

ich łatwiejszej analizy wzrokowej.

Zgodnie z analogią z cząsteczką Cd_2 (por. [23]), widmo wzbudzenia typu *bound* $\leftarrow bound$ powstające w przejściu $c^31_u \leftarrow X^10_g^+$ powinno znajdować się w obszarze pomiędzy niewidoczną w doświadczeniu linią atomową $4^3P_2 - 4^1S_0$, której odpowiada energia $32890.327 \text{ cm}^{-1}$ (303.95 nm), a obserwowaną doświadczalnie linią $4^3P_1 - 4^1S_0$ odpowiadającej energii 32501.40 cm^{-1} (307.59 nm).



Rysunek 4.8: Potencjały międzyatomowe Zn_2 - Reprezentacje *ab initio* [41] stanu podstawowego $X^10_g^+$ oraz wzbudzonych stanów elektronowych a^31_u , $b^30_u^+$, c^31_u , $A^10_u^+$, B^11_u dostępnych w bezpośrednim wzbudzeniu. Stan podstawowy (czarna gruba linia z punktami) oraz wzbudzone stany elektronowe $b^30_u^+$, c^31_u , $A^10_u^+$ i B^11_u były badane (lub podjęto próby ich zbadania) przez Autora (odpowiednio linia zielona, różowa, czerwona i niebieska).

Pięć prób podjętych przez Autora w celu zarejestrowania tego widma nie przyniosło jednoznacznych wyników. Uzyskany w doświadczeniu zaledwie bardzo mały wzrost rejestrowanego sygnału w okolicy 304 nm pozwala jedynie spekulować na temat obecności przejść, które mogłyby należeć do poszukiwanego widma powstającego w przejściu $c^31_u \leftarrow X^10_g^+$. Próby będą kontynuowane, szczególnie z użyciem źródła cząsteczek w nowej konstrukcji (por. Sekcja 3.2).

Elektronowe stany singletowe $A^10_u^+$ oraz B^11_u korelują do wspólnej asymptoty atomowej 4^1P_1 , której odpowiada energia $46745.404 \text{ cm}^{-1}$ (213.86 nm).

W poszukiwaniu widma wzbudzenia powstającego w przejściu $A^10_u^+ \leftarrow X^10_g^+$, które na podstawie oszacowania wynikającego z analogicznego przejścia w cząsteczce Cd_2 , jak również symulacji wykonanych na podstawie wyników obliczeń *ab initio* Czuchaja [64] oraz z pracy [41] powinno znajdować się w obszarze 220 nm–240 nm także przeprowadzono kilka prób. Niestety i one nie dostarczyły przekonujących wyników. W przebadanych obszarach 221–223.5 nm, 224–238 nm, 227–234 nm oraz 233–244 nm brak było jednoznacznych oznak występowania przejść cząsteczkowych.

Widma wzbudzenia powstającego w przejściu $B^11_u \leftarrow X^10_g^+$ również bez powodzenia poszukiwano w obszarze 205 nm–212 nm. W tym przypadku niewielki wzrost sygnału w okolicach 207.5 nm może sugerować prawdopodobną obecność przejść cząsteczkowych należących do przejścia $B^11_u \leftarrow X^10_g^+$. Niestety bez uzyskania większego i bardziej jednoznacznego sygnału w doświadczeniu interpretacje zarejestrowanego sygnału pozostają jedynie w sferze spekulacji.

W tym miejscu należy wspomnieć, że stan B^11_u był badany na podstawie pomiarów poszerzenia atomowej linii rezonansowej $\text{Zn}(4^1P_1 - 4^1S_0)$ w doświadczeniu wykorzystującym metodę klasycznej spektroskopii absorbcyjnej [69]. Zgodnie z obliczeniami *ab initio* [41] oraz na podstawie podobieństwa z analogicznym stanem w cząsteczce Cd_2 [40, 44, 46] stan B^11_u w cząsteczce Zn_2 powinien posiadać barierę potencjału (por. Rysunek 4.8). Badania Kubkowskiej i innych [69] potwierdziły obecność tej bariery i umożliwiły oszacowanie jej wysokości.

Główna przyczyna niepowodzeń wszystkich prób podjętych przez Autora w celu zarejestrowania poszukiwanych widm wzbudzenia powstających w przejściach $c^31_u \leftarrow X^10_g^+$, $A^10_u^+ \leftarrow X^10_g^+$ oraz $B^11_u \leftarrow X^10_g^+$ jest upatrywana w nieefektywnej produkcji cząsteczek Zn_2 . Najprawdopodobniej do obserwacji tych przejść czą-

steczkowych wymagana jest znacząco większa liczba cząsteczek produkowanych w doświadczeniu, których zbyt mała ilość nie może dostarczyć odpowiednio dużego sygnału LIF. Tak jak już stwierdzono w Sekcji 3.2, wiąże się to z koniecznością podgrzewania cynku do wyższych temperatur T_0 , co pociąga za sobą zastosowanie lepszego (bardziej wytrzymałego) źródła cząsteczek.

Innym problemem napotykanym w trakcie wykonywania pomiarów była zmiana i nieregularna praca lasera barwnikowego używanego w doświadczeniu. Duże fluktuacje natężenia promieniowania drugiej harmonicznej lasera barwnikowego mogły być spowodowane niestabilnością temperaturą lasera $Nd^+:YAG$ pompującego laser barwnikowy oraz samych barwników z nim używanych. Pomimo stosowania klimatyzacji w pomieszczeniu laboratoryjnym oraz chłodzenia obiegów barwnika nie do końca udało się wyeliminować negatywny wpływ temperatury na pracę układu laserowego.

Jeszcze innym powodem niepowodzeń mógł być wybór nieodpowiednich obszarów spektralnych do poszukiwań widm. Jednak posiadane przez Autora informacje, na podstawie których ustalono prawdopodobne zakresy występowania widm sugerowały taki właśnie wybór. Lepsze oszacowanie obszarów spektralnych, w których spodziewane są widma nie jest możliwe bez posiadania bardziej dokładnych potencjałów międzyatomowych interesujących stanów cząsteczkowych. Ten fakt może dostarczać motywacji do wykonania nowych obliczeń *ab initio*.

Wszystkie wymienione tutaj powody wydają się prawdopodobne, jednak decydujące znaczenie, według Autora, związane było z niewystarczającą produkcją cząsteczek Zn_2 , dlatego bardzo obiecująca wydaje się perspektywa i możliwość użycia nowego molibdenowego piecyka częściowo wykonanego według projektu Autora.

4.2 Widma wzbudzenia cząsteczek ZnNe, ZnAr i ZnKr zarejestrowane w przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ – analiza odpychającej części potencjału stanu $D^1\Sigma_0^+(4^1P_1)$

4.2.1 Wstęp

Podobnie jak w przypadku homoatomowej cząsteczki Zn_2 , jest tylko kilka prac doświadczalnych [12, 70–74, 76] i teoretycznych [59–61, 77] dotyczących badań vdw cząsteczek heteroatomowych $ZnGS$ ($GS = He, Ne, Ar, Kr, Xe$) w wiązce naddźwiękowej. Główne powody takiego stanu rzeczy zostały już wymienione na początku poprzedniej sekcji.

Istniejące w literaturze prace, w głównej mierze poświęcone są spektroskopowej charakterystyce stanu podstawowego $X^1\Sigma_0^+$ oraz tylko jednego singletowego stanu wzbudzonego $C^1\Pi_1$, skorelowanego z asymptotą atomową 4^1P_1 . Dla cząsteczki $ZnNe$ są to prace McCafrey’a i innych [70] oraz Koperskiego i Czajkowskiego [74], dla $ZnAr$ – Wallace’a i innych [71] oraz Koperskiego i Czajkowskiego [75], dla $ZnKr$ – Wallace’a i innych [72] oraz Kubkowskiej i innych [76], zaś dla $ZnXe$ – Wallace’a i innych [73]. Najlżejsza cząsteczka $ZnHe$ była badana tylko w pracach teoretycznych Czuchaja i współpracowników [59–61] oraz Bera i Dasa [77], poświęconych obliczeniom *ab initio*. Doświadczalnie natomiast cząsteczka $ZnHe$ była systematycznie pomijana z uwagi na ekstremalnie trudne warunki, jakie muszą być spełnione w trakcie wykonywania pomiarów, tzn. bardzo wysoką temperaturę T_0 oraz wysokie ciśnienie gazu nośnego p_0 . Należy zaznaczyć, że próbę pomiaru widma cząsteczki $ZnHe$ podjął również Autor, niestety zakończyła się ona niepowodzeniem. Udało się zarejestrować jedynie profil linii powstający w przejściu atomowym $4^1P_1-4^1S_0$. Jednak pozbawiony był on jakiegokolwiek asymetrii sugerującej obecność sygnału pochodzącego z przejść cząsteczkowych.

Jeśli chodzi o brak doświadczalnych charakterystyk cząsteczek $ZnGS$ w ich trypletowych stanach elektronowych skorelowanych z asymptotą 4^3P_1 i dostępnych bezpośrednio we wzbudzeniu, tj. stanów $A^3\Sigma^+$ oraz $B^3\Sigma^+$, może to być spowodowane niezwykle długimi czasami życia cząsteczek w tych stanach. Sugestia taka wysunięta przez Czuchja w pracy [60] oznacza w praktyce, że wzbudzone świa-

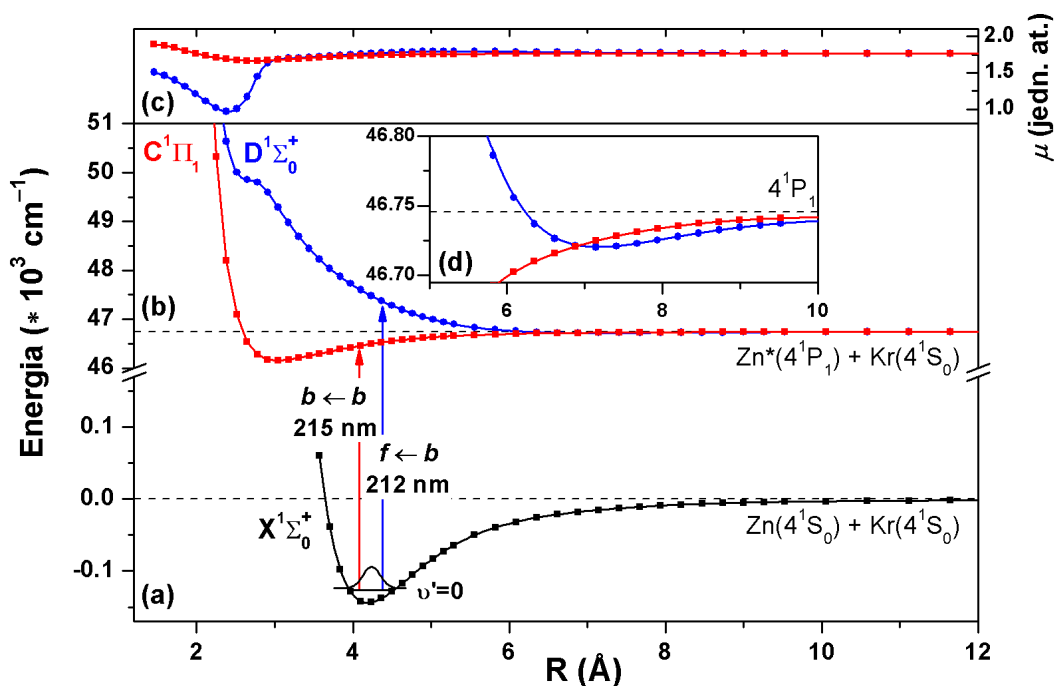
tłem laserowym widma wzbudzenia w przejściach $A^30^+ \leftarrow X^10^+$ i $B^31 \leftarrow X^10^+$, nie mogą być obserwowane w doświadczeniach przeprowadzanych przy użyciu metody wiązki naddźwiękowej.

Obrazowo można to wytłumaczyć w następujący sposób. Absorbpcja rezonansowego promieniowania laserowego przenosi cząsteczki ze stanu podstawowego do któregoś ze stanów wzbudzonych (A^30^+ lub B^31). Następnie, w procesie emisji spontanicznej, zaabsorbowana energia zostaje wypromieniowana i może być zarejestrowana w formie sygnału LIF, cząsteczki zaś wracają do swojego stanu podstawowego. Rozważając geometrię układu pomiarowego (por. Sekcja 3.2) oraz typowe warunki fizyczne panujące w wiązce naddźwiękowej (np. Tabela 3.1), cały proces powstawania i obserwacji widm nie może trwać dłużej, niż czas życia cząsteczek w stanie wzbudzonym. Jeśli jednak czas ten jest dłuższy niż czas, w którym cząsteczki znajdują się jeszcze w polu detekcji, zanim zdążą wyemitować energię w postaci sygnału LIF opuszczają obszar detekcji nie będąc zaobserwowanymi. Dopiero bezpośrednie doświadczalne pomiary czasów życia tych stanów wzbudzonych mogą jednoznacznie zweryfikować tę hipotezę. Najnowsze zaś pomiary widma $B^31 \leftarrow X^10^+$ cząsteczek ZnAr i ZnKr opisane w poprzednim podrozdziale, wykonane przez Autora przy okazji rejestracji widma Zn₂, stawiają hipotezę w nowym świetle motywując do dalszych badań.

Jak już wspomniano, najlepiej przebadane doświadczalnie stany cząsteczek ZnGS, to stan podstawowy $X^1\Sigma_0^+$ oraz singletowy wzbudzony $C^1\Pi_1$. Analiza struktur rotacyjnych w izotopowo rozdzielonych widmach wzbudzenia, zarejestrowanych w przejściu $C^1\Pi_1 \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ cząsteczek ZnNe [70], ZnAr [71], ZnKr [72] oraz ZnXe [73], pozwoliły autorom zaproponować prosty model oddziaływania pomiędzy wzbudzonym atomem metalu Zn we wzbudzonym stanie cząsteczkowym $C^1\Pi_1(4^1P_1)$ a atomem gazu szlachetnego GS w stanie podstawowym, w pobliżu dna studni potencjału. Wyznaczono także najważniejsze stałe spektroskopowe D_e i R_e oraz wibracyjne ω_e i $\omega_e x_e$, jak również rotacyjne B_e , α_e i γ_e dla obu stanów zaangażowanych w badane przejście. Ponadto, stan podstawowy ZnNe przebadano doświadczalnie na podstawie widma wzbudzenia przy użyciu tego samego przejścia również w pracy [74]. Dla cząsteczki ZnAr, w pracy [75], scharakteryzowano stan podstawowy również pod kątem odpychającej części potencjału.

Drugi singletowy stan wzbudzony $D^1\Sigma_0^+$ (Rysunek 4.9), skorelowany z asymp-

totą atomową 4^1P_1 jest praktycznie całkowicie odpychający. Na Rysunku 4.9 przedstawione są potencjały ZnKr, jednak układ krzywych dla pozostałych cząsteczek, w tym ZnXe, jest zupełnie analogiczny.



Rysunek 4.9: Potencjały międzyatomowe ZnKr - (a) stanu podstawowego oraz (b) singletowych stanów wzbudzonych $C^1\Pi_1$ i $D^1\Sigma_0^+$ skorelowanych z asymptotą atomową 4^1P_1 . Pionowymi strzałkami zaznaczono przejścia ze stanu $X^1\Sigma_0^+$ *bound* \leftarrow *bound* ($b \leftarrow b$) do stanu $C^1\Pi_1$ i *free* \leftarrow *bound* ($f \leftarrow b$) do stanu $D^1\Sigma_0^+$ oraz związane z nimi (c) momenty dipolowe μ . Krzywe w postaci punktów (połączonych gładką linią) zostały narysowane na podstawie obliczeń *ab initio* Krońniciego, z pracy [45]. Dodatkowo, dla stanu $X^1\Sigma_0^+$ zaznaczono poziom vibracyjny $v''=0$ oraz odpowiadający mu kwadrat funkcji falowej. (d) powiększenie okolicy studni potencjału stanu $D^1\Sigma_0^+$.

Stan wzbudzony $D^1\Sigma_0^+$ został przebadany przy użyciu metody wiązki nadźwiękowej jedynie dla najcięższego dimeru ZnXe. Badania Wallace'a i innych [73] oparte były na widmach wzbudzenia typu *bound* \leftarrow *bound* oraz *free* \leftarrow *bound* zarejestrowanych w przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$. Przeprowadzona w [73] analiza kilkunastu dobrze rozdzielonych składowych vibracyjnych, razem z równoległe wykonywanymi symulacjami, dostarczyły informacji na temat stałych spektroskopowych w reprezentacji Morse'a dla tego stanu (Tabela 4.9). Krótkozasięgowa część

potencjału stanu $D^1\Sigma_0^+$ nie została wyznaczona.

Jeśli chodzi o pozostałe cząsteczki z rodziny ZnGS, stan $D^1\Sigma_0^+$ nie był nigdy badany doświadczalnie, głównie z uwagi na bardzo słaby sygnał LIF. Niemniej jednak, dla trzech cząsteczek ZnAr, ZnKr oraz ZnXe, Kaup i inni [12] oszacowali parametry A' i b' (por. Tabela 4.9) reprezentacji Borna-Mayera $A'e^{-b'R}$, która opisuje odpychającą gałąź potencjału stanu $D^1\Sigma_0^+$. Estymacji dokonano na podstawie obserwacji analogii ze stanami trypletowymi $A^3\Pi_0$ i $B^3\Pi_1$.

Stany $D^1\Sigma_0^+$ i $C^1\Pi_1$ cząsteczki ZnKr zostały zbadane także przy użyciu innej metody doświadczalnej. Analizując widma absorbcyjne, zarejestrowane w sąsiedztwie rezonansowej linii $4^1P_1 - 4^1S_0$ Zn (213.8 nm), zaburzonej przez atomy Kr, Kubkowska i inni [76] wyznaczyli długozasięgowe charakterystyki obu stanów. Dodatkowo, badania skrzydeł linii wraz z tzw. satelitami oraz wykonane symulacje, pozwoliły na poprawienie początkowego potencjału *ab initio* [60] stanu $D^1\Sigma_0^+$, w sposób zapewniający zgodność z wynikami doświadczalnymi.

4.2.2 Pomiar widm wzbudzenia

Przejdziemy teraz do opisu pomiarów widm wzbudzenia typu *free* \leftarrow *bound* cząsteczek ZnNe, ZnAr oraz ZnKr zarejestrowanych w przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$. Oprócz widm wzbudzenia *free* \leftarrow *bound* zarejestrowanych w tym przejściu, w doświadczeniu obserwowano także widma typu *bound* \leftarrow *bound* powstające w przejściu $C^1\Pi_1 \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ (por. Rysunki 4.10, 4.11, 4.12). Te ostatnie zarejestrowano w celu porównania ze sobą natężeń widm obu rodzajów oraz po to, aby potwierdzić zgodność z wcześniejszymi badaniami opisanymi w pracach [70–72, 74, 75].

Układ doświadczalny, przy pomocy którego zmierzono widma został opisany szczegółowo w poprzedniej sekcji, dlatego nie będziemy powielać tego opisu.

GS	D (cm)	X_{ef}	T_0 (K)	p_0 (atm)	p_1	T_T (K)	X_T (cm)	M_T	M_{ef}	T_t (K)	X_M (cm)
Ne	0.02	0.6	953	$47 \cdot 10^{-5}$	13	0.47	2.32	77.60	31.47	2.88	2.23
Ar	0.02	0.55	936	$41 \cdot 10^{-5}$	12	0.50	2.21	75.15	29.70	3.17	2.29
Kr	0.02	0.7	966	$51 \cdot 10^{-5}$	12	0.51	2.21	75.15	34.88	2.38	2.06

Tabela 4.8: Wartości parametrów źródła i wiązki naddźwiękowej ustalone w trakcie wykonywania pomiarów widm wzbudzenia cząsteczek ZnGS (GS = Ne, Ar, Kr) zarejestrowanych w przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$.

Podane zostaną tylko takie informacje, które są czymś nowym w stosunku do wcześniejszych. Warunki fizyczne oraz parametry wiązki naddźwiękowej panujące w trakcie pomiarów zebrane są w Tabeli 4.8.

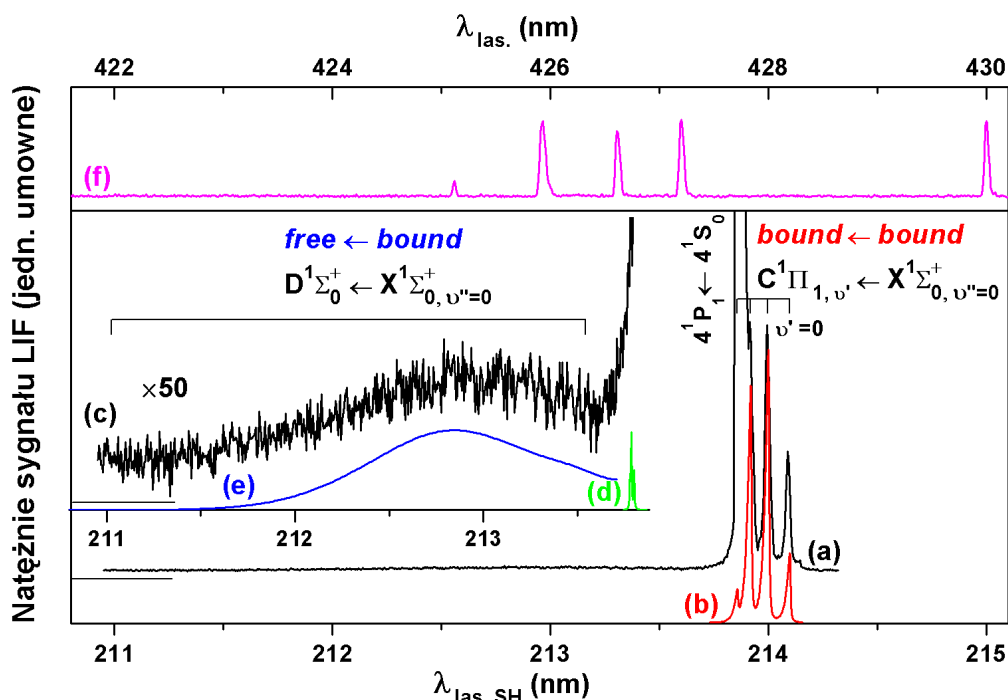
Źródłem cząsteczek był molibdenowy (lub, w niektórych przypadkach, stalowy) piecyk grzejny (por. Rysunek 3.3), wypełniony metalicznym cynkiem. W zależności od konkretnego pomiaru użyte gazy nośne – Ne, Ar i Kr (Linde Gas, o czystości 99.999% każdy), zmieszane z parami Zn w temperaturze ok. 950 K ekspandowały pod ciśnieniem od 12 do 13 atm do komory próżniowej przez dyszę o średnicy $D=0.2$ mm wykonaną w molibdenowej nakrętce. Sygnał LIF obserwowany był przez fotopowielacz za pośrednictwem cyfrowego oscyloskopu (TDS2046B, Tektronix). Po 16-krotnym uśrednieniu w 100-ns oknie czasowym sygnał rejestrowany był z użyciem programu komputerowego *LASER3* [24].

Laser barwnikowy pompowany laserem $\text{Nd}^+\text{:YAG}$, przestrajany był w zakresie od ok. 210 nm do 216 nm z krokiem 0.008 nm. Właściwy zakres długości fal zapewniało użycie roztworu barwnika Stilbene 3 (Lambda Physik) w metanolu, o stężeniach 0.2 g/l i 0.05 g/l, odpowiednio dla oscylatora i wzmacniacza. Promieniowanie laserowe, którego częstość podstawowa $\nu_{\text{las.}}$ podwojona był przy pomocy kryształu nieliniowego BBO I (Radiant Dyes Accesories GmbH), oddziaływało z cząsteczkami wiązki naddźwiękowej w X_{ef} 5.5-7 mm od wylotu dyszy.

Szerokość spektralną $\Delta\nu_{\text{las. SH}}$ drugiej harmonicznej lasera oszacowano na 1.3 cm^{-1} (0.006 nm) podstawie obserwacji prążków interferencyjnych z użyciem etalonu o FSR $\approx 0.72 \text{ cm}^{-1}$ (dla częstości podstawowej). Względna długość fali lasera barwnikowego wykalibrowana była z dokładnością 0.005 nm (dla częstości podstawowej) przy pomocy falomierza pracującego w trybie impulsowym. Bezwzględną długość fali wykalibrowano wykorzystując mierzony jednocześnie sygnał optogalwaniczny lampy z katodą wnąkową wypełnionej argonem. Wyznaczona na podstawie zidentyfikowanych linii 425.12, 425.94, 426.63, 427.22 i 430.01 nm ArI [80] bezwzględna dokładność kalibracji wynosiła 0.05 nm.

4.2.3 Analiza wyników oraz symulacje

Rysunki 4.10, 4.11 i 4.12 przedstawiają widma wzbudzenia heteroatomowych dimerów ZnNe, ZnAr i ZnKr zarejestrowane w doświadczeniu przez Autora.



Rysunek 4.10: Widma wzbudzenia ZnNe - (a) część *bound* ← *bound* zarejestrowana po długofalowej stronie linii atomowej $4^1P_1 - 4^1S_0$ w przejściu $C^1\Pi_1 \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ oraz (c) powiększona 50-krotnie część *free* ← *bound* po jej krótkofalowej stronie, zarejestrowana w przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$. Kolorami czerwonym, zielonym i niebieskim przedstawiono symulacje poszczególnych widm, odpowiednio (b) *bound* ← *bound* dla przejścia $C^1\Pi_1 \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ według [70, 74]; (e) *free* ← *bound* dla przejścia $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ oraz niezobserwowana w doświadczeniu powiększona 10^6 -krotnie część (d) *bound* ← *bound* dla tego przejścia. (f) Zidentyfikowane linie 425.12, 425.94, 426.63, 427.22 i 430.01 nm argonowej lampy spektralnej.

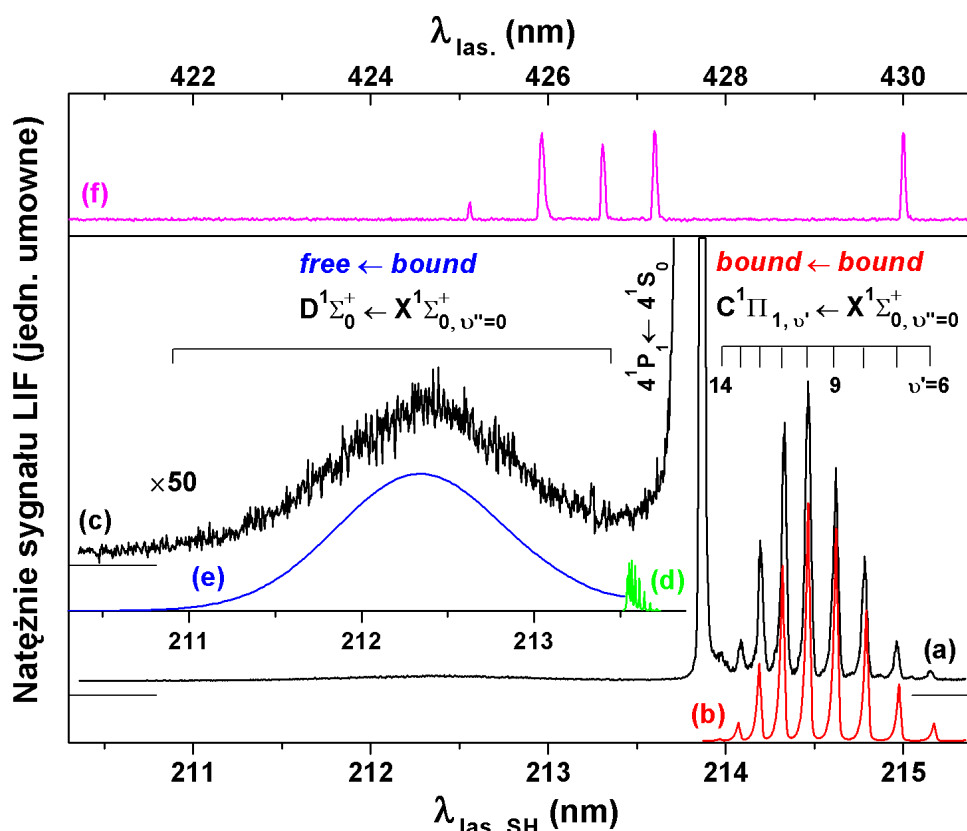
Widma, zasadniczo składają się z dwóch części (a) i (c), "oddzielonych" linią atomową $4^1P_1 - 4^1S_0$. Ich lokalizację oraz postać można obrazowo wyjaśnić na podstawie Rysunku 4.9. Krzywe energii potencjalnej stanów $C^1\Pi_1$ oraz $D^1\Sigma_0^+$ skorelowane są z tą samą asymptotą atomową. Dodatkowo, różne części obu krzywych znajdują się w obszarze występowania przejść elektronowych (pionowe strzałki, czerwona i niebieska). Dlatego, możliwe są trzy (tylko dwa z nich były obserwowane w doświadczeniu) rodzaje przejść ze stanu podstawowego $X^1\Sigma_0^+$:

- *bound* ← *bound* do stanu wzbudzonego $C^1\Pi_1$ – profil (b) czerwony,
- *bound* ← *bound* do stanu wzbudzonego $D^1\Sigma_0^+$ – profil (d) zielony,
- *free* ← *bound* do stanu wzbudzonego $D^1\Sigma_0^+$ – profil (e) niebieski.

4.2.3.1 Widma *bound* \leftarrow *bound* w przejściu $C^1\Pi_1 \leftarrow X^1\Sigma_0^+$

Zaczynając od najniższych energii (największe długości fali), pierwszym dostępnym we wzbudzeniu jest obszar studni potencjału stanu $C^1\Pi_1$, któremu odpowiadają przejścia typu *bound* \leftarrow *bound* (fragmenty (a) na Rysunkach 4.10, 4.11 i 4.12). Ich analiza sprowadzała się do odtworzenia w symulacjach doświadczalnie zmierzonych profili składowych wibracyjnych.

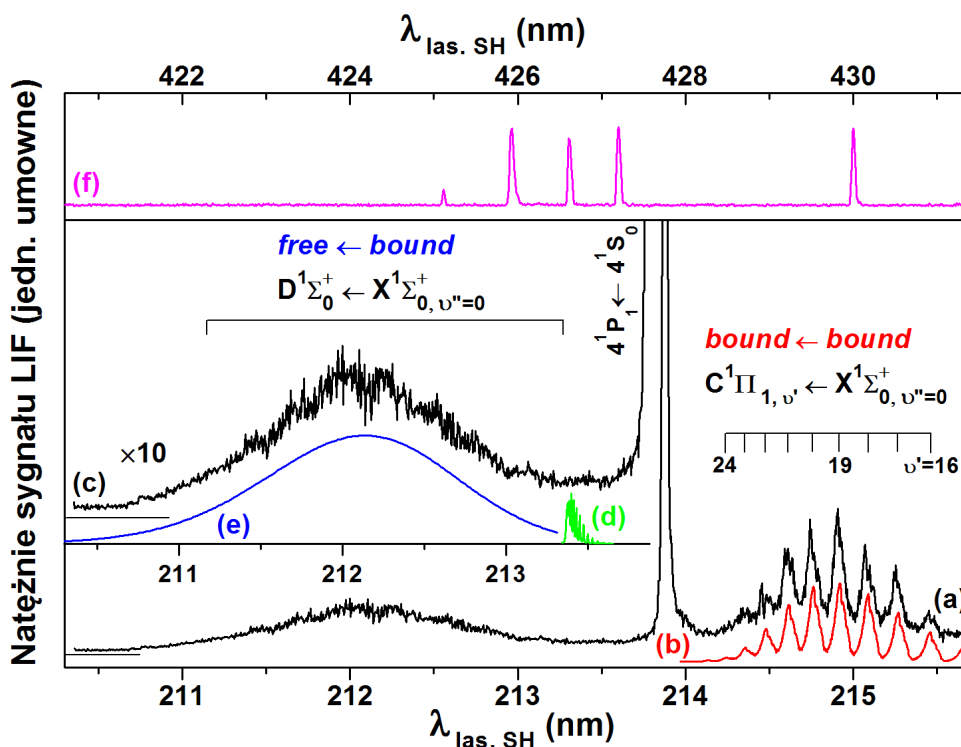
Do obliczenia częstości oraz natężeń składowych progresji wibracyjnych użyto programu *LEVEL*, zaś reprezentacje stanów zaangażowanych w przejście zaczerpnięto z prac [70, 74], [71, 75] i [72], odpowiednio dla ZnNe, ZnAr, i ZnKr.



Rysunek 4.11: Widma wzbudzenia ZnAr - (a) część *bound* \leftarrow *bound* zarejestrowana po długofalowej stronie linii atomowej $4^1P_1 - 4^1S_0$ w przejściu $C^1\Pi_1 \leftarrow X^1\Sigma_0^+$. (b) symulacja widma *bound* \leftarrow *bound* dla przejścia $C^1\Pi_1 \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ według wyników zawartych w pracy [71]. Opis pozostałych części rysunku analogiczny jak na Rysunku 4.10.

Wykonane przy pomocy programu *Rotational Spectra Simulator* końcowe symulacje profili (b) uwzględniają naturalny skład izotopowy wszystkich pierwiastków budujących badane cząsteczki, tj. Zn, Ne, Ar i Kr. Wynikająca z tego wielkość struktury izotopowej (rzędu 1 cm^{-1}) była na granicy zdolności rozdzielczej lasera barwnikowego, niemniej charakterystyczny kształt (nie jest to cieniowanie rotacyjne) jest wyraźnie widoczny (np. profil (b) na Rysunku 4.12) zwłaszcza dla cząsteczki ZnKr.

Pomimo faktu, że zdolność rozdzielcza lasera barwnikowego nie pozwoliła rozdzielić struktury rotacyjnej (rzędu 10^{-1} cm^{-1}) we wszystkich obliczeniach została uwzględniona, między innymi po to, aby wyjaśnić cieniowanie profilu w widmie cząsteczki ZnAr (profil (b) na Rysunku 4.11).



Rysunek 4.12: Widma wzbudzenia ZnKr - (a) część *bound* ← *bound* zarejestrowana po długofalowej stronie linii atomowej $4^1P_1 - 4^1S_0$ w przejściu $C^1\Pi_1 \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ oraz (c) powiększona 10-krotnie część *free* ← *bound* po krótkofalowej stronie, w przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$. (b) symulacja widma *bound* ← *bound* dla przejścia $C^1\Pi_1 \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ według wyników uzyskanych w pracy [72]. Opis pozostałych części rysunku analogiczny jak na Rysunku 4.10.

4.2.3.2 Widma $bound \leftarrow bound$ w przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$

Drugi rodzaj widm znajdujący się po krótkofalowej stronie linii atomowej to widma $bound \leftarrow bound$ zachodzące w przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$. Dla każdej z cząsteczek ZnGS, stan $D^1\Sigma_0^+$ posiada niewielkie minimum (por. Rysunek 4.9 (d)), dlatego możliwe są progresje wibracyjne ze stanu podstawowego do poziomów v' w studni tego stanu wzbudzonego. Podobnie, jak w przypadku cząsteczek CdGS (GS = He, Ne Ar, Kr) [39, 48] widm tych nie udało się zaobserwować w doświadczeniu. Jedynymi dwoma wyjątkami są cząsteczki z Xe. Szczegóły analizy dla ZnXe zawarte są w pracy [73]. Dla CdXe zaś, Funk i inni [78] dokonali rejestracji tego widma. Natomiast jego dokładna analiza została przeprowadzona przez Autora w [48] i przedstawiona jest w dalszej części tego rozdziału, w Sekcji 4.4.

Można przypuszczać, że za brak sygnału LIF od tego przejścia odpowiedzialna jest bardzo mała wartość związanego z nim momentu dipolowego μ . Takie wytłumaczenie zostało z powodzeniem przedstawione w przypadku widma (a raczej jego braku) cząsteczki Cd_2 zarejestrowanego w przejściu $a^31_u (5^3P_1) \leftarrow X^10_g^+$ [79]. Jednak analizując kształt odpowiedniej krzywej na Rysunku 4.9 (c) widać, że jest to dość ryzykowne przypuszczenie, ponieważ w obszarze występowania przejścia wartość momentu dipolowego μ jest duża i praktycznie stała.

Inna możliwość braku widm $bound \leftarrow bound$ w przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ może być upatrywana w bezpromienistym przekazie energii wzbudzenia ze stanu $D^1\Sigma_0^+$ do studni potencjału stanu $C^1\Pi_1$. Taka możliwość wydaje się prawdopodobna w oparciu o analizę powiększonego obszaru (d) na Rysunku 4.9.

Jednak najbardziej sensownym powodem mogącym wyjaśnić brak obecności widm $bound \leftarrow bound$ w tym przejściu, jest zbyt duża wartość $\Delta R_e = R_e'(D^1\Sigma_0^+) - R_e''$ (por. Tabela 4.9 oraz Tabela 4.14). To właśnie różnica ΔR_e determinuje wartości współczynników Francka-Condon, które bezpośrednio wpływają na wielkość sygnału LIF obserwowanego w doświadczeniu. Dla wszystkich cząsteczek, oprócz tych z Xe, wartości ΔR_e są na tyle duże, że wynikające z nich bardzo małe współczynniki F-C uniemożliwiają rejestrację widm. Dopiero dla ZnXe i CdXe sygnał LIF widma $bound \leftarrow bound$ w przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ jest mierzalny [48, 73].

Symulacje widm $bound \leftarrow bound$ powstających w przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$, zaznaczone na Rysunkach 4.10, 4.11 i 4.12 kolorem zielonym, zostały wykonane

w oparciu o policzone w pracy [45] reprezentacje *ab initio* obu stanów. Dodatkowo, we wszystkich symulacjach uwzględniono obliczone momenty dipolowe przejścia $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ (por. Rysunek 4.9 (c)). W praktyce nie miało to żadnego znaczenia z uwagi na mało zmienny kształt μ .

Standardowo, narzędziami użytymi do wykonania symulacji był program *LEVEL* oraz *Rotational Spectra Simulator*. Z oczywistych względów, obliczenia nie uwzględniają ani struktury izotopowej, ani tym bardziej struktury rotacyjnej. Symulacje mają charakter poglądowy, który ma na celu uwzględnienie możliwości powstawania widm tego typu. W tym miejscu należy podkreślić, że profile (d) na Rysunkach 4.10, 4.11 oraz 4.12 zostały powiększone 10^6 -krotnie, co w obrazowy sposób zdaje sprawę o bardzo małych natężeniach tych widm.

4.2.3.3 Widma *free* \leftarrow *bound* w przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$

Trzecim rodzajem widm wzbudzenia zarejestrowanym w doświadczeniu są leżące w najbardziej krótkofalowym obszarze ciągłe widma *free* \leftarrow *bound* powstające w przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$. Zanim przejdziemy do ich analizy, spróbujemy jakościowo wyjaśnić ich specyficzny kształt.

Na Rysunku 4.9 widać, że minimum potencjału stanu podstawowego leży dokładnie pod odpychającą częścią potencjału stanu wzbudzonego $D^1\Sigma_0^+$. Część ta dodatkowo leży ponad poziomem dysocjacji, co determinuje kształt obserwowanego widma *free* \leftarrow *bound*. Absorbacja energii o wartościach z zakresu odpowiadającym temu obszarowi przenosi cząsteczki do stanu wzbudzonego $D^1\Sigma_0^+$, gdzie automatycznie dysocjują. Ponieważ ponad poziomem dysocjacji stany związane nie istnieją, tym samym nie ma tam przejść dyskretnych, stąd wynika ciągły charakter powstającego widma. Przy założeniu, że większość przejść odbywa się z poziomu wibracyjnego $v''=0$ (co jest typowe dla wiązki naddźwiękowej), jego kształt jest po prostu rzutem kwadratu funkcji falowej, związanej z tym poziomem, na leżącą ponad poziomem dysocjacji odpychającą część potencjału stanu wzbudzonego.

Typowe widma *free* \leftarrow *bound* pozbawione są struktury (nieco inaczej jest np. dla CdXe, por. Sekcja 4.4), na podstawie której można byłoby przeprowadzić ilościowe analizy (jak np. Birge'a-Sponer dla widm typu *bound* \leftarrow *bound*). Dla-

tego w przypadku widm *free* \leftarrow *bound* zarejestrowanych dla cząsteczek ZnGS (GS=Ne, Ar, Kr) w przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ ilościowa analiza polegała na znalezieniu potencjałów obu stanów jak najlepiej odtwarzających w symulacji widma doświadczalne.

Do wykonania symulacji wykorzystano program komputerowy *BCONT* 2.2 [17] autorstwa R. R. LeRoya. Z technicznego punktu widzenia jego użycie jest zupełnie analogiczne jak w przypadku programu *LEVEL*. Danymi wejściowymi programu są potencjały stanów zaangażowanych w przejście. Na ich podstawie obliczane są energie i natężenia przejść elektronowych z wibracyjnego poziomu związanego stanu początkowego (nie koniecznie podstawowego) do obszaru leżącego ponad poziomem dysocjacji, tzw. kontinuum stanu końcowego. W rozważanym przypadku stanem początkowym był stan podstawowy, którego parametry w reprezentacji Morse'a zostały ustalone na początku obliczeń. Dla wszystkich badanych cząsteczek stałe spektroskopowe D''_e , ω''_e i $\omega''_e x''_e$ zaczerpnięto z [10].

Długości wiązania R''_e ustalono na podstawie wartości wyznaczonych z analizy rotacyjnej w pracach [70], [71] oraz [72] odpowiednio dla ZnNe, ZnAr oraz ZnKr. Końcowy stan wzbudzony $D^1\Sigma_0^+$ zdecydowano opisać przy pomocy reprezentacji Borna-Mayera (B-M), z dodatkowym parametrem C_0 , który określa przesunięcie krzywej w skali energii. Reprezentacja ta była najbardziej odpowiednia ze względu na małą ilość parametrów, istotną z punktu widzenia programu *BCONT* używanego w trybie dopasowywania. Taki tryb pracy polega na wykonywaniu obliczeń ze zmiennymi parametrami stanu końcowego tak, aby ostateczne dopasowanie wyniku do widma doświadczalnego było jak najlepsze.

Wartości parametrów B-M stanu końcowego $D^1\Sigma_0^+$, od których rozpoczęto symulacje oszacowano na podstawie obliczeń *ab initio* [45]. Stały parametr C_0 został wybrany arbitralnie, nie ma on jednak właściwie żadnego wpływu na końcowy wynik, co zostało sprawdzone w obliczeniach. Uzyskane w procedurze dopasowywania wartości parametrów B-M razem z innymi wynikami zebrano w Tabeli 4.9.

Symulacje widm *free* \leftarrow *bound* można zakończyć na funkcji B-M, jednak taka reprezentacja opisuje jedynie odpychającą część potencjału. Aby mieć możliwość charakterystyki w szerszym zakresie R , w tym również studni potencjału, należy zastosować bardziej rzeczywistą reprezentację potencjału stanu $D^1\Sigma_0^+$.

	ZnHe ^b	ZnNe ^a	ZnAr ^a	ZnKr ^a	ZnXe
D'_e (cm ⁻¹)	2.1	19	48	64	134 ^c
$\beta'/10^8$ (Å ⁻¹)	—	0.50	0.52	0.63	0.71 ^c
R'_e (Å)	7.69	7.60	6.88	6.30	5.85 ^c
A' (cm ⁻¹)	—	$9.5 \cdot 10^4$	$1.6 \cdot 10^5$	$5.1 \cdot 10^5$	$1.0 \cdot 10^6$ ^d
b' (cm ⁻¹)	—	1.30	1.38	1.65	1.725 ^d
C'_0 (cm ⁻¹)	—	40	80	80	—
$\Delta R_e = R'_e - R''_e$ (Å)	3.23	3.18	2.50	1.94	1.47 ^c

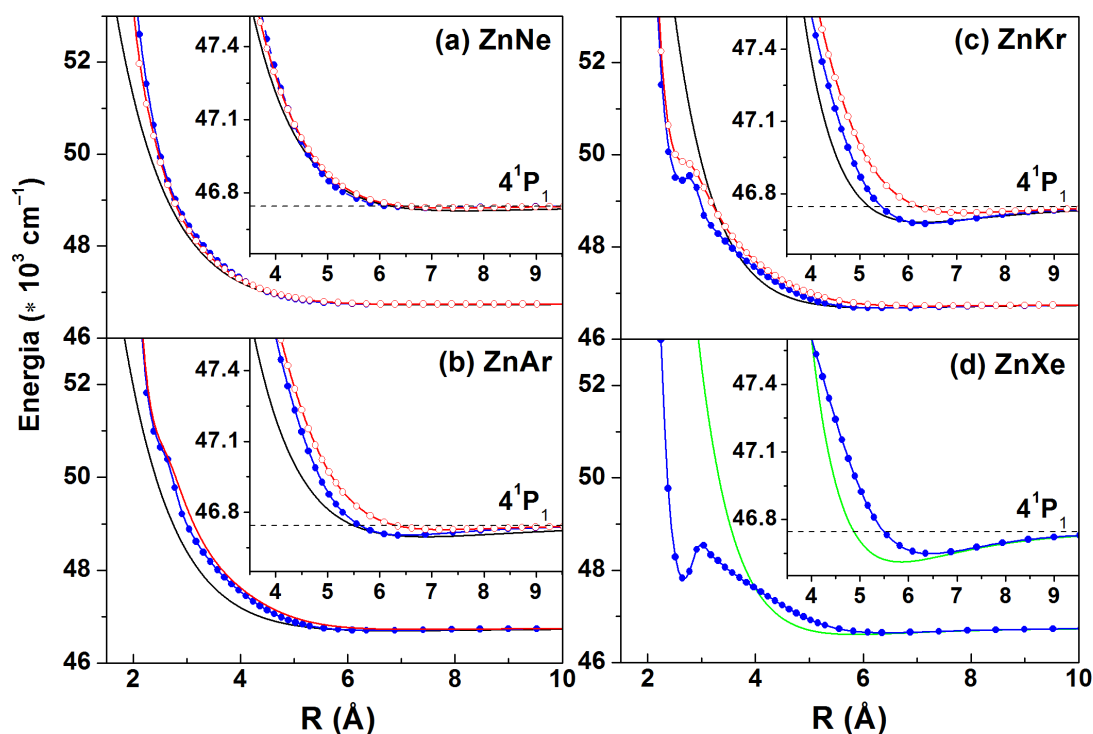
Tabela 4.9: Parametry potencjałów stanu wzbudzonego $D^1\Sigma_0^+$ w reprezentacji Morse’a $D'_e(1 - e^{-\beta'(R-R'_e)})^2$ i Borna-Mayera $A'e^{-b'R} - C'_0$ przesuniętej o wartość C'_0 . Wartości parametrów wyznaczone przez Autora^a na podstawie analizy widm wzbudzenia cząsteczek ZnNe, ZnAr i ZnKr zarejestrowanych w przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ oraz inne: ^b Ref. [60] (*ab initio*); ^c Ref. [73] (dośw.); ^d Ref. [12].

Wybrano funkcję Morse’a, ze względu na możliwość porównania parametrów z innymi, z rodziny ZnGS oraz w szerszym kontekście – w rodzinie CdGS [39, 48].

Podstawowym kryterium wyznaczenia parametrów reprezentacji Morse’a była jak najlepsza zgodność jej odpychającej części z wyznaczoną wcześniej funkcją B-M. Dodatkowo starano się, aby wyznaczone krzywe były bliskie reprezentacjom *ab initio* obliczonym w [45]. Ostatecznym testem sprawdzającym poprawność tak wyznaczonych potencjałów było wykonanie dla nich symulacji (profil (e) na Rysunkach 4.10, 4.11 i 4.12 – linia niebieska) i porównanie ich z doświadczalnym widmem (c). Nie stwierdzono praktycznie żadnych różnic w stosunku do obliczeń wykonanych dla reprezentacji B-M. W tym miejscu należy zwrócić uwagę na to, że w doświadczeniu tak na prawdę badano tylko niewielki fragment odpychającej gałęzi stanu $D^1\Sigma_0^+$, t.j. zakres od 3.75 Å do 5.10 Å pokazany razem z okolicą studni w powiększonych oknach (a)-(d) Rysunku 4.13.

Należy więc zdawać sobie sprawę, że ekstrapolacje wyników na całą odpychającą część w postaci funkcji B-M, a tym bardziej do studni potencjału dla reprezentacji Morse’a, należy traktować z pewną ostrożnością. Dodatkowo, tak wyznaczone parametry obu funkcji obarczone są dość dużym błędem, który właściwie można jedynie oszacować na podstawie obserwacji wpływu zmian tych parametrów na końcowy wynik symulacji.

Ostatecznie, wszystkie wyznaczone na podstawie analizy widm *free* \leftarrow *bound*, parametry stanu $D^1\Sigma_0^+$ badanych cząsteczek ZnGS zostały zebrane w Tabeli 4.9.



Rysunek 4.13: Potencjały międzyatomowe stanu $D^1\Sigma_0^+$ cząsteczek ZnGS - Reprezentacje Morse'a wyznaczone przez Autora na podstawie analizy widm $free \leftarrow bound$ cząsteczek ZnNe, ZnAr i ZnKr zarejestrowanych w przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ (linie czarne). Porównanie z wynikami obliczeń *ab initio* Czuchaja i innych [60] (linie niebieskie) oraz Krošnickiego [45] (linie czerwone). Dodatkowo, przedstawiono reprezentację Morse'a dla ZnXe wyznaczoną przez Wallace'a i innych [73] (linia zielona). (a)-(d) – powiększone fragmenty odpowiadające badanym zakresom energii.

Podano w niej również, istniejące parametry dwóch pozostałych cząsteczek. Dla ZnHe z obliczeń *ab initio* Czuchaja i innych [60] oraz dla ZnXe, jedyne otrzymane doświadczalnie przez Wallace'a i innych [73].

Wyznaczone przez Autora wartości bardzo dobrze wpisują się w ogólne tendencje widoczne w obrębie konkretnego parametru. Wielkości A' oraz b' rosną wraz ze wzrostem masy atomu GS, co oznacza, że razem z nimi rośnie stopień odpychania pomiędzy atomami budującymi cząsteczki w stanie $D^1\Sigma_0^+$. Świadczy o tym także malejąca długość wiązania R'_e . Dzieje się tak dlatego, że ze zmniejszaniem się R'_e rośnie odpychanie elektrostatyczne, które dominuje na małych odległościach. Jeszcze wyraźniej widać tę tendencję na Rysunku 4.13, na któ-

rym pokazano reprezentacje Morse’a wyznaczone przez Autora oraz porównano je z innymi wynikami: doświadczalnymi dla ZnXe oraz *ab initio* dla pozostałych.

Podobne zachowanie zaobserwowano również dla cząsteczek CdGS [39, 48] (por. Sekcja 4.4). Co więcej, porównanie pomiędzy cząsteczkami ZnGS i CdGS dla tych samych gazów szlachetnych (np. ZnNe i CdNe, ZnAr i CdAr itd.) pozwala spojrzeć szerzej na te dwie rodziny cząsteczek [47]. Dokładniej będzie to omawiane w dalszej części niniejszej rozprawy.

4.2.4 Podsumowanie i wnioski

Pomiary widma wzbudzenia typu *free* \leftarrow *bound*, zarejestrowanych przez Autora w przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ zostały wykonane po raz pierwszy dla cząsteczek ZnNe, ZnAr i ZnKr przy użyciu metody wiązki naddźwiękowej. Przeprowadzone na ich podstawie symulacje pozwoliły na zbadanie odpychającej części potencjału singletowego stanu wzbudzonego $D^1\Sigma_0^+$. Otrzymane charakterystyki, w postaci reprezentacji Borna-Mayera i Morse’a umożliwiły systematyczny opis tego stanu oraz obserwację pewnych prawidłowości w otrzymanym opisie. Obserwowany trend odpowiada relacji $\alpha_{\text{Ne}} < \alpha_{\text{Ar}} < \alpha_{\text{Kr}} < \alpha_{\text{Xe}}$ [10] pomiędzy wartościami α_{GS} polaryzowalności GS w stanie podstawowym. Jest to dosyć ciekawy wniosek, który może sugerować pewien rodzaj podobieństwa pomiędzy stanem podstawowym, a badanym stanem wzbudzonym $D^1\Sigma_0^+$.

Otrzymanych przez Autora wyników nie można bezpośrednio porównać z innymi uzyskanymi w doświadczeniu, gdyż takowe istnieją jedynie dla ZnXe [73]. Jednak pomimo to, biorąc pod uwagę także rezultaty obliczeń *ab initio* uzyskane w [60] i [45], bardzo dobrze wpisują się one w wyłaniający się z nich ogólny obraz charakterystyk stanu $D^1\Sigma_0^+$. Jest to istotne potwierdzenie prawidłowości wykonanych badań, za którymi dodatkowo przemawiają widma *bound* \leftarrow *bound* powstające w przejściu $C^1\Pi_1 \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ i zarejestrowane jednocześnie w pomiarach.

Należy pamiętać, że zbadane w tej części pracy widma *free* \leftarrow *bound* zarejestrowane w przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ dostarczają rzetelnych danych do opisu tylko fragmentu odpychającej gałęzi stanu $D^1\Sigma_0^+$, t.j. obszaru od 3.75 do 5.10 Å. Otrzymane wyniki zatem powinny być zweryfikowane doświadczalnie, najlepiej przy użyciu innej metody pomiarowej, dostarczając motywacji do dalszych badań.

4.3 Widma fluorescencji cząsteczek ZnNe, ZnAr i ZnKr zarejestrowane w przejściu $C^1\Pi_{1,v'} \rightarrow X^1\Sigma_0^+$ – analiza odpychającej części potencjału stanu podstawowego

4.3.1 Wstęp

Celem opisanych w tym podrozdziale badań wykonanych przez Autora była próba spektroskopowej charakterystyki odpychającej gałęzi stanu podstawowego $X^1\Sigma_0^+$ heteroatomowych cząsteczek ZnGS (GS = Ne, Ar, Kr).

Motywacją do przeprowadzenia tych pomiarów była bardzo mała ilość wyników doświadczalnych poświęcona charakterystyce stanu podstawowego cząsteczek ZnGS. Przejawem tego jest brak wystarczająco dokładnego opisu krzywych energii potencjalnej stanu $X^1\Sigma_0^+$, szczególnie dla małych odległości międzyjądrowych.

Doświadczalne badania cząsteczek ZnGS [70–74, 76, 81], o których była mowa na początku poprzedniego podrozdziału, w większości poświęcone widmom wzbudzenia, skupione były na analizie stanów wzbudzonych (głównie singletowych, skorelowanych z asymptotą 4^1P_1).

Potencjał stanu podstawowego, scharakteryzowany głównie w okolicy dna studni potencjału, analizowany był niejako ”przy okazji”, na podstawie tzw. ”gorących” przejść lub na podstawie symulacji. Istniejące w literaturze doświadczalne charakterystyki stanu $X^1\Sigma_0^+$ cząsteczek ZnGS, w przeważającej większości zaczynają się i kończą na reprezentacji Morse’a, która jak wiadomo dobrze opisuje jedynie okolice minimum potencjału.

Autorowi znana jest tylko jedna praca Koperskiego i Czajkowskiego [75], która jest poświęcona *stricte* doświadczalnym badaniom krótkozasięgowej części potencjału stanu $X^1\Sigma_0^+$ cząsteczki ZnAr. Do tego celu wykorzystane zostały dyspersyjne widma fluorescencji (CID) zarejestrowane w przejściu $C^1\Pi_{1,v'=10} \rightarrow X^1\Sigma_0^+$, z selektywnie wzbudzanego poziomu wibracyjnego $v'=10$. Przeprowadzona analiza profili CID, które w ogólności mogą składać się z części *bound* \rightarrow *bound* oraz *bound* \rightarrow *free* (por. Sekcja 2.3), wraz z wykonanymi symulacjami pozwoliły opisać potencjał stanu podstawowego $X^1\Sigma_0^+$ ZnAr przy użyciu reprezentacji Maitlanda-Smitha M-S($n_0=11.3$, $n_1=9.0$) (por. wzór 2.25).

Dokładny opis powstawania widm fluorescencji oraz ich interpretacja zawarte są w pracach [28] i [29]. Poglądowe wyjaśnienie idei tworzenia się tych widm zostało przedstawione w Sekcji 2.3. W tej sekcji główny nacisk położono na opisanie pomiarów wykonanych przez Autora. W dalszej części przedstawiono uzyskane wyniki oraz ich analizę oraz otrzymane rezultaty porównano z innymi.

4.3.2 Pomiary widm fluorescencji

Tak jak w przypadku opisywanych wcześniej widm wzbudzenia, widma fluorescencji zostały zarejestrowane przy użyciu metody wiązki naddźwiękowej w tym samym układzie doświadczalnym. Źródłem cząsteczek był piecyk wykonany ze stali nierdzewnej (typ 316L) wypełniony cynkiem. W pomiarach używano nakrętki molibdenowej z dyszą o średnicy 0.2 mm. Gazy szlachetne Ne, Ar i Kr były identyczne jak w pomiarach widm wzbudzenia $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$. Wszystkie wartości parametrów źródła oraz wiązki naddźwiękowej zostały zebrane w Tabeli 4.10.

Bardzo istotny wpływ na wielkość rejestrowanego sygnału miało natężenie drugiej harmonicznej lasera barwnikowego (roztwór Stilbenu 3 w metanolu), która wzbudzała przejścia cząsteczkowe. Parametr ten w oczywisty sposób wpływał na jakość obserwowanych widm. Dość szczęśliwe, jak się później okazało, było użycie dodatkowej soczewki skupiającej promieniowanie częstości podstawowej generowanej w oscylatorze lasera barwnikowego na kuzetce jego wzmacniacza.

GS	D (cm)	X_{ef} (cm)	T_0 (K)	p_0 (atm)	p_1 (atm)	T_T (K)	X_T (cm)	M_T	M_{ef}	T_t (K)	X_M (cm)
Ne	0.02	0.50	1002	$34 \cdot 10^{-5}$	9	0.67	1.86	66.98	27.87	3.85	2.18
Ar	0.02	0.60	1028	$16 \cdot 10^{-5}$	13	0.51	2.32	77.60	31.47	3.10	3.82
Kr	0.02	0.50	1029	$12 \cdot 10^{-5}$	9	0.69	1.86	66.98	27.87	3.96	3.67

Tabela 4.10: Wartości parametrów źródła i wiązki naddźwiękowej ustalone w trakcie wykonywania pomiarów widm fluorescencji cząsteczek ZnGS (GS = Ne, Ar, Kr) zarejestrowanych w przejściu $C^1\Pi_{1,v'} \rightarrow X^1\Sigma_0^+$.

Uzyskano w ten sposób znaczący wzrost natężenia impulsu drugiej harmonicznej częstości lasera. Najprawdopodobniej (nie było potrzeby sprawdzania) wpłynęło to na pogorszenie zdolności rozdzielczej lasera, jednak w tym przypadku nie

była ona istotna. Przeciwnie, promieniowanie z szerszego zakresu spektralnego mogło wzbudzać więcej poziomów rotacyjnych J' w obrębie ustalonego poziomu wibracyjnego v' , co dodatkowo korzystnie wpłynęło na wzrost sygnału fluorescencji.

W przypadku widm fluorescencji sposób wykonywania pomiaru przebiegał następująco. Ustalona częstość promieniowania (długość fali) lasera dostrojona była do konkretnego poziomu wibracyjno-rotacyjnego (v' , J') w stanie wzbudzonym. Sygnał LIF mógł być obserwowany przy pomocy typowych konfiguracji: monochromatora (MON) wyposażonego w fotopowielacz (FP) lub spektrografu (SPM) z kamerą bądź linijką CCD.

Rejestracja widm przy użyciu konfiguracji MON+FP wymuszała konieczność przestrajania elementu dyspersyjnego, ponieważ dla ustalonej pozycji siatki dyfrakcyjnej lub pryzmatu w monochromatorze fotopowielacz może "widzieć" jedynie bardzo wąski zakres długości fal obserwowanego promieniowania.

Inaczej jest dla SPM pracującego z kamerą CCD. Widmo rejestrowane jest na całej długości matrycy CCD, a każdy piksel matrycy, mówiąc obrazowo, działa jak miniaturowy fotopowielacz. Jest to podstawowa zaleta pracy z takim układem, ponieważ znacząco skraca całą procedurę pomiarową, jednocześnie podnosząc jakość obserwowanych widm. Wykonane przez Autora pomiary zostały przeprowadzone przy pomocy układu rejestrującego SPM+CCD.

W interesującym najszerszym obszarze spektralnym, dla którego przeprowadzono pomiary dla ZnKr (Rysunek 4.14), t.j. 210–270 nm, cała długość matrycy CCD odpowiadała kilkunastu nanometrom. Ponieważ widmo fluorescencji ZnKr rozciąga się na większy zakres spektralny, niż możliwy do zarejestrowania w jednym pomiarze, spektrograf należało kilkakrotnie przestroić na odpowiednie pozycje.

W praktyce zrobiono to tak, aby poszczególne części obserwowanego widma przekrywały się ze sobą, co ułatwiło późniejszą ich identyfikację i łączenie fragmentów w całość. Analiza zarejestrowanego widma możliwa była po wykonaniu wcześniejszej kalibracji układu, której opis znajduje się w Sekcji 3.2.

Używany w doświadczeniu spektrograf typu Czerny-Turner (Digikröm 480, Spectral Products) o ogniskowej równej 480 mm posiadał siatkę dyfrakcyjną 1200 rys/mm. Maksymalna zdolność rozdzielcza podana dla minimalnej szero-

kości szczeliny wejściowej S1 równej 10 μm [37] wynosiła 0.06 nm, co odpowiada ok. 13 cm^{-1} w tym obszarze spektralnym. To właśnie zdolność rozdzielcza spektrografu miała decydujący wpływ na szerokość rejestrowanych profili.

Sygnal obserwowany przy pomocy kamery CCD (PI•MAX:512, Princeton Instruments) z przetwornikiem o rozmiarach $19 \times 19 \mu\text{m}$ rejestrowany był w trybie migawkowym, wyzwalanym zewnętrznym impulsem. Posłużył do tego celu impuls z zasilacza lasera $\text{Nd}^+\text{:YAG}$, użyty ze względu na stosowne aspekty techniczne.

Sygnal powstawał kilkadziesiąt ns przed właściwym impulsem światła lasera $\text{Nd}^+\text{:YAG}$, które pompowało laser barwnikowy. Kluczowe okazało się dobranie właściwych długości czasów pracy kamery: wyzwalania – 180 ns oraz otwarcia migawki 100 ns. W praktyce oznacza to, że około 100 ns po impulsie lasera barwnikowego, który wzbudzał przejścia cząsteczkowe, na 100 ns otwierana była migawka kamery CCD.

W tym czasie sygnał LIF rejestrowany był na matrycy kamery CCD, która pracowała w trybie obrazowania. W tym trybie pojedyncze ”klatki” zbierane na tzw. ”chipie”, po kilkusetkrotnej akumulacji, przesyłano do komputera. Było to bardzo istotne z punktu widzenia czasu trwania pomiaru, ponieważ każdorazowe przesyłanie danych z kamery do komputera zajmowało dość długi czas. Dodatkowo podnosiło to jakość powstających obrazów, ponieważ zmniejszał się wpływ zakłóceń aparaturowych związanych z przesyłem danych.

Tak wykonane ”zdjęcia” dodawano do siebie, aż do uzyskania odpowiedniej statystyki. W ten sposób starano się zapewnić właściwy stosunek S/N – właściwego sygnału do szumu aparaturowego. Dodatkowo, aby zaoszczędzić czas pomiaru (prawie 3-krotny zysk) zmniejszono obszar rejestracji matrycy do fragmentu o wymiarach ok. 150×512 pixeli.

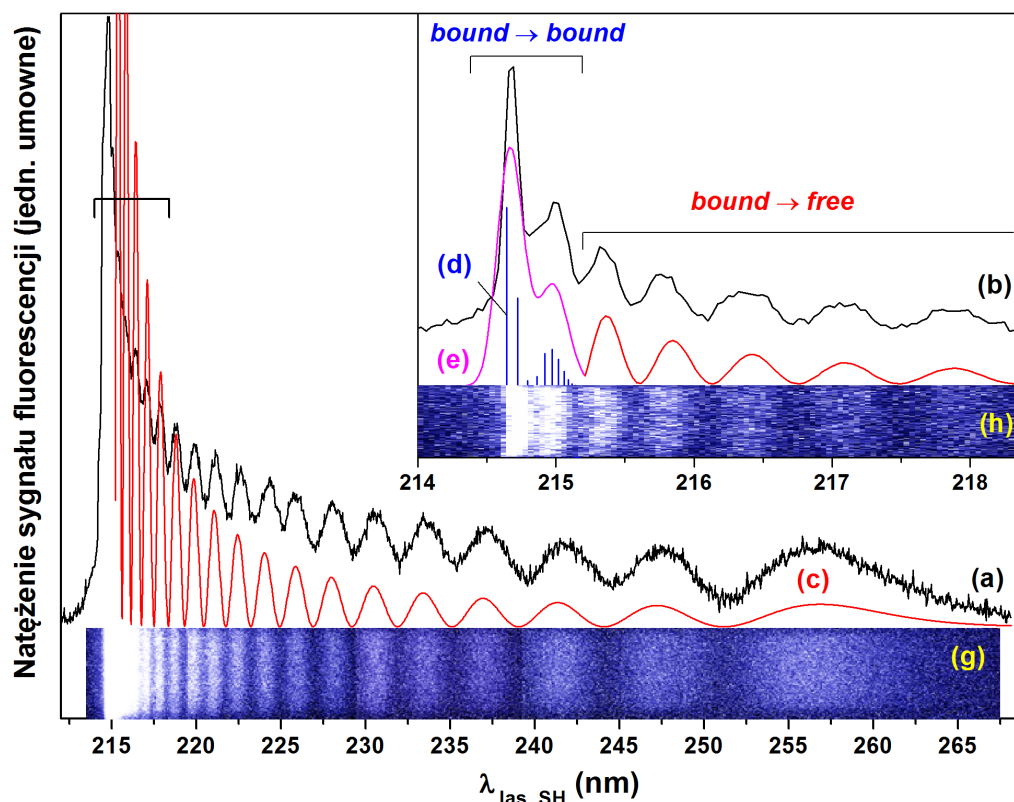
Następnie, na podstawie zarejestrowanych obrazów wykonywane były przekroje, przybierające postać widm prezentowanych na Rysunku 4.14 i 4.15.

4.3.3 Zarejestrowane widma fluorescencji

Na Rysunkach 4.14-4.15 pokazane są wyniki pomiarów widm fluorescencji, zarejestrowanych w przejściu $C^1\Pi_{1,v'} \rightarrow X^1\Sigma_0^+$, odpowiednio dla cząsteczek ZnKr oraz ZnAr i ZnNe. W przypadku ZnKr częstość lasera (odpowiadająca długości

fali 214.89 nm) dostrojona była do przejścia z $v''=0$ do poziomu wibracyjnego $v'=19$ w stanie wzbudzonym $C^1\Pi_1$.

Poziom ten został wybrany z uwagi na odpowiadające mu maksymalne natężenie sygnału LIF w widmie wzbudzenia (profil (a) na Rysunku 4.12). Dodatkowo, dość duża wartość v' miała na celu zapewnić odpowiednią ilość danych (tj. oscylacji) potrzebną do analizy widma fluorescencji.



Rysunek 4.14: Dyspersyjne widmo fluorescencji ZnKr - zarejestrowane w przejściu $C^1\Pi_1, v'=19 \rightarrow X^1\Sigma_0^+$, przy użyciu spektrometru z kamerą CCD. Szerokość szczeliny wejściowej S1 (a) 500 μm oraz (b) 50 μm , odpowiadała zdolności rozdzielczej ok. 100 oraz 30 cm^{-1} . Symulacje wykonano dla potencjałów stanu podstawowego $X^1\Sigma_0^+$ i wzbudzonego $C^1\Pi_1$ w reprezentacjach odpowiednio, $M-S(n_0, n_1)$ wyznaczonej przez Autora i Morse'a z pracy [10]. Ciągłą część widma *bound* \rightarrow *free* (c) obliczono za pomocą programu *BCONT*. Na dyskretnie przejścia *bound* \rightarrow *bound* (d) otrzymane w programie *LEVEL*, nałożono gaussowską obwiednię (e) o szerokości 30 cm^{-1} , która odpowiada oszacowanej szerokości aparaturowej. (g)-(h) "zdjęcie" kwadratu funkcji falowej stanu $v'=19$ zarejestrowane bezpośrednio w doświadczeniu.

W zależności od wymaganej rozdzielczości oraz od natężenia sygnału ustawiano różne szerokości szczeliny wejściowej S1 spektrografu. Dla dużej wartości sygnału, w krótkofalowym zakresie (część (b) na Rysunku 4.14), gdzie do rozdzielania poszczególnych pików konieczna była duża rozdzielczość, szerokość ta wynosiła 50 μm . Odpowiadało to zdolności rozdzielczej ok. 30 cm^{-1} (0.14 nm). W długofalowym obszarze (część (a) na Rysunku 4.14), gdzie wystarczyła rozdzielczość ok. 100 cm^{-1} (0.46 nm), szerokość szczeliny była równa 500 μm .

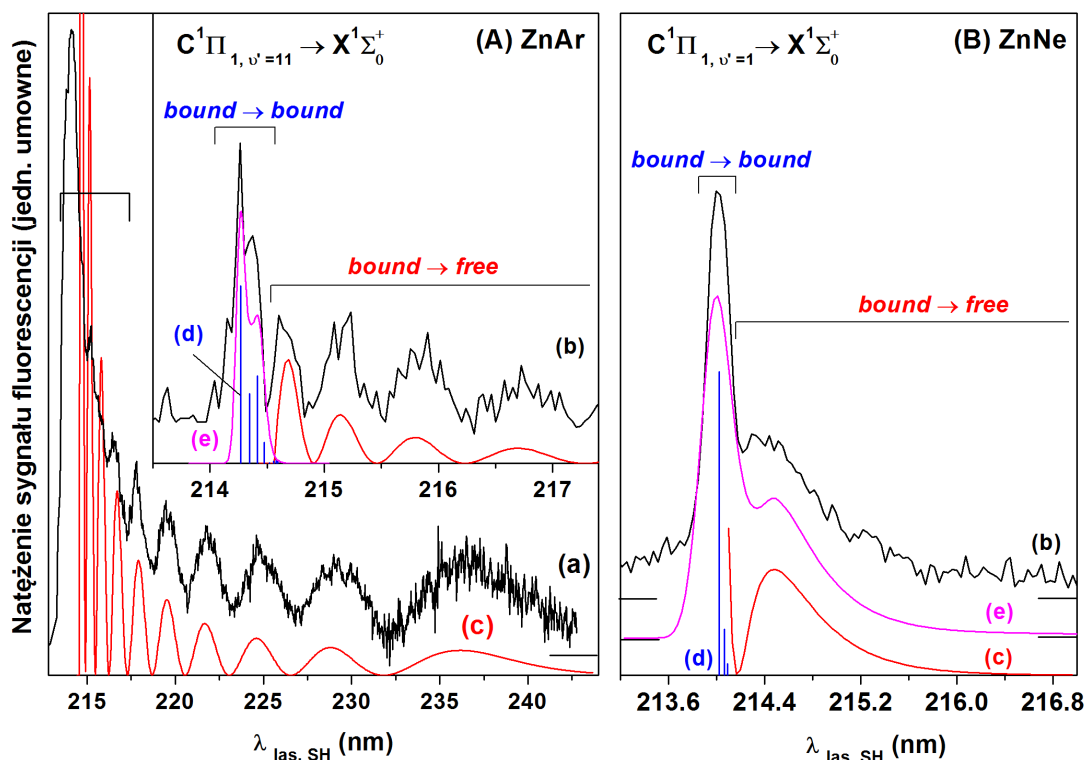
Cały zarejestrowany profil, mówiąc w skrócie, jest obrazem rzutu kwadratu funkcji falowej $v'=19$ poziomu wibracyjnego w stanie wzbudzonym, na odpychającą gałąź potencjału stanu podstawowego. Jest to doskonała, "namacalna" wręcz, demonstracja mechaniki kwantowej, którą obrazowo zaprezentowano na Rysunku 4.14, w bezpośredniej formie "zdjęć" (g) i (h), zrobionych kamerą CCD (por. Rysunek 2.5).

Ponieważ jedna część odpychającej gałęzi leży pod poziomem dysocjacji stanu podstawowego a druga nad nim, charakter obserwowanego profilu jest dwojaki. Dla pierwszej z nich otrzymuje się dyskretne przejścia *bound* \leftarrow *bound* (Rysunek 4.14 (d)), które po uwzględnieniu poszerzenia aparaturowego, zlewają się w ciągły profil (e). Druga część, *bound* \rightarrow *free* jest z definicji ciągła (a)-(b). Licząc wszystkie maksima całego profilu otrzymujemy, zgodnie z oczekiwaniem liczbę 20, która odpowiada $v'+1$.

Zupełnie analogicznie zarejestrowano widma prezentowane na Rysunku 4.15 (A) i (B) dla pozostałych cząsteczek, ZnAr oraz ZnNe. Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, że pomiary wykonywane były w innym czasie, przy mniej optymalnych ustawieniach układu oraz mniej korzystnych warunkach panujących w trakcie doświadczenia. Stąd nieco gorsza jakość tych widm w porównaniu z widmem fluorescencji ZnKr.

Dla cząsteczki ZnAr częstość lasera dostrojona była do przejścia z $v''=0$ do poziomu wibracyjnego $v'=11$ stanu $C^1\Pi_1$. Pomimo faktu, że maksymalne natężenie sygnału LIF w widmie wzbudzenia (Rysunek 4.11 (a)) wypada dla $v'=10$, zdecydowano się na wzbudzenie do tego poziomu z dwóch powodów. Po pierwsze, widmo fluorescencji z $v'=10$ było już analizowane w pracy [75]. Po drugie, z przejściem $v'=11 \leftarrow v''=0$ związany jest względnie duży sygnał LIF. Dostrojona do niego częstość lasera odpowiadała długości fali 214.32 nm. W tym przypadku,

także zgodnie z oczekiwaniem, liczba zidentyfikowanych maksimów w widmie, zgodnie z zależnością $v'+1$ wynosi 12.



Rysunek 4.15: Dyspersyjne widma fluorescencji ZnAr i ZnNe - zarejestrowane w przejściu $C^1\Pi_{1, v'} \rightarrow X^1\Sigma_0^+$, z poziomów wibracyjnych $v'=11$ i $v'=1$, odpowiednio dla ZnAr i ZnNe. Szerokość szczeliny S1 wynosiła: (a) 800 μm oraz (b) 100 μm , co odpowiada zdolności rozdzielczej odpowiednio ok. 150 i 50 cm^{-1} . Stan podstawowy $X^1\Sigma_0^+$ cząstek ZnAr i ZnNe w reprezentacji M-S(n_0, n_1) oraz wzbudzony $C^1\Pi_1$ w funkcji Morse'a z pracy [10], posłużyły do wykonania symulacji (c)-(d). (e) Konwolucje dyskretnej przejść *bound* \rightarrow *bound* oraz przejść *bound* \rightarrow *bound* (d) i części *bound* \rightarrow *free*, odpowiednio dla ZnAr i ZnNe, z funkcją Gaussa o szerokości 50 cm^{-1} (linie fioletowe).

Dla cząsteczki ZnNe stan wzbudzony $C^1\Pi_1$ jest bardzo płytki (ok. 80 cm^{-1}) co powoduje że, najwyższym możliwym do wzbudzenia poziomem wibracyjnym jest $v'=3$. Jednak odpowiadające mu natężenie sygnału LIF w widmie wzbudzenia jest kilkunastokrotnie mniejsze niż dla $v'=1$ (profil (a) na Rysunku 4.10). Dodatkowo, częstość przejścia $v'=3 \leftarrow v''=0$ wypada bardzo blisko przejścia atomowego $4^1S_0 \rightarrow 4^1P_1$, co w praktyce uniemożliwia obserwację widma fluorescencji z tego po-

ziomu. Dlatego zdecydowano się wybrać poziom wibracyjny $v'=1$. Związana z nim długość fali wynosiła 214.01 nm. Jak łatwo zauważyć i w tym przypadku, liczbę maksimum w widmie określa związek $v'+1=2$.

4.3.4 Analiza wyników

Dyspersyjne widma fluorescencji zarejestrowane dla odpowiednio dużej wartości v' , jak dla ZnKr oraz ZnAr, zapewniają niezbędną ilość danych do przeprowadzenia numerycznej analizy ilościowej. Ponieważ jej szczegóły w obu przypadkach były identyczne, zostaną one przedstawione tylko dla ZnKr.

Podstawowym narzędziem używanym przez Autora do analizy dyspersyjnych widm fluorescencji był program *RPOT* [32, 33] autorstwa R. J. LeRoya. Służy on do wyznaczania odpychającej gałęzi krzywej energii potencjalnej stanu końcowego, na podstawie danych otrzymanych z zarejestrowanych widm fluorescencji lub fotodysocjacji.

Potrzebne programowi dane, to postać potencjału początkowego, numer v' poziomu wibracyjnego, z którego proces zachodzi oraz odpowiadająca mu bezwzględna wartość energii. W tym przypadku początkowym potencjałem stanu wzbudzonego $C^1\Pi_1$ była reprezentacja Morse'a ze stałymi D'_e , ω'_e i $\omega'_e x'_e$ zaczerpniętymi z pracy [10]. Wartość parametru R'_e wyznaczoną z analizy rotacyjnej wzięto z pracy [72]. Na podstawie tych danych wejściowych program obliczał funkcję falową stanu początkowego. Następnie, analizując dane doświadczalne (energije odpowiadające maksimum i minimum widma) wyznaczał tymczasowo potrzebny potencjał różnicowy Mullikena, który w kolejnym kroku służył do wyliczenia punktowej reprezentacji odpychającej części potencjału końcowego (stanu podstawowego $X^1\Sigma_0^+$).

Drugą częścią procedury analizy było dopasowanie do wyznaczonych w pierwszym kroku punktów funkcyjnej reprezentacji potencjału stanu końcowego. Zdecydowano się na reprezentację Maitlanda-Smitha(n_0, n_1) (por. wzór (2.25)) z uwagi na fakt, że jest ona bardziej rzeczywistą postacią potencjału, zwłaszcza w krótkozasięgowej części.

Głębokość studni $D''_e = 123 \text{ cm}^{-1}$ wzięto z pracy [10], zaś długość wiązania $R''_e = 4.20 \text{ \AA}$ (z tego samego powodu, co w przypadku R'_e) z pracy [72]. W ten

sposób, pozostawiając parametry n_0 i n_1 jako wolne, po dopasowaniu profilu symulowanego do doświadczalnego otrzymano ich wartości: $n_0 = 8.78 \pm 0.04$ oraz $n_1 = 7.47 \pm 0.08$ wraz z odpowiadającymi im błędami. Są one bardzo bliskie wartościom oszacowanym przez Koperskiego w [10] ($n_0 = 8.3$ i $n_1 = 6.7$), co może potwierdzać prawidłowość przeprowadzonej analizy. Dodatkowo, otrzymana w ten sposób postać potencjału stanu podstawowego w reprezentacji M-S(n_0, n_1) porównano na Rysunku 4.16 z innymi wynikami doświadczalnymi dostępnymi w literaturze.

Ostatnim etapem analizy, który dodatkowo miał charakter autoweryfikacyjny, było wykonanie symulacji dla tak wyznaczonego potencjału. Standardowo już, do obliczenia części $bound \rightarrow bound$ (niebieskie słupki (d) na Rysunku 4.14) posłużono się programem *LEVEL*. Następnie, na dyskretne przejścia $bound \rightarrow bound$ nałożono funkcje Gaussa o szerokości połówkowej $FWHM = 30 \text{ cm}^{-1}$, która odpowiadała oszacowanej szerokości aparaturowej. W efekcie otrzymano profil (e) (linia fioletowa).

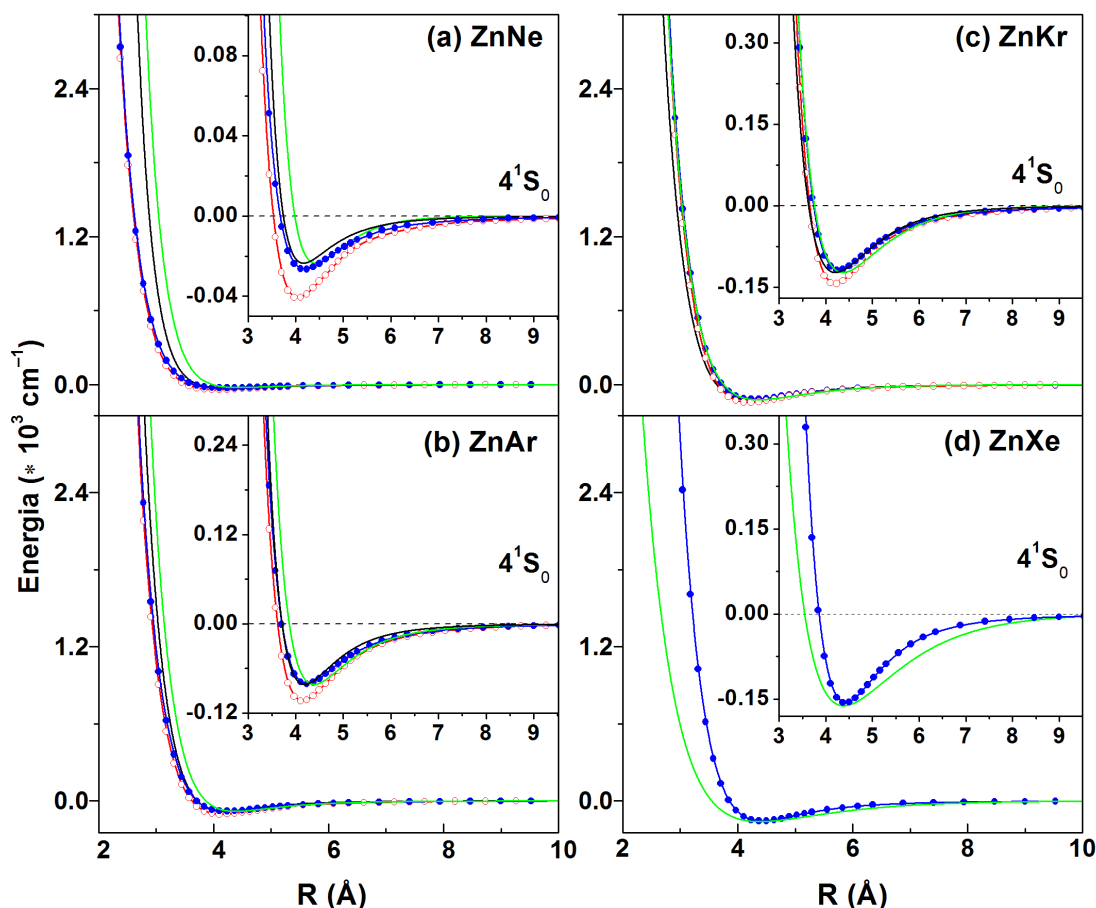
Część $bound \rightarrow free$ (c) obliczono w programie *BCONT*. W obu przypadkach potencjałem początkowym był stan wzbudzony $C^1\Pi_1$, końcowym zaś stan podstawowy $X^1\Sigma_0^+$.

Analiza widma fluorescencji cząsteczki ZnAr przedstawionego na Rysunku 4.15 (A) przebiegała analogicznie jak dla ZnKr. W pierwszym kroku zarejestrowane widmo posłużyło do wyznaczenia energii odpowiadających minimom i maksimom profilu (a) i (b). Potencjałem początkowym stanu wzbudzonego $C^1\Pi_1$, była funkcja Morse'a, z parametrami D'_e , ω'_e i $\omega'_e x'_e$ oraz R'_e , odpowiednio z pracy [10] oraz [71]. Na tej podstawie, z użyciem programu *RPOOT* wyznaczono odpychającą gałąź końcowego stanu podstawowego. Następnie, przy założeniu stałych wartości $D''_e = 81.7 \text{ cm}^{-1}$ z pracy [75] oraz $R''_e = 4.18 \text{ \AA}$ z [71], dopasowano do niej funkcję M-S(n_0, n_1).

Uzyskane parametry $n_0 = 12.69 \pm 0.94$ i $n_1 = 12.36 \pm 1.68$ są o 11% i 27% większe od otrzymanych w pracy [75]. Należy podkreślić, że jakość widma doświadczalnego ZnAr, na podstawie którego przeprowadzono analizę, była dużo gorsza w porównaniu z widmem zarejestrowanym w [75], co dodatkowo manifestuje się dużo większymi wartościami błędów wyznaczonych parametrów n_0 i n_1 (odpowiednio, 7% i 13%). Dla porównania, błędy tych parametrów dla ZnKr wy-

nosiły odpowiednio 0.45% i 1%. Jednak, mimo tego można uznać, że i w tym przypadku, analiza była przeprowadzona prawidłowo, co widać także na Rysunku 4.16.

Analogicznie jak w przypadku cząsteczki ZnKr wykonano również symulacje części (c) *bound* \rightarrow *bound* oraz (d) *bound* \rightarrow *free* pokazanych na Rysunku 4.15 (A).



Rysunek 4.16: Porównanie potencjałów międzyatomowych stanu podstawowego $X^1\Sigma_0^+$ cząsteczek ZnGS - Reprezentacje M-S(n_0, n_1) wyznaczone przez Autora na podstawie analizy widm fluorescencji cząsteczek ZnNe, ZnAr i ZnKr zarejestrowanych w przejściu $C^1\Pi_{1,v'} \rightarrow X^1\Sigma_0^+$ (linie czarne). Reprezentacje *ab initio* wyznaczone przez Czuchaja i innych [60] (linie niebieskie) oraz Krośnickiego [45] (linie czerwone). Dodatkowo przedstawiono krzywe Morse'a wyznaczone przez Wallace'a i innych [73] dla ZnXe oraz oszacowane przez Koperskiego [10] dla ZnNe i ZnKr (linie zielone). Reprezentacja M-S wyznaczona przez Koperskiego i Czajkowskiego [75] dla ZnAr (linia zielona). (a)-(d) – powiększona okolica studni potencjału.

Dla ostatniej cząsteczki ZnNe analiza zarejestrowanego widma fluorescencji, różniła się nieco w porównaniu z tą wykonaną dla ZnKr i ZnAr. Powodem tego jest brak wystarczającej ilości danych, niezbędnych do przeprowadzenia kompletnej ilościowej analizy. Dlatego w tym przypadku możliwa była jedynie analiza jakościowa, która polegała na próbie odtworzenia w symulacjach widma doświadczalnego (profil (a) na Rysunku 4.15). Parametry Morse'a stanu wzbudzonego $C^1\Pi_1$ ustalono na podstawie pracy [74] oraz [70]. Natomiast stan podstawowy, ze względów porównawczych, opisano w reprezentacji M-S(n_0, n_1). Głębokość potencjału $D''_e = 23.6 \text{ cm}^{-1}$ oraz długość wiązania $R''_e = 4.16 \text{ cm}^{-1}$ ustalono analogicznie jak dla stanu $C^1\Pi_1$, odpowiednio na podstawie [74] oraz [70]. Procedura symulacji zakończyła się ustaleniem wartości pozostałych parametrów $n_0 = 14.8 \pm 1.0$ i $n_1 = 10.5 \pm 1.0$. Odpowiadające im błędy oszacowano na podstawie obserwacji wpływu kilkuprocentowej zmiany wartości n_0 i n_1 , na końcowy profil (e) na Rysunku 4.15 (B). I w tym przypadku wyznaczone parametry są bliskie oszacowanym w pracy [10].

4.3.5 Podsumowanie i wnioski

Wszystkie wyznaczone przez Autora parametry reprezentacji M-S(n_0, n_1), razem z innymi dostępnymi w literaturze, zostały zebrane w Tabeli 4.11.

	ZnHe	ZnNe	ZnAr	ZnKr	ZnXe
D''_e (cm^{-1})	7.6 ^g	23.6±1.2 ^b	81.7 ^b	123 ^b	162±1.0 ^c
$\beta''/10^8$ (\AA^{-1})	1.335 ^g	1.566 ^b	1.329 ^b	1.143 ^b	0.83±0.08 ^c
R''_e (\AA)	4.46 ^g	4.16±0.10 ^d	4.18±0.07 ^e	4.20 ^f	4.38 ^c
n_0	13.93 ^h	14.8±1.0 ^a 14.3 ^b	12.69±0.94 ^a 11.3 ^b	8.78±0.04 ^a 8.3 ^b	5.94 ⁱ
n_1	12.92 ^h	10.5±1.0 ^a 9.8 ^b	12.36±1.68 ^a 9.0 ^b	7.47±0.08 ^a 6.7 ^b	5.87 ⁱ

Tabela 4.11: Parametry potencjału stanu $X^1\Sigma_0^+$ cząsteczek ZnGS w reprezentacji Morse'a i Maitlanda-Smitha(n_0, n_1). Wartości parametrów wyznaczone przez Autora ^a na podstawie analizy widm fluorescencji ZnNe, ZnAr i ZnKr zarejestrowanych w przejściu $C^1\Pi_{1,v'} \rightarrow X^1\Sigma_0^+$ oraz inne: ^{h, i} wyznaczone z dopasowania funkcji M-S(n_0, n_1) do reprezentacji Morse'a, odpowiednio ^g oraz ^c.

^b Ref. [10], ^c Ref. [73], ^d Ref. [70], ^e Ref. [71], ^f Ref. [72] – dośw.;

^g Ref. [60] – *ab initio*

Oprócz tego wyniki Autora przedstawiono na Rysunku 4.16 (linie czarne). Dodatkowo, w celu porównania otrzymanych wyników ze sobą oraz z innymi, liniami zielonymi zaznaczono reprezentacje Morse’a oszacowane przez Koperskiego [10] dla ZnNe i ZnKr oraz wyznaczone przez Wallace’a i innych [73] dla ZnXe. Również na zielono, zaznaczono jedyną reprezentację M-S(n_0, n_1) wyznaczoną w pracy [75]. Liniami niebieskimi przedstawiono wyniki obliczeń *ab initio* Czuchaja i innych z pracy [60] oraz czerwonymi – Krośnickiego z [45].

Widać, że wszystkie wyznaczone przez Autora reprezentacje M-S(n_0, n_1) dość dobrze zgadzają się z pozostałymi. Widoczny jest także pewien trend, według którego układają się parametry n_0 i n_1 . Ogólnie mówiąc (poza niewielkimi odstępstwami dla ZnHe i ZnNe, dla których doświadczalna ewidencja jest najgorsza i najtrudniejsza), ich wartości maleją wraz ze wzrostem masy atomu GS. Może to oznaczać, że odpychanie pomiędzy atomem Zn a atomem GS rośnie w tym samym kierunku. Jednak jednoznaczne potwierdzenie tego wymaga wykonania dodatkowych dokładniejszych pomiarów również dla najbliższych cząsteczek ZnHe i ZnNe.

Bardzo istotne, z punktu widzenia wszystkich omawianych do tej pory widm, w których powstanie zaangażowany jest stan podstawowy, t.j. wzbudzenia *bound* \leftarrow *bound* w przejściu $C^1\Pi_1 \leftarrow X^1\Sigma_0^+$, *free* \leftarrow *bound* w przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ oraz fluorescencji w przejściu $C^1\Pi_{1,v'} \rightarrow X^1\Sigma_0^+$ jest fakt, że wszystkie symulacje wykonane dla wyznaczonych w tej części reprezentacji M-S(n_0, n_1) stanu podstawowego, bardzo dobrze odtwarzają widma doświadczalne. Jest to najlepszym dowodem potwierdzającym prawidłowość wykonanych doświadczeń oraz ich analizy.

4.4 Widma wzbudzenia cząsteczek CdHe, CdNe i CdXe zarejestrowane w przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ – analiza stanu wzbudzonego $D^1\Sigma_0^+(5^1P_1)$

4.4.1 Wstęp

Celem opisanych w tym podrozdziale badań wykonanych przez Autora, była próba spektroskopowej charakterystyki odpychającej gałęzi stanu wzbudzonego $D^1\Sigma_0^+$ "skrajnych" heteroatomowych dimerów CdGS, t.j. najlżejszych – CdHe i CdNe oraz najcięższego – CdXe. Należy podkreślić, że prezentowane tu widma typu *free* \leftarrow *bound* są pierwszymi zarejestrowanymi widmami cząsteczek CdHe i CdNe w bezpośrednim wzbudzeniu z wykorzystaniem przejścia $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$.

Badania przeprowadzone przez Ruszczaka i innych w [39] dotyczyły widm wzbudzenia $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ cząsteczek CdAr i CdKr. Na ich podstawie wyznaczono odpychającą gałąź potencjału stanu $D^1\Sigma_0^+$. Dlatego niezwykle interesująca, z punktu widzenia systematyki badań, była możliwość porównania uzyskanych przez Autora wyników, z otrzymanymi w pracy [39]. Stąd możliwe było porównanie wszystkich wyznaczonych charakterystyk w obrębie całej rodziny CdGS. Te aspekty, były główną motywacją autora.

Podobnie jak w przypadku cząsteczek ZnGS, większość badań doświadczalnych przeprowadzonych przy użyciu metody wiązki naddźwiękowej poświęcona jest spektroskopowym charakterystykom stanu podstawowego $X^1\Sigma_0^+$ [75, 82–84, 87], a także stanów wzbudzonych, trypletowych – $A^3\Pi_0$ i $B^3\Pi_1$ [66, 82, 84–87, 92, 94] oraz singletowego – $C^1\Pi_1$ [78, 83, 84, 87–89]. Stan $D^1\Sigma_0^+$, częściowo scharakteryzowano jedynie dla CdXe [78] oraz dla CdAr i CdKr [39].

Ponadto, szczegółowa analiza częściowo rozseparowanych wibracyjnie widm *bound* \leftarrow *bound*, zarejestrowanych w tym samym przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$, pozwoliła Autorowi na bezpośrednie wyznaczenie energii dysocjacji cząsteczki CdXe.

Podobną próbę podjęto również w pracy [78]. Jednak tam, z uwagi na bardzo słaby sygnał LIF rejestrowany w tym przejściu, Funkowi i innym udało się jedynie oszacować wartość $D'_0 = 176 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$. Dokonano tego na podstawie pomiaru odległości pomiędzy krótkofalowym końcem widma *bound* \leftarrow *bound* a przejściem atomowym $5^1P_1-5^1S_0$. W celu przezwyciężenia problemów z bardzo słabym sy-

gnałem LIF w bezpośrednim wzbudzeniu, Funk i inni wykonali pomiary widm tzw. "widm akcji" (ang. *action spectra*).

Wykorzystując drugi laser próbkujący, badali oni sygnał formowania atomów Cd(5^1P_1) po wzbudzeniu ich do stanu $D^1\Sigma_0^+$, powyżej progu dysocjacji. Jednak otrzymane wyniki nie pozwoliły na żadną dodatkową charakterystykę stanu $D^1\Sigma_0^+$. Dodatkowo, na podstawie analogicznego "widma akcji" odpowiadającego przejściu $C^1\Pi_1 \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ oraz wykonanych dla niego symulacji, autorzy wyznaczyli głębokość $D_e'' = 187 \text{ cm}^{-1}$ studni potencjału stanu podstawowego.

4.4.2 Pomiar widm wzbudzenia

Przejdziemy teraz do opisu pomiarów widm *free* \leftarrow *bound* cząsteczek CdHe, CdNe i CdXe zarejestrowanych w przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$. Oprócz widm wzbudzenia typu *free* \leftarrow *bound* zarejestrowanych w tym przejściu, w doświadczeniu obserwowano także widma typu *bound* \leftarrow *bound* w przejściu $C^1\Pi_1 \leftarrow X^1\Sigma_0^+$, jednak tylko dla CdHe oraz CdNe. Zostały one zarejestrowane w celach porównawczych, podnoszących wiarygodność otrzymanych wyników z wcześniejszymi badaniami opisanymi w [89] i [83, 84].

Prezentowane pomiary zostały wykonane z użyciem tego samego układu doświadczalnego, jakiego użyto w pomiarach widm wzbudzenia $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ ZnGS. Warunki fizyczne oraz parametry wiązki naddźwiękowej zebrane są w Tabeli 4.12.

GS	D (cm)	X_{ef}	T_0 (K)	p_0	p_1 (atm)	T_T (K)	X_T (cm)	M_T	M_{ef}	T_t (K)	X_M (cm)
He	0.015	0.5	940	$77 \cdot 10^{-5}$	9.5	0.76	1.21	61.01	33.77	2.47	1.12
Ne	0.02	0.55	950	$51 \cdot 10^{-5}$	13	0.47	2.32	77.60	29.70	3.22	2.14
Xe ^f	0.015	0.6	850	$12 \cdot 10^{-5}$	8.5	0.68	1.21	61.01	46.19	1.75	2.67
Xe ^b	0.015	0.8	850	$12 \cdot 10^{-5}$	9.5	0.51	2.21	75.15	34.88	1.19	2.83

Tabela 4.12: Wartości parametrów źródła i wiązki naddźwiękowej ustalone w trakcie wykonywania pomiarów widm wzbudzenia cząsteczek CdGS (GS = He, Ne, Ar) zarejestrowanych w przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$. ^f oraz ^b – parametry w pomiarach odpowiednio, części *free* \leftarrow *bound* oraz *bound* \leftarrow *bound* widma.

Korpus piecyka oraz nakrętka z dyszą wykonane były ze stali nierdzewnej (por. Rysunek 3.3). Z uwagi na bardzo duży koszt czystego Xe, pomiary widma

CdXe przeprowadzono przy użyciu 5% mieszaniny Xe o czystości 99.99% w He o czystości 99.9999%. Wykonany później pomiar z samym He zapewniał możliwość "odjęcia" od całkowitego widma CdXe/He (profil (b) na Rysunku 4.17) części CdHe pochodzącej od czystego He (profil (c) na Rysunku 4.17). Procedura separacji widm będzie przedstawiona w dalszej części tej sekcji poświęconej analizie widm. Ne użyty w pomiarach miał czystość 99.999%.

W pomiarach widma CdNe laser barwnikowy pracował z mieszaniną 1:1 roztworu Stilbenu 3 i Kumaryny 47 w metanolu. Stężenie barwników dla oscylatora wynosiło odpowiednio 0.2 g/l i 0.3 g/l oraz 0.05 g/l i 0.075 g/l dla wzmacniacza. Pomiar CdXe/He wykonano przy użyciu roztworu Kumaryny 47 w metanolu o stężeniu jak wyżej. Wiązka lasera barwnikowego o częstości podstawowej podwojonej z użyciem kryształu nieliniowego, oddziaływała z wiązką cząsteczkową w odległości X_{ef} (5–8 mm) od dyszy o średnicy D (0.15 i 0.2 mm). Powstający sygnał LIF obserwowany był za pomocą FP. Następnie, po 16-krotnym uśrednieniu w cyfrowym oscyloskopie, sygnał rejestrowany był przy użyciu komputera. Częstość lasera przestrajano w zakresie od 44350 cm^{-1} (225.4 nm) do 43560 cm^{-1} (229.5 nm), z krokiem 0.002 nm (ok. 0.4 cm^{-1}) oraz 0.008 nm (ok. 1.6 cm^{-1}), odpowiednio dla widm CdXe/He i CdNe. Względna oraz bezwzględna długość fali odpowiadająca podstawowej częstości lasera została wykalibrowana przy użyciu impulsowego falomierza, odpowiednio z dokładnością 0.005 i 0.05 nm. Szerokość spektralną $\Delta\nu_{\text{las. SH}}$ oszacowano na 0.002 nm (0.4 cm^{-1}) oraz 0.004 nm (0.8 cm^{-1}), odpowiednio w przypadku pomiarów widm CdXe/He oraz CdNe.

W przypadku pomiaru widm $bound \leftarrow bound$ oraz $free \leftarrow bound$ zarejestrowanych w przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$, całkowity sygnał LIF mierzony w doświadczeniu zawierał części pochodzące od przejść dwojakiego rodzaju. Te dwa typy przejść zachodziły jednocześnie, jednak charakteryzowały się innymi skalami czasowymi. Dlatego do ich separacji naturalne było zastosowanie metody filtracji lub inaczej bramkowania czasowego. Mówiąc w skrócie, metoda polegała na dobraniu odpowiedniego "okna czasowego" do rejestracji przejść danego typu. Proces wzbudzenia do obszaru kontinuum, powyżej progu dysocjacji w stanie $D^1\Sigma_0^+$ i następującej po nim fluorescencji atomowej, zachodził w stosunkowo długim czasie rzędu μs . Stąd, czas obserwacji przejść $free \leftarrow bound$ ustalono w granicach 0.06–2.5 μs względem wzbudzającego impulsu laserowego. Czas związany z przejściami wibra-

cyjnymi do studni potencjału stanu $D^1\Sigma_0^+$, był rzędu ns, dlatego do obserwacji przejść $bound \leftarrow bound$ zastosowano znacznie krótsze okno czasowe, 0–60 ns.

4.4.3 Analiza wyników oraz symulacje

Analiza prezentowana w tej sekcji w przypadku CdNe jest bardzo podobna do przeprowadzonej dla cząsteczek ZnGS. Dla CdXe/He istotną różnicą była obecność widma $bound \leftarrow bound$, w którym dodatkowo, na część pochodzącą od CdXe nakłada się część od CdHe. Dlatego należało odseparować od siebie dwa typy przejść ($bound \leftarrow bound$ i $free \leftarrow bound$) od siebie oraz widma pochodzące od dwóch cząsteczek (CdXe i CdHe). Opisana wcześniej separacja czasowa została przeprowadzona już w trakcie pomiarów. Dalsza analiza wykonywana była jednocześnie dla poszczególnych widm składowych CdXe oraz CdHe.

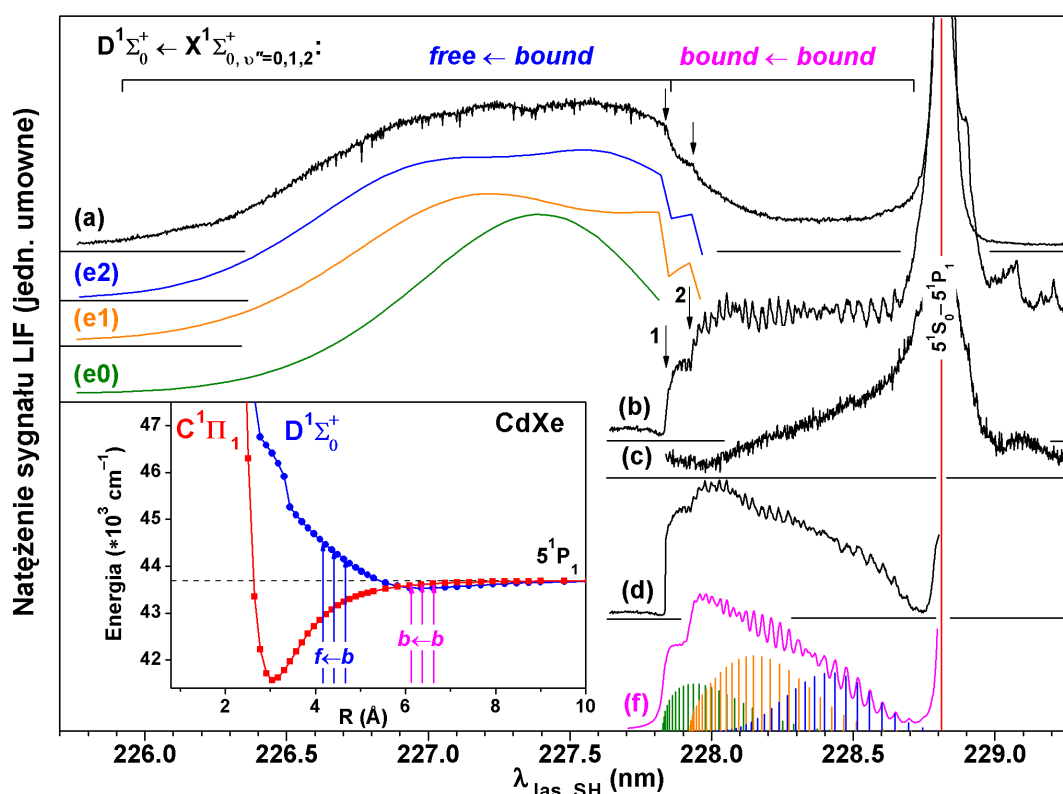
4.4.3.1 Widma CdXe w przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$

Z uwagi na obecność widma $bound \leftarrow bound$ w przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ analiza widm cząsteczki CdXe była nieco bardziej złożona w porównaniu z resztą cząsteczek z rodziny CdGS. Dodatkowe komplikacje wynikały z narzuconych w doświadczeniu technicznych ograniczeń, takich jak użycie w pomiarach mieszanki gazów Xe/He. Jednak najtrudniejszym do rozwikłania okazał się niezwykle kształt zarejestrowanych widm (profile (a) i (b) na Rysunku 4.17).

Przedstawione są na nim widma dimeru CdXe, $free \leftarrow bound$ oraz $bound \leftarrow bound$, powstające w przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$. Mówiąc obrazowo, różny kształt widm obu typów bierze się stąd, że w zależności od wartości zaabsorbowanej energii cząsteczki wzbudzone są do różnych części potencjału stanu górnego $D^1\Sigma_0^+$ (zob. pionowe strzałki w okienku na Rysunku 4.17).

Cząsteczka CdXe (podobnie jak ZnXe) jest jedyną z rodziny CdGS, dla której przy użyciu metody wiązki naddźwiękowej, zaobserwowano widmo typu $bound \leftarrow bound$ powstające w przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$. Najbardziej prawdopodobne wytłumaczenie tego faktu jest identyczne jak w przypadku cząsteczki ZnXe. Tylko dla CdXe różnica długości wiązania $\Delta R_e = R_e'(D^1\Sigma_0^+) - R_e''$ jest na tyle mała (por. Tabela 4.14), że związane z nią natężenia przejść wibracyjnych ze stanu $X^1\Sigma_0^+$ do wzbudzonego $D^1\Sigma_0^+$ były mierzalne i rejestrowane w doświadczeniu.

Absorbpcja energii mniejszej od energii dysocjacji w stanie wzbudzonym powoduje powstanie wibracyjnych progresji $v' \leftarrow v''$, przyjmujących formę widma *bound* \leftarrow *bound*, profile (b) i (d). Z uwagi na fakt, że pomiary wykonano przy użyciu mieszaniny 5% Xe i 95% He, aby odzyskać z całkowitego widma (profil (b) na Rysunku 4.17), część pochodzącą tylko od cząsteczki CdXe wykonano dodatkowy pomiar z użyciem czystego He (profil (c) na Rysunku 4.17 – szczegóły analizy widma CdHe zostaną przedstawione poniżej).



Rysunek 4.17: Widma wzbudzenia CdXe i CdHe - części (a) *free* \leftarrow *bound* oraz (b) *bound* \leftarrow *bound*, zarejestrowane po krótkofalowej stronie linii atomowej $5^1P_1 - 5^1S_0$ w przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$, $v' \leftarrow v''=0,1,2$. (c) Widmo pochodzące tylko od CdHe. (d) Odseparowane widmo *bound* \leftarrow *bound* CdXe. (f) Całkowity profil widma *bound* \leftarrow *bound* składający się z progresji $v' \leftarrow v''=0$ (linia zielona), $v' \leftarrow 1$ (linia pomarańczowa), $v' \leftarrow 2$ (linia niebieska) oraz (e2) odpowiadający mu całkowity profil *free* \leftarrow *bound*. Części (e1) związane są z przejściami z $v''=1,0$ oraz (e0) z $v''=0$. Symulacje wykonano według wyników uzyskanych przez Autora. Potencjały stanów $D^1\Sigma_0^+$ i $C^1\Pi_1$ w reprezentacji *ab initio* wyznaczone w [48]. Strzałkami zaznaczono charakterystyczne miejsca w widmach.

Następny krok analizy polegał na matematycznym odjęciu profilu CdHe (c) od całkowitego profilu (b). Symbolicznie można tę operację zapisać w postaci $(d)=(b)-(c)$. Ponieważ niemożliwe było dokładne ustalenie proporcji pomiędzy poszczególnymi widmami składowymi, założono ich jednakowe części. Wynikiem tej procedury jest profil (d), który pochodzi tylko od cząsteczki CdXe.

W kolejnym etapie należało dokonać identyfikacji widocznych, częściowo rozdzielonych progresji wibracyjnych. Pierwszym, naturalnym podejściem było przyjęcie, że widoczne przejścia wibracyjne zaczynają się z poziomu $v''=0$. Okazało się jednak, że przy takim założeniu standardowe zastosowanie metody Birge'a-Sponer, wykonanej dla wszystkich wyznaczonych pików, nie prowadzi do sensownych wartości ω'_e i $\omega'_e x'_e$. Naturalnym więc było dopuszczenie także przejść z wyższych poziomów $v''=1$ i $v''=2$. Dopiero ich uwzględnienie pozwoliło odtworzyć szczegóły widma doświadczalnego (krótkie pionowe strzałki (1) i (2) na Rysunku 4.17) takie, jak nagły spadek natężenia sygnału w okolicach 229.7 nm, w postaci charakterystycznego stopnia oraz zanik progresji wibracyjnych w okolicy 228.4 nm. Detale te, które początkowo traktowano jak aparaturowe "artefakty" związane z procedurą pomiarową, znalazły swoje uzasadnienie właśnie w specyficznym ułożeniu poszczególnych progresji wibracyjnych. Ustalenie tej kwestii dało punkt wyjścia do dalszej analizy. Podobnie jak w przypadku widma $b^3O_u^+ \leftarrow X^1O_g^+$ cząsteczki Zn_2 , analizę obecną oparto na pomiarze charakterystycznych odległości $D_{diss}(1)$ i $\Delta v''_{10}$ w widmie doświadczalnym $free \leftarrow bound$ oraz na wykonywanych jednocześnie symulacjach.

Analiza profilu (b) pozwoliła na bezpośrednie wyznaczenie energii dysocjacji stanu podstawowego D''_0 . Można tego dokonać w oparciu o następujący wzór:

$$D''_0 = D_{diss}(1) - E_{at} = 185.5 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1} ,$$

gdzie $D_{diss}(1) = 43879.0 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ jest energią odpowiadającą zanikowi sygnału $bound \leftarrow bound$ (strzałka (1) na Rysunku 4.17), który wypada na $227.84 \pm 0.01 \text{ nm}$ i związany jest z końcem progresji $v' \leftarrow v''=0$. Natomiast wielkość $E_{at} = 43693.47 \text{ cm}^{-1}$ jest energią przejścia atomowego $5^1P_1-5^1S_0$. Biorąc pod uwagę także drugie charakterystyczne miejsce w widmie, zaznaczone strzałką (2), odpowiadające końcowi progresji $v' \leftarrow v''=1$, obliczono $\Delta v''_{10} = 19 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$, czyli od-

ległość między poziomami $v''=0$ oraz $v''=1$. Mając wyznaczone stałe D''_0 i $\Delta v''_{10}$, w oparciu o wzory (4.2a) i (4.2b), wyznaczono stałą $\omega''_0 = 19.5 \pm 1.6 \text{ cm}^{-1}$ oraz $\omega''_0 x''_0 = 0.51 \pm 0.05 \text{ cm}^{-1}$. Z nich, na podstawie wzorów (2.22a), (2.22b) i (2.20b) otrzymano wartości częstości wibracji $\omega''_e = 20.01 \pm 1.1 \text{ cm}^{-1}$, anharmoniczności $\omega''_e x''_e = 0.51 \pm 0.05 \text{ cm}^{-1}$ oraz parametru Morse'a $\beta'' = (1.36 \pm 0.07) \cdot 10^8 \text{ \AA}^{-1}$.

Ostatnim parametrem, brakującym do opisu potencjału stanu podstawowego w reprezentacji Morse'a, jest długości wiązania R''_e . Jego wartość nigdy nie była wyznaczona doświadczalnie (np. w analizie rotacyjnej). Istniejące oszacowanie na podstawie tzw. metody Liuti-Pirani [91], przy założeniu oddziaływania czysto vdw w stanie podstawowym cząsteczki CdXe, dało wartość $R''_e = 4.21 \pm 0.05 \text{ \AA}$. Jednak, na potrzeby symulacji, zgodnie z wynikami obliczeń *ab initio* z pracy [48], założono wartość $R''_e = 4.45 \text{ \AA}$. Należy mieć na uwadze, że jedyną wartością, którą można otrzymać w drodze symulacji widma *bound* \leftarrow *bound* (profil (d) na Rysunku 4.17) jest różnica $\Delta R_e = R'_e(D^1\Sigma_0^+) - R''_e$. Tak wyznaczone parametry stanu podstawowego oraz reprezentacja Morse'a stanu $D^1\Sigma_0^+$ (wstępnie ustalona na podstawie obliczeń *ab initio*) zostały użyte do odtworzenia doświadczalnego profilu (d) w symulacjach.

Do obliczenia energii oraz bezwzględnych natężeń progresji wibracyjnych użyto, standardowo już, programu *LEVEL*. Właściwy stosunek natężeń pomiędzy przejściami z kolejnych poziomów $v''=0, 1, 2$ (pionowe linie na Rysunku 4.17 o odpowiednich kolorach) został uwzględniony podobnie jak w analizie cząsteczki Zn_2 , przy założeniu rozkładu Boltzmanna, z temperaturą wibracyjną $T_v = 28 \text{ K}$. Końcowy profil (f) został obliczony w programie *Rotational Spectra Simulator* z uwzględnieniem struktury izotopowej przez nałożenie na dyskretne przejścia wibracyjne lorentzowskiej konwolucji o szerokości połówkowej $\text{FWHM} = 5 \text{ cm}^{-1}$.

Początkowo, analiza widma *free* \leftarrow *bound* (profil (a) na Rysunku 4.17) wydawała się prosta. Fragmenty widma (a), takie jak niewielkie minimum w okolicy jego środka w okolicy na 227.3 nm oraz dwa zaznaczone strzałkami charakterystyczne miejsca, w pierwszym podejściu również brano za aparaturowe "artefakty". Stąd wyjaśnienie kształtu widma *free* \leftarrow *bound* wydawało się zupełnie oczywiste. Absorbpcja energii większej od energii dysocjacji w stanie wzbudzonym, powoduje automatyczną fotodysocjację cząsteczek, powodując powstanie widma *free* \leftarrow *bound* w postaci profilu (a). Jego kształt zaś jest rzutem kwadratu funkcji

falowej poziomu wibracyjnego $v''=0$ na odpychającą część, leżącą ponad progiem dysocjacji potencjału stanu wzbudzonego. Zazwyczaj większość przejść odbywa się z poziomu $v''=0$, stąd powstający profil ma regularny kształt (profil (e0) na Rysunku 4.17) zbliżony do funkcji Gaussa. Jednak taki sposób podejścia, stosowany przez Autora już wcześniej, w tym przypadku okazał się niewystarczający. Symulacje wykonane przy takim założeniu nie pasowały do profilu doświadczalnego. Uwzględnienie wyższego poziomu $v''=1$, z którego przejścia również mogły zachodzić, znacząco poprawiło zgodność symulacji z doświadczeniem (profil (e1) na Rysunku 4.17). Jednak dopiero dopuszczenie możliwości istnienia także przejść z poziomu $v''=2$ uczyniło symulację zadowalającą (profil (e2) na Rysunku 4.17).

Symulacje wykonano standardowo przy użyciu programu *BCONT* i założeniu $T_v = 55$ K. W tym miejscu należy skomentować tę dwukrotnie większą wartość T_v w porównaniu z symulacjami widma $bound \leftarrow bound$. Obydwa typy widm rejestrowane były w nieco innych warunkach i dla nieco innych parametrów (Tabela 4.12), co częściowo może tłumaczyć te rozbieżności. Dodatkowo, założenie rozkładu Boltzmanna w przypadku wiązki naddźwiękowej niekoniecznie musi być spełnione, co również może być wyjaśnieniem tych różnic.

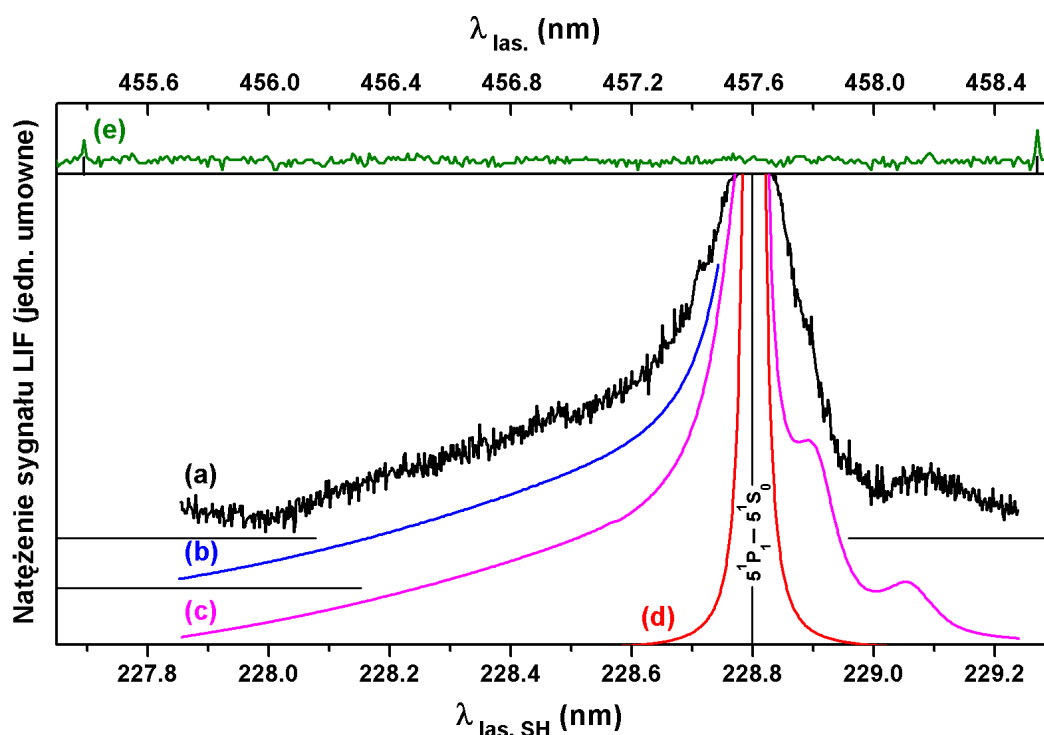
Potencjałem początkowym stanu podstawowego była reprezentacja Morse’a, z parametrami wyznaczonymi przez Autora na podstawie analizy widma $bound \leftarrow bound$. Wstępne wartości parametrów stanu wzbudzonego ustalono na podstawie reprezentacji *ab initio* obliczonych w pracy [43]. Zebrane w Tabeli 4.14 końcowe wartości parametrów stanu $D^1\Sigma_0^+$ oraz w Tabeli 4.13 stanu $X^1\Sigma_0^+$ – zostały wyznaczone w procedurze symulacji, poprzez uzyskanie jak najlepszej zgodności symulacji (profile (f) i (e2)) z doświadczeniem (profile (a) i (b)).

	dośw. ^a	dośw. ^b	<i>ab initio</i> ^c
D''_0 (cm ⁻¹)	185.5 ± 0.5	176 ± 5	—
D''_e (cm ⁻¹)	198 ± 1	187 ± 5	192
R''_e (Å)	—	—	4.45
ω''_e (cm ⁻¹)	20.0 ± 1.7	14	16.8
$\omega''_e x''_e$ (cm ⁻¹)	0.51 ± 0.5	0.26	—

Tabela 4.13: Parametry stanu podstawowego $X^1\Sigma_0^+$ cząsteczki CdXe w reprezentacji Morse’a wyznaczone przez Autora ^a na podstawie analizy widm zarejestrowanych w przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ oraz inne: ^b Ref. [78] (dośw.); ^c Ref. [90].

4.4.3.2 Widmo CdHe w przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$

Stan $D^1\Sigma_0^+$ cząsteczki CdHe jest praktycznie w całości odpychający, stąd w tym obszarze należało spodziewać się tylko przejść *free* \leftarrow *bound*. Dlatego do rejestracji widma zastosowano "okno czasowe" o szerokości 0.06–2.5 μ s. Zgodnie z oczekiwaniem, po długofalowej stronie linii atomowej $5^1P_1 - 5^1S_0$ pojawiły się również składowe *bound* \leftarrow *bound* pochodzące z przejścia $C^1\Pi_1 \leftarrow X^1\Sigma_0^+$. Wyraźniej widoczne są na profilu (b) Rysunku 4.17, ponieważ w tym przypadku sygnał rejestrowany był w ns "oknie czasowym" dostosowanym do obserwacji przejść *bound* \leftarrow *bound*. Ten sam profil (c) z Rysunku 4.17 prezentowany jest dokładniej na Rysunku 4.18.



Rysunek 4.18: Widmo wzbudzenia CdHe - zarejestrowana (a) część *free* \leftarrow *bound* w przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ oraz część *bound* \leftarrow *bound* w przejściu $C^1\Pi_1 \leftarrow X^1\Sigma_0^+$. Poszczególne symulacje zaznaczono kolorami: (b) *free* \leftarrow *bound* dla przejścia $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$, według wyników otrzymanych przez Autora (linia niebieska). Całkowity profil (c) (linia różowa) uwzględnia wpływ (d) linii atomowej (linia czerwona) oraz poszerzonej, w wyniku zastosowanej filtracji czasowej, części *bound* \leftarrow *bound* w przejściu $C^1\Pi_1 \leftarrow X^1\Sigma_0^+$, według [89]. (f) Zidentyfikowane linie 455.43 i 458.50 nm [80] argonowej lampy spektralnej.

Analiza widma cząsteczki CdHe polegała na znalezieniu takich potencjałów, na podstawie których można było odtworzyć w symulacji widmo doświadczalne. Dodatkowo, bardzo istotne było uwzględnienie wpływu bliskości linii atomowej Cd (profil (d)), która znacząco modyfikowała kształt widma $free \leftarrow bound$. Ponadto, w symulacji końcowego profilu (c) wzięto pod uwagę również, wspomniane wyżej przejścia wibracyjne $bound \leftarrow bound$ do stanu $C^1\Pi_1$. Jednocześnie uwzględniono ich poszerzenie (konwolucja funkcją Lorentza z $FWHM = 15 \text{ cm}^{-1}$) wynikające ze sposobu rejestracji przejść $bound \leftarrow bound$ (w długim "oknie czasowym").

Ostatecznie, po wielu próbach, przy założeniu potencjału stanu podstawowego i wzbudzonego $C^1\Pi_1$ w reprezentacji Morse'a z pracy [89], udało się znaleźć takie parametry stanu $D^1\Sigma_0^+$ (zebrane w Tabeli 4.14), które pozwoliły uzyskać zadowalającą zgodność symulacji z doświadczeniem.

	CdHe ^a	CdNe ^a	CdAr	CdKr	CdXe ^a
D'_e (cm ⁻¹)	8.2±0.5	38±4	70.5 ^b	103.3 ^b	155±3 ^a
$\beta'/10^8$ (Å ⁻¹)	0.49±0.20	0.52±0.01	0.54±0.01 ^b	0.72±0.02 ^b	0.77±0.01 ^a
R'_e (Å)	8.10±0.02	6.90±0.03	6.48±0.03 ^b	5.66±0.03 ^b	5.53±0.01 ^d
A' ($\cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$)	0.19±0.04	1.1±0.3	1.78±0.16 ^b	26.6±4.7 ^b	480±30 ^a
	—	—	-4.5979 ^c	14.731 ^c	—
b' (cm ⁻¹)	1.05±0.04	1.36±0.03	1.42±0.02 ^b	2.103±0.040 ^b	2.76±0.03 ^a
	—	—	-0.6758 ^c	1.5399 ^c	—
C'_0 (cm ⁻¹)	12	40	110 ^b	132 ^b	90 ^a
$\Delta R_e =$ $R'_e - R''_e$ (Å)	3.50±0.22	2.58±0.05	2.17±0.05 ^b	1.39±0.05 ^b	1.08±0.01 ^d

Tabela 4.14: Parametry potencjałów stanu wzbudzonego $D^1\Sigma_0^+$ w reprezentacji Morse'a i Borna-Mayera. Wartości parametrów wyznaczone przez Autora ^a na podstawie analizy widm wzbudzenia cząsteczek CdHe, CdNe i CdXe zarejestrowanych w przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ oraz inne: ^b Ref. [39] (dośw.); ^c Ref. [83]; ^d przy założeniu wartości R''_e z obliczeń *ab initio* z pracy [48].

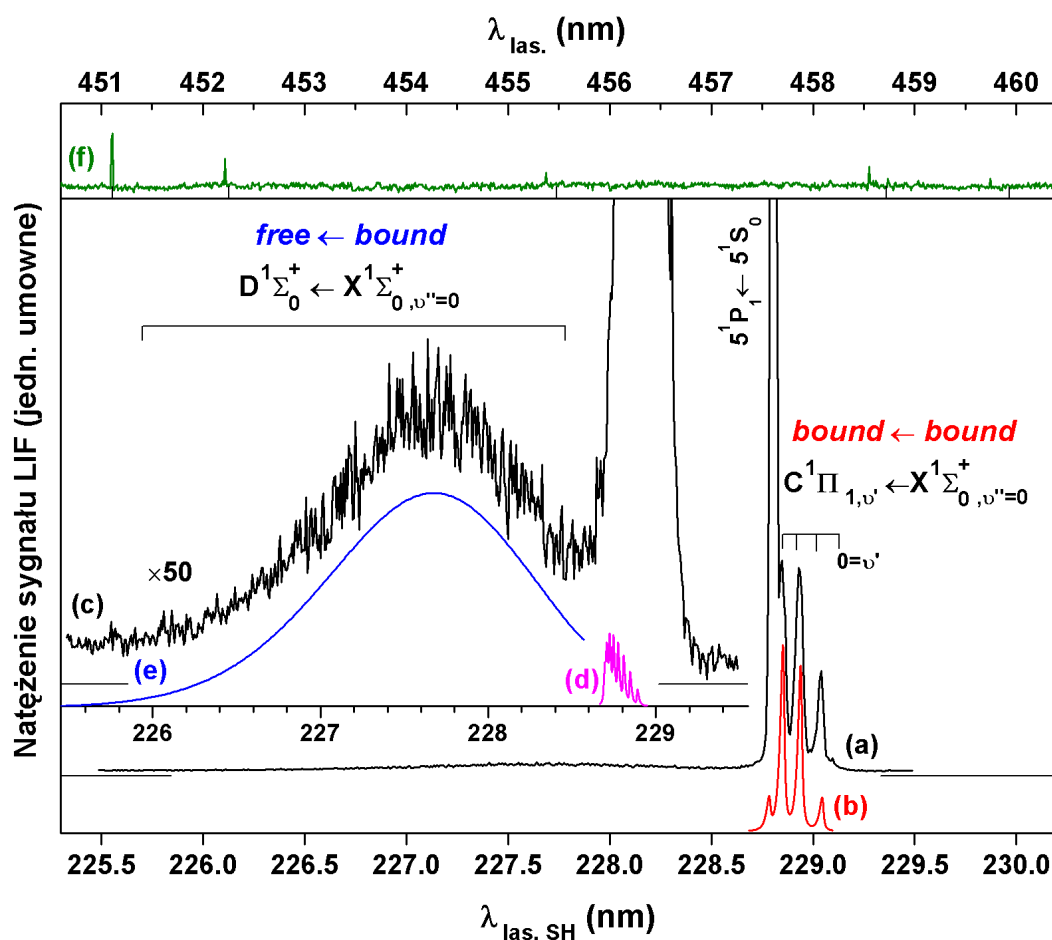
4.4.3.3 Widmo CdNe w przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$

Widmo CdNe w przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ Analiza, a właściwie symulacje widma CdNe przebiegały podobnie, jak w przypadku analogicznych widm cząsteczek ZnGS, dlatego ich szczegóły nie będą tutaj prezentowane.

Potencjały stanu podstawowego i wzbudzonego $C^1\Pi_1$ oraz właściwe dopasowanie $v' \leftarrow v''=0$ składowych wibracyjnych widma $bound \leftarrow bound$ wzięto z pracy [84].

Otrzymane z symulacji parametry stanu $D^1\Sigma_0^+$ w reprezentacji Morse'a zebrano w Tabeli 4.14.

Zarejestrowane w doświadczeniu widmo (profile (a) i (c)) cząsteczki CdNe oraz wyniki przeprowadzonych symulacji (profile (b), (d) i (e)) przedstawiono na Rysunku 4.19. Także w tym przypadku otrzymano zadowalające rezultaty, które zadowalająco odtwarzają w symulacjach doświadczalne widma.



Rysunek 4.19: Widmo wzbudzenia CdNe - (a) długofalowa część *bound* \leftarrow *bound*, zarejestrowana w przejściu $C^1\Pi_1 \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ oraz (c) krótkofalowa część *free* \leftarrow *bound* w przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$. Kolorami przedstawiono symulacje poszczególnych widm, odpowiednio (b) *bound* \leftarrow *bound* dla przejścia $C^1\Pi_1 \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ według [84] (linia czerwona) oraz (e) część *free* \leftarrow *bound* dla przejścia $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ (linia niebieska), według wyników uzyskanych przez Autora. (f) Zidentyfikowane linie 451.07, 452.23, 455.43, 458.50 i 459.88 nm [80] argonowej lampy spektralnej.

4.4.4 Podsumowanie i wnioski

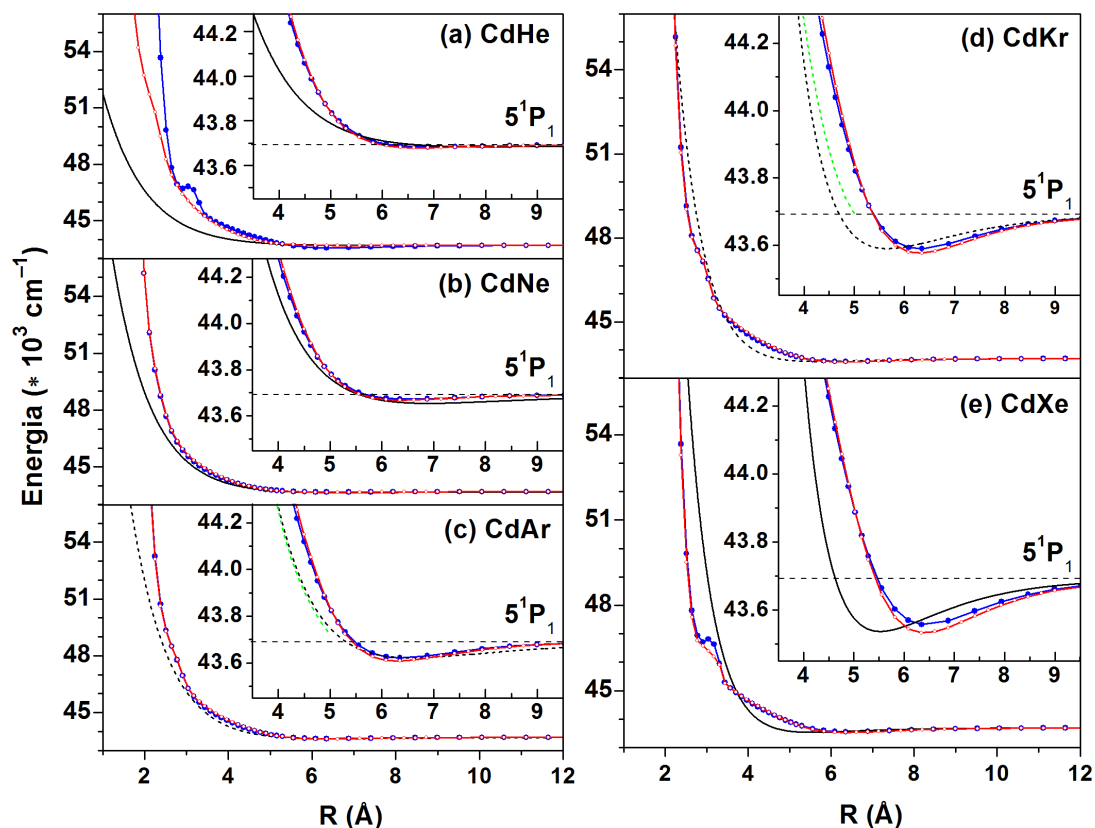
W tym podrozdziale przedstawione zostały wyniki pomiarów widma wzbudzenia cząsteczki CdXe powstające w przejściach $free \leftarrow bound$ oraz $bound \leftarrow bound$. Zarejestrowano je po raz pierwszy w bezpośrednim wzbudzeniu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$. Ponadto, zaprezentowano również widma $free \leftarrow bound$ cząsteczek CdHe i CdNe.

Stan $D^1\Sigma_0^+$ cząsteczek CdGS jest analogicznym stanem do tego, który był badany na podstawie widm wzbudzenia $free \leftarrow bound$ zarejestrowanych w przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ cząsteczek cynku ZnNe, ZnAr i ZnKr przedstawionych w Sekcji 4.2. Dlatego również interesujące było porównanie uzyskanych tam wyników z prezentowanymi w tym podrozdziale.

Wykonane dodatkowo symulacje umożliwiły otrzymanie spektroskopowych charakterystyk stanu wzbudzonego $D^1\Sigma_0^+$ cząsteczek CdHe, CdNe i CdXe. Porównanie ich z wynikami uzyskanymi przez Ruszczaka i innych [39] w podobnych badaniach dla dwóch pozostałych CdAr i CdKr (Tabela 4.14 oraz Rysunek 4.20), tak jak w przypadku analogicznego stanu cząsteczek ZnGS, doprowadziło do podobnych wniosków. Odpychanie pomiędzy atomem Cd a atomami GS rośnie w kierunku He<Ne<Ar<Kr<Xe, który podobnie jak dla ZnGS odpowiada relacji $\alpha_{He} < \alpha_{Ne} < \alpha_{Ar} < \alpha_{Kr} < \alpha_{Xe}$ pomiędzy wartościami polaryzowalności α_{GS} . Zależność odpychającego oddziaływania pomiędzy symetrycznym rozkładem gęstości elektronów w atomie GS a niesymetrycznym orbitalem wzbudzonego atomu Cd w stanie $D^1\Sigma_0^+$ podobna jest do tej, jaka występuje pomiędzy sferycznie symetrycznymi rozkładami ładunku tych atomów w stanie $X^1\Sigma_0^+$ [10].

Podobne tendencje jak dla badanych wcześniej dimerów ZnGS, stwierdzono również w przypadku pozostałych parametrów, tj. głębokości studni potencjału: $D'_e(CdHe) < D'_e(CdNe) < D'_e(CdAr) < D'_e(CdKr) < D'_e(CdXe)$ oraz długości wiązania: $R'_e(CdHe) < R'_e(CdNe) < R'_e(CdAr) < R'_e(CdKr) < R'_e(CdXe)$ a także parametrami reprezentacji Borna-Mayera: $A'(CdHe) < A'(CdNe) < A'(CdAr) < A'(CdKr) < A'(CdXe)$. Zaobserwowane prawidłowości świadczą mogą o pewnych wspólnych cechach w charakterze wiązania oraz odpychającej części stanu $D^1\Sigma_0^+$ i stanu podstawowego vdw rodzin cząsteczek CdGS i ZnGS.

Wszystkie wyniki uzyskane przez Autora, razem z innymi przedstawiono graficznie na Rysunku 4.20 oraz zebrano w Tabeli 4.14.



Rysunek 4.20: Potencjały międzyatomowe stanu $D^1\Sigma_0^+$ cząsteczek CdGS

- Reprezentacje Morse'a wyznaczone przez Autora na podstawie analizy widm *free* \leftarrow *bound* cząsteczek CdHe, CdNe i CdXe zarejestrowanych w przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ (linie czarne ciągłe). Porównanie z wynikami obliczeń *ab initio* Czuchaja i innych [90] (linie niebieskie) oraz w pracy [48] (linie czerwone). Dodatkowo dla CdAr i CdKr przedstawiono krzywe Morse'a wyznaczone przez Ruszczaka i innych [39] (linie czarne przerywane), a także fragmenty reprezentacji B-M otrzymane przez Funka i innych [83] (linie zielone przerywane). (a)-(e) – powiększone fragmenty, odpowiadające zakresom energii badanych w doświadczeniu.

W Tabeli 4.14 zamieszczono również parametry stanu $D^1\Sigma_0^+$ w reprezentacji B-M, przesuniętej o wartość C'_0 . Podobnie jak w przypadku ZnGS, wyznaczono je w celu ujednoczenia opisu stanu $D^1\Sigma_0^+$ dla całej rodziny CdGS. Z drugiej strony możliwe było również porównanie stanu $D^1\Sigma_0^+$ w obrębie obu rodzin ZnGS i CdGS. Dla każdej pary można też zauważyć pewne prawidłowości pomiędzy wartościami parametrów $D'_e(\text{ZnGS}) < D'_e(\text{CdGS})$, $\beta'(\text{ZnGS}) < \beta'(\text{CdGS})$, $A'(\text{ZnGS}) < A'(\text{CdGS})$ oraz $R'_e(\text{ZnGS}) > R'_e(\text{CdGS})$. Mówiąc obrazowo wynika z nich, że w przypadku

wszystkich par cząsteczek ZnGS–CdGS z tym samym GS, tj. ZnHe–CdHe, ZnNe–CdNe, ZnAr–CdAr, ZnKr–CdKr oraz ZnXe–CdXe, odpychanie w stanie $D^1\Sigma_0^+$ dla cząsteczek CdGS jest większe niż dla cząsteczek ZnGS. W pewien sposób, systematyzuje to spektroskopowe charakterystyki odpychającej gałęzi stanu $D^1\Sigma_0^+$ [47].

W przypadku CdXe analiza częściowo rozdzielonego profilu wibracyjnego pozwoliła bezpośrednio wyznaczyć wartość energii dysocjacji D_0' w stanie podstawowym. Jest to inikalna wartość, otrzymana w wyniku analizy zarejestrowanego bezpośrednio widma ($bound \leftarrow bound$ w przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$) oraz późniejszych jego symulacji, włącznie z uwzględnieniem kilku progresji wibracyjnych $v' \leftarrow v''$. Jedyna inna istniejąca w literaturze [78] wartość doświadczalna D_0' została uzyskana przez Funka i innych w wyniku symulacji "widma akcji" $C^1\Pi_{1,v' \leftarrow X^1\Sigma_{0,v''=0}^+$. Uwzględniała ona tylko jedną wibracyjną progresję $v' \leftarrow v''=0$, bez znajomości właściwego przyporządkowania liczb v' .

Otrzymana z wyznaczonej energii dysocjacji wartość głębokości studni potencjału stanu podstawowego D_e'' jest bardzo bliska zarówno wynikowi Funka i innych [78] jak również wynikowi *ab initio*, uzyskanemu przez Czuchja i innych [90] oraz w pracy [48]. Czyni to całą analizę wiarygodną i spójną. W konsekwencji, uzasadnia w pewien sposób w przypadku cząsteczki CdXe hipotezę o istnieniu kowalencyjnej domieszki do wiązania wdW w stanie podstawowym, co może być kolejnym istotnym krokiem w badaniach dotyczących oddziaływania vdW.

4.5 Spektroskopia rotacyjna cząsteczki Cd_2 – analiza profili rotacyjnych zarejestrowanych w przejściach $\text{A}^10_u^+ \leftarrow \text{X}^10_g^+$ i $\text{B}^11_u \leftarrow \text{X}^10_g^+$

4.5.1 Wstęp

W tym podrozdziale prezentowane są wyniki pomiarów wysokiej zdolności rozdzielczej rotacyjnych struktur w składowych wibracyjnych $(v'v'')=(26-0)$, $(27-0)$, $(42-0)$, $(45-0)$, $(46-0)$ i $(48-0)$ oraz $(v'v'')=(38-0)$ izotopologu $(^{114}\text{Cd})_2$ zarejestrowanych odpowiednio przy użyciu przejścia $\text{A}^10_u^+ \leftarrow \text{X}^10_g^+$ oraz $\text{B}^11_u \leftarrow \text{X}^10_g^+$. Celem postawionym przez Autora było bezpośrednie wyznaczenie wartości stałych rotacyjnych stanów zaangażowanych w badane przejścia. Na ich podstawie, możliwe było obliczenie odpowiadającym im, bezwzględnych długości wiązań R'_e i R''_e . Spektroskopia laserowa wysokiej rozdzielczości w wiązce naddźwiękowej jest metodą badawczą, za pomocą której jest to możliwe. Mniejsza zdolność rozdzielcza pozwala otrzymać jedynie względne długości wiązań, a właściwie wartość parametru ΔR_e , będącego różnicą długości wiązań tych stanów.

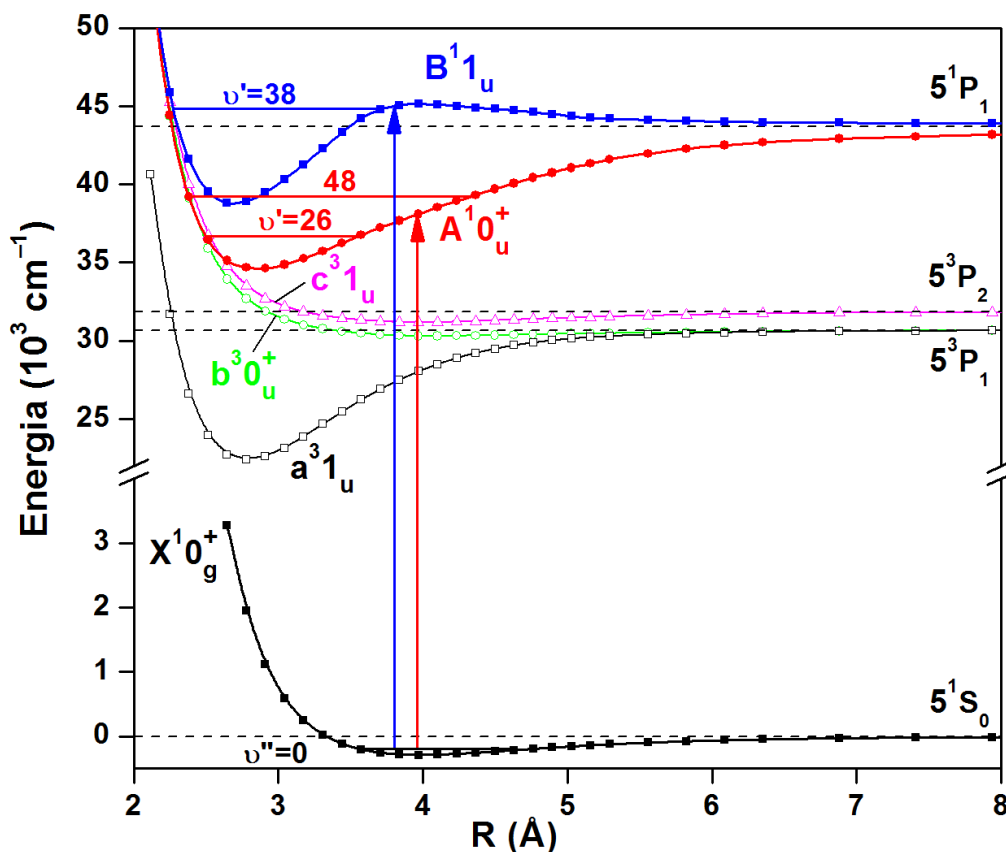
Istnieje w literaturze wiele prac doświadczalnych (niskiej rozdzielczości), poświęconych badaniom stanów elektronowych, zarówno wzbudzonych $a^31_u(5^3P_1)$ [79], $b^30_u^+(5^3P_1)$ [94–96], $c^31_u(5^3P_2)$ [97], $\text{A}^10_u^+(5^1P_1)$ [93] i $\text{B}^11_u(5^1P_1)$ [44, 46], jak i podstawowego $\text{X}^10_g^+(5^1S_0)$ cząsteczki Cd_2 .

W badaniach [44, 46, 93] dotyczących stanów singletowych skorelowanych z asymptotą atomową 5^1P_1 , stan $\text{A}^10_u^+$ został opisany przez Łukomskiego i innych [93] przy pomocy reprezentacji Morse'a-vdW jak również punktowej, otrzymanej z użyciem metody odwrotnego podejścia perturbacyjnego IPA (ang. *Inverse Perturbation Approach*) [98, 99].

Całkowicie kwantowomechaniczna metoda IPA polega na iterowanym rozwiązywaniu radialnego równania Schrödingera (por. wzór (2.8) bez drugiego wyrazu) dla cząsteczki dwuatomowej z potencjałem postaci $V(R)=V_0(R)+\delta V(R)$, gdzie $V_0(R)$ oznacza przybliżony potencjał, natomiast $\delta V(R)$ jest jego poszukiwaną poprawką. Postać $\delta V(R)$ zmieniana jest do momentu uzyskania w obliczeniach (przy jej pomocy) wartości energii własnych tego układu, które są jak najbardziej zbliżonych do wartości uzyskanych w doświadczeniu.

Wynikiem badań Koperskiego i innych [44] oraz Ruszczaka i innych [46] była punktowa charakterystyka stanu B^11_u , uzyskana również przy pomocy metody IPA. Z badań tych wynika jednoznaczna relacja $R''_e > R'_e(A^10_u^+)$, $R''_e > R'_e(B^11_u)$ pomiędzy długościami wiązań w stanie podstawowym X i w wzbudzonych A oraz B. Dodatkowo, zgodnie z wynikami obliczeń *ab initio* Czuchaja [64], dla stanu B^11_u została potwierdzona obecność bariery potencjału (Rysunek 4.21).

Analiza gorących progresji zarejestrowanych w przejściu $b^30_u^+ \leftarrow X^10_g^+$ pozwoliła Czajkowskiemu i Koperskiemu [96] scharakteryzować stan podstawowy Cd₂ za pomocą reprezentacji Morse'a.



Rysunek 4.21: Potencjały międzyatomowe cząsteczki Cd₂ - Reprezentacje *ab initio* [64] stanu podstawowego $X^10_g^+$ oraz stanów wzbudzonych a^31_u , $b^30_u^+$, c^31_u , $A^10_u^+$, B^11_u stanów elektronowych dostępnych w bezpośrednim wzbudzeniu ze stanu podstawowego. Strzałkami schematycznie zaznaczono przejścia $A^10_u^+ \leftarrow X^10_g^+$ i $B^11_u \leftarrow X^10_g^+$ analizowane w tym rozdziale oraz związane z nimi poziomy wibracyjne $v'=26$, 48 i $v'=38$ oraz $v''=0$.

Łukomski i inni [93] opisali studnię potencjału oraz jego długozasięgową część przy użyciu reprezentacji Morse'a-vdW, zaś odpychającą część przy pomocy reprezentacji Borna-Meyera.

Stan podstawowy $X^10_g^+$ oraz wzbudzone stany singletowe $A^10_u^+$ i B^11_u były także przedmiotem badań wykonanych innymi metodami doświadczalnymi. Jednak żadna z uprawiających je grup badawczych, jak Edena i współpracowników [100, 101], Bosqueta [102] oraz Grycuk i innych [103], nie prezentowała wyników spektroskopii wykonanej w reżimie wysokiej (rotacyjnej) rozdzielczości. Częściowo rotacyjnie rozdzielone profile izotopologu $(^{114}\text{Cd})_2$ zarejestrowane przez Trana i innych [101] w przejściu $A^1\Sigma_u^+ \leftarrow \tilde{a}^3\Pi_g(5^3P_1)$, nie dostarczyły jednak żadnych wartości stałych rotacyjnych.

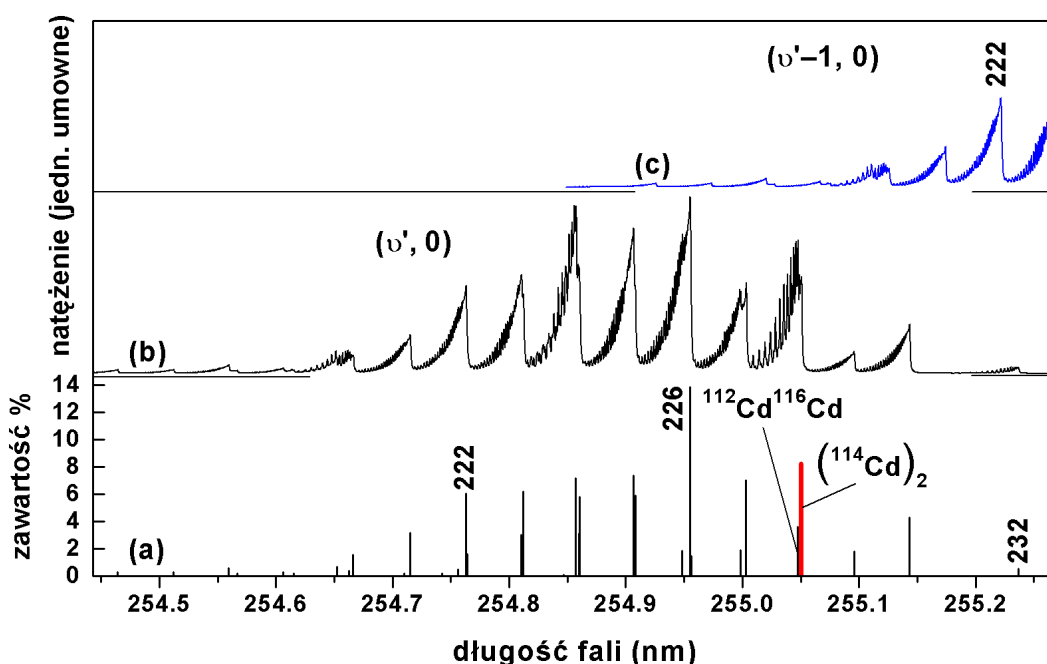
Pierwsza próba pomiarów wysokiej rozdzielczości widma $A^10_{u\ v'=45}^+ \leftarrow X^10_g^+$ izotopologu $(^{114}\text{Cd})_2$ została wykonana w krakowskiej grupie badawczej z udziałem Autora. Należy podkreślić, że była to pionierska próba, co ważniejsze zakończona sukcesem. Przedstawiona przez Łukomskiego i innych w citeLukCPL07Cd2 analiza przeprowadzona była tylko dla jednego przejścia wibracyjnego $(v^l\text{-}v'')=(45-0)$, niemniej jednak pozwoliła wyznaczyć wartości stałych rotacyjnych $B''_{v=0}$ i $B'_{v=45}$, odpowiednio w stanie podstawowym oraz wzbudzonym $A^10_u^+$. Stąd zaś otrzymano odpowiadające im długości wiązań R''_e oraz $R'_e(A^10_u^+)$.

Wykonane przez Autora pomiary kilku rotacyjnie rozdzielonych składowych wibracyjnych $(v^l\text{-}v'')=(26-0)$, $(27-0)$, $(42-0)$, $(45-0)$, $(46-0)$ i $(48-0)$ zarejestrowanych w przejściu $A^10_u^+ \leftarrow X^10_g^+$ umożliwiły przeprowadzenie pełniejszej i bardziej szczegółowej analizy, dodatkowo uwzględniającej obie występujące w widmie gałęzie rotacyjne P i R . Na tej podstawie wyznaczono stałe rotacyjne odpowiadające tym poziomom v' dla stanu $A^10_u^+$ oraz $X^10_g^+$. Ponadto, symulacje profilu $(v^l\text{-}v'')=(38-0)$ zarejestrowanego w przejściu $B^11_u \leftarrow X^10_g^+$ pozwoliły również oszacować stałe rotacyjne dla tego stanu.

4.5.2 Rozważania teoretyczne

Zanim zostaną przedstawione szczegóły dotyczące pomiarów, wyników oraz analizy rotacyjnych widm wzbudzenia, powstających w przejściach $A^10_u^+ \leftarrow X^10_g^+$ i $B^11_u \leftarrow X^10_g^+$, należy uzasadnić wybór tych przejść oraz izotopologu $(^{114}\text{Cd})_2$.

Pierwsze uzasadnienie jest oczywiste – zarówno przejście A¹0_u⁺←X¹0_g⁺ jak i B¹1_u←X¹0_g⁺ zostały szczegółowo przeanalizowane w badaniach niskiej rozdzielczości, odpowiednio w pracach [93] jak i [40, 44, 46]. Stąd, wiadomym było jakie przejścia wibracyjne (tzn. od $v'=26-53$ dla A¹0_u⁺←X¹0_g⁺ oraz $v'=34-40$ dla B¹1_u←X¹0_g⁺) zapewniają odpowiednio duże (niezbędne z punktu widzenia pomiarów) przesunięcia izotopowe. Zakładając przybliżenia oscylatora anharmonicznego otrzymujemy (wzór (2.27)) przesunięcie izotopowe $\Delta\nu_{ij}$ zależne m.in. od numeru poziomu wibracyjnego v' w stanie wzbudzonym. Dlatego, im większa wartość v' , tym większe przesunięcia izotopowe, a to determinuje analizę widma. Z Rysunku 4.22 (b) i (c) widać, że dla mniejszego przesunięcia pomiędzy składową v' a sąsiednią $v'-1$, dominujące piki wibracyjne nakładałyby się, uniemożliwiając separację i późniejszą analizę poszczególnych gałęzi rotacyjnych.



Rysunek 4.22: Układ izotopowych odmian cząsteczki Cd₂ - w obrębie jednej ($v', 0$) składowej wibracyjnej (tu $v'=45$). Dla obu przejść A¹0_u⁺←X¹0_g⁺ i B¹1_u←X¹0_g⁺ układ jest taki sam. (a) Różne izotopologi ^A₁Cd^A₂Cd o takiej samej wartości sumy liczb masowych $A_1 + A_2$ składają się na tę samą składową izotopową. (b) Konwolucja składowych rotacyjnych (nie pokazanych) z funkcją Voigta o szerokości FWHM = 0.15 cm⁻¹ determinuje kształt obserwowanego profilu. (c) Częściowo przekrywająca się sąsiednia składowa wibracyjna ($v'-1, 0$).

Przejście $A^10_u^+ \leftarrow X^10_g^+$ występuje pomiędzy dwoma singletowymi stanami, dla których $\Omega'=0$ i $\Omega''=0$. Dlatego, możliwe są jedynie przejścia wibracyjno-rotacyjne, dla których $\Delta J = \pm 1$. To oznacza, że w widmie mogą być obecne tylko dwie gałęzie rotacyjne, P oraz R , co znacznie upraszcza analizę. Stan B^11_u jest również stanem singletowym, jednak dla niego $\Omega'=1$, co powoduje, że obecność gałęzi rotacyjnej Q w widmie wzbudzenia $B^11_u \leftarrow X^10_g^+$ musi być uwzględniona podczas analizy.

Podstawowe uzasadnienie wyboru izotopologu $(^{114}\text{Cd})_2$ spośród wszystkich 36 możliwych jest także oczywiste. Związana jest z nim względnie duża zawartość procentowa (8.25%). Dodatkowo, razem z jednym, mniej liczonym izotopologiem $^{112}\text{Cd}^{116}\text{Cd}$ (3.6%) tworzą składową izotopową $^{228}\text{Cd}_2$ (czerwona pionowa linia (a) na Rysunku 4.22).

Jednak główny powód takiego wyboru jest o wiele bardziej subtelny. Aby go wyjaśnić, należy rozważyć właściwości izotopologu $(^{114}\text{Cd})_2$ w kontekście związanych z nim symetrii. Rozkład natężenia przejść rotacyjnych, wewnątrz ustalonej składowej wibracyjnej $(\nu', 0)$ zależy od liczby N_J cząsteczek na poziomie rotacyjnym J . Liczba N_J wynika z termicznego rozkładu obsadzeń na tych poziomach i jest zdefiniowana przez $(2J+1)$ -krotną degenerację oraz czynnik Boltzmanna

$$N_J = \frac{N}{Q_r} (2J + 1) e^{-B_v J(J+1)hc/kT},$$

gdzie tzw. rotacyjna suma statystyczna Q_r wyraża się przez

$$Q_r = 1 + 3e^{-2B_v hc/kT} + 5e^{-6B_v hc/kT} + \dots = \sum_{i=0} (2i + 1) e^{-i(i+1)B_v hc/kT} \quad (4.3)$$

oraz stałą rotacyjną B_v poziomu ν , całkowitą liczbę cząsteczek N , stałą Planck'a h , prędkość światła c , stałą Boltzmanna k i temperaturę T (tu T jest tożsama z temperaturą rotacyjną T_r). Dla bezpośrednich wzbudzeń ze stanu podstawowego do wzbudzonego, rozkład natężenia przejść rotacyjnych dany jest zależnością

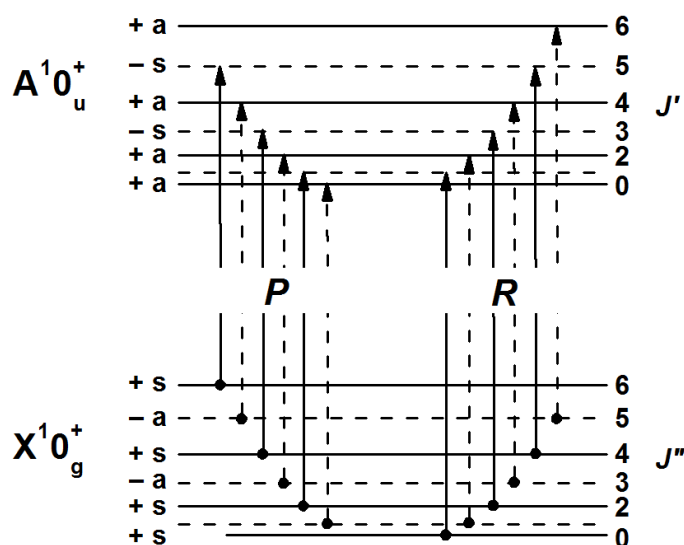
$$I_{\text{całk.}} \propto \frac{\nu}{Q_r} (J' + J'' + 1) e^{-B_v'' J''(J''+1)hc/kT},$$

gdzie ν oznacza częstość odpowiedniej składowej rotacyjnej (ν_R, ν_Q lub ν_P). Należy podkreślić, że suma Q_r musi być liczona oddzielnie dla każdego przejścia

pomiędzy poszczególnymi rodzajami poziomów rotacyjnych (parzyste lub nieparzyste), dla każdego izotopologu ^{A₁}Cd^{A₂}Cd.

Istnieje zasadnicza różnica pomiędzy izotopologami złożonymi z identycznych izotopów (np. ¹¹⁴Cd¹¹⁴Cd), a składającymi się z różnych izotopów (np. ¹¹²Cd¹¹⁶Cd). Te pierwsze, dodatkowo różnicuje wartość spinu $I=0$ (np. ¹¹⁴Cd¹¹⁴Cd) lub $I \neq 0$ (np. ¹¹³Cd¹¹³Cd). Powyższe różnice wynikają z odmiennych własności symetrii poziomów rotacyjnych i manifestują się w obserwowanych widmach jako tzw. efekt spinowo-jądrowej zmiany intensywności natężenia (ang. *nuclear-spin intensity alternation*) [22].

Dla izotopologów dla których $A_1=A_2$ poziomy rotacyjne stanów elektronowych zaangażowanych w rozważane przejście, oprócz parzystej i nieparzystej symetrii związanej z wartością rotacyjnej liczby kwantowej J oraz dodatniej ("+") lub ujemnej ("-") symetrii związanej z odbiciem względem punktu (środką symetrii), posiadają dodatkowo symetrię ("a" lub "s") związaną z wymianą jąder, tworzących cząsteczkę. Symetrie te są ze sobą ściśle powiązane, zaś przejściami rotacyjnymi rządzą reguły wyboru, określające które z nich są dozwolone (schematycznie pokazano to na Rysunku 4.23).



Rysunek 4.23: Schemat przejść rotacyjnych A¹0_u⁺ ← X¹0_g⁺ - izotopologu (^{A₁}Cd)₂, dla którego $I=0$. Uwzględnienie odpowiednich reguł wyboru oraz symetrii poziomów rotacyjnych, powoduje znikanie co drugiego przejścia (przerywane strzałki). Dla izotopologów, dla których $A_1 \neq A_2$ wszystkie przejścia są obecne.

W rozważanym przejściu $A^1 0_u^+ \leftarrow X^1 0_g^+$, oprócz głównych reguł wyboru, dla izotopologów dla których $I=0$ mamy dodatkowo "a" \leftrightarrow "s", co oznacza, że przejścia pomiędzy poziomami o różnej symetrii "a/s" są zabronione. Wynika to z faktu, że w stanach elektronowych, dla których $\Omega=0$ (takimi są stany $A^1 0_u^+$ oraz $X^1 0_g^+$) dozwolone są tylko parzyste poziomy rotacyjne. W rezultacie, przejścia zaczynające się z nieparzystych J ($J=J''$) mają natężenie równe zero. Doświadczalnie objawia się to w postaci "rzadszego" widma (np. w porównaniu ze składową izotopową $^{226}\text{Cd}_2$, por. Rysunek 4.22 oraz [42]).

Dla izotopologów z $I \neq 0$ ta reguła nie obowiązuje i zamiast znikania co drugiego przejścia mamy efekt zmiany natężenia występujący pomiędzy sąsiednimi przejściami. Jest on wynikiem różnych wag statystycznych $\frac{I+1}{I}$ tych poziomów rotacyjnych.

W przypadku izotopologów, dla których $A_1 \neq A_2$, symetria "a/s" nie występuje, nie ma więc dodatkowej reguły rządzącej przejściami rotacyjnymi, stąd wszystkie są obecne w widmie doświadczalnym (np. dla $^{227}\text{Cd}_2$ [42]). Zatem, jak już wspomniano wyżej, dla tych izotopologów suma Q_r jest wyrażona ściśle wzorem (4.3). Indeks sumowania i przybiera wartości parzyste dla przejść zaczynających się z parzystych J , dla nieparzystych jest analogicznie.

Z powyższych rozważań wynika, że izotopolog $(^{114}\text{Cd})_2$ jest bardzo dobrym kandydatem do obserwacji opisanych efektów symetrii. Jeszcze lepszy byłby izotopolog $(^{116}\text{Cd})_2$, ponieważ oprócz posiadania odpowiednich własności związanych z symetrią, występuje jako jedyny w izotopowej składowej $^{232}\text{Cd}_2$. Jednak bardzo mała zawartość procentowa (0.56%) praktycznie uniemożliwia jego obserwację w doświadczeniu. Poza tym, nakłada się na niego składowa $^{222}\text{Cd}_2$ z sąsiedniej $(\nu'-1, 0)$ progresji wibracyjnej (por. Rysunek 4.22), co dodatkowo mogłoby utrudniać analizę.

Prezentowana szczegółowo w dalszej części tej sekcji analiza, wspierana była wykonywanymi równoległe symulacjami komputerowymi. Zapewniało to możliwość testowania całej procedury symulacji oraz sprawdzało poprawność wykonywanej analizy. W symulacjach posługiwano się programem *Rotational Spectra Simulator*, który uwzględnia wszystkie efekty związane z opisanymi wcześniej symetriami.

4.5.3 Pomiar widm rotacyjnych

Procedura pomiarowa oraz układ, za pomocą którego ją zrealizowano, były bardzo podobne do opisywanych już wcześniej w Sekcji 4.4 dotyczącej pomiarów widm wzbudzenia cząsteczek CdGS. W Tabeli 4.15 zebrano wszystkie parametry źródła i samej wiązki naddźwiękowej panujące w trakcie wykonywania pomiaru.

GS	D (cm)	X_{ef}	T_0 (K)	p_0 (atm)	p_1	T_T (K)	X_T (cm)	M_T	M_{ef}	T_t (K)	X_M (cm)
A ¹ 0 _u ⁺	0.02	0.5	845	38·10 ⁻⁵	12	0.45	2.21	75.15	27.87	3.25	2.38
B ¹ 1 _u	0.02	0.3	811	29·10 ⁻⁵	10	0.50	1.98	69.87	19.83	6.14	2.49

Tabela 4.15: Wartości parametrów źródła i wiązki naddźwiękowej ustalone w trakcie pomiarów widm wzbudzenia cząsteczki Cd₂ zarejestrowanych z rotacyjną zdolnością rozdzielczą w przejściach A¹0_u⁺ ← X¹0_g⁺ oraz B¹1_u ← X¹0_g⁺.

Jedyną istotną, a zarazem kluczową różnicą, było zastosowanie posiadającego dużo lepszą zdolność rozdzielczą, precyzyjnie przestrajalnego źródła promieniowania. Był nim laser barwnikowy NarrowScanTM (Radiant Dyes Accesories GmbH), pompowany trzecią harmoniczną (355 nm) lasera Nd:⁺YAG. Widma zarejestrowane dla mniejszych (26 i 27) oraz większych (od 42 do 48) wartości ν' , w przejściu A¹0_u⁺ ← X¹0_g⁺, wykonano odpowiednio przy użyciu roztworów Kumaryny 153 o stężeniu 2.5 g/l oraz Kumaryny 307 o stężeniu 0.4 g/l (Lambda Physik) w metanolu. Dla przejścia B¹1_u ← X¹0_g⁺ zastosowano roztwór Kumaryny 120 (Lambda Physik) w metanolu o stężeniu 0.2 g/l. We wszystkich przypadkach stosunek stężenia roztworu barwnika w oscylatorze i wzmacniaczu lasera wynosił 1:4.

Częstość podstawowa lasera barwnikowego podwajana była z użyciem kryształu nieliniowego BBO, pracującego w układzie tzw. Autotrackera (Radiant Dyes Accesories GmbH), który dodatkowo zapewniał jego płynne dostrajanie w trakcie zmiany długości fali podczas pomiaru. Częstość lasera wykalibrowano z dokładnością 0.01 cm⁻¹ przy pomocy falomierza WA-4500 (Burleigh) pracującego w trybie precyzyjnym. Przestrajanie odbywało się z najmniejszym możliwym skokiem, czyli co jeden krok silnika krokowego lasera, co odpowiadało dokładności falomierza 0.01 cm⁻¹ (ok. 0.006 nm). Szerokość spektralna $\Delta\nu_{las.}$ oszacowana dla częstości podstawowej lasera przy pomocy powietrznego interferometru monitorującego (FSR = 0.2 cm⁻¹) wynosiła 0.12–0.16 cm⁻¹. Poszerzenie Dopplera,

związane z obecnością składowej prostopadłej prędkości cząsteczek v_{\perp} w wiązce naddźwiękowej, oszacowano na 0.1–0.15 cm⁻¹.

Sygnal LIF obserwowano za pomocą fotopowielacza w 16-ns oknie czasowym. Następnie, po 16-krotnym uśrednieniu w cyfrowym oscyloskopie, rejestrowano go przy pomocy komputera.

4.5.4 Analiza wyników, symulacje

4.5.4.1 Przejście $A^10_u^+ \leftarrow X^10_g^+$

Opracowanie zmierzonych profili prezentowanych na Rysunku 4.24 składało się z dwóch części: z analizy analogicznej jak w metodzie Birge'a-Sponer w przypadku progresji wibracyjnych oraz z symulacji.

Pierwszym krokiem analizy było wyznaczenie wartości energii odpowiadających poszczególnym przejściom rotacyjnym. Dla uproszczenia procedury, do każdego rozróżnialnego piku w profilu rotacyjnym dopasowano funkcję Gaussa, otrzymując wartości energii odpowiadającą położeniu środka piku. Ze względu na to, że w prawie każdym przypadku częstości przejść rotacyjnych obu gałęzi były prawie identyczne, analizę należało prowadzić dla obu gałęzi jednocześnie.

Następnie, na podstawie tak wyznaczonych energii obliczono ich różnice Δv_R i Δv_P . Punktem wyjścia były wzory (2.12), (2.13) i (2.14) opisujące energię cząsteczki dwuatomowej przy założeniu przybliżenia rotatora nieszywnego.

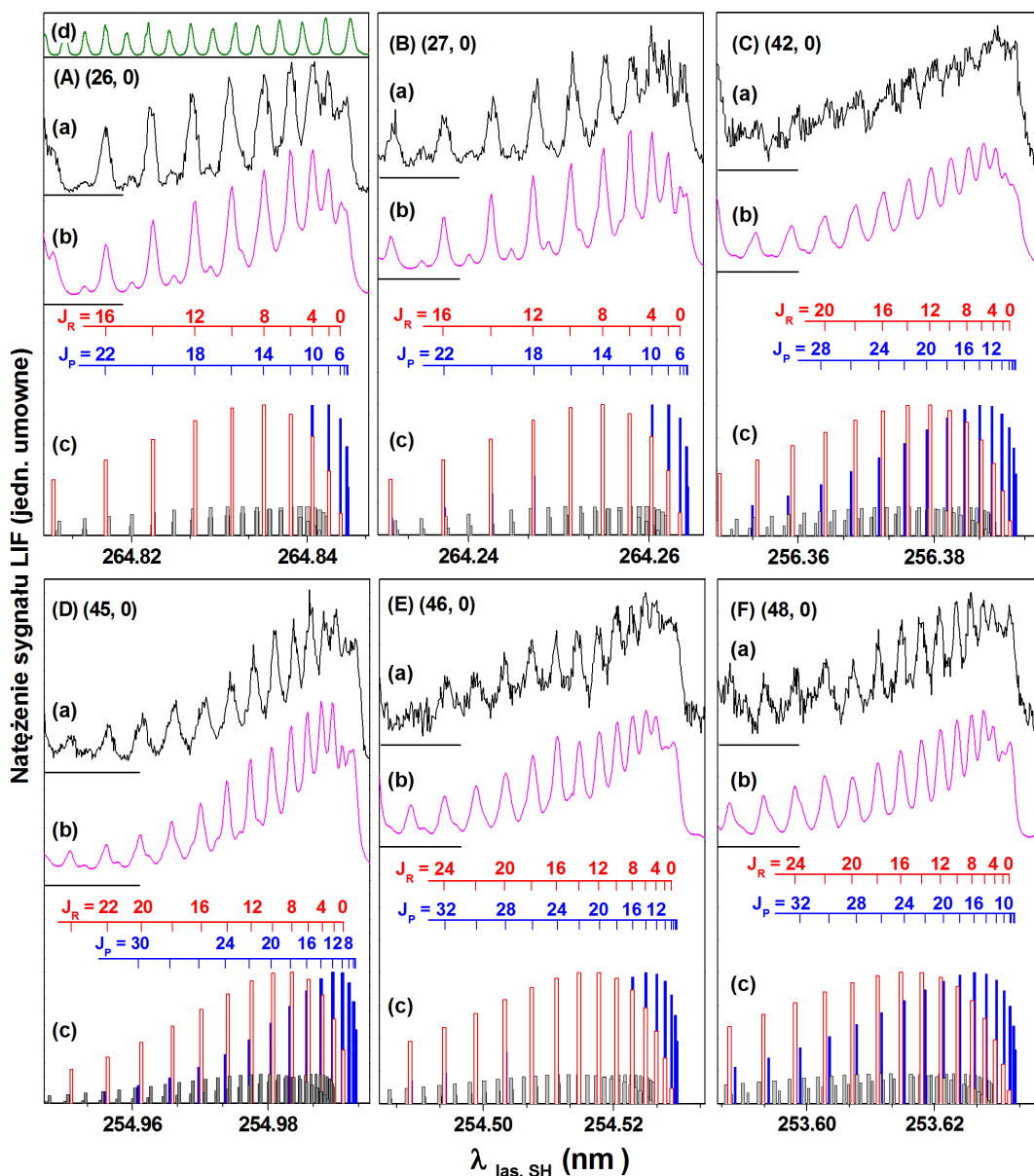
Dla przejścia elektronowego ze stanu podstawowego (T'') do wzbudzonego (T'), z częśc rotacyjnej $\nu(J', J'') = F'_v(J') - F''_v(J'')$ otrzymujemy częstości

$$\nu_R = \text{const} + 2B'_v + J(3B'_v - B''_v) + J^2(B'_v - B''_v) \quad (4.4a)$$

oraz

$$\nu_P = \text{const} - J(B'_v + B''_v) + J^2(B'_v - B''_v) \quad (4.4b)$$

gałęzi rotacyjnych $R(J' = J'' + 1)$ i $P(J' = J'' - 1)$, gdzie $J = J''$. Stałe D'_v i D''_v we wzorze 2.17 zostały pominięte ze względu na ich zanedbywalnie małe wartości (rzędu 10⁻⁸). Z zależności (4.4a) i (4.4b) oraz z opisanych wcześniej własności symetrii wynika, że w profilu zarejestrowanym dla izotopologu (¹¹⁴Cd)₂, odległości Δv_R i Δv_P pomiędzy kolejnymi liniami rotacyjnymi wynoszą odpowiednio



Rysunek 4.24: Profile rotacyjne cząsteczki $^{228}\text{Cd}_2$ - zarejestrowane dla (A) (26-0), (B) (27-0), (C) (42-0), (D) (45-0), (E) (46-0) oraz (F) (48-0) składowej wibracyjnej w przejściu $\text{A}^10_u^+ \leftarrow \text{X}^10_g^+$. (a) Widma doświadczalne oraz (b) profile uzyskane w symulacjach, będące wynikiem konwolucji każdej rotacyjnej składowej z funkcją Voigta, dla której $\Delta\nu_{\text{las. SH}} \approx 0.08 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\nu_{\text{Dopp}} \approx 0.12 \text{ cm}^{-1}$. Temperatura rotacyjna T_r wynosiła odpowiednio (A) 13 K, (B) 15 K, (C) 6 K, (D) 4 K, (E) 7 K i (F) 5 K. (c) Niebieskie oraz czerwone słupki oznaczają odpowiednio gałęzie P i R izotopologu (^{114}Cd) $_2$. Dla izotopologu $^{112}\text{Cd}^{116}\text{Cd}$ zaznaczono je wspólnie jako szare słupki. (d) Prążki interferencyjne zarejestrowane przy pomocy interferometru Fabry-Perota ($\text{FSR} = 0.2 \text{ cm}^{-1}$) w trakcie pomiarów dla częstości podstawowej lasera.

$$\Delta v_R = v_R(J+2) - v_R(J) = 2(5B'_v - 3B''_v) + 4J(B'_v - B''_v) \quad (4.5a)$$

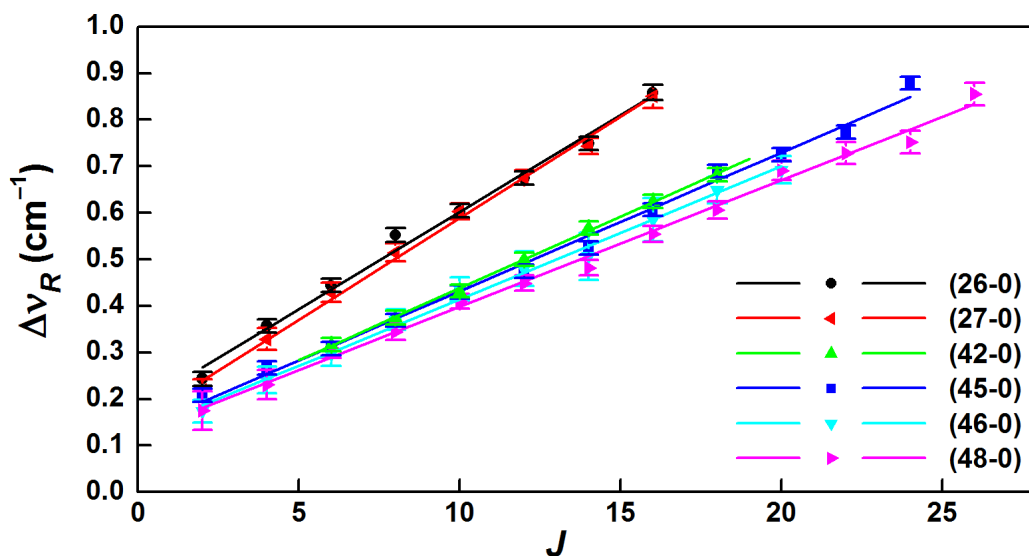
oraz

$$\Delta v_P = v_P(J+2) - v_P(J) = 2(B'_v - 3B''_v) + 4J(B'_v - B''_v) . \quad (4.5b)$$

Z postaci wzorów (4.5a) i (4.5b) widać liniową zależność różnic energii od rotacyjnej liczby J .

Analiza zależności różnic energii Δv_R i Δv_P od liczby rotacyjnej J została przeprowadzona dla obydwu gałęzi R i P oraz dla wszystkich sześciu zarejestrowanych składowych wibracyjnych. Należy zauważyć, że wartości J odpowiadające poszczególnym pikom rotacyjnym zostały przyporządkowane jednoznacznie. Potwierdzeniem było to, że zmiana przyporządkowania J o ± 2 prowadziła do niefizycznych wartości (tzn. $B''_v t_{s_{v=0}} \leq 0$) oraz takich, których nie można było zaakceptować.

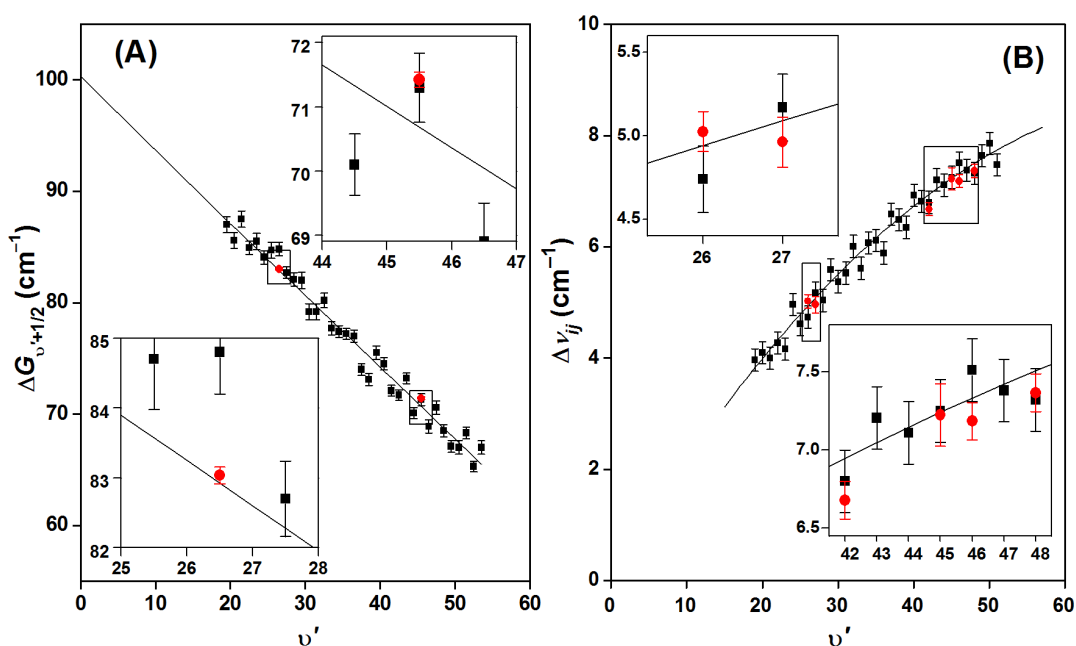
Na Rysunku 4.25 przedstawiono zależności różnic Δv_R od wartości J dla wszystkich sześciu analizowanych profili rotacyjnych.



Rysunek 4.25: Zależności różnic energii Δv_R w funkcji J - sporządzona dla wszystkich sześciu zarejestrowanych profili rotacyjnych wraz z wynikami liniowego dopasowania. Dla gałęzi P wykres jest analogiczny, różni się jedynie innym przyporządkowaniem liczb J .

Tak zwana wielopasmowa-dwugałęziowa procedura dopasowania wykonana (przy użyciu programu Gnuplot, wersja 3.7), dla wykreślonych w ten sposób zależności, przy oczywistym założeniu, że stała $B''_{v=0}$ jest wspólna, umożliwiła wyznaczenie wszystkich stałych rotacyjnych $B'_{v=26,27,42,45,46,48}$. Razem z innymi charakterystykami zebrano je w Tabeli 4.16.

Jak już wspomniano, przejście A¹0_u⁺←X¹0_g⁺ analizowane było przez Łukomskiego i innych [93] na podstawie pomiarów wykonanych z niską (izotopową) rozdzielczością. Aby móc porównać wyniki Łukomskiego z wynikami uzyskanymi w pomiarach rotacyjnych wysokiej rozdzielczości, dla dwóch kolejnych $v'=26$ i 27 oraz $v'=45$ i 46 obliczono różnice energii $\Delta G_{v'+1/2}$. Otrzymane wartości (czerwone punkty) naniesiono na wykres przedstawiony na Rysunku 4.26 (A). Dodatkowo, korzystając ze wzoru (2.27), dla wszystkich zarejestrowanych profili obliczono przesunięcia izotopowe Δv_{ij} . Wynik (czerwone punkty) przedstawiono na Rysunku 4.26 (B).



Rysunek 4.26: (A) Wykres Birge’a-Sponer $\Delta G_{v'+1/2}(v')$ oraz (B) przesunięć izotopowych $\Delta v_{ij}(v')$ - wykonane na podstawie danych z pracy [93] (czarne punkty). Porównanie sporządzone na podstawie analizy profili rotacyjnych zarejestrowanych przez Autora (czerwone punkty). Widać bardzo dobrą zgodność wszystkich wyników oraz mniejsze wartości błędów wielkości wyznaczonych przez Autora.

Widać, że w obu przypadkach uzyskane wartości bardzo dobrze zgadzają się z wynikami z pracy [93], świadcząc o spójności wykonanych pomiarów oraz ich analizy z poprzednimi wynikami. Co ważniejsze, błędy ich wyznaczenia są 10 i 2-krotnie mniejsze, odpowiednio dla $\Delta G_{v'+1/2}$ i Δv_{ij} , co jest niewątpliwą przewagą analizy z wyższą rozdzielczością.

Ostatnim etapem analizy rotacyjnych struktur energetycznych stanu $A^1 0_u^+$ było zbadanie, czy funkcja Morse'a jest dobrą reprezentacją tego stanu. Wykorzystano w tym celu rozszerzoną o kwadratowy wyraz zależność (2.15a) w postaci

$$B'_v = B'_e - \alpha'_e(v' + 1/2) + \gamma'_e(v' + 1/2)^2 + \dots, \quad (4.6)$$

która wiąże ze sobą stałą rotacyjną danego poziomu wibracyjnego v' ze stałymi odpowiadającymi minimum potencjału. Uwzględnienie tylko liniowej części wzoru (4.6), ze stałą α'_e oszacowaną na podstawie relacji Pekerisa (2.21a) oznacza założenie, że funkcja Morse'a jest odpowiednią reprezentacją potencjału międzyatomowego. Ilustracją problemu jest Rysunek 4.27, na którym przedstawiono wykres zależności wartości B'_v w funkcji v' .

Na tej podstawie wykonano regresję (niebieska linia na Rysunku 4.27), przy założeniu liniowej części wzoru (4.6) oraz stałej α'_e wyznaczonej z relacji Pekerisa, otrzymując wartość $B'_e(A^1 0_u^+) = 0.0346 \pm 0.0004 \text{ cm}^{-1}$ oraz długość wiązania $R'_e(A^1 0_u^+) = 2.92 \pm 0.02 \text{ \AA}$ ze wzoru

$$R'_e = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 c \mu B'_e}}, \quad (4.7)$$

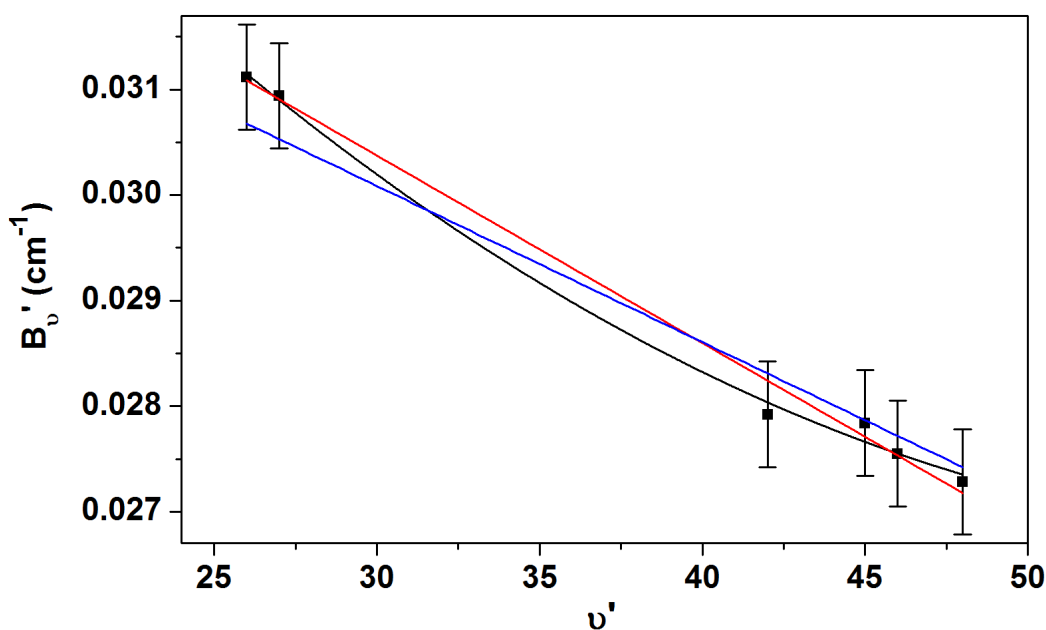
którego postać wynika z zależności (2.10). Wartości te są bardzo bliskie otrzymanym w [42], jednak widoczne są dość znaczne odstępstwa punktów od liniowego trendu na Rysunku 4.27 co oznacza, że relacja Pekerisa nie najlepiej opisuje stałą α'_e dla stanu $A^1 0_u^+$. Inaczej mówiąc, funkcja Morse'a nie jest dobrą reprezentacją stanu $A^1 0_u^+$.

Kolejnym krokiem było wykonanie podobnego dopasowania (też dla liniowej części wzoru (4.6), ale bez zakładania relacji Pekerisa) z parametrami B'_e i α'_e ustalonymi jako swobodne. Wynik (w postaci czerwonej prostej na Rysunku 4.27) umożliwił wyznaczenie nieco innych wartości $B'_e(A^1 0_u^+) = 0.0359 \pm$

0.0009 cm⁻¹ i $R'_e(A^10_u^+) = 2.88 \pm 0.04$ Å. Dodatkowo, otrzymano wartość stałej $\alpha'_e(A^10_u^+) = (1.8 \pm 0.8) \cdot 10^{-4}$ cm⁻¹ oraz stwierdzono lepszą zgodność dopasowanej prostej z punktowymi wartościami doświadczalnymi.

Na koniec, wykorzystując całą postać wzoru (4.6) przeprowadzono dopasowanie kwadratowe (czarna krzywa na Rysunku 4.27) ze wszystkimi trzema stałymi B'_v , α'_e i γ'_e jako parametrami swobodnymi. W ten sposób otrzymano ich wartości $B'_e(A^10_u^+) = 0.040 \pm 0.002$ cm⁻¹, $\alpha'_e(A^10_u^+) = (4.5 \pm 1.3) \cdot 10^{-4}$ cm⁻¹, $\gamma'_e(A^10_u^+) = (3.7 \pm 1.7) \cdot 10^{-6}$ cm⁻¹ oraz stałą rotacyjną stanu podstawowego $B''_e = 0.0209 \pm 0.0005$ cm⁻¹. W tym wypadku długość wiązania wynosi $R'_e(A^10_u^+) = 2.71 \pm 0.07$ Å.

Należy zwrócić uwagę, że ostatnie dopasowanie obarczone jest dużym błędem (co widać po wartościach błędów otrzymanych stałych) głównie z uwagi na małą ilość danych doświadczalnych (tylko sześć punktów).



Rysunek 4.27: Wykres zależności stałych $B'_{v=26,27,42,45,46,48}$ od v' - Niebieska prosta, będąca teoretyczną postacią liniowej części wzoru (4.6), odpowiada założeniu funkcji Morse'a jako dobrej reprezentacji stanu A¹0_u⁺. Czerwona prosta otrzymana z dopasowania również tylko liniowej części wzoru (4.6) ale ze stałymi B'_v i α'_e jako parametrami swobodnymi. Krzywa czarna to wynik dopasowania kwadratowego (całego wzoru (4.6)) z parametrami swobodnymi B'_v , α'_e i γ'_e

Jednak właśnie te wartości stałych przyjęto jako ostateczne. Głównym powodem było to, że w przypadku dopasowania kwadratowego, wartość współczynnika tzw. "chi-kwadrat", była 2-krotnie mniejsza $\chi_{\text{kwad}}^2 = 0.09$ niż dla dopasowania liniowego $\chi_{\text{lin}}^2 = 0.18$.

Współczynnik χ^2 zdefiniowany jako suma kwadratów różnic pomiędzy wartościami wejściowych punktów doświadczalnych, a wartościami funkcji w tych punktach, określa jak dobrze dopasowywana zależność funkcyjna pasuje do danych doświadczalnych. Im mniejsza wartość χ^2 tym lepsze dopasowanie, stąd argument przemawiający za przyjęciem wartości uzyskanych z kwadratowego dopasowania. Dodatkowo, wartość parametru $\Delta R_e = R_e'' - R_e'(A^10_u^+) = 1.05 \pm 0.11 \text{ \AA}$ wyznaczona na tej podstawie, jest bardzo bliska otrzymanej przez Łukomskiego i innych [93] w badaniach niskiej rozdzielczości, czyniąc analizę bardzo spójną.

W przypadku stanu podstawowego $X^10_g^+$, reprezentacja Morse'a w okolicy dna studni potencjału (wibracyjny poziom $v''=0$) jest bardziej uzasadniona. Z tego powodu liniowa część równania (4.6) razem z relacją Pekerisa (oraz wzór (4.7)), mogą być użyte do obliczenia bezwzględnej długości wiązania $R_e'' = 3.76 \pm 0.04 \text{ \AA}$ w stanie podstawowym.

Wszystkie wyznaczone wartości parametrów, otrzymane w analizie opisanej w tej sekcji zostały zebrane w Tabeli 4.16.

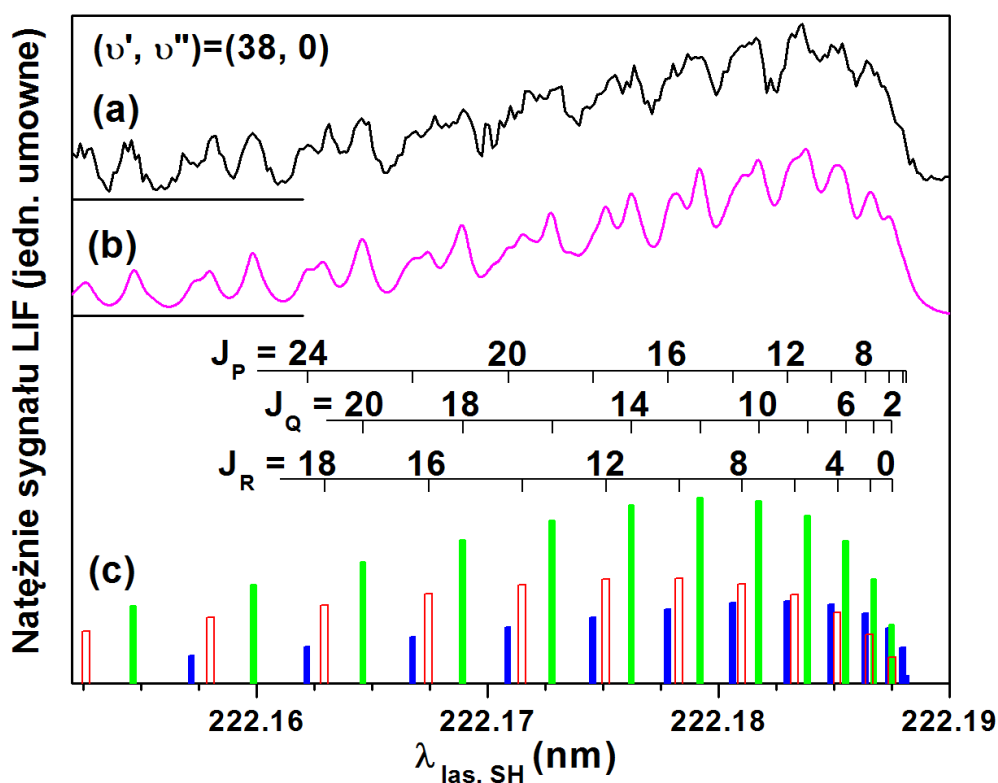
4.5.4.2 Przejście $B^11_u \leftarrow X^10_g^+$

Obecność gałęzi rotacyjnej Q w przejściu $B^11_u \leftarrow X^10_g^+$ spowodowała, że zarejestrowany profil rotacyjny dla pasma wibracyjnego $(v', v'') = (38-0)$ i tej samej składowej $^{228}\text{Cd}_2$ izotopowej, nie został rozdzielony. Dodatkowo, w tym przypadku poziomy rotacyjne w stanie wzbudzonym B^11_u (dla którego $\Omega=1$) są rozszczepione na dwa (ze względu na wartość liczby Ω). Pomimo, że to tzw. podwojenie- Ω , jest bardzo niewielkie i nie było rozdzielone w doświadczeniu, należało je uwzględnić w analizie, która właściwie sprowadzała się do jakościowego odtworzenia zarejestrowanego profilu w symulacji.

Zakładając wartość stałej $B''_{v=0}$ otrzymaną z analizy przejścia $A^10_u^+ \leftarrow X^10_g^+$ tak dobierano wartość $B'_{v=38}$, by obliczany profil ((b) na Rysunku 4.28) był jak najbliższy doświadczalnemu (a). Oszacowana w ten sposób wartość stałej rotacyjnej

wynosi $B'_{v=38} = 0.0317 \pm 0.0002 \text{ cm}^{-1}$.

Na tej podstawie, używając liniowej części wzoru (4.6) wyznaczono wartość stałej $B'_e(B^11_u) = 0.0415 \pm 0.003 \text{ cm}^{-1}$, a stąd ze wzoru (4.7) oszacowano długość wiązania $R'_e(B^11_u) = 2.67 \pm 0.05 \text{ \AA}$. Te wartości należy traktować z pewną nieufnością, z uwagi na fakt, że używanie liniowej części wzoru (4.6) oznacza założenie funkcji Morse'a jako dobrej reprezentacji potencjału stanu B¹1_u. Jak wiadomo z pracy [44] oraz [46] takie założenie nie do końca jest słuszne, zwłaszcza dla części potencjału dostępnej w doświadczeniu (por. Rysunek 4.21). Niemniej jednak pozwoliło oszacować rotacyjne charakterystyki stanu B¹1_u w pobliżu minimum potencjału.



Rysunek 4.28: Profil rotacyjny cząsteczki ²²⁸Cd₂ - zarejestrowany dla $(v', v'') = (38, 0)$ składowej wibracyjnej w przejściu B¹1_u ← X¹0_g⁺. (a) Widmo doświadczalne oraz (b) profil uzyskany w symulacji jako wynik konwolucji każdej składowej rotacyjnej z funkcją Voigta, dla której $\Delta v_{\text{las. SH}} \approx 0.08 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta v_{\text{Dopp}} \approx 0.12 \text{ cm}^{-1}$. Temperatura rotacyjna T_r wynosiła 8 K. (c) Niebieskie, zielone oraz czerwone słupki oznaczają odpowiednio gałęzie P, Q i R izotopologu (¹¹⁴Cd)₂. Przejść rotacyjnych izotopologu ¹¹²Cd¹¹⁶Cd nie zaznaczono, jednak był wzięty pod uwagę w symulacji.

4.5.5 Wnioski

Przedstawione w tym podrozdziale wyniki pomiarów profil rotacyjnych izotopowej składowej $^{228}\text{Cd}_2$ dla pasm wibracyjnych $(v'-v'')=(26-0)$, $(27-0)$, $(42-0)$, $(45-0)$, $(46-0)$, $(48-0)$ oraz $(v'-v'')=(38-0)$, odpowiednio w przejściach $A^10_u^+ \leftarrow X^10_g^+$ oraz $B^11_u \leftarrow X^10_g^+$, zostały zaobserwowane po raz pierwszy. Na podstawie zarejestrowanych profili rotacyjnych dla przejścia $A^10_u^+ \leftarrow X^10_g^+$ wykonano tzw. wielopasmową-dwugałęziową analizę, z której otrzymano wartości stałych rotacyjnych B_v stanów zaangażowanych w badane przejście. Jakościowa analiza, polegająca na wykonaniu symulacji profilu rotacyjnego zarejestrowanego w przejściu $B^11_u \leftarrow X^10_g^+$, pozwoliła oszacować wartość stałej $B'_{v=38}$ także dla stanu B^11_u . Wyznaczone stałe B_v , posłużyły do obliczenia wartości stałych rotacyjnych B_e i R_e w położeniach minimum tych stanów. Razem z innymi, przedstawiono je w Tabeli 4.16.

Stan	v	$B_v (\cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1})$	$B_e (\cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1})$	$R_e (\text{Å})$	$\Delta R_e (\text{Å})$
$A^10_u^+$	26	3.11 ± 0.05^a	4.0 ± 0.2^a	2.71 ± 0.07^a	1.05 ± 0.11^a
	27	3.09 ± 0.05^a	3.58 ± 0.09^b	2.88 ± 0.04^b	0.88 ± 0.08^b
	42	2.79 ± 0.05^a	3.43 ± 0.07^c	2.94 ± 0.03^c	0.83 ± 0.07^c
	45	2.78 ± 0.05^a		3.03 ± 0.01^d	1.04 ± 0.01^d
	46	2.75 ± 0.05^a		2.86^e	
	48	2.72 ± 0.05^a		3.24^f	
B^11_u	38	3.17 ± 0.02^a	4.15 ± 0.03	2.67 ± 0.07^a	1.09 ± 0.09^a
				2.69^g	
				3.76 ± 0.04^a	
$X^10_g^+$	0	2.07 ± 0.05^a	2.09 ± 0.05^a	3.77 ± 0.04^c	
		2.06 ± 0.05^c	2.08 ± 0.05^c	$3.98^d; 3.915^h$	
				$4.05^i; 4.07^j$	

Tabela 4.16: Wartości stałych rotacyjnych B_v i B_e oraz długości wiązań R_e stanu podstawowego $X^10_g^+$ oraz stanów wzbudzonych $A^10_u^+$ i B^11_u wyznaczone przez Autora na podstawie analizy widm rotacyjnych izotopologu $(^{114}\text{Cd})_2$. Otrzymane z ^a kwadratowego i ^b liniowego dopasowania oraz inne: ^c Ref [42]; ^d Ref [93] dla $^{226}\text{Cd}_2$ (dośw.); ^e Ref [93]; ^f Ref [55]; ^g Ref [64]; ^h Ref [104]; ⁱ Ref [50]; ^j Ref [96] (*ab initio*).

Z porównania widać dobrą zgodność otrzymanych przez Autora wyników z innymi wynikami. Ponadto, wnioskiem płynącym z przeprowadzonych analiz jest stwierdzenie, że założenie funkcji Morse'a jako reprezentacji potencjału między-

atomowego jest dobrze uzasadnione dla stanu podstawowego oraz stanów wzbudzonych A¹0_u⁺ i B¹1_u jedynie w okolicy dna studni potencjału. Wyżej położone obszary potencjałów stanu A¹0_u⁺ oraz B¹1_u powinny być opisywane przy użyciu innych reprezentacji. Dla stanu B¹1_u ciekawa forma reprezentacji została zaproponowana przez Ruszczaka i innych w pracy [46].

Ponadto, z badań Dolga i współpracowników [49] wynika, że oddziaływania wymiany odgrywają ważną rolę w stabilizacji wiązania cząsteczki Cd₂ w stanie podstawowym. Tym samym, nie może ono być postrzegane i opisywane jako wiązanie "czysto" vdW. Wniosek ten został potwierdzony również w ostatnich badaniach teoretycznych Lukeša i innych [105].

Dlatego uzyskana przez Autora dużo mniejsza wartość długości wiązania w stanie podstawowym $R''_e = 3.76 \text{ \AA}$, w porównaniu z wartością $R''_e = 4.58 \text{ \AA}$ obliczoną przy użyciu relacji Londona [6] dla "czystego" oddziaływania vdW pozwala potwierdzić hipotezę o istnieniu kowalencyjnej części w dominującym vdW wiązaniu międzyatomowym dla stanu podstawowego Cd₂. Takie potwierdzenie uzyskano wstępnie także w przypadku Zn₂ na podstawie badań niskiej zdolności rozdzielczej prezentowanych w Sekcji 4.1.

Rozdział 5

Podsumowanie

Przedstawione w rozprawie badania widm wzbudzenia i fluorescencji dwuatomowych cząsteczek vdW Zn_2 i ZnGS ($\text{GS} = \text{Ne}, \text{Ar}, \text{Kr}$) oraz Cd_2 i CdGS ($\text{GS} = \text{He}, \text{Ne}, \text{Xe}$) dostarczyły informacji na temat spektroskopowych charakterystyk wybranych stanów elektronowych zaangażowanych w badane przejścia. Dla cząsteczki Zn_2 było to przejście $b^30_u^+ \leftarrow X^10_g^+$, dla $\text{ZnGS} - D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ oraz $C^1\Pi_{1,v'} \rightarrow X^1\Sigma_0^+$, dla $\text{CdGS} - D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$, zaś dla $\text{Cd}_2 - A^10_u^+ \leftarrow X^10_g^+$ oraz $B^11_u \leftarrow X^10_g^+$.

Analiza widm wzbudzenia typu *bound* \leftarrow *bound* cząsteczki Zn_2 powstających przy użyciu Ar i Kr jako gazów nośnych w przejściu $b^30_u^+ \leftarrow X^10_g^+$ pozwoliły scharakteryzować przy użyciu reprezentacji Morse'a stan podstawowy $X^10_g^+$ oraz korelujący do asymptoty atomowej 4^3P_1 wzbudzony stan trypletowy $b^30_u^+$. Uzyskana z analizy oraz z symulacji wartość długości wiązania R_e'' w stanie $X^10_g^+$, mniejsza od wartości $R_{e, \text{vdw}}''$, może potwierdzać hipotezę o istnieniu kowalencyjnego domieszkania do wiązania vdW w stanie podstawowym Zn_2 . Dodatkowo, krótkofalową część widma wzbudzenia w okolicy linii atomowej $\text{Zn}(4^3P_1 - 4^1S_0)$ zawierającą przejścia nie pochodzące od cząsteczki Zn_2 przeanalizowano pod kątem możliwości wzbudzenia ZnAr i ZnKr . Należy podkreślić, że przejścia te zostały zarejestrowane po raz pierwszy.

Symulacje wykonane na podstawie krzywych potencjałów międzyatomowych otrzymanych w wyniku obliczeń *ab initio* pozwoliły odtworzyć jakościowo widma zarejestrowane w doświadczeniu oraz ustalić, że obserwowane widma mogą powstawać w przejściach $A^30^+ \leftarrow X^10^+$ w ZnAr oraz ZnKr . W celu uzyskania zado-

walającej zgodności symulacji z doświadczeniem konieczne było dokonanie niewielkich przesunięć krzywych potencjałów międzyatomowych w skali długości wiązania R . Niemniej jednak należy stwierdzić, że zastosowane potencjały międzyatomowe okazały się bardzo użyteczne i pomocne w przeprowadzonych procedurach symulacji.

Ponadto, dla cząsteczki Zn_2 podjęto szereg prób mających na celu zarejestrowanie widm wzbudzenia typu $bound \leftarrow bound$ powstających w przejściach $c^31_u \leftarrow X^10_g^+$, $A^10_u^+ \leftarrow X^10_g^+$ oraz $B^11_u \leftarrow X^10_g^+$. Jednak pomimo braku zadowalających wyników otrzymane rezultaty pozwalają uściślić rejony planowanych przyszłych poszukiwań wskazując najbardziej prawdopodobne obszary spektralne, w których mogą znajdować się poszukiwane widma.

Uzyskane po raz pierwszy widma wzbudzenia typu $free \leftarrow bound$ cząsteczek $ZnGS$ ($GS = Ne, Ar, Kr$) zarejestrowane w przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ po raz pierwszy umożliwiły jakościową analizę odpychającej części potencjału stanu $D^1\Sigma_0^+$. Zastosowana procedura dopasowania symulacji do profili zmierzonych doświadczalnie umożliwiła uzyskanie wartości parametrów, które pozwoliły opisać krótkozasięgową część potencjału stanu $D^1\Sigma_0^+$ przy użyciu zmodyfikowanej reprezentacji Borna-Mayera. Dodatkowo, aby mieć możliwość porównania otrzymanych wyników z innymi istniejącymi w literaturze (głównie pochodzących z obliczeń *ab initio*) oraz z uwagi na fakt, że reprezentacja Borna-Mayera nie opisuje studni potencjału stanu $D^1\Sigma_0^+$, do jej opisu użyto reprezentacji Morse'a. Otrzymane wartości parametrów dostarczyły cennych informacji na temat pewnych ogólnych tendencji dających się zauważyć w obrębie rodziny cząsteczek $ZnGS$.

Dla cząsteczek $ZnNe$, $ZnAr$ oraz $ZnKr$ zbadano również odpychającą gałąź stanu podstawowego. Badania wykonane zostały w oparciu o dyspersyjne widma fluorescencji powstające w przejściu $C^1\Pi_{1,v'} \rightarrow X^1\Sigma_0^+$ i zarejestrowane przy użyciu spektrografu wyposażonego w kamerę CCD. Wypada podkreślić, że widma fluorescencji dla $ZnNe$ oraz $ZnKr$ zostały zarejestrowane w doświadczeniu po raz pierwszy. Analiza profili będących rzutami kwadratów funkcji falowych stanów wibracyjnych, z których obserwowano fluorescencję, pozwoliła opisać krótkozasięgową część potencjału stanu podstawowego tych cząsteczek w reprezentacji Maitlanda-Smitha.

Stan $D^1\Sigma_0^+$ cząsteczek $CdGS$ ($GS = He, Ne, Xe$), analogiczny do singletu-

wego stanu wzbudzonego $D^1\Sigma_0^+$ cząsteczek ZnGS, został również zbadany na podstawie analizy widm wzbudzenia typu *free* \leftarrow *bound* powstających w przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$. Otrzymane wyniki pomiarów oraz wykonane na ich podstawie symulacje dostarczyły danych do opisu stanu $D^1\Sigma_0^+$ w reprezentacji Borna-Mayera oraz Morse'a. Dodatkowo, na podstawie widma typu *bound* \leftarrow *bound* cząsteczki CdXe zarejestrowanego w tym samym przejściu $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ udało się po raz pierwszy w bezpośredni sposób uzyskać wartość energii dysocjacji CdXe. Dzięki temu oraz na podstawie wykonanych symulacji otrzymano bardzo wiarygodną charakterystykę stanu podstawowego tej cząsteczki.

Przeprowadzone badania widm typu *free* \leftarrow *bound* zarejestrowanych z użyciem tego samego przejścia $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ dla dwóch rodzin cząsteczek ZnGS (GS = Ne, Ar, Kr) oraz CdGS (GS = He, Ne, Xe) dostarczyły danych do przeprowadzenia szeregu porównań. Na ich podstawie udało się zaobserwować pewne ogólne prawidłowości dotyczące opisu oddziaływania międzyatomowego występującego w badanych cząsteczkach vdw.

Uzyskane w wysokiej zdolności rozdzielczej widma wzbudzenia *bound* \leftarrow *bound* cząsteczki Cd₂ zarejestrowane w przejściu $A^10_u^+ \leftarrow X^10_g^+$ posłużyły do przeprowadzenia ich wielopasmowej-dwugałęziowej analizy. Otrzymana na jej podstawie wartość długości wiązania R_e'' w stanie podstawowym Cd₂, mniejsza od $R_{e, vdw}''$, może stanowić kolejny dowód potwierdzający hipotezę o istnieniu kowalencyjnej domieszki do wiązania vdw w stanie podstawowym tej cząsteczki.

Podsumowując, można pokusić się o stwierdzenie, że dzięki badaniom przeprowadzonym przez Autora niniejszej pracy oraz wynikom uzyskanym na podstawie ich analizy udało się w pewien sposób uzupełnić dotychczasowy stan wiedzy na temat natury oddziaływania międzyatomowego w cząsteczkach 12-tej grupy układu okresowego – w szczególności Zn₂ i ZnGS (GS = He, Ne, Ar, Kr, Xe) oraz Cd₂ i CdGS (GS = He, Ne, Ar, Kr, Xe). Co więcej, wyniki otrzymane dla cząsteczek Zn₂ oraz Cd₂ pozwalają zmienić ich postrzeganie – nie jako "czysto" vdw, ale cząsteczek posiadających również istotną domieszkę kowalencyjną w wiązaniu stanu podstawowego, stawiając je na pograniczu pomiędzy "czystym" przypadkiem vdW (jak w He₂) a "czystym" przypadkiem kowalencyjnym (jak w H₂). Można powiedzieć, że na swój sposób przyczynia się to do wzbogacenia naszej wiedzy na temat całej klasy cząsteczek vdw, a także o całej klasie oddziały-

wań elektrostatycznych występujących w zjawiskach, które niejednokrotnie mają znaczenie w zastosowaniach praktycznych. Wbrew powszechnemu mniemaniu, są obecne w bardzo wielu zjawiskach fizycznych, fizyko-chemicznych i chemicznych otaczającego nas świata.

Bibliografia

- [1] K. Autumn, Y. A. Liang, S. T. Hsieh, W. Zesch, W.-P. Chan, W. T. Kenny, R. Fearing, R. J. Full, *Nature* **405** (2000) 681.
<http://dx.doi.org/10.1038/35015073>
- [2] G. Wang, A. Ye, *Phys. Rev. A* **76** (2007) 043409.
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.76.043409>
- [3] K. A. Brickman, M. S. Chang, M. Acton, A. Chew, D. Matsukevich, P. C. Haljan, V. S. Bagnato, C. Monroe, *Phys. Rev. A* **76** (2007) 043411.
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.76.043411>
- [4] E. S. Fry, T. Walther, S. Li, *Phys. Rev. A* **52** (1995) 4381.
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.52.4381>
- [5] R. Eisenschitz, F. London, *Z. Phys.* **60** (1930) 491.
- [6] F. London, *Z. Phys.* **63** (1930) 245; *Z. Phys. Chem. Abt. B* **11** (1930) 222.
<http://dx.doi.org/10.1007/BF01421741>
- [7] W. Kołos, *Chemia kwantowa*, PWN, Warszawa, 1978.
- [8] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **84** (1927) 457.
- [9] H. Haken, H. C. Wolf, *Fizyka molekularna z elementami chemii kwantowej*, PWN, Warszawa, 1998.
- [10] J. Koperski, *Van der Waals Complexes in Supersonic Beams. Laser Spectroscopy of Neutral-Neutral Interactions*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [11] G. York, R. Scheps, A. Gallagher, *J. Chem. Phys.* **63** (1975) 1052.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.431446>
- [12] J. G. Kaup, W. H. Breckenridge, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 13701.
<http://dx.doi.org/10.1021/j100037a018>
- [13] J. E. Lennard-Jones, *Proc. R. Soc. A* **106** (1924) 441.

- [14] P. M. Morse, *Phys. Rev.* **34** (1929) 57.
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.34.57>
- [15] C. L. Pekeris, *Phys. Rev.* **45** (1934) 98.
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.45.98>
- [16] J. L. Dunham, *Phys. Rev.* **41** (1932) 721.
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.41.721>
- [17] R. J. LeRoy, 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-650R², 2004.
The source code: <http://scienide.uwaterloo.ca/~leroy/bcont/>
- [18] G. C. Maitland, E. B. Smith, *Chem. Phys. Lett.* **22** (1973) 443.
[http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(73\)87003-4](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(73)87003-4)
- [19] Z. Kęcki, *Podstawy spektroskopii molekularnej*, PWN, Warszawa, 1972.
- [20] H. Pauly, *Atom, Molecule, and Cluster Beams I: Basic Theory, Production and Detection of Thermal Energy Beams*, Springer, 2000.
- [21] D. R. Miller, *Atomic and Molecular Beam Methods*, t. 1, Ed. G. Scoles, Oxford University Press, 1988, p. 14;
J. Chem. Phys. **115**, issue 22 (2001) – *Special Issue on Helium Nanodroplets: A Novel Medium for Chemistry and Physics*.
- [22] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1950.
- [23] M. Łukomski, *Spektroskopia cząsteczek van der waalsowskich w strumieniu naddźwiękowym. Charakterystyka stanów elektronowych w CdKr i Cd₂*, rozprawa doktorska, Uniwersytet Jagielloński, 2003.
<http://beauty.if.uj.edu.pl/files/theses/LukomskiPhD.pdf>
- [24] M. Ruszczak, *Spektroskopia laserowa cząsteczek kadm-gaz szlachetny i kadm-kadm produkowanych w wiązce naddźwiękowej*, rozprawa doktorska, Uniwersytet Jagielloński, 2007.
<http://beauty.if.uj.edu.pl/files/theses/RuszczakPhD.pdf>
- [25] J. Franck, *Trans. Faraday Soc.* **21** (1925) 536.
- [26] E. U. Condon, *Phys. Rev.* **41** (1932) 759.
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.41.759>

- [27] E. U. Condon, *Phys. Rev.* **32** (1928) 858.
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.32.858>
- [28] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **55** (1971) 309.
<http://10.1063/1.1675522>
- [29] J. Tellinghuisen, *Phys. Rev. Lett.* **34** (1975) 1137.
<http://10.1103/PhysRevLett.34.1137>
J. Tellinghuisen, *Photodissociation and Photoionization*, Ed. K. P. Lawley, Wiley, New York, 1985, pp. 299–369.
- [30] R. T. Birge, H. Sponer, *Phys. Rev.* **28** (1926) 259.
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.28.259>
- [31] R. J. LeRoy, **LEVEL 7.7: A Computer Program for Solving the Radial Schrödinger Equation for Bound and Quasibound Levels**, University of Waterloo Chemical Physics Research Report **CP-661**, 2005.
The source code: <http://scienide.uwaterloo.ca/~leroy/level>
- [32] R. J. LeRoy, **RPOT: A Computer Program for Inversion of Oscillatory Bound-Continuum Spectra**, University of Waterloo Chemical Physics Research Report **CP-425R**, 1992.
The source code: <http://scienide.uwaterloo.ca/~leroy/>
- [33] M. S. Child, H. Essén, R. J. LeRoy, *J. Chem. Phys.* **78** (1983) 6732.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.444673>
- [34] M. Strojecki, *Rotational Spectra Simulator* 1.6, 2007.
- [35] J. Koperski, *Zimne cząsteczki w wiązkach naddźwiękowych i nowe testy nierówności Bella*, *Postępy Fizyki* **59** (2008) 4.
- [36] 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/j10039-6a017.pdf>
- [37] <http://www.spectralproducts.com/catalog/index.php>
- [38] <http://www.nist.gov/>
- [39] M. Ruszczak, M. Strojecki, J. Koperski, *Chem. Phys. Lett.* **416** (2005) 147.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2005.09.081>
- [40] M. Ruszczak, M. Strojecki, M. Krośnicki, M. Łukomski, J. Koperski, *Opt. Appl.* **36** (2006) 451.

- [41] M. Strojecki, M. Ruszczak, M. Krośnicki, M. Łukomski, J. Koperski, *Chem. Phys.* **327** (2006) 229.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2006.04.008>
- [42] M. Łukomski, M. Strojecki, M. Ruszczak, J. Koperski, *Chem. Phys. Lett.* **434** (2007) 171; Erratum, *ibid.* **436** (2007) 400.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2006.12.005>
- [43] M. Strojecki, M. Ruszczak, M. Łukomski, J. Koperski, *Chem. Phys.* **340** (2007) 171.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2007.08.016>
- [44] J. Koperski, M. Ruszczak, M. Strojecki, M. Łukomski, *J. Mol. Spectrosc.* **243** (2007) 134.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jms.2007.02.010>
- [45] M. Strojecki, M. Krośnicki, J. Koperski, *Chem. Phys. Lett.* **465** (2008) 25.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2008.09.051>
- [46] M. Ruszczak, M. Strojecki, M. Łukomski, J. Koperski, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **41** (2008) 245101.
<http://dx.doi.org/10.1088/0953-4075/41/24/245101>
- [47] M. Strojecki, M. Krośnicki, J. Koperski, *Repulsive part of the interatomic potential of the lowest singlet electronic energy states of the MeRg complexes (Me=Zn, Cd; Rg=He, Ne, Ar, Kr, Xe)*, wysłane do druku.
- [48] M. Strojecki, M. Krośnicki, M. Łukomski, J. Koperski, *Excitation spectra of CdRg (Rg=He, Ne, Xe) complexes recorded at the $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ transition: from the heaviest CdXe to the lightest CdHe*, wysłane do druku.
- [49] M. Yu, M. Dolg, *Chem. Phys. Lett.* **273** (1997) 329.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)00609-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614(97)00609-X)
- [50] F. Schautz, H.-J. Flad, M. Dolg, *Theor. Chem. Acc.* **99** (1998) 231.
<http://dx.doi.org/10.1007/s002140050331>
- [51] M. Czajkowski, R. Bobkowski, L. Krause, *Phys. Rev. A* **41** (1990) 277.
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.41.277>
- [52] M. Czajkowski, J. Koperski, *Spectrochim. Acta 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)

- [53] E. Czuchaj, F. Reberstrost, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **255** (1996) 203.
[http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(94\)00625-3](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(94)00625-3)
- [54] P. J. Hay, T. H. Dunning Jr., R. C. Raffanetti, *J. Chem. Phys.* **65** (1976) 2679.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.433411>
- [55] C. F. Bender, T. N. Rescigno, H. F. Schaefer III, A. E. Orel, *J. Chem. Phys.* **71** (1979) 1122.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.438456>
- [56] H. Takewaki, M. Tomonari, T. Nakamura, *J. Chem. Phys.* **82** (1985) 5608.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.448596>
- [57] K. Ellingsen, T. Saue, C. Pouchan, O. Gropen, *Chem. Phys.* **311** (2005) 35.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2004.09.038>
- [58] D. Figgen, G. Rauhut, M. Dolg, H. Stoll, *Chem. Phys.* **311** (2005) 227.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2004.10.005>
- [59] E. Czuchaj, M. Krośnicki, *Spectrochim. Acta A* **57** (2001) 2463.
[http://dx.doi.org/10.1016/S1386-1425\(01\)00425-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1386-1425(01)00425-5)
- [60] E. Czuchaj, M. Krośnicki, H. Stoll, *Chem. Phys.* **265** (2001) 291.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0301-0104\(01\)00323-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0301-0104(01)00323-8)
- [61] E. Czuchaj, M. Krośnicki, *Chem. Phys. Lett.* **335** (2001) 440.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00066-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00066-5)
- [62] K. A. Peterson, C. Puzzarini, *Theor. Chem. Acc.* **114** (2005) 283.
<http://dx.doi.org/10.1007/s00214-005-0681-9>
- [63] K. Ellingsen, M. Mérawa, M. Rérat, C. Pouchan, O. Gropen, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **34** (2001) 2313.
<http://dx.doi.org/10.1088/0953-4075/34/12/302>
- [64] E. Czuchaj, *komunikat prywatny*, 2003, J. Koperski, *Eur. J. Phys. Special Topics* **144** (2007) 107.
- [65] <http://www.webelements.com>
- [66] M. Łukomski, J. Koperski, M. Czajkowski, *Spectrochim. Acta 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)

- [67] J. Koperski, M. Czajkowski, *Phys. Rev. A* **69** (2004) 042509.
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.69.042509>
- [68] S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **19** (1970) 553.
<http://dx.doi.org/10.1080/00268977000101561>
- [69] M. K. Kubkowska, T. Grycuk, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **40** (2007) 1.
<http://dx.doi.org/10.1088/0953-4075/40/2/009>
- [70] J. G. McCaffrey, D. Bellert, A. W. K. Leung, W. H. Breckenridge, *Chem. Phys. Lett.* **302** (1999) 113.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614\(99\)00119-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614(99)00119-0)
- [71] I. Wallace, R. R. Bennett, W. H. Breckenridge, *Chem. Phys. Lett.* **153** (1988) 127.
[http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(88\)85199-6](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(88)85199-6)
- [72] I. Wallace, J. Ryter, W. H. Breckenridge, *J. Chem. Phys.* **96** (1992) 136.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.462502>
- [73] I. Wallace, J. G. Kaup, W.H. Breckenridge, *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 8060.
<http://dx.doi.org/10.1021/j100174a013>
- [74] J. Koperski, M. Czajkowski, *Phys. Rev. A* **62** (2000) 012505.
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.62.012505>
- [75] J. Koperski, M. Czajkowski, *J. Mol. Spectrosc.* **212** (2002) 162.
[http://dx.doi.org/10.1016/S1386-1425\(02\)00027-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1386-1425(02)00027-6)
- [76] M. K. Kubkowska, K. Moczadłowska, T. Grycuk, T.M. Szcześniak, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **38** (2005) 1279.
<http://dx.doi.org/10.1088/0953-4075/38/8/016>
- [77] N. C. Bera, A. K. Das, *Chem. Phys. Lett.* **437** (2007) 257.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2007.02.010>
- [78] D. J. Funk, W. H. Breckenridge, *J. Chem. Phys.* **90** (1989) 2927.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.455892>
- [79] M. Łukomski, M. Ruszczak, E. Czuchaj, J. Koperski, *Spectrochim. Acta A* **61** (2005) 1835.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2004.06.055>
- [80] *Atomic Energy Levels*, Vol. III, Ed. C. E. Moore, Natl. Bur. Stand. U.S. NSRDS-NBS No. 35, U.S. GPO, Washington, D.C., 1971.

- [81] R. R. Bennett, W. H. Breckenridge, *J. Chem. Phys.* **92** (1990) 1588.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.462108>
- [82] A. Kvaran, D. J. Funk, A. Kowalski, W. H. Breckenridge, *J. Chem. Phys.* **89** (1988) 6069.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.455422>
- [83] D. J. Funk, A. Kvaran, W. H. Breckenridge, *J. Chem. Phys.* **90** (1989) 2915.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.455943>
- [84] J. Koperski, M. Czajkowski, *Eur. Phys. J. D* **10** (2000) 363.
<http://dx.doi.org/10.1007/s100530050560>
- [85] J. Koperski, M. Czajkowski, *J. Chem. Phys.* **109** (1998) 459.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.476584>
- [86] J. Koperski, M. Czajkowski, *Chem. Phys. Lett.* **350** (2001) 367.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)01298-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614(01)01298-2)
- [87] J. Koperski, M. Łukomski, M. Czajkowski, *Spectrochim. Acta 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)
- [88] M. Okunishi, K. Yamanouchi, S. Tsuchiya, *Chem. Lett.* **3** (1989) 393.
<http://dx.doi.org/10.1246/cl.1989.393>
- [89] M. Czajkowski, W. Kedzierski, J. Koperski, *Spectrochim. Acta A* **67** (2007) 730.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2006.08.025>
- [90] E. Czuchaj, M. Krośnicki, H. Stoll, *Theor. Chem. Acc.* **105** (2001) 219.
<http://dx.doi.org/10.1007/s002140000206>
- [91] G. Liuti, F. Pirani, *Chem. Phys. Lett.* **122** (1985) 1245.
[http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(85\)80571-6](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(85)80571-6)
- [92] J. Koperski, S. Kielbasa, M. Czajkowski, *Spectrochim. Acta 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)
- [93] M. Łukomski, J. Koperski, E. Czuchaj, M. Czajkowski, *Phys. Rev. A* **68** (2003) 042508.
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.68.042508>

- [94] A. Kowalski, M. Czajkowski, W. H. Breckenridge, *Chem. Phys. Lett.* **121** (1985) 217.
[http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(85\)85514-7](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(85)85514-7)
- [95] M. Czajkowski, R. Bobkowski, L. Krause, *Phys. Rev. A* **40** (1989) 4338.
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.40.4338>
- [96] M. Czajkowski, J. Koperski, *Spectrochim. Acta 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)
- [97] J. Koperski, M. Łukomski, M. Czajkowski, *Spectrochim. Acta 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)
- [98] W. Kosman, J. Heinze, *J. Mol. Spectrosc.* **56** (1975) 93.
[http://dx.doi.org/10.1016/0022-2852\(75\)90206-4](http://dx.doi.org/10.1016/0022-2852(75)90206-4)
- [99] C. Vidal, H. Shreingraber, *J. Mol. Spectrosc.* **65** (1977) 46.
[http://dx.doi.org/10.1016/0022-2852\(77\)90357-5](http://dx.doi.org/10.1016/0022-2852(77)90357-5)
- [100] G. Rodriguez, J. G. Eden, *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 5539.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.461627>
- [101] H. C. Tran, J. G. Eden, *J. Chem. Phys.* **105** (1996) 6771.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.472526>
- [102] C. Bousquet, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **19** (1986), 3859.
<http://dx.doi.org/10.1088/0022-3700/19/23/008>
- [103] T. Grycuk, T. Kłoda, M. K. Kubkowska, T. Kutner, *Opt. Appl.* **36** (2006) 505.
- [104] R. D. van Zee, S. C. Blankespoor, T. S. Zwier, *J. Chem. Phys.* **88** (1988) 4650; Erratum, *ibid.* **436** (2007) 400.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.453777>
- [105] 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>

Short-range repulsion in the $D^{10^+}(^1\Sigma^+)$ -state potential of the CdRG (RG = Ar, Kr) molecules determined from a direct continuum \leftarrow bound excitation detected at the $D^{10^+} \leftarrow X^{10^+}(^1\Sigma^+)$ transition

M. Ruszczak, M. Strojecki, J. Koperski *

M. Smoluchowski Institute of Physics, Jagiellonian University, Reymonta 4, 30-059 Krakow, Poland

Received 12 August 2005; in final form 20 September 2005

Available online 12 October 2005

In the memory of Professor Eugeniusz Czuchaj

Abstract

The supersonic beam method combined with techniques of laser spectroscopy has been applied to determine the repulsive wall of the $D^{10^+}(^1\Sigma^+)$ excited-state potential of CdAr and CdKr molecules. The molecules were produced in a continuous supersonic-expansion beam and excited with a dye-laser beam directly from the $X^{10^+}(^1\Sigma^+)$ to the excited state. Analysis of the laser-induced fluorescence of the unstructured continuum \leftarrow bound profiles, recorded for the first time in excitation at the $D^{10^+} \leftarrow X^{10^+}$ transition, yielded information on the short range D^{10^+} -state potential of the molecules.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

CdRG (RG = rare gas) molecules have been investigated by several groups using a method of crossed supersonic-expansion and laser beams [1]. Among others, a bound \leftarrow bound laser excitation from the lowest v'' ground-state vibrational levels allows characterization of $X^{10^+}(^1\Sigma^+)$, and lowest-excited $A^30^+(^3\Pi)$ and $B^31(^3\Sigma^+)$ states of the CdRG (RG = He, Ne, Ar, Kr, Xe) [2–12]. The lowest-lying $C^11(^1\Pi)$ and $D^{10^+}(^1\Sigma^+)$ singlet excited states of the CdRG (RG = Ne, Ar, Kr, Xe) were also described [7,11,13–16]. The former was characterized using the $C^11_{v'} \leftarrow X^{10^+}_{v''}$ bound \leftarrow bound laser excitation while to characterize the latter – a very weakly bound, mainly repulsive potential – so-called ‘action’ spectra were employed [13,14]. A direct, bound \leftarrow bound or continuum \leftarrow bound, $D^{10^+} \leftarrow X^{10^+}_{v''}$ laser excitation was *never reported*. Some examples of short-range characterization of the CdRG (RG = Ne, Ar, Kr) ground-state potentials

were published [7,11,13,17] in which the $A^30^+_{v'} \rightarrow X^{10^+}$ and $C^11_{v'} \rightarrow X^{10^+}$ bound \rightarrow continuum fluorescence spectra obtained after a selective excitation of a particular v' excited-state vibrational level. Recently, the $E^31(^3\Sigma^+)$ Rydberg state in CdNe [18], CdAr [19,20] and CdKr [21] has been studied using the optical–optical double resonance method.

In this Letter, we present direct continuum \leftarrow bound excitation spectra recorded at the $D^{10^+} \leftarrow X^{10^+}_{v''}$ transition in CdAr and CdKr molecules. Fig. 1 shows the D^{10^+} - and X^{10^+} -state interatomic potentials of CdAr involved in the studied transition along with the C^11 potential that correlates to the same 5^1P_1 atomic asymptote as the D^{10^+} -state. The D^{10^+} -state potential is represented with ab initio points of Czuchaj and co-workers [22,23] from the Cd^{20^+} (i.e., 28 and 20 core and valence electrons, respectively) and RG^{8^+} (i.e., for Ar, 10 and 8 core and valence electrons, respectively, and for Kr, 28 and 8 core and valence electrons, respectively) cores simulated by energy-consistent pseudopotentials including scalar-relativistic effects and spin–orbit interaction within the valence shell. The ab initio potentials constituted a starting point in determination of

* Corresponding author. Fax: +48 12 633 8494.

E-mail address: ufkopers@cyf-kr.edu.pl (J. Koperski).

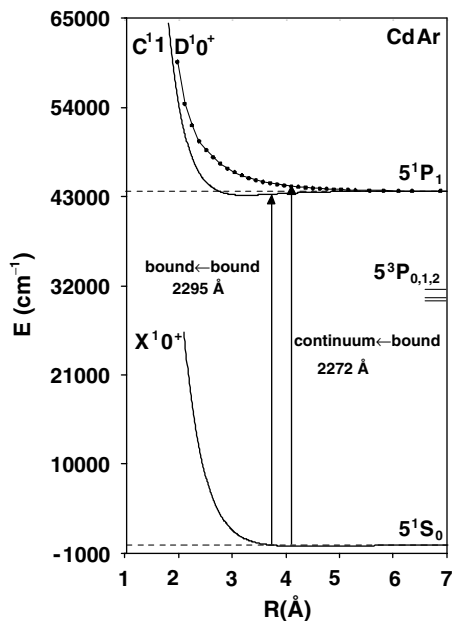


Fig. 1. Electronic transitions involved in the investigation of the repulsive wall in the D^{10^+} state of CdAr molecule. The D^{10^+} -state potential is represented with ab initio points of Czuchaj and co-workers [22,23], while the C^11 and X^{10^+} -state potentials are represented with Morse function with parameters of [8,17]. A similar scheme is valid for the CdKr (description in text).

the excitation wavelengths in the experiment. The $D^{10^+} \leftarrow X^{10^+}$ continuum \leftarrow bound (centred at 2270 Å) and $C^11_{v'} \leftarrow X^{10^+}_{v''}$ bound \leftarrow bound (centred at 2295–2300 Å) transitions are depicted. For the CdKr molecule, the diagram and transition wavelengths are similar. The only previous attempt to characterize the D^{10^+} -state interatomic potential in CdAr and CdKr molecules was done by Funk et al. [13]. The authors used so-called ‘action’ spectra due to a lack of the laser induced fluorescence (LIF) signal after a direct excitation to the blue of the Cd($5^1P_1 \leftarrow 5^1S_0$) transition, where the $D^{10^+} \leftarrow X^{10^+}$ excitation is expected. Detection of the ‘action’ spectra presented in [13] involved a two-laser experiment in which the first excitation laser was scanned to the blue of the Cd($5^1P_1 \leftarrow 5^1S_0$) transition while the second probe laser (delayed by 4 ns with respect to the first one) was tuned to the Cd($5^1D_2 \leftarrow 5^1P_1$) transition at 6440 Å. The Cd($5^1D_2 \rightarrow 5^1P_1$) fluorescence was collected as a function of the excitation-laser wavelength. Using the obtained results, Funk et al. represented the D^{10^+} -state potential energy curve using an $A \exp(-bR) - C_6/R^6$ Buckingham-type potential (where A , b and C_6 are constants, see Table 1). Strangely enough, for the CdAr molecule they obtained $A = -4.5979 \text{ cm}^{-1}$, $b = -0.6758 \text{ cm}^{-1}$ and $C_6 = -2.5667 \text{ cm}^{-1} \text{ Å}^6$ but, as claimed by the Funk et al., they represent the best mathematical fit to the data (they are not included in Table 1). The overly complex experimental procedure of [13] was considerably simplified in this study, where direct continuum \leftarrow bound excitation spectra recorded at the $D^{10^+} \leftarrow X^{10^+}$ transition in CdAr and CdKr are recorded and analyzed.

Table 1

D^{10^+} -state potential parameters for the CdAr and CdKr molecules. The CdAr potential parameters of [13] are not included (see text for details)

	Ref. [13]	This work	
		CdAr	CdKr
$A \text{ (cm}^{-1}\text{)}^a$	147.31×10^4	$(178 \pm 16) \times 10^3$	$(266 \pm 47) \times 10^4$
$b \text{ (Å}^{-1}\text{)}^a$	1.5399	1.42 ± 0.02	2.103 ± 0.040
$C_0 \text{ (cm}^{-1}\text{)}^a$	–	110^d	132^d
$C_6 \text{ (cm}^{-1}\text{Å}^6\text{)}^b$	1.0396×10^7	–	–
$R_c \text{ (Å)}^c$	–	6.48 ± 0.03	5.66 ± 0.03
$D_e \text{ (cm}^{-1}\text{)}^c$	–	6.36^c	6.31^c
$\beta / 10^8 \text{ (Å}^{-1}\text{)}^c$	–	0.54 ± 0.01	0.72 ± 0.02

^a Parameters of Born–Mayer and Buckingham potentials.

^b Parameters of Buckingham potential.

^c Parameters of Morse potential.

^d Fixed simulation parameters obtained from ab initio calculation [22].

^e Ab initio calculation [22].

2. Experimental

The experimental procedure was described in details elsewhere [8,24,25]. Here, only the most important and most relevant modifications applied in the reported studies are emphasized. A molecular beam source was built from stainless (the oven body) and heat-resistant (the nozzle with the orifice) steels, and was heated up to a temperature (T) from 900 to 950 K. The oven of the molecular beam source was filled with Cd (Aldrich, purity 99.999%, natural abundance) and rare gases Ar (Linde, purity 99.999%) or Kr (Linde, purity 99.99%), as a carrier at the pressures (P_0) from 10 to 13 bar. The Cd atoms seeded in rare gas were injected through the nozzle (diameter, $D = 200 \mu\text{m}$) into an evacuated expansion chamber. At a distance $X = 5 \text{ mm}$ from the nozzle orifice the CdRG molecules in the beam were irradiated with a dye-laser beam (Coumarine 47 in methanol). Under the experimental conditions, a vibrational temperature T_v in the beam was estimated [1] to be $\approx 5\text{--}10 \text{ K}$. The dye laser was pumped by a third harmonic output of a Nd³⁺:YAG laser (Continuum Powerlite Series 7000). The dye laser frequency was doubled by a BBO 1 crystal (Ekspla). The frequency calibration of the dye laser fundamental output was verified with 1.0 cm^{-1} accuracy against a WA 4500 pulsed wavemeter (Burleigh) and optogalvanic cell with Ar (Sirah Laserund Plasmatechnik). The optogalvanic signal was simultaneously registered during the experiment. The spectral line-width of the dye-laser fundamental output was estimated using a Fabry–Perot etalon (FSR 0.66 cm^{-1}) and was determined to be $\approx 0.5 \text{ cm}^{-1}$. The laser and molecular beams were crossed under the right angle in the chamber. The LIF signal emitted perpendicularly to the plane containing both molecular and laser beams was detected by a photomultiplier tube (Electron Tubes 9893QB/350), recorded with a digital oscilloscope, integrated over a 1- μs time window after the dye laser pulse ended, and stored in a computer.

3. Results and analysis

Figs. 2a and 3a present the excitation spectra recorded for the CdAr and CdKr molecules, respectively. For both molecules, the spectra were recorded at the $D^1 0^+ \leftarrow X^1 0^+$ (continuum \leftarrow bound, unstructured broad profiles spanned over 30 Å on the short-wavelength side of the atomic line) and $C^1 1_v \leftarrow X^1 0^+$ (bound \leftarrow bound, vibrational progressions on the long-wavelength side of the atomic line) transitions. Since both types of transitions start from the lowest vibrational level (mostly – 99.5% – from $v'' = 0$ [1]) in the electronic ground state, the continuum \leftarrow bound profiles in Figs. 2a and 3a reflect a shape of the squared vibrational wavefunction of the $v'' = 0$ level mapped onto the upper $D^1 0^+$ -state potential. Attempts were made to record the $D^1 0^+ \leftarrow X^1 0^+$ bound \leftarrow bound transitions in both CdAr and CdKr molecules. However, as expected from ab initio calculations [22], for both CdAr and CdKr, a very shallow bound part of the $D^1 0^+$ -state potential would support densely-packed vibrational levels (spacings from 0.3 to 10 cm^{-1}) transitions to which were not detected in the experiment. According to the simulation [26] (Morse functions representing both excited and ground states), the $D^1 0^+ \leftarrow X^1 0^+_{v''=0}$ bound \leftarrow bound transitions constitute

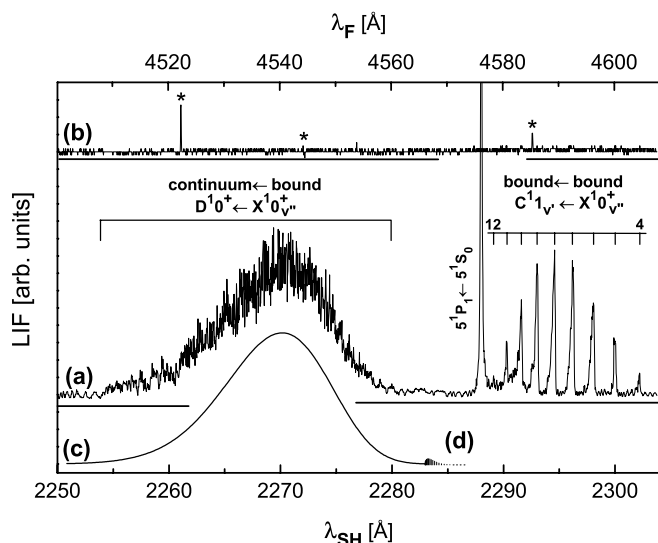


Fig. 2. (a) $D^1 0^+ \leftarrow X^1 0^+$ continuum \leftarrow bound and $C^1 1_v \leftarrow X^1 0^+$ bound \leftarrow bound transitions in CdAr molecule recorded versus wavelength corresponding to the second harmonic of the laser frequency (nozzle diameter, $D = 200 \mu\text{m}$, distance from the nozzle to the interaction region $X = 5 \text{ mm}$, $P_0(\text{Ar}) = 11 \text{ bar}$ and $T = 950 \text{ K}$). The vibrational v' -assignment for the components in the $C^1 1_v \leftarrow X^1 0^+$ transition is shown [17]. (b) An optogalvanic signal obtained with Ar cell plotted versus wavelength corresponding to the fundamental laser frequency. The 4522.32, 4544.75 and 4584.96 Å ArI lines are marked with asterisks. (c) Simulation [27] of the $D^1 0^+ \leftarrow X^1 0^+$ continuum \leftarrow bound profile using a Morse representation for the ground- [8,17] and excited-state (this work) potentials. Assumption of an excitation from $v'' = 0, 1$ and 2 was made with a vibrational temperature $T_v = 5 \text{ K}$. An ab initio calculated dipole moment $M(R)$ for the transition was adopted from [28]. (d) Simulated [26] $D^1 0^+ \leftarrow X^1 0^+$ bound \leftarrow bound transitions not detected in the experiment (see text for details).

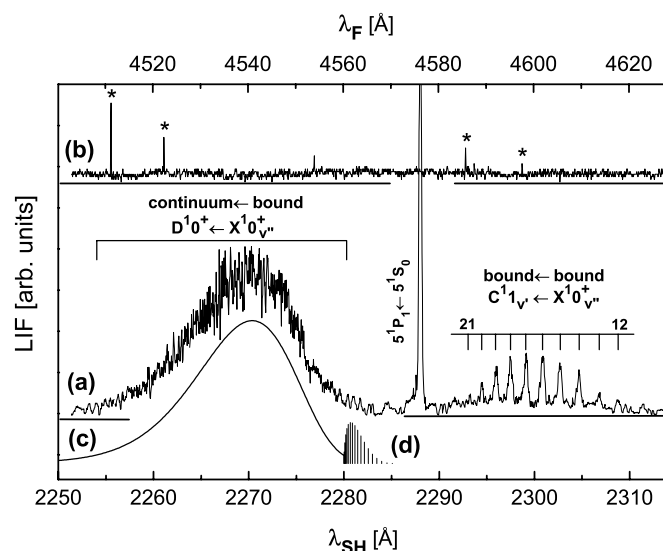


Fig. 3. (a) $D^1 0^+ \leftarrow X^1 0^+$ continuum \leftarrow bound and $C^1 1_v \leftarrow X^1 0^+$ bound \leftarrow bound transitions in CdKr molecule recorded versus wavelength corresponding to the second harmonic of the laser frequency (nozzle diameter, $D = 200 \mu\text{m}$, distance from the nozzle to the interaction region $X = 5 \text{ mm}$, $P_0(\text{Kr}) = 11 \text{ bar}$ and $T = 950 \text{ K}$). The vibrational v' -assignment for the components in the $C^1 1_v \leftarrow X^1 0^+$ transition is shown [11]. (b) An optogalvanic signal obtained with Ar cell plotted versus wavelength corresponding to the fundamental laser frequency. The 4510.73, 4522.32, 4584.96 and 4598.76 Å ArI lines are marked with asterisks. (c) Simulation [27] of the $D^1 0^+ \leftarrow X^1 0^+$ continuum \leftarrow bound profile using a Morse representation for the ground- [11] and excited-state (this work) potentials. Assumption of an excitation from $v'' = 0, 1$ and 2 was made with vibrational temperature $T_v = 5 \text{ K}$. Due to the lack of an ab initio calculated dipole moment $M(R)$ for the transition, $M(R) = 1$ was used in the simulation. (d) Simulated $D^1 0^+ \leftarrow X^1 0^+$ bound \leftarrow bound transitions not detected in the experiment [26] (see text for details).

only 0.005% and 1.2% of all – bound \leftarrow bound and continuum \leftarrow bound – transitions from the $v'' = 0$ level in CdAr (see Fig. 2d) and CdKr (see Fig. 3d), respectively. The $C^1 1_v \leftarrow X^1 0^+_{v''=0}$ bound \leftarrow bound vibrational progressions were analyzed previously [11,13,15–17] providing representations for the C^1 -state interatomic potentials. An optogalvanic signal obtained with the Ar cell recorded simultaneously during the measurement of the excitation spectra is shown in Figs. 2b and 3b. Along with the signal from the wavemeter, the optogalvanic signal was used to calibrate the fundamental frequency of the dye laser and provided a continuous control over a frequency scanning of the laser system. In order to determine a shape of the repulsive part of the final $D^1 0^+$ -state potential, the continuum \leftarrow bound profiles were simulated using the BCNT computer program [27]. As a starting point, an $A \exp(-bR)$ Born–Mayer potential was used to represent the $D^1 0^+$ -state repulsive wall. Though, the simulation was not successful, it seemed apparent that to improve the simulation process it was necessary to take into consideration an existence of the bound part in the $D^1 0^+$ -state potential. The only available Buckingham-type potential of [13] was not offered in the BCNT program, therefore, two different ones were used. In the first approach, a Morse $D_e \{1 - \exp[-\beta(R - R_e)]\}^2$ function was employed, where D_e and

R_e are well depth and bond length, respectively, and $\beta = (8\pi^2 c \mu \omega_e x_e / h)^{1/2}$, where c , μ , $\omega_e x_e$ and h are speed of light, reduced mass, anharmonicity and Planck constant, respectively. At this stage of the simulation, there were too many free parameters to successfully complete the fitting procedure. Therefore, the D_e was estimated from ab initio points [23] and fixed during the procedure. The remaining parameters, R_e and β , were kept free. The satisfactory result of the simulation is shown in Figs. 2c and 3c. In the second stage of the simulation, the modified $A \exp(-bR) - C_0$ (where C_0 is a constant) Born–Mayer potential was used. The constant C_0 was determined using ab initio points [23] by fitting an exponential function in the considered range of internuclear separations (from 3.7 to 5.0 Å and from 3.8 to 5.0 Å for CdAr and CdKr, respectively). The range was defined by location of the ground-state wavefunction with respect to the repulsive part of the D^{10^+} -state potential (i.e., between 2250 and 2280 Å). The satisfactory result of the simulation allowed us to conclude that for the D^{10^+} -state repulsive wall a modified Born–Mayer function is a good representation as well, and it overlaps with the Morse representation in its repulsive part. The D^{10^+} -state potentials obtained in this work are shown in Figs. 4 and 5 for CdAr and CdKr, respectively, where they are compared with results of others [13,23]. As can be seen from the comparison, the Morse and Born–Mayer representations depart from the potentials of Funk et al. [13] obtained from modelling of their ‘action’ spectra. The departure is distinctly larger for the CdKr molecule, showing that the D^{10^+} -state representation of this work is steeper than that of [13], which results in larger short-range repulsion of the Cd and Kr atoms. Also, as expected, the short-range repulsion in the D^{10^+} state is larger in CdKr than it is in CdAr. In other words,

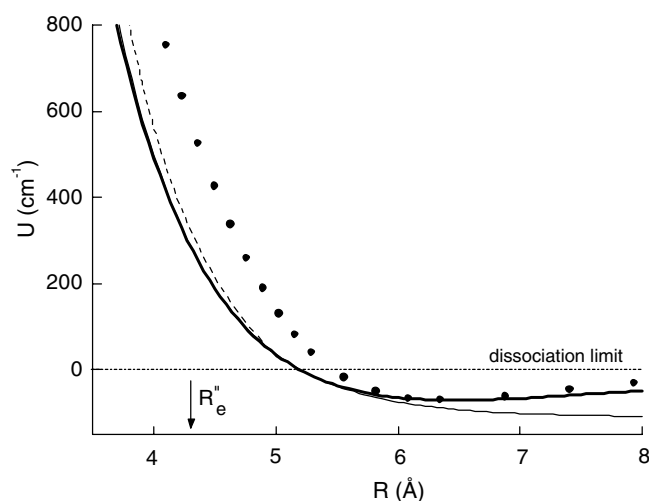


Fig. 4. D^{10^+} -state interatomic potentials of the CdAr molecule. Buckingham-type potential of Funk et al. [13] (dashed line); ab initio calculated points of Czuchaj and co-workers [22,23] (full circles); modified $Ae^{-bR} - C_0$ Born–Mayer potential of this work (thin solid line); Morse potential of this work (thick solid line). Position of the R_e'' , the ground-state bond length, is indicated.

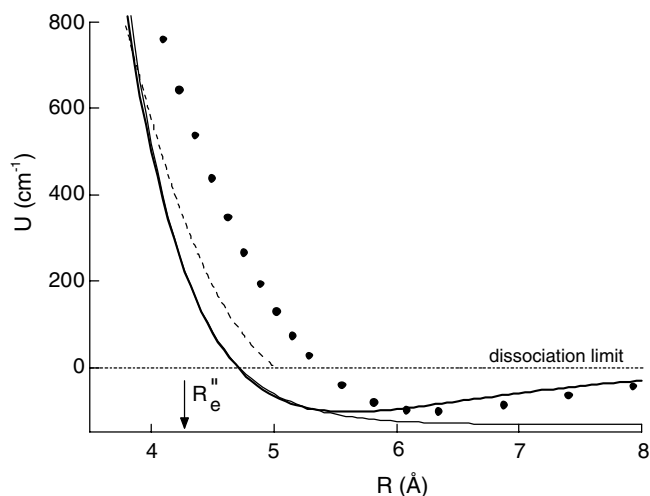


Fig. 5. D^{10^+} -state interatomic potentials of the CdKr molecule. Buckingham-type potential of Funk et al. [13] (dashed line); ab initio calculated points of Czuchaj and co-workers [22,23] (full circles); modified $Ae^{-bR} - C_0$ Born–Mayer potential of this work (thin solid line); Morse potential of this work (thick solid line). Position of the R_e'' , the ground-state bond length, is indicated.

a spherically symmetric electron density distribution (p^6 orbital) of the Kr or Ar atom in its ground state ($\alpha_{Kr} = 16.734$ a.u. and $\alpha_{Ar} = 11.08$ a.u., α is atomic polarizability) repels strongly an asymmetric electron density distribution (p orbital) of the Cd atom in the D^{10^+} excited state. Similar conclusion was derived from fluorescence studies of the ground states of ZnRG, CdRG and HgRG [1] molecules. The parameters of the obtained D^{10^+} -state representations are collected in Table 1 and compared with those of [13].

Acknowledgements

This Letter was written in the memory of Professor Eugeniusz Czuchaj. We are grateful to Dr. M. Łukomski for his contribution in the early stages of the experiment, and to Dr. R.A. Kenefick for his comments on the manuscript.

References

- [1] J. Koperski, Van der Waals Complexes in Supersonic Beams. Laser Spectroscopy of Neutral–Neutral Interactions, J. Wiley & Sons, Hoboken, 2003.
- [2] A. Kowalski, M. Czajkowski, W.H. Breckenridge, Chem. Phys. Lett. 121 (1985) 217.
- [3] A. Kvaran, D.J. Funk, A. Kowalski, W.H. Breckenridge, J. Chem. Phys. 89 (1988) 6069.
- [4] R. Bobkowski, M. Czajkowski, L. Krause, Phys. Rev. A 41 (1990) 243.
- [5] M. Czajkowski, R. Bobkowski, L. Krause, Phys. Rev. A 44 (1991) 5730.
- [6] J. Koperski, M. Czajkowski, J. Chem. Phys. 109 (1998) 459.
- [7] J. Koperski, M. Czajkowski, Eur. Phys. J. D 10 (2000) 363.
- [8] J. Koperski, S. Kielbasa, M. Czajkowski, Spectrochim. Acta Part A 56 (2000) 1613.

- [9] J. Koperski, M. Czajkowski, *Chem. Phys. Lett.* 350 (2001) 367.
- [10] M. Łukowski, J. Koperski, M. Czajkowski, *Spectrochim. Acta Part A* 58 (2002) 1757.
- [11] J. Koperski, M. Łukowski, M. Czajkowski, *Spectrochim. Acta Part A* 58 (2002) 2709.
- [12] J. Koperski, M. Łukowski, M. Czajkowski, *Acta Phys. Polon. B* 33 (2002) 2283.
- [13] D.J. Funk, A. Kvaran, W.H. Breckenridge, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 2915.
- [14] D.J. Funk, W.H. Breckenridge, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 2927.
- [15] M. Okunishi, K. Yamanouchi, S. Tsuchiya, *Chem. Lett.* 3 (1989) 393.
- [16] M. Czajkowski, L. Krause, R. Bobkowski, *Phys. Rev. A* 49 (1994) 775.
- [17] J. Koperski, M. Czajkowski, *J. Mol. Spectrosc.* 212 (2002) 162.
- [18] J. Koperski, M. Czajkowski, *Chem. Phys. Lett.* 357 (2002) 119.
- [19] J. Koperski, M. Czajkowski, *Spectrochim. Acta Part A* 59 (2003) 2435.
- [20] M. Czajkowski, R. Bobkowski, L. Krause, *Phys. Rev. A* 45 (1992) 6451.
- [21] J. Koperski, M. Czajkowski, *Phys. Rev. A* 69 (2004) 042509.
- [22] E. Czuchaj, M. Krośnicki, H. Stoll, *Theor. Chem. Acc.* 105 (2001) 219.
- [23] E. Czuchaj, private communication.
- [24] M. Łukowski, J. Koperski, E. Czuchaj, M. Czajkowski, *Phys. Rev. A* 68 (2003) 042508.
- [25] M. Łukowski, J. Koperski, E. Czuchaj, M. Czajkowski, *Phys. Rev. A* (E) 69 (2004) 049901.
- [26] R.J. LeRoy, LEVEL 7.7, University of Waterloo Chemical Physics Research Report CP-661, 2005. The source code: <<http://leroy.uwaterloo.ca>>.
- [27] R.J. LeRoy, G.T. Kraemer, BCONT 2.2, University of Waterloo Chemical Physics Research Report CP-650R², 2004. The source code: <<http://leroy.uwaterloo.ca>>.
- [28] E. Czuchaj, H. Stoll, *Chem. Phys.* 248 (1999) 1.

Spectroscopy of Cd₂ and Zn₂ molecules in free-jet supersonic beams: experimental and theoretical studies

MAREK RUSZCZAK¹, MARCIN STROJECKI¹, MAREK KROŚNICKI^{2,3},
MICHAŁ ŁUKOMSKI¹, JAROSŁAW KOPERSKI^{1*}

¹Marian Smoluchowski Institute of Physics, Jagiellonian University, Reymonta 4,
30-059 Kraków, Poland

²Institut für Theoretische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart, Germany

³Institute of Theoretical Physics and Astrophysics, University of Gdańsk, Wita Stwosza 57,
80-952 Gdańsk, Poland

*Corresponding author: J. Koperski, ufkopers@cyf-kr.edu.pl

A method of supersonic beam combined with techniques of laser spectroscopy and simulations of spectra were employed to study interatomic potentials of Cd₂ and Zn₂ molecules. Total laser induced fluorescence was recorded after an excitation of Cd₂ using laser radiation in the range of 2200–2260 Å. The observed structures are interpreted as due to the transitions from $v'' = 0$ in the ground $X^10_g^+$ state to vibrational levels below the potential barrier of the $^11_u(5^1P_1)$ electronic state. Studies of Zn₂ consisted of simulations of excitation and fluorescence spectra recorded at the $^10_u^+(4^1P_1) \leftarrow X^10_g^+$ transition. In the simulations, both isotopic and rotational structures were taken into account.

Keywords: cadmium dimer, zinc dimer, potential energy curves, *ab initio* potentials, excitation spectra, fluorescence spectra, van der Waals molecules, supersonic free-jet beam.

1. Introduction

First laser excitation spectrum recorded at the $^30_u^+(5^3P_1) \leftarrow X^10_g^+$ transition in Cd₂ produced in supersonic beam was reported by KOWALSKI *et al.* [1]. The same transition was further investigated by CZAJKOWSKI *et al.* [2] using similar experimental approach. References [1] and [2] are the only experimental studies of Cd₂ produced in supersonic beams that had been carried out before those of CZAJKOWSKI and KOPERSKI [3], KOPERSKI *et al.* [4], ŁUKOMSKI *et al.* [5], ŁUKOMSKI and KOPERSKI [6] and ŁUKOMSKI *et al.* [7]. They present corrected characterization of the $X^10_g^+$ -state potential well based on “hot” bands detected in the excitation at the $^30_u^+(5^3P_1) \leftarrow X^10_g^+$

transition [3], characterization of the $^31_u(5^3P_2)$ [4], $^10_u^+(5^1P_1)$ [5, 6], $^31_u(5^3P_1)$ [7] and repulsive part of the $X^10_g^+$ -state [5] potentials. The higher-lying $^11_u(5^1P_1)$, $^31_u(6^3S_1)$ and $^10_u^+(6^1S_0)$ electronic-energy states (see Fig. 1a) have never been studied using a direct laser-excitation from the $X^10_g^+$ -state. Out of the excited electronic states of Zn_2 , the $^30_u^+$ -state correlated with the 4^3P_1 atomic asymptote was the only one to be investigated in the supersonic beam [8, 9].

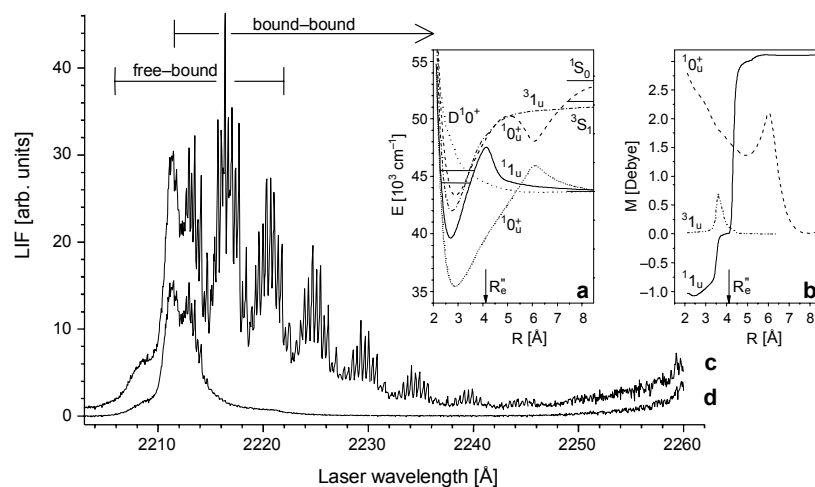


Fig. 1. Interatomic potentials of Cd_2 higher-lying excited electronic-energy states ($^11_u(5^1P_1)$, $^31_u(6^3S_1)$ and $^10_u^+(6^1S_0)$) [16] possibly involved in the transitions from the $\nu'' = 0$ of the $X^10_g^+$ state ($E(\nu'' = 0) = 0 \text{ cm}^{-1}$ not shown) – a. The range of energies in the 11_u -state well corresponding to the bound \leftarrow bound transitions presented in (c) is depicted. Also shown are the $^10_u^+(5^1P_1)$ state in Cd_2 and $D^10^+(5^1P_1)$ state in $CdAr$ that were investigated in refs. [5] and [14], respectively. Electric dipole moments M versus R for the $^11_u(5^1P_1) \leftarrow X^10_g^+$, $^31_u(6^3S_1) \leftarrow X^10_g^+$ and $^10_u^+(6^1S_0) \leftarrow X^10_g^+$ transitions [16] – b. Excitation spectra of Cd_2 observed in this study (details in the text) for: the 0–60 ns time interval (LIF mostly from bound \leftarrow bound transitions) – c, and 60–1200 ns time interval (LIF mostly from photodissociation of Cd_2) – d. Regions of the free \leftarrow bound and bound \leftarrow bound transitions are shown.

In this article, we present experimental and theoretical studies of Cd_2 and Zn_2 molecules, respectively. Concerning the former, the first attempt of detection of laser induced fluorescence (LIF) after an excitation from the $X^10_g^+$ to the higher-lying electronic states correlated with the 5^1P_1 , 6^3S_1 and 6^1S_0 atomic asymptotes is reported. Considering the Zn_2 , simulations comprising calculation of the vibrational energy states and corresponding Frank–Condon factors (F–CF) for the electronic bound \leftarrow bound and free \leftarrow bound transitions of the $^10_u^+(4^1P_1) \leftarrow X^10_g^+$ are presented. To simulate the bound \leftarrow bound and free \leftarrow bound profiles, the LEVEL 7.7 [10] and BCNT 2.2 [11] codes were used, respectively. At the first stage of the study corresponding *ab initio* interatomic potentials were calculated. The calculations were carried out within the MOLPRO suite of *ab initio* programs [12]. Details of these calculations are given elsewhere [9]. The calculated *ab initio* interatomic potentials

were used as input data for both LEVEL 7.7 and BCONT 2.2 programs. Later on, the calculated F-CFs were used and the isotopic and rotational structures of the transition under investigation were determined. Finally, the Lorentzian or Gaussian convolutions were used to obtain the profiles of the excitation and fluorescence spectra.

2. Spectroscopy of Cd_2

2.1. Experimental

The experimental procedure was described in detail elsewhere [5, 7]. Here, only the most important and most relevant modifications applied in the reported study are emphasized. A molecular beam source was built from stainless (oven body) and heat-resistant (nozzle with an orifice) steels. The molecular beam source was heated up to temperatures 900–950 K. The source was filled with Cd (Aldrich, purity 99.999%, natural abundance) and Ar (Linde, purity 99.999%) as a carrier gas at a pressure of 10 bar. The Cd atoms seeded in Ar were injected through the nozzle (200 μm in diameter) into an evacuated expansion chamber. At distances of 5–7 mm from the nozzle orifice the molecules in the beam were irradiated with a dye-laser beam (Coumarine 120 in Methanol). Vibrational temperature in the beam was estimated [13] to be approximately 5–10 K. The dye laser was pumped by a third harmonic output of a Nd^+ :YAG laser (Continuum, Powerlite Series 7000). The dye laser frequency was doubled by an Autotracker with BBO (type I) crystal (Radiant Dyes Laser and Accessories). The frequency calibration of the dye laser fundamental output was verified with 1.0 cm^{-1} accuracy against a WA 4500 pulsed wavemeter (Burleigh) and optogalvanic cell with Ar (Sirah Laser- und Plasmatechnik). The spectral line-width of the dye-laser fundamental output was estimated using a Fabry–Perot etalon (FSR 0.66 cm^{-1}) and was determined to be approximately 0.5 cm^{-1} . The laser and molecular beams were crossed under the right angle in a vacuum chamber. The total laser induced fluorescence (LIF) signal emitted perpendicularly to the plane containing both molecular and laser beams was detected by a photomultiplier tube (Electron Tubes 9893QB/350) and recorded with a digital oscilloscope (Tektronix TDS210). To properly discriminate between the two parts of the measured LIF signal, a time-filtration method was applied. In the first time-interval (from 0 to 60 ns relative to the origin of the dye-laser pulse), LIF is dominated by bound \leftarrow bound transitions, while in the second time-interval (from 60 ns to 1.2 μs) LIF originates mostly from photodissociation of Cd_2 (as well as the $CdAr$ [14]) molecules. Additionally, the second harmonic intensity measured with a photodiode was used to normalize the recorded LIF. The procedure also decreased the influence of the laser shot-to-shot instability on the measured signal.

2.2. Results and their interpretation

Figure 1a shows three $^11_u(5^1P_1)$, $^31_u(6^3S_1)$ and $^10_u^+(6^1S_0)$ excited electronic states in Cd_2 that are possibly involved in the observed spectra. In the same energy range are two other $^10_u^+(5^1P_1)$ and $D^10^+(5^1P_1)$ states of Cd_2 and $CdAr$, respectively. They were

investigated in refs. [5] and [14] (note that CdAr is present in the beam because of Ar being used as a carrier gas). Another insert (see Fig. 1b) shows an electric dipole moment M plotted *versus* internuclear separation R for the ${}^11_u(5^1P_1) \leftarrow X0_g^+$, ${}^31_u(6^3S_1) \leftarrow X0_g^+$ and ${}^10_u^+(6^1S_0) \leftarrow X0_g^+$ transitions under consideration. It is apparent that in the vicinity of the R_e'' (*i.e.*, for a maximum of the $\nu'' = 0$ -level wave function squared) the $M(R)$ is largest for the ${}^10_u^+(6^1S_0) \leftarrow X^10_g^+$ transition which at this point of the discussion indicates that, among the three, the transition to the ${}^10_u^+$ state is most probable. Obviously, transitions to the 11_u and 31_u states are possible as well (see below), a definite answer to this problem has to wait until additional experiments are performed. Figures 1c and 1d show the excitation spectra recorded within two different time intervals. Trace c represents the LIF integrated through the “short” interval (from 0 to 60 ns relatively to the origin of the dye-laser pulse). It is expected that the total bound \leftarrow bound fluorescence from the excited Cd₂ molecules appears within this time period [2]. The recorded bound \leftarrow bound transitions extend from 2247 to 2212 Å (*i.e.*, from 44820 to 45530 cm⁻¹ relatively to $E(\nu'' = 0) = 0$ cm⁻¹) and consist of well resolved vibrational components with noticeable isotopic structure. The appreciable isotopic shift (approx. 6 cm⁻¹) provides information that the excitation occurs up to rather high ν' levels (approx. $\nu' = 55$ –60) in the respective electronic state. Moreover, a Birge–Sponer plot [15] that was made for the recorded vibrational components reveals distinct curvature implying that the excitation occurs close to the dissociation limit. All this suggests that the 11_u is the molecular state up to which the excitation occurs (see the range of energies depicted in Fig. 1a). Trace d represents the LIF integrated through the “long” interval (from 60 to 1200 ns). It is obvious that in this interval a photodissociation of the Cd₂ molecules dominates providing a wide unstructured maximum which corresponds to free \leftarrow bound transitions most likely at the outer part of the 11_u -state potential barrier (see Fig. 1a). It is possible to determine the height of the barrier as approx. 1220 cm⁻¹ above the 5^1P_1 asymptote. Therefore, the barrier is approx. 2590 cm⁻¹ smaller than or similar to that obtained as a result of *ab initio* calculation of ref. [16] or as presented in ref. [5], respectively. In the long-wavelength part, the spectra rise up slightly. This corresponds to the previously analysed [14] free \leftarrow bound spectrum recorded for the $D^10^+(5^1P_1) \leftarrow X^10_g^+$ transition in CdAr. Concluding, in order to fully interpret the observed features in the spectra of Fig. 1 more experiments are needed. They are undertaken in our laboratory.

3. Theoretical studies of Zn₂

3.1. Excitation spectrum of the ${}^10_{u,\nu'}^+(4^1P_1) \leftarrow X^10_g^+$ transition

A simulation of the profile of the excitation spectrum of the ${}^10_{u,\nu'}^+(4^1P_1) \leftarrow X^10_g^+$, $\nu'' = 0$ transition is shown in Fig. 2. First, using as the input data *ab initio* calculated interatomic potentials and a LEVEL 7.7 code [10] we determined energies and F–CFs for all allowed vibrational transitions. By solving the radial Schrödinger equation for

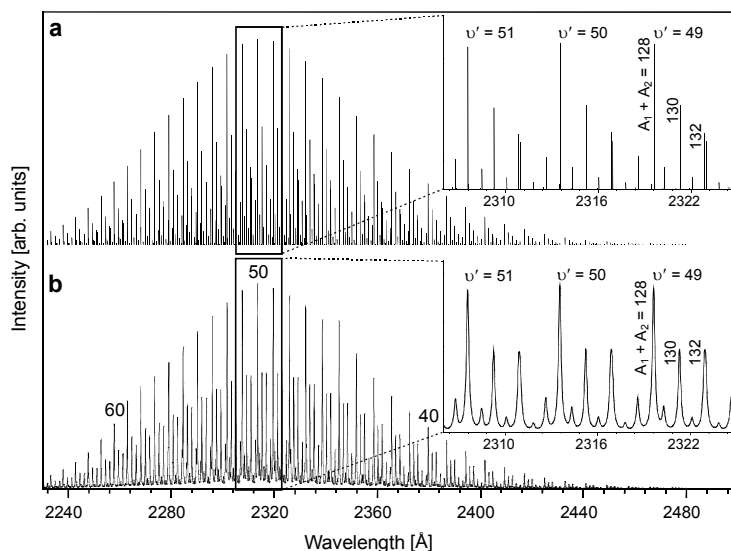


Fig. 2. Computer simulation of the excitation spectrum of the $1_0^+_{u,v'}(4^1P_1) \leftarrow X^1_0^+_{g,v''=0}$ transition in Zn_2 . To calculate energies of v' and F-CFs for the $v' \leftarrow v''=0$ vibrational components a LEVEL 7.7 code [10] was employed. Three of the components with the largest intensity (the isotopic structure resulting from the natural abundance of Zn is included) are enlarged in the insert. The $(A_1 + A_2)$ values corresponding to the individual isotopic components are shown. The F-CFs for the total spectrum including the isotopic composition – **a**. Each of the isotopic components from **(a)** convoluted with a Lorentz function (FWHM = 0.2 Å) – **b**. The rotational structure was not taken into account.

bound and quasibound vibrational levels, the code can also calculate, *e.g.*, vibrational and rotational constants, vibrational wave functions and other properties of ro-vibration levels. Using the obtained results and an anharmonic oscillator approximation [15], we calculated the isotopic shifts for each of the $v' \leftarrow v''=0$ components according to the formula [13]

$$\Delta v_{ij}(v', v''=0) = (1 - \rho) \left[\omega'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right) - \frac{\omega''_e}{2} \right] - (1 - \rho^2) \left[\omega'_e x'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{\omega''_e x''_e}{4} \right] \quad (1)$$

where $\rho = \sqrt{\mu_i / \mu_j}$, μ_i and μ_j are the reduced masses of two Zn_2 isotopomers with different $(m_1 + m_2)$ mass combinations. At this stage of the simulation the rotational structure was not taken into account. However, to show its influence on the excitation spectrum, we simulated the rotational profile for one of the isotopic components. For this purpose, we chose $v'=50$, *i.e.*, the vibrational component with the highest F-CF (see Figs. 2 and 3). The calculations of the rotational structure were carried out using

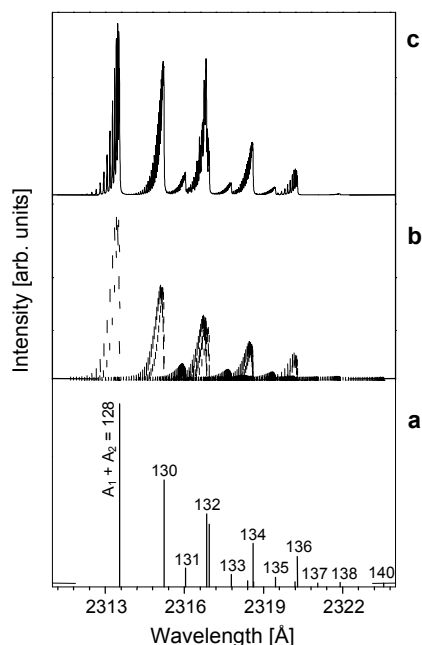


Fig. 3. Computer simulation of a rotational structure of the $\nu' = 50$ component from Fig. 2. Vertical lines representing amplitudes of all individual isotopic components with different mass combinations ($m_1 + m_2$) within each of the ($A_1 + A_2$) isotopic peaks showing a complex structure of vibrational components – **a**. Nuclear-spin intensity alternations and rotational-levels symmetry properties (*e.g.*, ref. [6]) of the total wave-function taken into account in simulations of P (short bars) and R (long bars) branches (Q -branch is not present [17]); rotational constants $B_{\nu'=50} = 0.063 \text{ cm}^{-1}$ and $B_{\nu''=0} = 0.030 \text{ cm}^{-1}$ were calculated from the equilibrium internuclear separations R'_e and R''_e , respectively obtained from *ab initio* calculation – **b**. A profile of the $\nu' = 50$ component obtained as a result of convolution of every rotational component with Lorentz function (FWHM = 0.016 Å) – **c**.

non-rigid rotator and anharmonic oscillator approximations [15, 17]. Consequently, the $\Delta\nu_P$ and $\Delta\nu_R$ frequency separations between energies of the rotational transitions for successive J ($=J''$) quantum numbers can be expressed by [13]

$$\Delta\nu_P = 2(B_{\nu'} - B_{\nu''})J - 2B_{\nu''} \quad (2a)$$

$$\Delta\nu_R = 2(B_{\nu'} - B_{\nu''})J + 2(2B_{\nu'} - B_{\nu''}) \quad (2b)$$

and corresponding $I(\nu_P)$ and $I(\nu_R)$, *i.e.*, P - and R -branch intensities (Q -branch is not present in the transition) can be expressed by the following relationships [15]:

$$I(\nu_P) \propto 2J\nu_P \exp\left[-\frac{B_{\nu''}J(J+1)hc}{kT_{\text{rot}}}\right] \quad (3a)$$

$$I(\nu_R) \propto 2(J+1) \nu_R \exp \left[-\frac{B_{\nu} J(J+1)hc}{kT_{\text{rot}}} \right] \quad (3b)$$

where k and T_{rot} are the Boltzmann constant and rotational temperature, respectively. Rotational B_{ν} constants for vibrational components are given by [13]

$$B_{\nu} \approx B_e \left[1 - \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \frac{\omega_e x_e}{\omega_e} \right] \quad (4)$$

where $B_e = h / (8\pi^2 c \mu_r R_e^2)$, ω_e , $\omega_e x_e$ and μ_r are vibrational frequency, anharmonicity and reduced mass of a molecular isotopomer, respectively. The nuclear-spin intensity alternation as well as J -number symmetry properties of a total wave function were taken into account at this level of simulations. The idea of an analysis is presented in ref. [6].

3.2. Fluorescence spectrum of the ${}^10_u^+(4^1P_1) \rightarrow X^10_g^+$ transition

Similarly to the simulations presented above, we have used *ab initio* calculated points for the respective interatomic potentials in order to simulate a fluorescence spectrum of the ${}^10_u^+(4^1P_1)_{\nu'=50} \rightarrow X^10_g^+$ transition. The spectrum arises after a selective excitation of the $\nu' = 50$ level and the decay of the fluorescence on both, repulsive (free \leftarrow bound

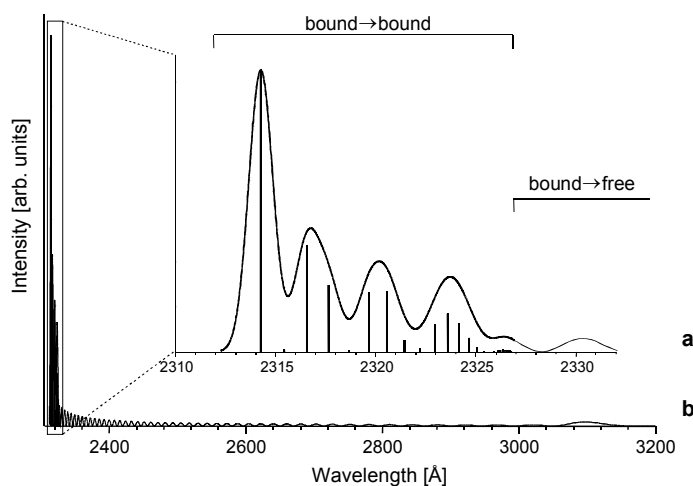


Fig. 4. Computer simulation of the fluorescence spectrum of the ${}^10_u^+(4^1P_1)_{\nu'=50} \rightarrow X^10_g^+$ transition in Zn₂. Simulation was performed using *ab initio* points calculated in this work. Short-wavelength part of the spectrum (bound \rightarrow bound transitions) obtained using a LEVEL 7.7 code [10] – **a**, and long-wavelength part of the spectrum (bound \rightarrow free transitions) obtained using a BCONT 2.2 code [11] – **b**. An envelope was obtained as a result of convolution of a Gaussian function (FWHM = 1.2 Å) with each of the vertical bars that correspond to F–CFs of the transition.

transitions) and bound parts (bound \leftarrow bound transitions) of the ground-state potential. Consequently, we had to divide the simulation into two parts using both LEVEL 7.7 [10] and BCONT 2.2 [11] codes. The results are shown in Fig. 4. A short-wavelength part of the spectrum consists of $\nu' = 50 \rightarrow \nu''$ bound \rightarrow bound transitions (F-CFs), each represented with a vertical bar (see Fig. 4a). The F-CFs were convoluted with a Gaussian function that corresponds to a monochromator instrumental function. A long-wavelength part of the spectrum (Fig. 4b) represents an undulated structure corresponding to bound \rightarrow free transitions from the $\nu' = 50$ directly to the repulsive part of the $X^10_g^+$ -state potential. The number of maxima in both parts of the spectrum is equal to $\nu' + 1$ and can be used in an experiment to determine the ν' quantum number of the level from which the fluorescence is emitted.

4. Conclusions

The experimental and theoretical studies of Cd_2 and Zn_2 molecules are presented. Concerning the spectroscopy of Cd_2 , the first attempt of detection of a laser induced fluorescence (LIF) after excitation of the Cd_2 from the $X^10_g^+$ to the higher-lying electronic states correlated with the 5^1P_1 , 6^3S_1 and 6^1S_0 atomic asymptotes is reported. However, there are two articles of Grycuk and co-workers [18, 19] which investigated transitions between the three higher and $31_g(5^3P_1)$ electronic states in Cd_2 . At this stage of the analysis it is concluded that the observed bound \leftarrow bound and free \leftarrow bound transitions are due to the excitation of the $^11_u(5^1P_1)$ electronic energy state. As regards the Zn_2 , simulations comprising calculation of the vibrational energy states and corresponding F-CFs for the bound \leftarrow bound and free \leftarrow bound transitions of the $^10_u^+(4^1P_1) \leftarrow X^10_g^+$ electronic transition are presented. The simulations of the spectra were made for two fundamental reasons. Firstly, as a test of the experimental approach and theoretical models describing behaviour of the dimers as well as their spectra. Secondly, they help to plan the future measurements. Neither of the simulations of the excitation and fluorescence spectra did take into account $M(R)$ transition moment for the transition under investigation.

References

- [1] KOWAŁSKI A., CZAJKOWSKI M., BRECKENRIDGE W.H., *Laser excitation spectrum of the $0_g^+(X^1\Sigma_g^+) - 0_u^+(^3\Pi_u)$ transition in Cd_2* , Chemical Physics Letters **119**(4), 1985, pp. 368–70.
- [2] CZAJKOWSKI M., BOBKOWSKI R., KRAUSE L., *$0_u^+(^3\Pi_u) \leftarrow X0_g^+(\Sigma_g^+)$ transitions in Cd_2 excited in crossed molecular and laser beams*, Physical Review A **40**(8), 1989, pp. 4338–43.
- [3] CZAJKOWSKI M., KOPERSKI J., *The Cd_2 and Zn_2 van der Waals dimers revisited. Correction for some molecular potential parameters*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy **55**(11), 1999, pp. 2221–9.
- [4] KOPERSKI J., ŁUKOMSKI M., CZAJKOWSKI M., *Laser excitation spectrum and spectroscopic potential parameters of Cd_2 molecule in the $1_u(5^3P_2)$ energy state*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy **58**(5), 2002, pp. 927–32.

- [5] ŁUKOMSKI M., KOPERSKI J., CZUCHAJ E., CZAJKOWSKI M., *Structure of excitation and fluorescence spectra recorded at the $^10_u^+(5^1P_1) - X^10_g^+$ transition of Cd₂*, Physical Review A **68**(4), 2003, 042508; Erratum: Phys. Rev. A **69**, 2004, 049901(E).
- [6] ŁUKOMSKI M., KOPERSKI J., *Nuclear-spin intensity alternation and rotational-levels symmetry properties in isotopically-resolved excitation spectrum of Cd₂*, Chemical Physics Letters **384**(4–6), 2004, pp. 317–9.
- [7] ŁUKOMSKI M., RUSZCZAK M., CZUCHAJ E., KOPERSKI J., *Evidence of a weak dipole transition moment between the $X^10_g^+$ and $^31_u(5^3P_1)$ electronic energy states in Cd₂*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy **61**(8), 2005, pp. 1835–40.
- [8] CZAJKOWSKI M., BOBKOWSKI R., KRAUSE L., $0_u^+(^3\Pi_u) \leftarrow X0_g^+(^1\Sigma_g^+)$ transitions in Zn₂ excited in crossed molecular and laser beams, Physical Review A **41**(1), 1990, pp. 277–82.
- [9] STROJECKI M., RUSZCZAK M., KRÓŚNICKI M., ŁUKOMSKI M., KOPERSKI J., *The $^30_u^+(4^3P_1)$ -state potential of Zn₂ obtained from excitation spectrum recorded at the $^30_u^+ \leftarrow X^10_g^+$ transition*, Chemical Physics **327**(2–3), 2006, pp. 229–36.
- [10] LEROY R.J., LEVEL 7.7, University of Waterloo Chemical Physics Research; Report CP-661, 2005. The source code <http://leroy.uwaterloo.ca>.
- [11] LEROY R.J., KRAEMER G.T., BCONT 2.2, University of Waterloo Chemical Physics, Research Report CP-650R², 2004. The source code: <http://leroy.uwaterloo.ca>.
- [12] WERNER H.-J., KNOWLES P.J., LINDH R., SCHÜTZ M., CELANI P., KORONA T., MANBY F.R., RAUHUT G., AMOS R.D., BERNHARDSSON A., BERNING A., COOPER D.L., DEEGAN M.J.O., DOBBYN A.J., ECKERT F., HAMPEL C., HETZER G., LLOYD A.W., McNICHOLAS S.J., MEYER W., MURA M.E., NICKLASS A., PALMIERI P., PITZER R., SCHUMANN U., STOLL H., STONE A.J., TARRONI R., THORSTEINSSON T., MOLPRO, version 2002.6, a package of *ab initio* programs, 2003; see <http://www.molpro.net>.
- [13] KOPERSKI J., *Study of diatomic van der Waals complexes in supersonic beams*, Physics Reports **369**(3), 2002, pp. 177–326.
- [14] RUSZCZAK M., STROJECKI M., KOPERSKI J., *Short-range repulsion in the $D^10^+(^1\Sigma^+)$ -state potential of the CdRG (RG = Ar, Kr) molecules determined from a direct continuum \leftarrow bound excitation detected at the $D^10^+ \leftarrow X^10^+(^1\Sigma^+)$ transition*, Chemical Physics Letters **416**(1–3), 2005, pp. 147–51.
- [15] HERZBERG G., *Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules*, D. Van Nostrand, Princeton, New Jersey 1950.
- [16] CZUCHAJ E., private communication, 2005.
- [17] BROWN J.M., CARRINGTON A., *Rotational Spectroscopy of Diatomic Molecules*, 1st Edition, Cambridge University Press, Cambridge 2003.
- [18] KUTNER T., DAGLEWICZ-NOWAK R., GRYCUK T., *Fluorescence spectra of the Cd₂ dimer: transitions involving 0_u^+ and 1_u Rydberg states and the lowest excited gerade states*, Chemical Physics Letters **384**(1–3), 2004, pp. 171–8.
- [19] KUTNER T., KUBKOWSKA M. K., GRYCUK T., *Absorption and emission studies of the $0_g^+(5^1S_0) - 1_u(6^3S_1)$ transition in the Cd dimer*, Journal of Molecular Spectroscopy **233**(1), 2005, pp. 149–56.

Received January 30, 2006
in revised form April 21, 2006

The ${}^30_u^+(4^3P_1)$ and $X0_g^+$ -state potentials of Zn_2 obtained from excitation spectrum recorded at the ${}^30_u^+ \leftarrow X^10_g^+$ transition

M. Strojecki ^a, M. Ruszczak ^a, M. Krośnicki ^{b,c}, M. Łukomski ^a, J. Koperski ^{a,*}

^a *M. Smoluchowski Institute of Physics, Jagiellonian University, ul. Reymonta 4, 30-059 Krakow, Poland*

^b *Institut für Theoretische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart, Germany*

^c *Institute of Theoretical Physics and Astrophysics, University of Gdansk, ul. Wita Stwosza 57, 80-952 Gdańsk, Poland*

Received 10 February 2006; accepted 19 April 2006

Available online 26 April 2006

Abstract

The ${}^30_u^+(4^3P_1)$ -state potential parameters of Zn_2 were determined ($\omega'_e = 20.6 \text{ cm}^{-1}$, $\omega'_e x'_e = 0.58 \text{ cm}^{-1}$, $D'_e = 182.6 \text{ cm}^{-1}$, $R'_e = 4.58 \text{ Å}$) from vibrational progressions recorded in an excitation spectrum. The molecules were produced in a free-jet supersonic beam using two different carriers, Ar and Kr, and were excited from the $X^10_g^+$ ground state directly to the ${}^30_u^+$ state using a dye-laser. Analysis of the recorded vibrational progressions yielded also information on the $X^10_g^+$ -state potential parameters ($\omega''_e = 25.9 \text{ cm}^{-1}$, $\omega''_e x''_e = 0.69 \text{ cm}^{-1}$, $D''_e = 242 \text{ cm}^{-1}$, $R''_e = 4.19 \text{ Å}$). Natural isotopic composition of Zn_2 was included in the analysis. Valence ab initio calculations of the potential energy curves for the ground and several excited states were performed, taking relativistic and spin-orbit effects into account. The possibility of ZnAr or ZnKr excitation in the beam was also analyzed.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 33.20.Lg; 33.20.Tp; 33.15.Fm

Keywords: Zinc dimer; Interatomic potential parameters; Supersonic expansion beam; Van der Waals molecule; Covalent contribution

1. Introduction

Compared to Hg_2 and Cd_2 molecules, the third 12-group dimer, Zn_2 , has been investigated less extensively, especially using crossed free-jet supersonic and laser beams method [1]. This is because of two main obstacles: the necessity of using *high temperatures* (as one has to heat the oven up to approximately 1000 K to obtain sufficiently high density of Zn vapour) and the *aggressiveness* of Zn metal while in contact with the stainless-steel body of the oven. There are only two reports of Czajkowski et al. [2] and Czajkowski and Koperski [3] that deal with the direct laser excitation of the Zn_2 from its $X^10_g^+$ ground to the ${}^30_u^+$ lowest-accessible excited state correlating to the 4^3P_1 atomic asymptote. However, in Ref. [3] the relevant Zn_2

excitation spectrum was not recorded and the analysis, based on the result obtained in Ref. [2], was focused mainly on the long-range characterization of the both ground and excited electronic states. Both reports [2,3] treated the $X0_g^+$ state as pure van der Waals (vdW) interaction, resulting in Morse or Morse–vdW representations for the ground- and excited-state interatomic potentials. It is quite likely that, while using a rare-gas (RG) carrier, there will be a large amount of ZnRG molecules produced in the expansion [1]. However, [2,3], did not report an excitation of other than Zn_2 complexes present in the beam.

There are several reports on ab initio calculations of the Zn_2 [4–9] and ZnRG [10–12] interatomic potentials performed with [4,8–12] or without [5–7] spin-orbit (SO) coupling present in the calculations. Moreover, the ground-state potential of Zn_2 was theoretically studied in detail by Yu and Dolg [13], Schautz et al. [14] and Peterson and Puzzarini [15]. Results of Refs. [13,14] concluded that the Zn_2 ground-state bond is a mixture of 3/4 vdW and 1/4

* Corresponding author. Tel.: +4812 663 5789; fax: +4812 633 8494.
E-mail address: ufkopers@cyf-kr.edu.pl (J. Koperski).

covalent interactions and, consequently, that the 12-group dimers cannot be considered as pure vdW molecules. The mixing dominates at short and intermediate internuclear separations (R) and might cause a decreasing of the bond length R_e . In the present work we analyze a well-resolved vibrational progression in the excitation spectrum recorded at the ${}^3\text{O}_u^+ \leftarrow \text{X}^1\text{O}_g^+$ transition in Zn_2 . In order to fully explain the observed features in the spectrum, we also included the possibility of laser-excitation of the ZnAr or ZnKr complexes from the X^1O^+ ground to the $\text{A}^3\text{O}^+(4^3\text{P}_1)$ or $\text{B}^3\text{I}(4^3\text{P}_1)$ excited states. Fig. 1 presents the appropriate ab initio interatomic potentials in Zn_2 (this work, see below) and ZnAr [10], as well as the most intense $v' \leftarrow v'' = 0$ transitions (and shape of the relevant vibrational wave functions squared) for the ${}^3\text{O}_u^+ \leftarrow \text{X}^1\text{O}_g^+$, $\text{A}^3\text{O}^+ \leftarrow \text{X}^1\text{O}^+$ and $\text{B}^3\text{I} \leftarrow \text{X}^1\text{O}^+$ excitations for the two molecules. It is clear that there exists a possibility of exciting ZnAr (or ZnKr) providing the molecules in question are efficiently produced in the supersonic beam.

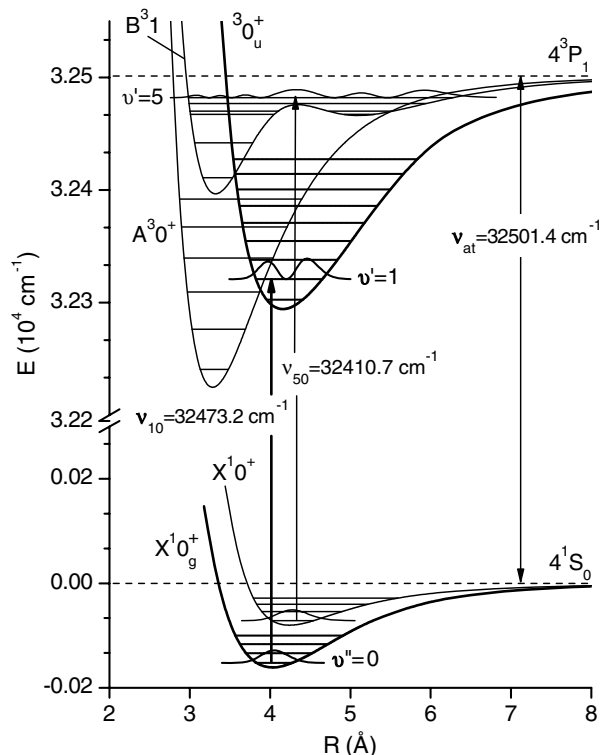


Fig. 1. Potential energy curves of the ground (X^1O_g^+ and X^1O_u^+) and first excited (${}^1\text{O}_u^+$ and A^3O^+ , B^3I) states of Zn_2 (thick lines) and ZnAr (thin lines), correlating with the 4^1S_0 and 4^3P_1 atomic asymptotes (those in ZnKr are not shown for the sake of clarity). The curves for Zn_2 and ZnAr are drawn according to the ab initio calculated potentials of this work and Ref. [10], respectively. The most intense $v' \leftarrow v'' = 0$ transitions (and shape of the relevant vibrational wave functions squared) in the ${}^3\text{O}_u^+ \leftarrow \text{X}^1\text{O}_g^+$ and $\text{B}^3\text{I} \leftarrow \text{X}^1\text{O}^+$ excitations are shown. ν_{10} and ν_{50} are frequencies within the ${}^3\text{O}_u^+ \leftarrow \text{X}^1\text{O}_g^+$ and $\text{B}^3\text{I} \leftarrow \text{X}^1\text{O}^+$ transitions in Zn_2 and ZnAr , respectively. ν_{at} is a frequency of the $4^3\text{P}_1 \leftarrow 4^1\text{S}_0$ atomic transition.

2. Ab initio calculations

The most recent ab initio calculations of Zn_2 interatomic potentials of the ground and several excited states was performed by Figgen et al. [9] and Ellingsen et al. [8]. Figgen et al. [9] used two-component (i.e., scalar-relativistic and SO potentials) relativistic pseudopotentials while Ellingsen et al. [8] used the spin-free relativistic Douglas–Kroll operator and complete-active-space multireference second-order perturbation theory. The results of Ellingsen et al. [8] for the Zn_2 ground-state potential included an unexplainable hump (in the vicinity of $R = 3 \text{ \AA}$, see their Fig. 4 [8]). In addition, Ellingsen et al. calculated frequencies of the $v' \leftarrow v'' = 0$ vibrational components of the ${}^3\text{O}_u^+ \leftarrow \text{X}^1\text{O}_g^+$ transition (see their Table 2 [8]). All the calculated frequencies are approximately $470\text{--}480 \text{ cm}^{-1}$ smaller than corresponding frequencies recorded in the experiment of Czajkowski et al. [2] as well as in this work. As a result, this considerably large discrepancy situates the calculated frequencies of the $v' \leftarrow v'' = 0$ progression [8] on the long-wavelength side of the $4^3\text{P}_1 \leftarrow 4^1\text{S}_0$ atomic transition ($E_{\text{at}} = 32,501.4 \text{ cm}^{-1}$). This contradicts both sets of experimental results as the progression in question is located on the short-wavelength side of the atomic transition. Therefore, we performed our own ab initio calculations of the Zn_2 potential energy curves of the ground and low-lying electronic states correlating with the $4^3\text{P}_{0,1,2}$ asymptotes.

In the calculations, the Zn cores were replaced by energy-consistent pseudopotentials (ECP) which also account for scalar-relativistic effects and SO interaction. We used small core ECP originated from Stuttgart–Köln group [9]. This small core ECP replaced ten ($1s\text{--}2p$) Zn core electrons. The calculations for excited states were done on the level of complete-active-space multiconfiguration self-consistent field (CASSCF)/complete-active space multireference second order perturbation theory (CASPT2) [16–18]. We used an augmented correlation consistent polarized Valence Quadruple Zeta (aug-cc-pVQZ) basis set, developed recently by Peterson and Puzarini [15]. The above mentioned basis set was augmented by two sets of even tempered spd diffuse functions (exponents are $s - 0.0068, 0.0029$; $p - 0.0056, 0.0022$; $d - 0.0264, 0.0111$) resulting in (17s14p14d4f3g2h)/[9s9p8d4f3g2h] basis set. The calculations were performed within the MOLPRO suite of ab initio programs [19]. The molecular orbitals used in the calculations of excited states were optimized in the state averaged CASSCF method for all triplet states correlating with the 4^3P_J atomic asymptote. The active space was formed by distributing the 20 valence electrons of the Zn atoms at 3s3p3d outer core and 4s4p4d valence orbitals but, for technical reasons, d_{xy} orbitals were excluded. The 3s3p3d orbitals were kept doubly occupied in all configuration state functions, but they were optimized in the CASSCF calculations. The resulting wave functions were used as references in the following CASPT2 calculations. On the CASPT2 level, the 3s3p orbitals were set as a core, and were not correlated. The 3d orbitals were kept as

double occupied. The rest of the orbitals ($4s$, $4p$, $4d_{v^2-y^2}$, $4d_{z^2}$, $4d_{xz}$, $4d_{yz}$) were fully optimized through the single and double excitations from the reference configurations.

The corresponding SO effect was taken into account by diagonalization of the full two-component valence Hamiltonian which also contains the SO part of the pseudopotential. The off-diagonal Hamiltonian matrix elements were calculated in a space spanned by the CASSCF wave functions. However, to account for correlation effects at a higher level of theory, the diagonal elements of Hamiltonian matrix were set equal to the corresponding CASPT2 eigen-energies [20]. The result of the calculations for gerade and ungerade excited states correlating with the 4^3P_J asymptote is shown in Fig. 2.

In order to improve the accuracy of the ground state potential we performed the calculations carrying out the one component closed-shell coupled-cluster calculations with inclusion of single and double excitations and a perturbative account of triple excitations CCSD(T) [21,22]. In the calculations all 40 electrons were correlated. Finally, for the ground state a counterpoise correction was applied.

3. Experimental

The experimental procedure has been described in detail elsewhere [23,24]. Here, only the most important and most relevant modifications applied to the reported study are emphasized. A molecular beam source was built from stainless steel (the source's body) and molybdenum (the nozzle with the orifice), and was heated with two separate heaters in order to maintain a temperature difference between the bottom ($T_1 = 920$ – 940 K) and upper ($T_2 = 950$ – 970 K) parts of the body, and the orifice ($T_3 = 1030$ – 1050 K). This prevented clogging and/or severe damage of the orifice, especially when higher carrier gas pressures were applied (strong adiabatic expansion causes

intense cooling of the upper part of the oven in which the nozzle is situated). The molecular beam source was filled with Zn (Alfa Aesar, purity 99.999%, natural abundance). RG carriers Ar (Linde, purity 99.999%) or Kr (Linde, purity 99.99%) at pressures (P_0) from 6 bar to 9 bar were used. The Zn atoms seeded in RG were injected through the nozzle (diameter $D = 200$ μm) into an evacuated expansion chamber. Under the experimental conditions, a vibrational temperature T_v in the beam was estimated [1] to be approximately 15–25 K. At distances $X_{\text{eff}} = 6$ – 8 mm from the nozzle orifice the molecules in the beam were irradiated with a dye-laser beam (Rhodamine 101 in Methanol). The dye laser was pumped by a second harmonic output of a Nd⁺:YAG laser (Continuum Powerlite Series 7010). The dye laser frequency was doubled by a KDP-C crystal (Inrad). The frequency calibration of the dye laser fundamental output was verified with 0.5 cm^{-1} accuracy against a WA 4500 pulsed wavemeter (Burleigh) and optogalvanic cell with Ne (Sirah Laser-und-Plasmatechnik). The optogalvanic signal was simultaneously registered during the experiment. The spectral line-width of the dye-laser fundamental output was estimated using a Fabry–Perot etalon (FSR 1.0 cm^{-1}) and was determined to be approximately 0.6 – 1.0 cm^{-1} . The laser and molecular beams were crossed at right angles in the chamber. The laser induced fluorescence (LIF) signal emitted perpendicularly to the plane containing both molecular and laser beams was detected by a photomultiplier tube (Electron Tubes 9893QB/350), recorded with a digital oscilloscope, integrated over a 1 - μs time window after the dye laser pulse ended, and stored in a computer.

The T_v vibrational and T_r rotational temperatures of the dimers in the beam were estimated using a phenomenological formula [25]:

$$T_t = \frac{T_1}{1 + \frac{1}{2}(\gamma - 1)M_{\text{eff}}^2}, \quad (1)$$

where T_t is a translational temperature of the molecules in the beam at a given X_{eff} , $M_{\text{eff}} = 3.26(X_{\text{eff}}/D)^{0.67}$ is an effective Mach number which characterizes a particular point of the expansion, and γ is the heat capacity ratio c_p/c_v [26]. For typical experimental conditions, i.e., $T_1 = 930$ K, $X_{\text{eff}} = 8$ mm and $D = 200$ μm , the $T_t = 2$ K. Using relations $T_r \approx T_t$ and $T_v \approx 10T_r$ [1] we may assume that the T_r and T_v are approximately equal 2 K and 20 K, respectively.

For a correct interpretation of the measured spectra the isotopic composition of natural Zn as well as Ar and Kr has to be taken into account. The calculated rotational structure, however, was in order of 10^{-1} cm^{-1} and was too dense to be resolved in the experiment. Each of the $v' \leftarrow v''$ bands in the recorded excitation spectrum of Zn_2 (${}^30_u^+ \leftarrow X^10_g^+$ transition) consist of eight components corresponding to eight ${}^{A_1}\text{Zn}{}^{A_2}\text{Zn}$ isotopomers (A_1 and A_2 are atomic mass numbers) with appreciable abundances. The $A_1 + A_2$ isotopic peaks (which in general may consist of different ($m_1 + m_2$) mass combinations, see Table 1)

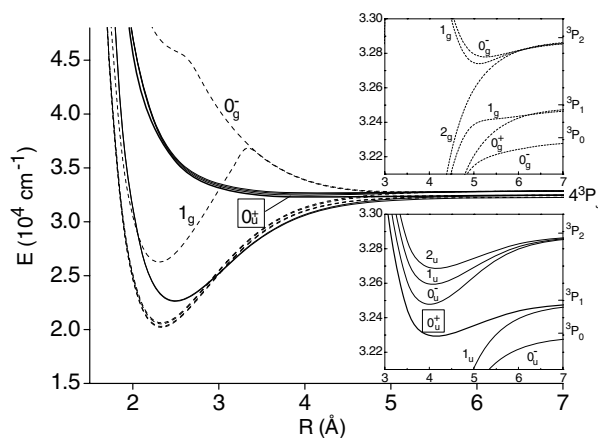


Fig. 2. The result of ab initio calculations for gerade (broken lines) and ungerade (solid lines) excited electronic states of Zn_2 correlating with the 4^3P_J atomic asymptote. Upper and lower inserts present details of the calculations for gerade and ungerade states, respectively. The ${}^30_u^+$ state under study is depicted.

Table 1
Isotopomers of Zn₂, ZnAr and ZnKr with individual ($m_{A_1} + m_{A_2}$) mass combinations (in amu), ($A_1 + A_2$) mass numbers, μ_{aver} averaged reduced masses (in amu), and total abundances (in %). The isotopomers were included in all simulations presented in this work

A_1	A_2	$A_1 + A_2$	μ_{aver}	Total abundances	A_1	A_2	$A_1 + A_2$	μ_{aver}	Total abundances
<i>Zn₂</i>					<i>ZnKr</i>				
64	64	128	31.965	34.964	64	78	142	35.117	0.170
64	66	130	32.456	20.072	66	78	144	35.614	0.098
64	67	131	32.697	2.950	64	80			
64	68	132	32.948	25.048	67	78	145	36.003	0.014
66	66				68	78	146	36.107	6.331
66	67	133	32.211	1.693	66	80			
64	70	134	33.438	8.445	64	82			
66	68				67	80	147	36.260	5.681
67	67				64	83			
67	68	135	33.711	1.141	70	78	148	36.596	31.364
66	70	136	33.948	5.480	68	80			
68	68				66	82			
67	70	137	34.197	0.036	64	84			
68	70	138	34.455	0.167	67	82	149	36.779	3.684
70	70	140	34.963	0.005	66	83			
<i>ZnAr</i>					70	80	150	37.007	26.977
64	36	100	23.018	0.164	68	82			
66	36	102	23.545	0.125	67	83			
64	38				66	84			
67	36	103	23.395	0.014	64	86			
68	36	104	24.066	48.487	68	83	151	37.284	4.499
66	38				67	84			
64	40				70	82	152	37.521	15.612
67	38	105	24.223	0.003	68	84			
68	38	106	24.328	27.802	66	86			
70	36				70	83	153	37.777	0.778
66	40				67	86			
67	40	107	25.022	4.084	70	84	154	38.037	3.594
70	38	108	24.882	18.725	68	86			
68	40				70	86	156	38.549	0.104
70	40	110	25.429	0.598					

correspond to combinations of five stable Zn isotopes (^4Zn (abundance in %): ^{64}Zn (48.6), ^{66}Zn (27.9), ^{67}Zn (4.1), ^{68}Zn (18.8) and ^{70}Zn (0.6)) present in natural zinc [27]. Similarly, each of the $v' \leftarrow v''$ bands in the excitation spectra of ZnAr and ZnKr consist of four $^{A_1}\text{Zn}^{A_2}\text{Ar}$ isotopomers with appreciable abundances (combination of five Zn, and three ^{36}Ar (0.3), ^{38}Ar (0.1) and ^{40}Ar (99.6) stable isotopes), and eight $^{A_1}\text{Zn}^{A_2}\text{Kr}$ isotopomers with appreciable abundances (combination of five Zn, and six ^{78}Kr (0.4), ^{80}Kr (2.3), ^{82}Kr (11.6), ^{83}Kr (11.5), ^{84}Kr (56.9) and ^{86}Kr (17.4) stable isotopes) components, respectively (see also Table 1).

4. Results and analysis

4.1. Zn₂

Fig. 3(a) and (b) presents the excitation spectrum recorded at the $^30_u^+ \leftarrow X^10_g^+$ transition in Zn₂ on the short-wavelength side of the $4^3\text{P}_1-4^1\text{S}_0$ atomic line using Kr and Ar as carrier gases, respectively. The spectrum shows a pronounced $v' \leftarrow v'' = 0$ “cold” vibrational progression as well as a very distinct component which was assigned to a “hot” $0 \leftarrow 1$ transition. Certain components

of other “hot” progressions (i.e., $v' \leftarrow v'' = 1, 2$ and 3) are also visible in the spectrum. Their proper assignment was performed during the simulation procedure which is described below. Fig. 3(c) shows amplitudes of all individual ($m_1 + m_2$) combinations (see Table 1 for details) within each of the $v' \leftarrow v''$ vibrational components. Each two ($m_1 + m_2$)_{*i*} and ($m_1 + m_2$)_{*j*} mass combinations within the same ($A_1 + A_2$) isotopomer are shifted according to the formula [1]:

$$\Delta v_{ij}(v', v'') = (1 - \rho_{ij})[\omega'_e(v' + 1/2) - \omega''_e(v'' + 1/2)] - (1 - \rho_{ij}^2)[\omega'_e x'_e(v' + 1/2)^2 - \omega''_e x''_e(v'' + 1/2)^2], \quad (2)$$

where ω'_e , ω''_e , $\omega'_e x'_e$ and $\omega''_e x''_e$ are the excited- and ground-state vibrational frequencies and anharmonicities, respectively, and $\rho_{ij} = (\mu_i/\mu_j)^{1/2}$, where μ_i and μ_j are reduced masses of *i*th and *j*th component, respectively. The amplitudes corresponding to the ($m_1 + m_2$) combinations within a particular $v' \leftarrow v''$ component form characteristically shaded profiles which, assuming that no rotational structure was taken into account, may explain visible differences and asymmetries of the profiles of the recorded vibrational

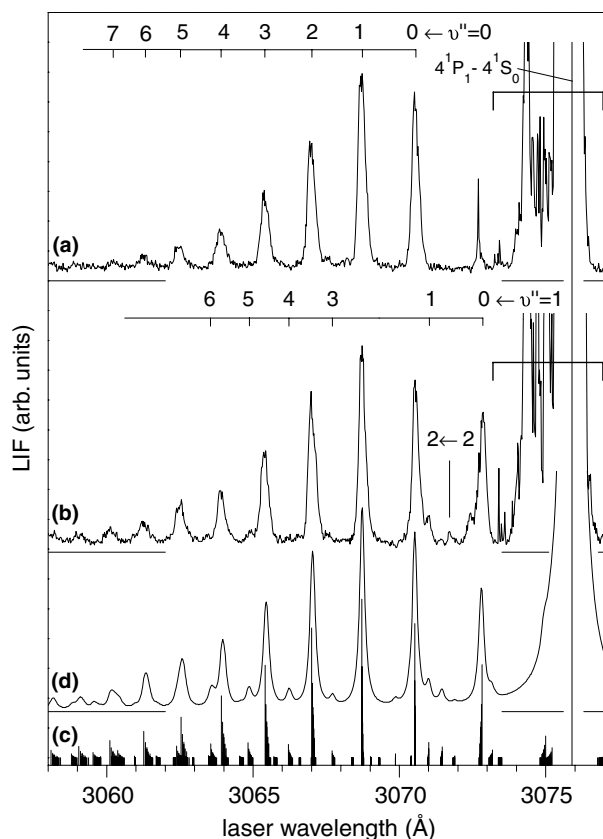


Fig. 3. Excitation spectra recorded on a short-wavelength side of the $4^3P_1-4^1S_0$ atomic line using (a) Kr ($P_0 = 9$ bar) and (b) Ar ($P_0 = 9$ bar) as a carrier gas (nozzle diameter $D = 200$ μm , distance from the nozzle to the interaction region $X_{\text{eff}} = 8$ mm, and $T_1 = 1045\text{--}1048$ K, $T_2 = 960\text{--}965$ K and $T_3 = 935\text{--}940$ K). The spectra show well-resolved $v' \leftarrow v'' = 0$ vibrational progression recorded at the $^3O_u^+ \leftarrow X^1O_g^+$ transition in Zn_2 as well as very distinct component which was assigned to a $0 \leftarrow 1$ “hot” transition. Components of other (i.e., $v' \leftarrow v'' = 1, 2$ and 3) “hot” progressions are also visible in the spectrum. (c) Amplitudes of all individual ($m_1 + m_2$) components within each of the $v' \leftarrow v''$ vibrational component (see also Table 1) which constitutes the profiles of the vibrational components (see text for details), $T_v = 30$ K. (d) Final simulation obtained by representing each of the isotopic components in (c) with a Lorentzian convolution (FWHM = 2.0 cm^{-1}). The horizontal bar indicates a part of the spectra which is analyzed in detail in Fig. 6.

components (e.g., for $2 \leftarrow 0$ and $0 \leftarrow 1$) especially while Ar was used as the carrier gas. A final simulation obtained by representing each of the ($m_1 + m_2$) in (c) with a Lorentzian convolution (FWHM of 2 cm^{-1}) is presented in Fig. 3(d). A comparison of the simulation (trace (d)) with the experimental result (trace (b)) shows a satisfactory agreement in both positions and relative amplitudes of the vibrational components (see also Table 2). The excited-state vibrational frequency (ω'_e) and anharmonicity ($\omega'_e x'_e$) were determined from a Birge-Sponer (B-S) plot ($\Delta G_{v'+1}$ vs. $v' + 1$) shown in Fig. 4. In which the result of this work (full circles with error bars, solid line) is compared with the experimental points of Czajkowski et al. [2] (empty circles, broken line). It is obvious that result of Ref. [2] gave a smaller vibrational frequency ω'_e (intercept with vertical axis) as well as smaller anharmonicity $\omega'_e x'_e$ (slope). Also from the

B-S plot it is apparent why the $0 \leftarrow 1$ transition was not assigned to the $v' \leftarrow v'' = 0$ “cold” progression. The measured ΔG separation between the $0 \leftarrow 1$ (frequency ν_{01}) and $0 \leftarrow 0$ (frequency ν_{00}) components ($\Delta G = \nu_{01} - \nu_{00}$) did not fit to the linear tendency represented in the plot (see full triangle in Fig. 4). As a result, the $0 \leftarrow 1$ transition was assigned to the $v' \leftarrow v'' = 1$ “hot” progression.

At this point it is necessary to explain our procedure used in the simulation, particularly in adjusting the simulated frequencies of the vibrational transition to the experimental ones. We assumed a Morse representation with the ω'_e and $\omega'_e x'_e$ that were obtained from the B-S plot in Fig. 4, and – temporarily – the $X^1O_g^+$ -state parameters of Czajkowski et al. [2]. An initial simulation of frequencies for the $v' \leftarrow v'' = 0$ “cold” progression gave satisfactory result, however, the simulation failed in case of the $v' \leftarrow v'' = 1$ “hot” progression, particularly for the frequency of the pronounced $0 \leftarrow 1$ transition that was simulated to be too large. In order to improve the simulation it was necessary to make an adjustment to the $X^1O_g^+$ -state potential of Ref. [2]. Its depth D'_e was reduced (by approximately 30 cm^{-1}), and this simultaneously decreased the frequency of the $0 \leftarrow 1$ transition as well as introduced minor changes to the ω'_e and $\omega'_e x'_e$ ground-state Morse potential parameters. This, and consequent slight modification to the $^3O_u^+$ -state parameters, also made the simulation better also for other $v' \leftarrow v'' = 2, 3$ transitions of the “hot” progressions. Finally, the excited- and ground-state vibrational parameters were obtained and they are collected in Tables 3 and 4, respectively. The excited state values (see Table 3) are compared with experimental results of Czajkowski et al. [2], as well as with the ab initio values of Ellingsen et al. [8] and Figgen et al. [9]. The ground state values (see Table 4) are also compared with the experimental results of Ref. [2] together with results of various calculations [9,13,15]. An inspection of the two tables provides several conclusions. Firstly, the experimental excited and ground state potential parameters ($\omega_e x_e$, D_e , R_e) of this work differ from those of Ref. [2]. For the excited state, these differences are seen in Table 2 and in the B-S plot of Fig. 4. For the ground state, however, it should be noted that the result of Ref. [2] for R'_e was obtained assuming a Morse representation or the fact that only vdW forces are responsible for the ground-state bonding (a London dispersion relation [28]). As already mentioned, it is known from ab initio calculations [1,13,14] that the ground-state bond of Zn_2 has a covalent admixture which tends to lower the bond depth D'_e and the bond length R'_e . Our experimental and ab initio values for the D'_e and R'_e (see Fig. 5), as well as the corresponding ab initio values of Refs. [9,13,15] (see Table 4), are smaller than the pure vdW values of Ref. [2]. This suggests that indeed we have obtained the first experimental evidence of a covalent admixture to the Zn_2 ground-state bonding. However, this should be verified, e.g., in further experiments with observation of fluorescence spectrum terminating directly on the ground-state potential energy curve [29]. Similar admixtures, which agree with theoretical

Table 2
Frequencies of vibrational components ($\nu_{\text{expt.1}}$) recorded at the ${}^30_u^+ \leftarrow X0_g^+$ transition in Zn_2 . Simulated frequencies of this work (ν_{simul}), those of Ref. [2] ($\nu_{\text{expt.2}}$) as well as differences $\nu_{\text{expt.1}} - \nu_{\text{simul}}$ and $\nu_{\text{expt.1}} - \nu_{\text{expt.2}}$ are also included. All frequencies are in (cm^{-1})

$\nu' \leftarrow \nu''$	$\nu_{\text{expt.1}}$ This work	ν_{simul} This work ^a	$\nu_{\text{expt.1}} - \nu_{\text{simul}}$ This work	$\nu_{\text{expt.2}}$ Ref. [2]	$\nu_{\text{expt.1}} - \nu_{\text{expt.2}}$
0 ← 1	32,533.70	32,533.90	0.20	32,533.0	0.70
0 ← 0	32,558.01	32,558.23	0.22	32,557.3	0.71
1 ← 0	32,577.36	32,577.50	0.14	32,576.2	1.16
2 ← 0	32,595.59	32,595.63	0.04	32,594.3	1.29
3 ← 0	32,612.79	32,612.62	0.17	32,611.3	1.49
4 ← 0	32,628.65	32,628.47	0.18	32,627.4	1.25
5 ← 0	32,643.52	32,643.17	0.35	32,642.4	1.12
6 ← 0	32,656.91	32,656.74	0.17	32,656.4	0.51
7 ← 0	32,668.99	32,669.16	0.17	32,669.5	−0.51
8 ← 0	32,680.19	32,680.45	0.26	32,681.6	−1.41
9 ← 0	32,690.75	32,690.59	0.15	32,692.6	−1.85

^a Simulation performed with an assumption that the ${}^30_u^+$ excited and $X10_g^+$ ground electronic energy states are represented by Morse functions with experimental parameters of this work from Tables 3 and 4, respectively.

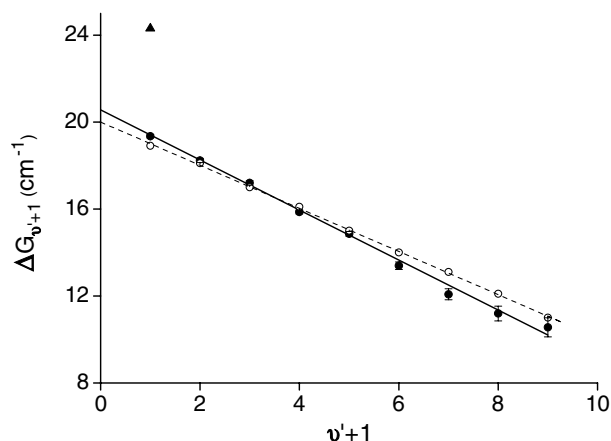


Fig. 4. A Birge-Sponer plot of the results of this work (full circles with error bars, solid line) compared with the experimental points of Czajkowski et al. [2] (empty circles, broken line). An additional point (full triangle) represents $\Delta G = \nu_{01} - \nu_{00}$ (see text for details).

Table 3
The ${}^30_u^+(4^3P_1)$ state potential parameters for the Zn_2 molecule

	Experimental		Ab initio	
	This work	Ref. [2]	Ref. [8]	Ref. [9]
ω'_e (cm^{-1})	20.6 ± 0.1	20.1 ± 0.2	22.6	18.6
ω''_e (cm^{-1})	0.58 ± 0.01	0.47 ± 0.05	0.59	–
D'_e (cm^{-1})	182.6 ± 0.5	215 ± 1	209.7	157
R'_e (Å)	4.58 ± 0.01	4.97 ± 0.07	3.99	4.32

Table 4
The $X10_g^+$ -state potential parameters for the Zn_2 molecule

	Experimental		Ab initio		
	This work	Ref. [2]	Ref. [9]	Ref. [13]	Ref. [15]
ω'_e (cm^{-1})	25.90 ± 0.45	25.7 ± 0.2	21.4	22.0	22.1
ω''_e (cm^{-1})	0.69 ± 0.03	0.60 ± 0.05	–	–	0.51
D'_e (cm^{-1})	242 ± 1	274 ± 1	197	194	206.6
R'_e (Å)	4.19 ± 0.01	4.80 ± 0.07^a	3.93	3.96	3.8887
		4.67^b			

^a Estimated using the Morse approximation.

^b Calculated using the London dispersion relation (see also Ref. [1]).

predictions, were experimentally found for Hg_2 [30] and Cd_2 [24,30].

4.2. ZnAr and ZnKr

At this point of the discussion we consider the possibility of an excitation of ZnAr or ZnKr molecules in the molecular beam. As shown in Fig. 1, in addition to the ${}^30_u^+ \leftarrow X10_g^+$ transition in Zn_2 , the $B^31 \leftarrow X10_u^+$ and $A^30^+ \leftarrow X10_u^+$ transitions in ZnAr or ZnKr are also possible depending which carrier gas, Ar or Kr, was used in the experiment. Despite the fact that in Ref. [2] the transitions in ZnAr were not observed, in our experiment we recorded certain features very close to the atomic line which appeared to differ when two different carrier gases were used (see also details in Fig. 6). For the sake of explanation we assumed that the excitation of those molecules (ZnAr or ZnKr) is feasible and started our simulation with assumption that the $X10_u^+$ ground- and B^31 excited-state potentials are represented by the ab initio points of Refs. [11] and [10], respectively. Unfortunately, the simulation was not successful and did not reproduce the observed spectra of Fig. 6. In order to improve the simulation we decided to make a provisional change in the relative position of the ab initio potentials. This kind of adjustment is well-known from our previous studies [31,32] and appeared to greatly improve those analytical representations of the real molecular potentials. We increased the

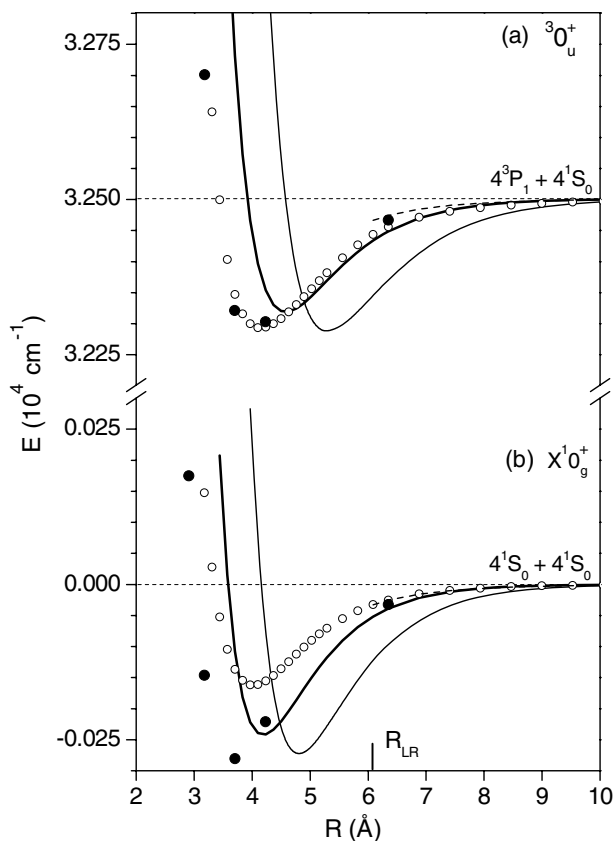


Fig. 5. (a) ${}^3O_u^+$ (4^3P_1)- and (b) $X^1O_g^+$ -state interatomic potentials of Zn_2 . Excited- and ground-state Morse representations of this work with experimental parameters from Tables 3 and 4, respectively (thick solid line), ab initio potentials of this work (open circles), ab initio points of Ref. [8] (full circles, see note below) and Morse representations of Ref. [2] (thin solid line). The C_6/R^6 long-range representations ($C'_6 = 370$ a.u. [33] and $C''_6 = 345$ a.u. [1]) are also shown (broken lines) for the two electronic states. $R_{LR} = 2 \left(\sqrt{\langle R_{Mc}^2 \rangle} + \sqrt{\langle R_{RG}^2 \rangle} \right)$ is the LeRoy radius [1], where $\langle R_a^2 \rangle$ is the expectation value of the square of the electronic radius of the unfilled valence shell of atom a (i.e., radius of the valence electron shell). For Zn_2 the LeRoy radius reduces itself to $R_{LR} = 4 \times \sqrt{\langle R_{Zn}^2 \rangle} = 6.08 \text{ \AA}$ (depicted above horizontal axis) and, therefore, determines an origin of the long-range characterization for the ground-state potential. Note: the ground-state ab initio point (a hump at $R = 3 \text{ \AA}$) of Ref. [8] mentioned in text was subsequently corrected [34].

$\Delta R_c = R''_c - R'_c$ differences between the ground- and excited-state bond lengths (by $+0.72 \text{ \AA}$ and $+0.27 \text{ \AA}$ for ZnAr and ZnKr, respectively) and the relevant simulations are shown in Fig. 6(c) and (d). We found the result of the simulation satisfactory. To comment the approach we should emphasize that for ZnAr and ZnKr, both the $X^1O_g^+$ ground- and B^31 excited-state potentials were calculated at different levels of theory using CCSD(T) [11] and CASPT2 [10] methods, respectively. The two methods provide interatomic potentials with different accuracy and thus, for the same $X^1O_g^+$ -state calculations performed using the CCSD(T) and CASPT2 methods give potentials that have shifted minima with respect to each other. However, when one reproduces the excitation spectrum, the shift can be compensated by changing the ΔR_c as was done in the simulation presented above.

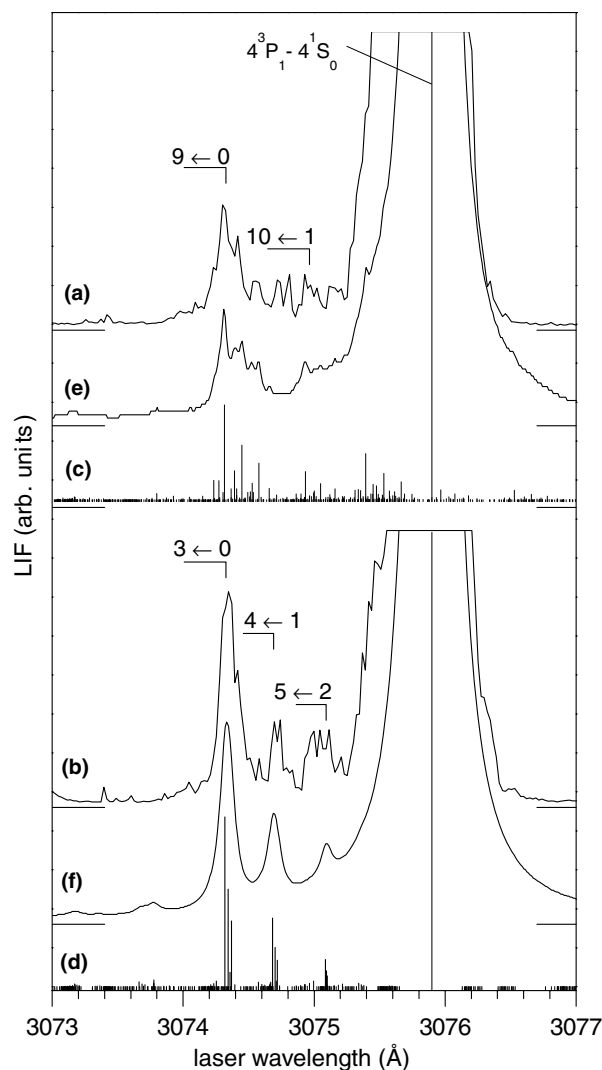


Fig. 6. (a) and (b) Parts of the excitation spectra shown in Fig. 3(a) and (b), respectively. Experimental conditions as in Fig. 3. The spectra show well-resolved “cold” and “hot” $v' \leftarrow v''$ vibrational transitions recorded at the $B^31 \leftarrow X^1O_g^+$ transition in (a) ZnKr and (b) ZnAr in the proximity of the $4^3P_1-4^1S_0$ atomic line. (c) and (d) Amplitudes of all individual ($m_1 + m_2$) components within each of the $v' \leftarrow v''$ vibrational component (see also Table 1) showing profiles of the vibrational components due to the isotopic composition (see text for details), $T_v = 30 \text{ K}$. (e) and (f) Final simulation obtained by representing each of the isotopic components in (c) and (d), respectively, with a Lorentzian convolution (FWHM in range from 0.5 to 1.0 cm^{-1}).

5. Conclusions

Zn_2 molecules were produced in a free-jet supersonic beam using two different carriers, Ar and Kr, and were excited to the ${}^3O_u^+$ (4^3P_1) state with a dye-laser directly from the $X^1O_g^+$ state. The ${}^3O_u^+$ -state potential parameters were determined from “cold” ($v' \leftarrow v'' = 0$) and “hot” ($v' \leftarrow v'' = 1, 2, 3$) vibrational progressions recorded in an excitation spectrum at the ${}^3O_u^+ \leftarrow X^1O_g^+$ transition. A natural isotopic composition of the dimer was taken into account in the interpretation of the measured structures. In addition, analysis of the recorded vibrational

progressions yielded information on the $X^10_g^+$ -state potential in the proximity of its bond length R_e'' . Valence ab initio calculations of the potential energy curves for the states involved in the transition were performed. The calculations for excited states were done on the CASSCF/CASPT2 level. In order to improve the accuracy of the ground state potential we recalculated it, carrying out the CCSD(T) calculations with all 40 electrons correlated. For the ground state a counterpoise correction was applied and the corresponding SO effect was taken into account. The determined experimental and ab initio values for the D_e'' and R_e'' are smaller than pure vdW values of Ref. [2] suggesting that indeed, for the first time we have obtained experimental evidence of what appears to be a covalent admixture to the Zn_2 ground-state bonding. A comparison between the experimental and ab initio results of this work for the $^30_u^+$ and $X^10_g^+$ states in Zn_2 , and with the result of Czajkowski et al. [2] and Ellingsen et al. [8] is shown in Fig. 5. In addition, a C_6/R^6 long-range characterization for the two states is included. The characterization of the ground state can be done for internuclear separations R larger than so-called LeRoy radius R_{LR} [1] (see caption in Fig. 5). It is evident that, especially for the $X^10_g^+$ potential, the C_6/R^6 follows the ab initio points of this work. Overall, we conclude that the results presented here for both $^30_u^+$ and $X^10_g^+$ states are considerable step forward in providing a better understanding of the bonding in 12-group dimers and constitutes an important confirmation of theoretical results of Refs. [13,14]. In order to explain certain components observed in the spectrum, a possibility of $ZnAr$ or $ZnKr$ excitation in the beam was also analyzed assuming modified ab initio potentials of Ref. [10] and the molecular excitation at the $B^31(4^3P_1) \leftarrow X^10^+$ transition.

Acknowledgements

We thank Dr. Tim Reddish for his remarks on the manuscript. This work was partially supported by the Polish Ministry of Education and Science.

References

- [1] J. Koperski, Van der Waals Complexes in Supersonic Beams. Laser Spectroscopy of Neutral–Neutral Interactions, Wiley, Hoboken, 2003.
- [2] M. Czajkowski, R. Bobkowski, L. Krause, Phys. Rev. A 41 (1990) 277.
- [3] M. Czajkowski, J. Koperski, Spectrochim. Acta A 55 (1999) 2221.
- [4] P.J. Hay, T.H. Dunning Jr., R.C. Raffanetti, J. Chem. Phys. 65 (1976) 2679.
- [5] C.F. Bender, T.N. Rescigno, H.F. Schaefer III, A.E. Orel, J. Chem. Phys. 71 (1979) 1122.
- [6] H. Takewaki, M. Tomonari, T. Nakamura, J. Chem. Phys. 82 (1985) 5608.
- [7] E. Czuchaj, F. Rebentrost, H. Stoll, H. Preuss, Chem. Phys. Lett. 255 (1996) 203.
- [8] K. Ellingsen, T. Saue, C. Pouchan, O. Gropen, Chem. Phys. 311 (2005) 35.
- [9] D. Figgen, G. Rauhut, M. Dolg, H. Stoll, Chem. Phys. 311 (2005) 227.
- [10] E. Czuchaj, M. Krośnicki, H. Stoll, Chem. Phys. 265 (2001) 291.
- [11] E. Czuchaj, M. Krośnicki, Chem. Phys. Lett. 335 (2001) 440.
- [12] E. Czuchaj, M. Krośnicki, Spectrochim. Acta A 57 (2001) 2463.
- [13] M. Yu, M. Dolg, Chem. Phys. Lett. 273 (1997) 329.
- [14] F. Schautz, H.-J. Flad, M. Dolg, Theor. Chem. Acc. 99 (1998) 231.
- [15] K.A. Peterson, C. Puzzarini, Theor. Chem. Acc. 114 (2005) 283.
- [16] P.J. Knowles, H.-J. Werner, Chem. Phys. Lett. 115 (1985) 259.
- [17] H.-J. Werner, Mol. Phys. 89 (1996) 645.
- [18] P. Celani, H.-J. Werner, J. Chem. Phys. 112 (2000) 5546.
- [19] H.-J. Werner, P.J. Knowles, R. Lindh, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, F.R. Manby, G. Rauhut, R.D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D.L. Cooper, M.J.O. Deegan, A.J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzer, A.W. Lloyd, S.J. McNicholas, W. Meyer, M.E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, R. Pitzer, U. Schumann, H. Stoll, A.J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, MOLPRO, version 2002.6, a package of ab initio programs, 2003. Available from: <<http://www.molpro.net>>.
- [20] A. Berning, M. Schweizer, H.-J. Werner, P.J. Knowles, P. Palmieri, Mol. Phys. 98 (2000) 1823.
- [21] C. Hampel, K. Peterson, H.-J. Werner, Chem. Phys. Lett. 190 (1992) 1.
- [22] P.J. Knowles, C. Hampel, H.-J. Werner, J. Chem. Phys. 99 (1993) 5219.
- [23] J. Koperski, S. Kiełbasa, M. Czajkowski, Spectrochim. Acta A 56 (2000) 1613.
- [24] M. Łukomski, J. Koperski, E. Czuchaj, M. Czajkowski, Phys. Rev. A 68 (2003) 042508; Phys. Rev. A 69 (2004) 049901(E).
- [25] D.M. Lubman, C.T. Rettner, R.N. Zare, J. Phys. Chem. 86 (1982) 1129.
- [26] $c_p/c_v = 5/3$ for a monoatomic gas.
- [27] J.M. Brown, A. Carrington, Rotational Spectroscopy of Diatomic Molecules, Cambridge University Press, Cambridge, 2003.
- [28] F. London, Z. Phys. 63 (1930) 245; Z. Phys. Chem. Abt. B 11 (1930) 222.
- [29] The experiment is in under way in our laboratory.
- [30] J. Koperski, in: R. Richard (Ed.), Applied Spectroscopy, vol. 5, Transworld Research Network, India, 2004, p. 225.
- [31] M. Łukomski, J. Koperski, M. Czajkowski, Spectrochim. Acta A 58 (2002) 1757.
- [32] J. Koperski, M. Czajkowski, Phys. Rev. A 69 (2004) 042509.
- [33] K. Ellingsen, M. Mérawa, M. Rérat, C. Pouchan, O. Gropen, J. Phys. B 34 (2001) 2313.
- [34] T. Saue, private communication, 2006.

Rotational structure of the $v' = 45 \leftarrow v'' = 0$ band of the ${}^10_u^+(5^1P_1) \leftarrow X^10_g^+$ transition in ${}^{228}\text{Cd}_2$: Direct determination of the ground- and excited-state bond lengths

M. Łukomski, M. Strojecki, M. Ruszczak, J. Koperski *

Smoluchowski Institute of Physics, Jagiellonian University, ul. Reymonta 4, 30-059 Kraków, Poland

Received 5 July 2006; in final form 30 November 2006

Available online 15 December 2006

Abstract

Analysis of a first-time recorded rotational structure of the $v' = 45 \leftarrow v'' = 0$ band of the ${}^10_u^+(5^1P_1) \leftarrow X^10_g^+$ transition in ${}^{228}\text{Cd}_2$ is presented. In the interpretation, an influence of a nuclear spin intensity alternation and rotational levels symmetry properties are taken into account. From the analysis, the $B_{v''=0} = 0.0206 \pm 0.0005 \text{ cm}^{-1}$ and $B_{v'=45} = 0.0277 \pm 0.0005 \text{ cm}^{-1}$ rotational constants, and the $R'_c = 3.77 \pm 0.04 \text{ \AA}$ and $R''_c = 2.94 \pm 0.03 \text{ \AA}$ bond lengths are determined for the ${}^{114}\text{Cd}{}^{114}\text{Cd}$. The obtained value of R''_c is close to that obtained with an assumption of a covalent admixture to the dominant van der Waals bonding of Cd_2 and is smaller than that derived with an assumption of pure dispersion forces.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

Laser spectroscopy of van der Waals (vdW) molecules produced and ro-vibrationally cooled in supersonic free-jet expansion is one of the methods of investigation of molecular energy structures [1]. It was applied in low-resolution experimental studies of the ${}^10_u^+(5^1P_1)$ excited [2–4] and $X^10_g^+$ ground [2,3,5] states of Cd_2 . The excited state was characterized using a Morse–vdW function as well as set of turning points resulted from an inverse perturbation approach procedure. One of the straightforward conclusions of [2,3] was that the R''_c ground-state bond length is larger than that of the $R'_c({}^10_u^+)$ excited-state. Characterisation of the ground-state presented in [5] was based on a detection of so-called ‘hot’ bands recorded using the ${}^30_u^+(5^3P_1) \leftarrow X^10_g^+$ transition. Studies of Łukomski et al. [2,3] concluded with a Born–Mayer representation of the $X^10_g^+$ -state repulsive wall. Among other results for the ${}^10_u^+$ and repulsive part of the $X^10_g^+$ state are those of Eden and co-workers [6,7].

Results of ab initio calculation related to Cd_2 interatomic potentials are those of Bender et al. [8] and Czuchaj

et al. [9], Schautz et al. [10], Yu and Dolg [11] and Łukomski et al. [2,3]. In a very weakly bound ground-state of the M_2 group-12 dimers ($M = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$), the long-range interaction is dominated by pure dispersion forces as expected from a simple consideration of the closed-shell atomic configurations [1]. Ab initio calculations of the interaction-energy components in the ground-state of Hg_2 [12] show that short-range induction effects play a significant role in the stabilization of Hg_2 . Therefore, the Hg_2 may be regarded as an intermediate case between a weakly bound vdW molecule and a chemically bound species. The same behavior has been inferred from ab initio calculations of Zn_2 and Cd_2 [11,13]. The studies of Dolg and co-workers [10,11,13,14] resulted in a clear conclusion that the group-12 homoatomic dimers, besides a vdW-type interaction, exhibit the presence of significant covalent contributions to the bonding.

This work is a continuation of our earlier experimental and theoretical studies of Cd_2 molecule [2–4]. Measurement and thorough analysis of low-resolution excitation and fluorescence spectra recorded using the ${}^10_u^+ \leftarrow X^10_g^+$ transition resulted in determination of spectroscopic constants for the ${}^10_u^+$ -state (vibrational frequency ω'_c , anharmonicity

* Corresponding author. Fax: +48 12 633 8494.

E-mail address: ufkopers@cyf-kr.edu.pl (J. Koperski).

$\omega'_c x'_c$ and well depth D'_c of the potential) using data obtained for the $A_1 + A_2 = 226$ isotopic component (where A_1 and A_2 are Cd mass numbers). Analysis of the recorded fluorescence as well as observed isotopic shift in the excitation spectrum made also possible finding a proper assignment for the $v' \leftarrow v'' = 0$ vibrational transitions and determination of the $\Delta R_c = R'_c - R''_c = 1.04 \text{ \AA}$ [2,3].

In this work we present an analysis of a spectrally resolved rotational profile recorded in the $v' = 45 \leftarrow v'' = 0$ band of the ${}^10_u^+ \leftarrow X^10_g^+$ transition. It confirms and supplements the spectroscopic characterization of the ${}^10_u^+$ and $X^10_g^+$ states obtained previously [2,3] from low-resolution spectra and, what is crucial, provides the first-time experimentally determined $B_{v''=0}$ ground- and $B_{v'=45}$ excited-state rotational constants as well as accurate and unambiguous values for the R''_c and R'_c bond lengths (rotational analysis of a larger number of rotational profiles recorded in different $v' \leftarrow v'' = 0$ bands is under way and will be published). The result of this work is significant especially because the only available experimental value for the R''_c was obtained from an analysis of vibrational ‘hot’ bands recorded in a low-resolution excitation spectrum using the ${}^30_u^+ \leftarrow X^10_g^+$ transition [5]. In that study, a semi empirical Liuti–Pirani method and spectroscopic constants of other reference molecule (namely CdAr) were employed.

Knowledge on the R''_c (in addition to the ΔR_c) is essential to define interatomic potentials of both electronic states in an absolute scale as well as to determine a real nature of the interaction between two Cd atoms in the dimer. This is fundamental in the context of ongoing discussion on a covalent admixture to the dominant pure vdW interaction in the ground-states of group-12 dimers.

The experimental procedure was described in details elsewhere [2,3,15]. Here, only the most relevant modifications applied in the reported study are emphasized. The laser induced fluorescence (LIF) signal was observed in an evacuated vacuum chamber into which the Cd atoms seeded in Ar were injected through a nozzle with a 200- μm orifice. Molecules in a supersonic free-jet beam were irradiated with a second harmonic output of a Nd⁺:YAG laser-pumped dye-laser. The major modification of the experimental setup, in comparison to previous low-resolution studies [2,3], was application of a NarrowScan dye-laser with an Autotracker system (BBO crystal) for the second harmonic generation (both Radiant Dyes Accesories GmbH). The laser spectral bandwidth $\Delta\lambda_{\text{las}}$ was evaluated for the fundamental dye-laser frequency using monitor etalon (FSR = 0.2 cm^{-1}) and was found to be $0.06\text{--}0.08 \text{ cm}^{-1}$ for the second harmonic. The laser and molecular beams were crossed at right angles in the chamber. A Doppler broadening caused by the presence of a residual transverse velocity component in the molecular beam was estimated to be $0.1\text{--}0.15 \text{ cm}^{-1}$ [1]. The LIF signal emitted perpendicularly to the plane containing both molecular and laser beams was detected by a photomultiplier tube (9893QB/350, Electron Tubes), recorded with a

digital oscilloscope, integrated over a 14-ns time window and stored in a computer.

Fig. 1a shows part of low-resolution experimental excitation spectrum [2,3] as well as its simulation based on the performed analysis (trace (b)). In the ${}^10_u^+ \leftarrow X^10_g^+$ transition we expect only two, P and R, branches (branch Q is not present as the transition occurs between two Hund’s case (c) electronic states with $\Omega = 0$). A careful analysis of the low-resolution spectrum recorded in [2,3] allowed choosing an optimal $v' = 45$ component for high-resolution measurements. The choice was based on a compromise between an intensity of the $v' \leftarrow v'' = 0$ transitions given

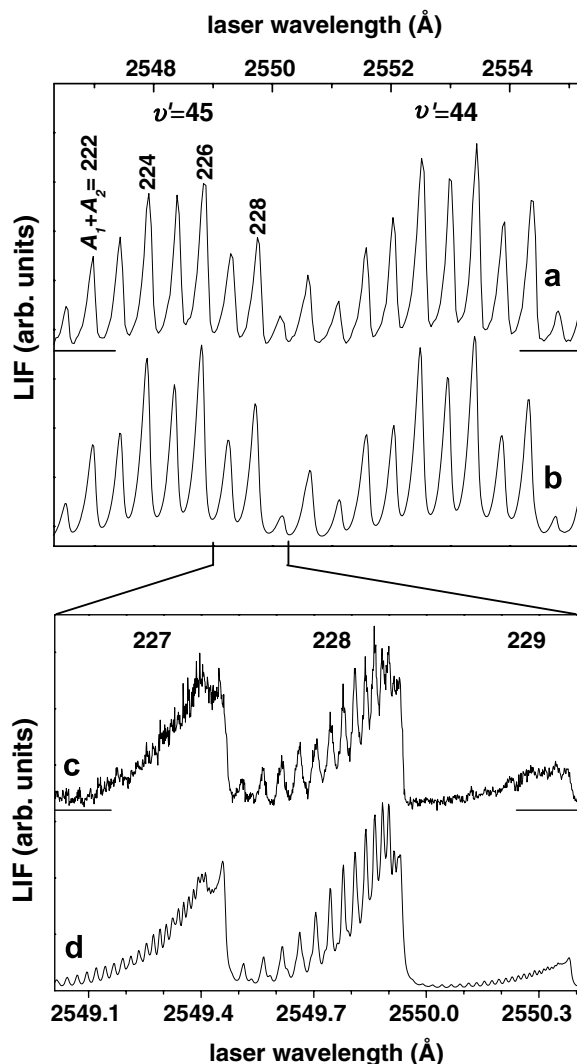


Fig. 1. (a) Details of the ${}^10_u^+(5^1P_1) \leftarrow X^10_g^+$ transition in Cd_2 (bands $v' = 44, 45 \leftarrow v'' = 0$) as presented in [2,3] measured with a low-resolution (laser bandwidth of 0.25 cm^{-1} for the fundamental frequency). (b) Simulation of the spectrum shown in (a) in which the isotopic composition of the bands and rotational structure of all its isotopomers were taken into account. Values of $T_r = 4 \text{ K}$ and $\Delta\lambda_{\text{las}} = 1 \text{ cm}^{-1}$ were used in the simulation. High-resolution (c) experimental and (d) simulated [22] rotational profiles of the $A_1 + A_2 = 227, 228$ and 229 isotopomers of Cd_2 . The simulation performed for the $B_{v'=45}$ and $B_{v''=0}$ values obtained from the rotational analysis (see text and Fig. 2), $T_r = 6 \text{ K}$ and $\Delta\lambda_{\text{las}} = 0.08 \text{ cm}^{-1}$ and $\Delta\lambda_{\text{Dopp}} = 0.12 \text{ cm}^{-1}$.

by Franck–Condon (F–C) factors, value of the Δv_{isot} isotopic shift (which depends on v') and shape of the dye–laser power curve.

Before choosing the most suitable $^{41}\text{Cd}^{42}\text{Cd}$ isotopomer for the high-resolution studies a careful analysis of their properties had to be performed. An intensity of every $J' \leftarrow J''$ rotational transition is determined by a natural abundance of the respective isotopomer, population of the rotational levels J defined by a rotational temperature T_r , the $J(J+1)$ degeneracy and symmetry of the electronic states involved in the transition (i.e., Hönl–London factor) as well as statistical weight resulted from an I nuclear spin value [4,16]. Analysis of the influence of the I intensity alternation and J levels symmetry properties on the rotational profile resulted in a selection of the $^{228}\text{Cd}_2$ as the only one suitable isotopomer for the high-resolution spectroscopy (see also analysis in [2,3]). The $^{228}\text{Cd}_2$ consists of two combinations: $^{114}\text{Cd}^{114}\text{Cd}$ homonuclear which has relatively high abundance and $^{112}\text{Cd}^{116}\text{Cd}$ with smaller abundance (see Fig. 2). Moreover, the ^{114}Cd isotope has a zero nuclear spin ($I = 0$) thus, every second $J' \leftarrow J''$ transition in the $^{114}\text{Cd}^{114}\text{Cd}$ spectrum is missing [4,16] (so-

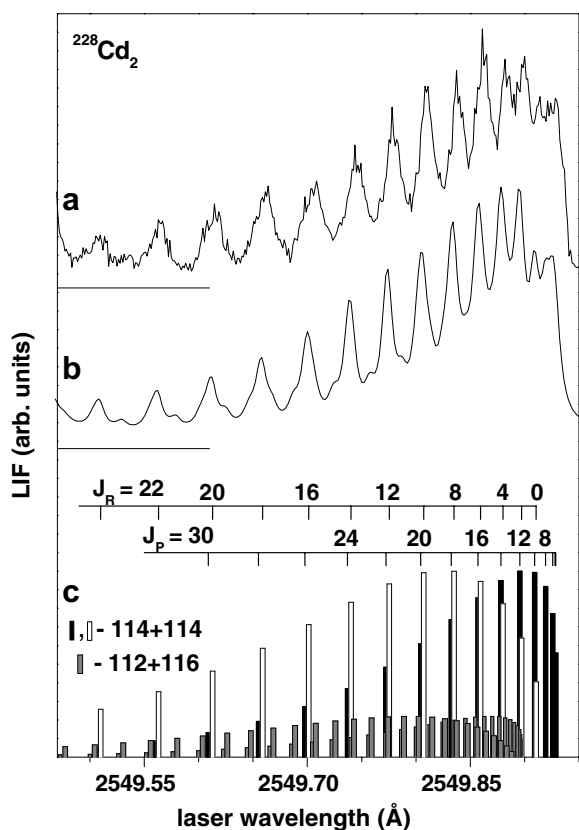


Fig. 2. Details of the rotational profile recorded for the $^{228}\text{Cd}_2$ (consisting of the $^{114}\text{Cd}^{114}\text{Cd}$ homonuclear and $^{112}\text{Cd}^{116}\text{Cd}$ heteronuclear isotopomers). (a) Experimental spectrum; (b) simulation [22] of the profile with an assumption of the $B_{v'=45} = 0.0277 \text{ cm}^{-1}$ and $B_{v''=0} = 0.0206 \text{ cm}^{-1}$ obtained from the analysis (see Fig. 3), T_r , $\Delta \lambda_{\text{las}}$ and $\Delta \lambda_{\text{Dopp}}$ as in Fig. 1d; (c) rotational transitions of P and R branches for two $^{114}\text{Cd}^{114}\text{Cd}$ (empty and full bars) and $^{112}\text{Cd}^{116}\text{Cd}$ (grey bars) components of $^{228}\text{Cd}_2$ (J_P and J_R are rotational quantum numbers of P and R branches, respectively).

called intensity alternation). This produces sparser rotational spectrum than that of the $^{227}\text{Cd}_2$ and $^{229}\text{Cd}_2$ isotopomers also recorded in the experiment. Fig. 1b presents a selected part of the experimental high-resolution spectrum recorded within the $v' = 45 \leftarrow v'' = 0$ band as well as its simulation (trace (d)). The difference with the neighboring $^{227}\text{Cd}_2$ ($^{111}\text{Cd}^{116}\text{Cd}$ and $^{113}\text{Cd}^{114}\text{Cd}$) and $^{229}\text{Cd}_2$ ($^{113}\text{Cd}^{116}\text{Cd}$) isotopomers is clearly visible. Fig. 2 shows details of the rotational profile of the $^{228}\text{Cd}_2$ isotopomer.

The total energy term of a molecule is represented by the following expression

$$T = T_e + G(v) + F_v(J), \quad (1)$$

where T_e , $G(v)$ and $F_v(J)$ are electronic, vibrational and rotational (expressed for a particular v) terms, respectively. In the model of anharmonic oscillator and non-rigid rotator to a good approximation Eq. (1) can be written as

$$T = T_e + \omega_e(v + 1/2) - \omega_e x_e(v + 1/2)^2 + \dots + B_v J(J + 1) - D_v J^2(J + 1)^2 + \dots, \quad (2)$$

where B_v and D_v are rotational constants related to the nuclear moment of inertia and centrifugal force, respectively. For an electronic transition between the ground (T'') and excited (T') states, the $v(J', J'') = F_{v'}(J') - F_{v''}(J'')$ rotational part gives frequencies ν_P and ν_R of rotational lines in $P(J' = J'' - 1)$ and $R(J' = J'' + 1)$ branches, respectively

$$\nu_P(J) = \text{const} + (B_{v'} + B_{v''})J + 4(B_{v'} - B_{v''})J^2 \quad (3a)$$

and

$$\nu_R(J) = \text{const} + 2B_{v'} + (3B_{v'} - B_{v''})J + (B_{v'} - B_{v''})J^2 \quad (3b)$$

where $J = J''$. In the rotational profile recorded for the $^{114}\text{Cd}^{114}\text{Cd}$, the $\Delta \nu_P$ and $\Delta \nu_R$ spacings between the consecutive rotational lines are given by the following expressions which yield direct information on the $B_{v'}$ and $B_{v''}$

$$\Delta \nu_P(J) = \nu_P(J + 2) - \nu_P(J) = 2(B_{v'} - 3B_{v''}) + 4(B_{v'} - B_{v''})J \quad (4a)$$

and

$$\Delta \nu_R(J) = \nu_R(J + 2) - \nu_R(J) = 2(5B_{v'} - 3B_{v''}) + 4(B_{v'} - B_{v''})J \quad (4b)$$

for P and R branches, respectively (the $\Delta \nu_P$ (J_P) and $\Delta \nu_R$ (J_R) are different than those expressed in Eq. (3) for heteronuclear or homonuclear isotopomers with non-like nuclear spins I_1 and I_2 [17]). In derivation of Eqs. (3a) and (3b) it was assumed that the $D_{v'}$ and $D_{v''}$ are negligible since their estimated values [16] (using B_v , ω_e and $\omega_e x_e$) are $1.0 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ and $2.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$, respectively. As shown in Fig. 2c, transitions in P and R branches overlap. For that reason and also because of much higher intensity of R-branch transitions for large J (better resolved in the experiment), only the relation given by Eq. (4b) is plotted in Fig. 3 for the unique J assignment providing reasonable values of R''_e and R'_e (including the P-branch into the analysis increases a reliability of the final result). It has to be

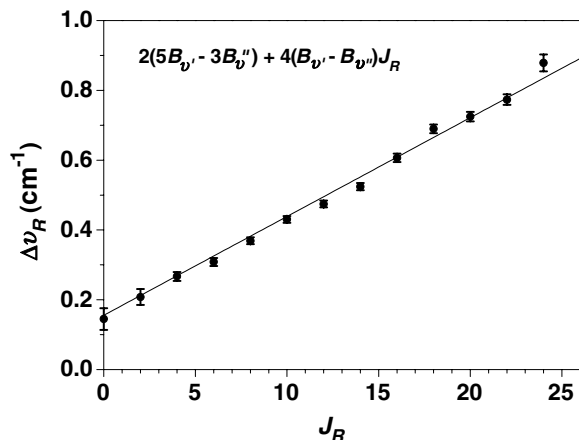


Fig. 3. $\Delta\nu_R$ plotted versus J_R (rotational quantum number of R branch) as expressed by Eq. (4b).

emphasized that a change of the J assignments by ± 2 (see Eq. (4)) yielded different $B_{v'=45}$ and $B_{v''=0}$ constants which ultimately lead to the R'_e and R''_e much different from the values existing in the literature [2,3]. We assumed the J assignment as unambiguous. Analysis of a linear $\Delta\nu_R(J)$ dependence allowed finding the $B_{v'=45} = 0.0277 \text{ cm}^{-1}$ and $B_{v''=0} = 0.0206 \text{ cm}^{-1}$ constants.

The determination of the R'_e and R''_e required knowledge on the $^10_u^+$ - and $X^10_g^+$ -state interatomic potentials. Spectroscopic characteristics available for the two states from low-resolution study [2,3,5] are collected in Table 1. As stated above, for the excited-state the ω'_e and $\omega'_e x'_e$ were derived from an analysis of the $A_1 + A_2 = 226$ components, while - for the reasons described above - our present study is focused on one of the $A_1 + A_2 = 228$ components, namely the $^{114}\text{Cd}^{114}\text{Cd}$ homonuclear combination of $^{228}\text{Cd}_2$. Thus, for the sake of the analysis of this work, the vibrational constants of the $^10_u^+$ state (represented by a Morse function) were re-calculated from the values obtained for the 226 components in [2,3] using formulas for an i th isotopomer with reduced mass μ_i [16]

Table 1
Spectroscopic characteristics of the $^10_u^+$ and $X^10_g^+$ states of Cd_2

	$^10_u^+(5^1P_1)$	$X^10_g^+$
$B_{v'=45}$	0.0277 ± 0.0005^a	–
$B_{v''=0}$	–	0.0206 ± 0.0005^a
B_e	0.0343 ± 0.0007^a	0.0208 ± 0.0005^a
R_e	2.94 ± 0.03^a 3.03 ± 0.01^b	3.77 ± 0.04^a 3.98^c 4.05^d 3.915^e 4.58^f
	2.86^c	4.07^g
ω_e	100.50 ± 0.25^b	20.0^c 23.0^g
$\omega_e x_e$	0.325 ± 0.003^b	0.40 ± 0.01^g

^a This work, determined for the $^{114}\text{Cd}^{114}\text{Cd}$ isotopomer.

^b [2,3], Determined from analysis of the $A_1 + A_2 = 226$ isotopic component.

^c [2,3], Ab initio calculations.

^d [10], Ab initio calculations, covalent admixture.

^e [21], Ab initio calculations, repulsive exchange interactions.

^f Eq. (9), pure dispersion forces.

^g [5], Analysis of vibrational ‘hot’ bands.

$$(\omega'_e)_i = \rho_{226,i}(\omega'_e)_{226} \quad (5a)$$

$$(\omega'_e x'_e)_i = (\rho_{226,i})^2 (\omega'_e x'_e)_{226}, \quad (5b)$$

where

$$(\rho_{226,i})^2 = \mu_{226}/\mu_i. \quad (5c)$$

According to the relation between the B'_e rotational constant and a moment of inertia of a rotating molecule, the R'_e can be calculated using formula

$$B'_e = h/8\pi^2 c \mu (R'_e)^2, \quad (6)$$

where B'_e is related to the $B_{v'} = 45$ (derived from the analysis of Fig. 3) as follows

$$B'_e = B_{v'} - \alpha'_e(v' + 1/2) \quad (7)$$

where α'_e is estimated from the Pekeris relation [16]

$$\alpha'_e = \{6[\omega'_e x'_e (B'_e)^3]^{1/2} / \omega'_e\} - [6(B'_e)^2 / \omega'_e]. \quad (8)$$

It has to be noted that for the $^10_u^+$ state additional inaccuracy (approx. $R'_e \pm 0.01 \text{ \AA}$) might arise from an uncertainty of v' assignment (here it is assumed that $v' = 45 \pm 1$, see discussion in [2,3]). Similar analysis was performed for the $X^10_g^+$ ground state. With respect to the B'_e and B''_e values obtained as a result of the study it is necessary to emphasize that the evaluation with the help of Eqs. (7) and (8) is more accurate and reliable for B''_e rather than for B'_e as the later requires an assumption that from the $v' = 45$ down to the bottom of the potential well ($v' = 0$) the $^10_u^+$ -state potential is well represented with a Morse function.

It is necessary to compare the obtained results for the $^10_u^+$ - and $X^10_g^+$ -state bond lengths i.e., $R'_e = 2.94 \text{ \AA}$ and $R''_e = 3.77 \text{ \AA}$, with the results of ab initio studies [2,3,9–14], that is with results of Łukomski et al. $R'_e = 2.86 \text{ \AA}$ and $R''_e = 3.98 \text{ \AA}$ [2,3] as well as Schautz et al. $R'_e = 4.05 \text{ \AA}$ [10]. For the group-12 M_2 dimers a covalent admixture to a dominant ground-state vdW interaction was found in theoretical investigations [10–14]. It was corroborated in experimental studies for Hg_2 [18,19] and – preliminarily – in Cd_2 and Zn_2 [2,3,20]. It is expected that the admixture reflects itself in a deviation of the R''_e from the value obtained using a London formula for pure vdW interaction [1]

$$(R''_e)^6 = 2I_M \alpha_M^2 / 4D''_e, \quad (9)$$

where I_M and α_M are ionisation potential and static atomic polarizability of an M atom, respectively. The obtained absolute value of Cd_2 ground-state bond length of this work is much smaller than the $R''_e = 4.58 \text{ \AA}$ predicted from a pure vdW interaction (Eq. (9)), and close to the ab initio values $R''_e = 4.05 \text{ \AA}$ of [10], 3.98 \AA of [2,3] and 3.915 \AA of [21]. Our new result indicates that hypothesis on a covalent admixture is plausible, can be supported by our experimental result and, consequently, the ground-state bonding in group-12 M_2 dimers (particularly in Cd_2) cannot be described as pure vdW interaction. Very recently, results of Dolg and co-workers were confirmed in theoretical studies of Lukeš et al. [21] showing that repulsive exchange inter-

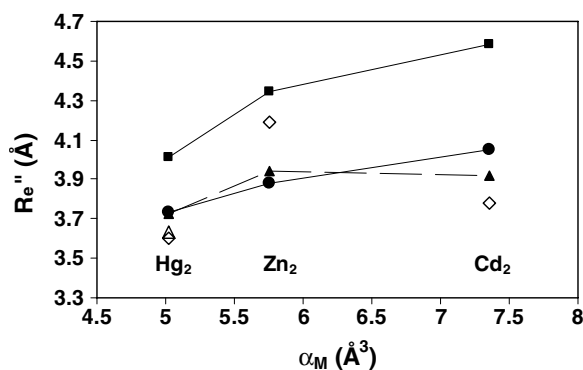


Fig. 4. Calculated and experimental R_e'' bond lengths plotted versus α_M for M_2 ($M = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) dimers according to: the London model of dispersion interaction U_{disp} (see Eq. (9)) (full squares), ab initio calculations of Schautz et al. [10] (full circles), and Lukeš et al. [21] (full triangles), and experimental results of: high-resolution spectroscopy of Koperski et al. [19], this work and low-resolution spectroscopy of Strojecki et al. [20] for Hg_2 , Cd_2 and Zn_2 , respectively (open diamonds), and high-resolution spectroscopy of van Zee et al. [18] for Hg_2 (open triangle).

actions play an important role in stabilization of the Cd_2 bonding. However, because of still existing discrepancies (see Fig. 4) a quantitative evaluation of a covalent contribution to the interatomic bonding needs additional studies.

References

- [1] J. Koperski, Van der Waals Complexes in Supersonic Beams. Laser Spectroscopy of Neutral–Neutral Interactions, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [2] M. Łukomski, J. Koperski, E. Czuchaj, M. Czajkowski, Phys. Rev. A 68 (2003) 042508.
- [3] M. Łukomski, J. Koperski, E. Czuchaj, M. Czajkowski, Phys. Rev. A 69 (2004) 049901 (E).
- [4] M. Łukomski, J. Koperski, Chem. Phys. Lett. 384 (2004) 317.
- [5] M. Czajkowski, J. Koperski, Spectrochim. Acta Part A 55 (1999) 2221.
- [6] G. Rodriguez, J.G. Eden, J. Chem. Phys. 95 (1991) 5539.
- [7] H.C. Tran, J.G. Eden, J. Chem. Phys. 105 (1996) 6771.
- [8] C.F. Bender, T.N. Rescigno, H.F. Schaefer, A.E. Orel, J. Chem. Phys. 71 (1979) 1122.
- [9] E. Czuchaj, F. Reberstrost, H. Stoll, H. Preuss, Chem. Phys. Lett. 225 (1994) 233.
- [10] F. Schautz, H.-J. Flad, M. Dolg, Theor. Chem. Acc. 99 (1998) 231.
- [11] M. Yu, M. Dolg, Chem. Phys. Lett. 273 (1997) 329.
- [12] C.F. Kunz, C. Hättig, B.A. Hess, Mol. Phys. 89 (1996) 139.
- [13] H.-J. Flad, F. Schautz, Y. Wang, M. Dolg, A. Savin, Eur. Phys. J. D 6 (1999) 243.
- [14] Y. Wang, M. Dolg, Theor. Chem. Acc. 100 (1998) 124.
- [15] J. Koperski, S. Kielbasa, M. Czajkowski, Spectrochim. Acta Part A 56 (2000) 1613.
- [16] G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules, D. Van Nostrand, Princeton, 1950.
- [17] J.M. Brown, A. Carrington, Rotational Spectroscopy of Diatomic Molecules, Cambridge University Press, Cambridge, 2003.
- [18] R.D. van Zee, S.C. Blankespoor, T.S. Zwier, J. Chem. Phys. 88 (1988) 4650.
- [19] J. Koperski, X. Qu, H. Meng, R. Kenefick, E.S. Fry, J. Chem. Phys., to be published.
- [20] M. Strojecki, M. Ruszczak, M. Krośnicki, M. Łukomski, J. Koperski, Chem. Phys. 327 (2006) 229.
- [21] V. Lukeš, M. Ilčin, V. Laurinc, S. Biskupič, Chem. Phys. Lett. 424 (2006) 199.
- [22] M. Strojecki, Rotational Spectra Simulator. version 1.4, 2005–2006.

Is Cd₂ truly a van der Waals molecule? Analysis of rotational profiles recorded at the A0_u⁺, B1_u ← X0_g⁺ transitions

M. Strojecki, M. Ruszczak, M. Łukomski¹, J. Koperski^{*}

Marian Smoluchowski Institute of Physics, Jagiellonian University, ul. Reymonta 4, 30-059 Kraków, Poland

Received 23 June 2007; accepted 16 August 2007

Available online 24 August 2007

Abstract

Rotational profiles of the ²²⁸Cd₂ isotopomer recorded in the (v', v'') = (26, 0), (27, 0), (42, 0), (45, 0), (46, 0), (48, 0) vibrational bands of the A0_u⁺ ← X0_g⁺ transition were analysed. As a result, the B'_{v=26} = 0.0311(5) cm⁻¹, B'_{v=27} = 0.0309(5) cm⁻¹, B'_{v=42} = 0.0279(5) cm⁻¹, B'_{v=45} = 0.0278(5) cm⁻¹, B'_{v=46} = 0.0275(5) cm⁻¹ and B'_{v=48} = 0.0272(5) cm⁻¹ excited- as well as the B''_{v=0} = 0.0207(5) cm⁻¹ ground-state rotational constants of the (¹¹⁴Cd)₂ were determined. The analysis allowed determining the absolute values for the R'_e(A0_u⁺) = 2.71(7) Å and R''_e = 3.76(4) Å excited- and ground-state bond lengths, respectively. The obtained result – the R''_e – distinctly shorter than that obtained with assumption of pure ground-state van der Waals bonding, supports a theoretical prediction of a covalent admixture to the bonding. Analysis of the partially-resolved rotational profile recorded in the (v', v'') = (38, 0) band of the same isotopomer recorded at the B1_u ← X1_{0g}⁺ transition allowed estimating the B'_{v=38} = 0.0317(2) cm⁻¹ rotational constant in the B1_u state.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Cadmium dimer; Bond lengths; Rotational constants; van der Waals molecules; Covalent admixture; Interatomic potentials; Supersonic free-jet beam

1. Introduction

Laser spectroscopy of van der Waals (vdW) molecules produced and ro-vibrationally cooled in supersonic free-jet expansion is one of methods for investigation of molecular energy structure and geometry [1]. It was applied in low-resolution experimental studies of the a1_u⁺ 3Σ_u⁺(5³P₁) [2], b0_u⁺ 3Π_u(5³P₁) [3–5], c1_u⁺ 3Π_u(5³P₂) [6], A0_u⁺ 1Σ_u⁺(5¹P₁) [7] and B1_u 1Π_u(5¹P₁) [8] excited as well as the X0_g⁺ 1Σ_g⁺(5¹S₀) ground [7,8] Cd₂ electronic-energy states (see Fig. 1). In the investigation of the singlet states [7,8], the A0_u⁺ state was characterized using a Morse–vdW function, whereas sets of turning points resulted from an inverse perturbation approach (IPA) procedure was applied in

characterization of both A0_u⁺ and B1_u states. One of the straightforward conclusions was that the R''_e ground-state bond length is larger than those of the R'_e(A0_u⁺) and R'_e(B1_u) excited-state bond lengths. In addition, presence of a potential barrier in the B1_u state was determined in agreement with *ab initio* calculations [9]. Characterisation of the X0_g⁺ state was reported by Czajkowski and Koperski [10]. The study was based on a detection of so-called “hot” bands recorded at the b0_u⁺ ← X0_g⁺ transition. Studies of Łukomski et al. [7] concluded with Morse–vdW and Born–Mayer representations of the X0_g⁺-state bound well and repulsive wall, respectively. Among other results of characterization of the A0_u⁺, B1_u and X0_g⁺ singlet states performed using different methods are those of Eden and co-workers [11,12], Bousquet [13] and Grycuk et al. [14]. However, none of them presented a high-resolution (e.g., rotational) spectroscopy of Cd₂. It should be mentioned, though, that Tran and Eden [12] claimed a partial resolution of a rotational structure while investigating the

^{*} Corresponding author. Tel.: +4812 663 5789; fax: +4812 6338494.

E-mail address: ufkopers@cyf-kr.edu.pl (J. Koperski).

¹ Institute of Catalysis and Surface Chemistry, Polish Academy of Sciences, ul. Niezapominajek 8, 30-239 Krakow, Poland.

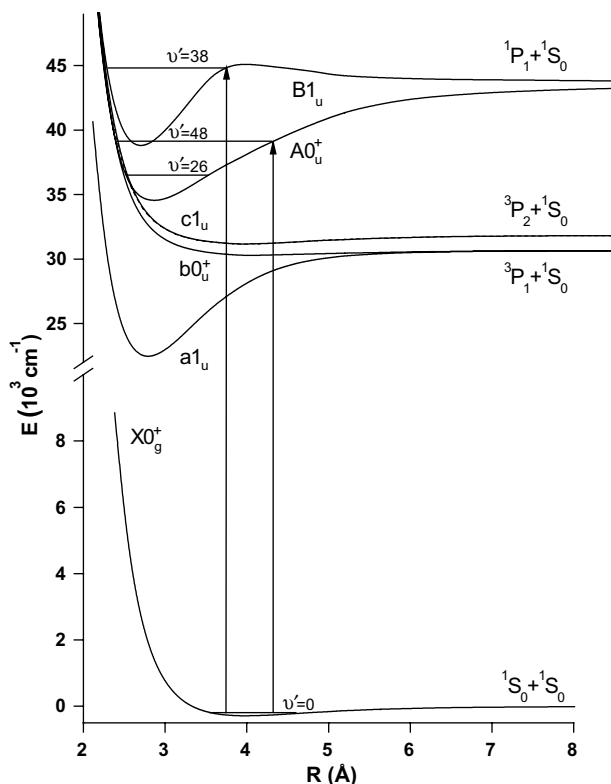


Fig. 1. Interatomic potentials of Cd_2 shown for the $X0_g^+ \ ^1\Sigma_g^+$ ground and $a1_u \ ^3\Sigma_u^+$, $b0_u^+ \ ^3\Pi_u$, $c1_u \ ^3\Pi_u$, $A0_u^+ \ ^1\Sigma_u^+$ and $B1_u \ ^1\Pi_u$ excited states directly accessible in the excitation from the ground state [2–8]. Potentials are drawn according to results of *ab initio* calculations of Czuchaj [9]. Vibrational levels $v' = 26, 48, v' = 38$ and $v'' = 0$ in the $A0_u^+$, $B1_u$ and $X0_g^+$ electronic energy states, respectively, investigated in this article are depicted with horizontal solid lines. Levels $v' = 27, 42, 45, 46$ in the $A0_u^+$ state were also investigated but they are not shown.

$^1\Sigma_u^+ \leftarrow \tilde{a}^3\Pi_g(5^3P_1)$ transition in the $(^{114}\text{Cd})_2$ isotopomer. However, no analysis and/or values for rotational constants were reported.

First-time performed rotational spectroscopy of Cd_2 was reported from our laboratory by Łukomski et al. [15]. We studied one of the rotational profiles in a single $(v', v'') = (45, 0)$ vibrational band of the $A0_u^+ \leftarrow X0_g^+$ transition in the $^{228}\text{Cd}_2$ isotopomer. From the analysis of the R -branch, the $B''_{v=0}$ and $B'_{v=45}(A0_u^+)$ rotational constants of the $(^{114}\text{Cd})_2$ were determined. This allowed estimating the R''_c and $R'_c(A0_u^+)$ ground- and excited-state bond lengths. In this article, we present a complex multi-vibrational-band (i.e., for the $(v', v'') = (26, 0), (27, 0), (42, 0), (45, 0), (46, 0), (48, 0)$) and multi-rotational-branch (i.e., for the P - and R -branches) rotational analysis of the $A0_u^+ \leftarrow X0_g^+$ transition in $^{228}\text{Cd}_2$ isotopomer. This way, the accuracy of determination of the rotational constants as well as the bond lengths increased, and the obtained results supersede those of Łukomski et al. [15]. Moreover, a rotational profile recorded in the $(38, 0)$ band of the $B1_u \leftarrow X0_g^+$ transition in the same isotopomer enabled estimating the $B'_{v=38}(B1_u)$ and $R'_c(B1_u)$. The rotational analysis and new value for the R''_c permitted an experimental corroboration of a theo-

retical hypothesis of a covalent admixture to the dominating ground-state vdW bonding in Cd_2 . Such a corroboration was recently reported in low- [16] and high- [17] resolution investigation of Hg_2 and – preliminarily – in low-resolution study of Zn_2 [18]. With further rotational spectroscopy of Zn_2 it may complete the ongoing discussion on a bond characterization in the group-12 M_2 homoatomic molecules ($M = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$).

Results of *ab initio* calculations related to the Cd_2 interatomic potentials are those of Bender et al. [19], Czuchaj et al. [9,20], Schautz et al. [21], Yu and Dolg [22] and Łukomski et al. [7]. In a very weakly bound ground state of the group-12 molecules, the long-range interaction is dominated by pure dispersion forces as expected from a simple consideration of the closed-shell atomic configurations [1]. *Ab initio* calculations of the interaction-energy components in the ground state of Hg_2 [23] showed that short-range induction effects play a significant role in the stabilization of Hg_2 . Therefore, the Hg_2 may be regarded as an intermediate case between a weakly bound vdW molecule and a chemically bound species. The same behavior has been inferred from *ab initio* calculations of Zn_2 and Cd_2 [22,24]. Studies of Dolg and coworkers [21,22,24,25] resulted in a clear conclusion that the group-12 homoatomic molecules, besides a vdW-type interaction, exhibit the presence of significant covalent contributions to the bonding.

2. Theoretical analysis

For the experimental study, in both of the $A0_u^+ \leftarrow X0_g^+$ and the $B1_u \leftarrow X0_g^+$ singlet–singlet transitions the $^{228}\text{Cd}_2$ isotopomer was selected [15], mainly because of its relatively high abundance (11.85%) and its dominating homoatomic $^{114}\text{Cd}^{114}\text{Cd}$ (8.25%) over heteronuclear $^{112}\text{Cd}^{116}\text{Cd}$ (3.6%) composition.

In case of both $A0_u^+ \leftarrow X0_g^+$ and $B1_u \leftarrow X1_0^+$ transitions, the vibrational progressions extend for considerably high v' (i.e., from $v' = 19$ to 53 and $v' = 34$ to 40 [26] for the former and latter, respectively). This assures a large isotope shift, very advantageous in the present study (see Eq. (1) below and Fig. 2). The vibrational and isotopic structure of the first transition considered here ($A0_u^+ \leftarrow X0_g^+$) was thoroughly characterized in low-resolution study of Łukomski et al. [7]. Thus, the higher-resolution spectroscopy and complex analysis of rotational profiles would complete investigation of [7]. An introductory study of one of the rotational profiles in the $(45, 0)$ vibrational band in the $^{228}\text{Cd}_2$ was recently published [15].

As the $A0_u^+ \leftarrow X0_g^+$ transition takes place between two Hund's-cases-(c) singlet states, both with $\Omega = 0$, there are only P - and R -branches present (Q -branch is not). This offers a simplification of the recorded rotational profiles and their improved analysis. As for the second $B1_u \leftarrow X0_g^+$ transition considered in this study, it was previously characterized by Koperski et al. [8] and Ruszczyk et al. [26] in a low-resolution study. In that case (i.e.,

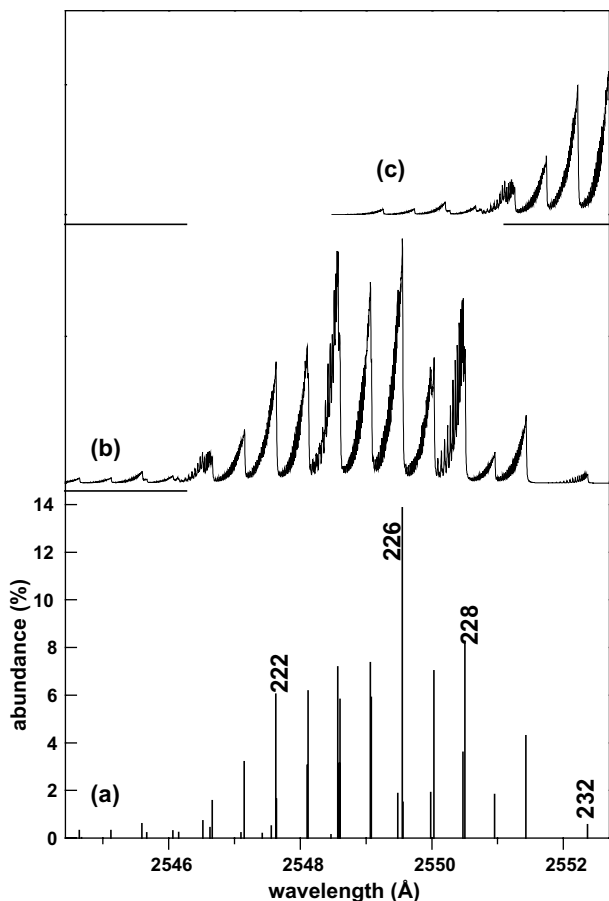


Fig. 2. (a) Isotopic pattern of the $^{41+42}\text{Cd}_2$ isotopomers [35] in $(v', 0)$ vibrational band (here $v' = 45$). Each isotopomer consists of corresponding number of (A_1, A_2) mass combinations; (b) simulation showing pattern (a) in which each component with different reduced mass μ_i is convoluted with a Voigt function with FWHM = 0.15 cm^{-1} (higher-resolution). Four, $A_1 + A_2 = 222, 226, 228$ and 232 isotopomers important in this study are marked. A part of the neighbouring $(v' - 1, 0)$ band is shown in (c) to illustrate an overlap of its isotopic components with those in the $(v', 0)$.

$\Omega' = 1 \leftarrow \Omega'' = 0$ transition), in the rotational analysis a presence of Q -branch had to be taken into account.

Assuming an anharmonic oscillator approximation, one may find an expression for the Δv_{ij} isotope shift in a diatomic molecule

$$\Delta v_{ij}(v', v'') = (1 - \rho)[\omega'_e(v' + 1/2) - \omega''_e(v'' + 1/2)] - (1 - \rho^2)[\omega'_e x'_e(v' + 1/2)^2 - \omega''_e x''_e(v'' + 1/2)^2], \quad (1)$$

where $\rho = \sqrt{\frac{\mu_i}{\mu_j}}$ is an “isotopic ratio”, μ_i and μ_j are reduced masses of two different $(m_{A_1} + m_{A_2})_i$ and $(m_{A_1} + m_{A_2})_j$ mass combinations (A_1 and A_2 are mass numbers), ω'_e , ω''_e and $\omega'_e x'_e$, $\omega''_e x''_e$ are excited- and ground-state vibrational frequencies and anharmonicities, respectively. An isotopic pattern of the $(45, 0)$ vibrational band is presented in Fig. 2. It is obvious that due to a considerable isotope shift, the isotopic components in the band are well separated which allows exciting rotational transitions belonging to a single Cd_2 isotopomer.

In order to analyse the observed rotational profile (i.e., rotational structure of particular Cd_2 isotopomer in the $v' \leftarrow v'' = 0$ vibrational component), it is necessary to discuss an intensity distribution of rotational transitions within a particular $(v', 0)$ vibrational band. It depends on the N_J number of molecules in a rotational J level. The N_J results from a thermal population distribution of the rotational levels and it is defined by $(2J+1)$ -fold degeneracy and Boltzmann factor

$$N_J = \frac{N}{Q_r} (2J + 1) e^{-B_v J(J+1)hc/kT}, \quad (2)$$

where so-called rotational state sum Q_r is expressed by

$$Q_r = 1 + 3e^{-2B_v hc/kT} + 5e^{-6B_v hc/kT} + \dots = \sum_{i=0} (2i + 1) e^{-i(i+1)B_v hc/kT} \quad (3)$$

and B_v , N , h , c , k and T are rotational constant for vibrational level v , total number of molecules, Planck constant, velocity of light, Boltzmann constant, and absolute temperature (here $T = T_r$, where T_r is rotational temperature), respectively. In our case i.e., an excitation from the ground to the excited electronic state, the rotational intensity distribution is given by

$$I_{\text{abs}} \propto \frac{v}{Q_r} (J' + J'' + 1) e^{-B''_v J''(J''+1)hc/kT}, \quad (4)$$

where v denotes the appropriate wavenumbers (v_R , v_Q or v_P) which were analysed in details [15] for the transitions in question. Here, it should be emphasized that the Q_r must be calculated individually for each transition between each kind of the rotational levels (odd or even, see below) in each of the $^{41}\text{Cd}^{42}\text{Cd}$ isotopomers (with nuclear spin $I = 0$ or $1/2$). Also, it is necessary to take into account effects associated with symmetry properties of individual isotopomers. There is a fundamental difference between homoatomic diatoms with non-identical nuclei (i.e., heteronuclear, $A_1 \neq A_2$, e.g., $^{112}\text{Cd}^{116}\text{Cd}$) and homoatomic diatoms with identical nuclei (i.e., homonuclear, $A_1 = A_2$, e.g., $(^{114}\text{Cd})_2$) with $I = 0$, as well as between the latter and those with $A_1 = A_2$ and $I \neq 0$ (e.g., $(^{113}\text{Cd})_2$). These differences result from different rotational-level symmetry properties and manifest themselves in the observed spectrum as the nuclear-spin intensity alternation effect [27].

Let us consider rotational transitions between the $X0_g^+$ ground and $A0_u^+$ excited electronic states (both Hund's-case-(a) Σ states) – see Fig. 3. In addition to the positive (“+”) or negative (“−”) symmetry associated with a reflection at the centre of symmetry, homonuclear isotopomers have further symmetry with respect to the exchange of nuclei (i.e., symmetric “s” or antisymmetric “a” rotational levels). Thus, in a given electronic state there are three quantities describing rotational levels: symmetries “s/a” and “+/-”, and parity of the J (even or odd). There is a strong correlation between them. Since intercombination between levels with different symmetries is strongly forbidden (“a” \leftrightarrow “s”), every second rotational transition

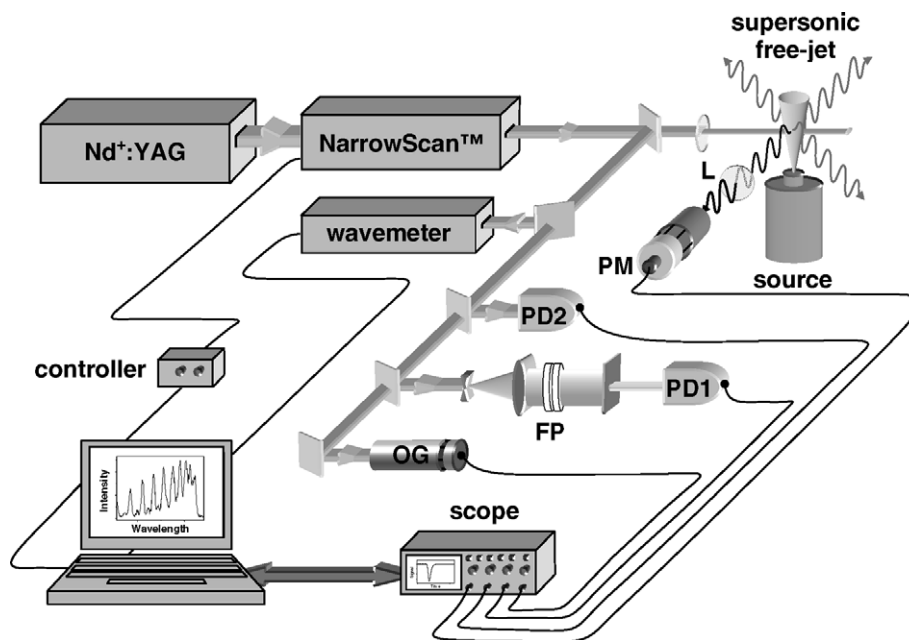


Fig. 4. Scheme of the experimental setup. L, lenses; OG, optogalvanic cell; PD1, PD2, photodiodes; FP, Fabry–Perot etalon; PM, photomultiplier tube.

ital oscilloscope (TDS210, Tektronix) and stored in a computer. Additionally, an intensity of the second harmonic was measured with a photodiode and used for normalization of the recorded LIF. This procedure also decreased an influence of the laser shot-to-shot instability on the measured signal.

4. Results and discussion

4.1. The $A0_u^+ \leftarrow X0_g^+$ transition

In order to choose the most appropriate $(v', 0)$ band for the rotational study, the isotopically-resolved excitation spectrum was analyzed (see Fig. 2 and details described in Section 2). The choice of the most suitable $(v', 0)$ was a compromise between: intensity of the $(v', 0)$ band in the excitation spectrum (i.e., Franck–Condon factor), dye-laser power curve and magnitude of the Δv_{ij} isotope shift resulting from Eq. (1). The investigation presented here started from measurements of rotational profiles of the $^{228}\text{Cd}_2$ in the $(42, 0)$, $(45, 0)$, $(46, 0)$, $(48, 0)$ bands. Only two of them are presented in Fig. 5A and B, traces (a) (the $(45, 0)$ was analysed in [15]). Analysis of each experimental profile relied on the following steps. First, for the sake of simplicity, Gauss functions were fitted to every distinguishable peak in the rotational profile. Because in almost every case a rotational band-head was unresolved, our attention was focused on a better-resolved short-wavelength part where R -branch dominates. Next, centres of the fitted Gaussians were used to calculate Δv_R energy-differences (for details see [15]), and the Δv_R were plotted against J . Values of the B'_v excited- and $B''_{v=0}$ ground-state rotational constants were determined by performing the linear regression and using parameters of the fit. It should be noted that a change

of J by ± 2 in the J -assignment led to unacceptable and/or non-physical (e.g., $B''_{v=0} \leq 0$) values of the B'_v and $B''_{v=0}$. However, such a method of determination of the B'_v and $B''_{v=0}$ proved to be unsatisfactory, mainly because of its ambiguous result caused by overlapping of the R - and P -branches, clearly visible in Fig. 5 (traces (c)). Therefore, we decided to make another measurement in different $(v', 0)$ bands, namely $(26, 0)$ and $(27, 0)$, which are situated in the long-wavelength part of the excitation spectrum [7]. Fig. 5C and D present details of the rotational profiles of the $^{228}\text{Cd}_2$ recorded in the $(26, 0)$ and $(27, 0)$ bands, respectively. Unfortunately, again both R - and P -branches overlap similarly as in the $(42, 0)$, $(45, 0)$, $(46, 0)$ and $(48, 0)$ bands. It forced us to revise our approach to the analysis and make an additional assumption in the calculations, namely a multi-rotational-branch fitting that assumed a simultaneous fitting procedure for both R - and P -branches (using Gnuplot, version 3.7). Such an assumption appeared to be crucial in the analysis presented here. Obtained results of the procedure for $\Delta v_R(J)$ are graphically presented in Fig. 6 (similar dependency was plotted for $\Delta v_P(J)$). The obtained $B'_{v=26,27,42,45,46,48}$ and $B''_{v=0}$ are collected in Table 1.

To test and compare present results with our previous findings from low-resolution study [7], values of $\Delta G_{v'+1/2}$ for two sets of consecutive $v' = 45$ and 46 as well as $v' = 26$ and 27 were calculated. Moreover, the Δv_{ij} isotopic shifts were also determined from results of this study. The $\Delta G_{v'+1/2}$ and Δv_{ij} were found to be in a good agreement (see Figs. 7 and 8) as compared to those of Łukomski et al. [7], and made the study presented in this article consistent with the previous one.

The last stage of the analysis of the rotational energy structure in the $A0_u^+$ excited state consisted of study of

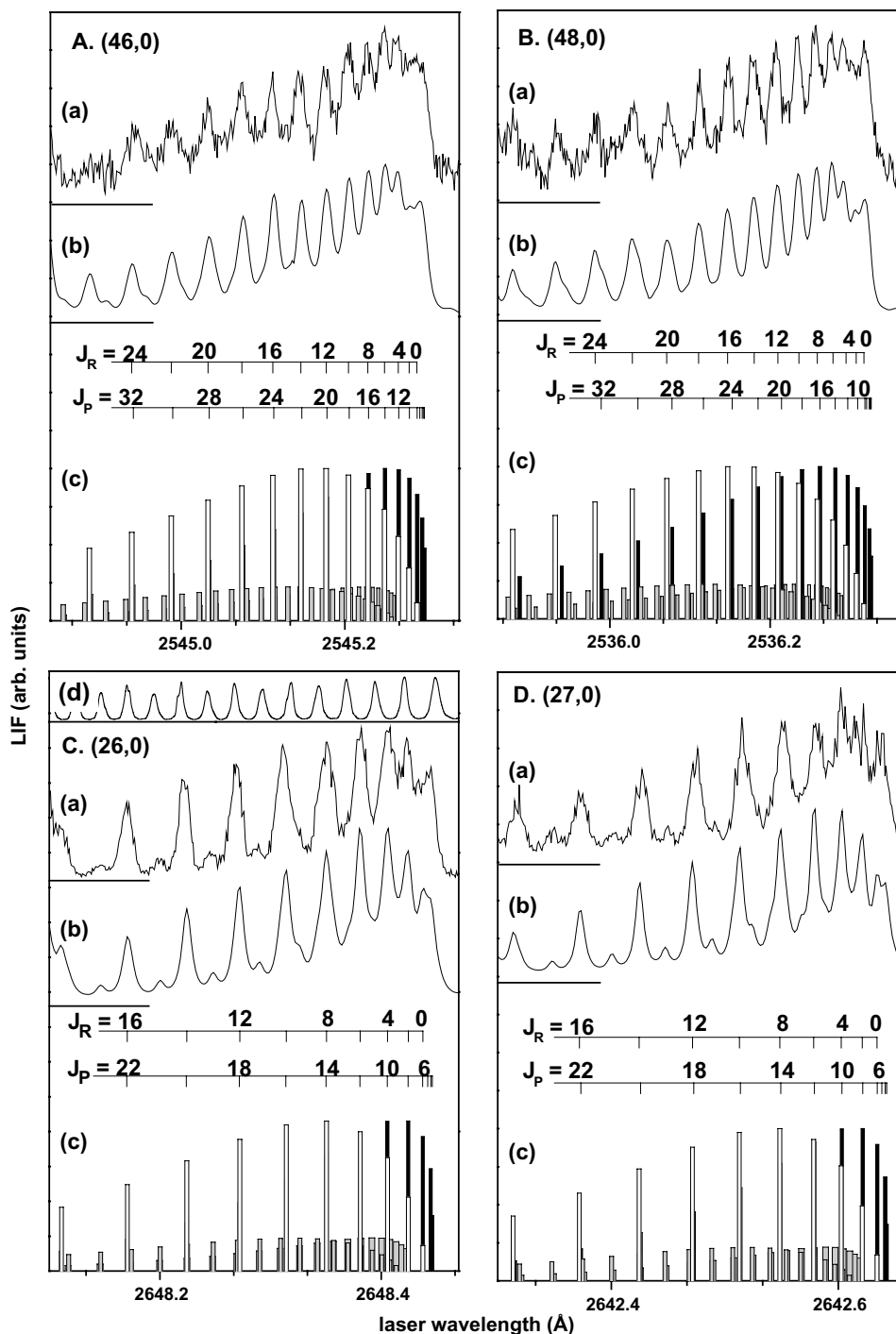


Fig. 5. Details of the rotational profiles of the $^{228}\text{Cd}_2$ isotopomer recorded in (A) (46,0), (B) (48,0), (C) (26,0) and (D) (27,0) vibrational bands of the $\text{A}0_u^+(5^1\text{P}_1) \leftarrow \text{X}0_g^+$ transition. (a) Experimental traces; (b) computer simulated profiles [29] obtained as a result of convolution of every rotational transition with a Voigt function; in the simulations $\Delta_{\text{las}} \approx 0.08 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta_{\text{Dopp}} \approx 0.12 \text{ cm}^{-1}$ and rotational temperature T_{rot} of (A) 7 K, (B) 5 K, (C) 13 K and (D) 15 K were assumed; (c) *P*-branch (full bars) and *R*-branch (open bars) of the $(^{114}\text{Cd})_2$ isotopomer; *P*- and *R*-branches of the $^{112}\text{Cd}^{116}\text{Cd}$ isotopomer (grey bars); (d) fringes recorded with a help of a Fabry–Perot monitor etalon ($\text{FSR} = 0.2 \text{ cm}^{-1}$) for a fundamental dye-laser frequency.

the relationship expressed in Eq. (5) in order to examine how accurate is an assumption of the $\text{A}0_u^+$ -state Morse representation. It has to be stressed that taking into account only linear part of Eq. (5) and parameter α'_c estimated from Pekeris relation [27] (which allows calculating α'_c knowing the ω'_c and $\omega'_c x'_c$ vibrational characteristics) is equivalent

with an assumption that a Morse function is an adequate representation of the interatomic potential. To illustrate the problem, in Fig. 9 all values of the B'_v from Table 1 were plotted against v' along with a linear regression (dashed-dotted line) performed with the above assumptions. As a result, we obtained value of $B'_c(\text{A}0_u^+) = 0.0346(4) \text{ cm}^{-1}$ as

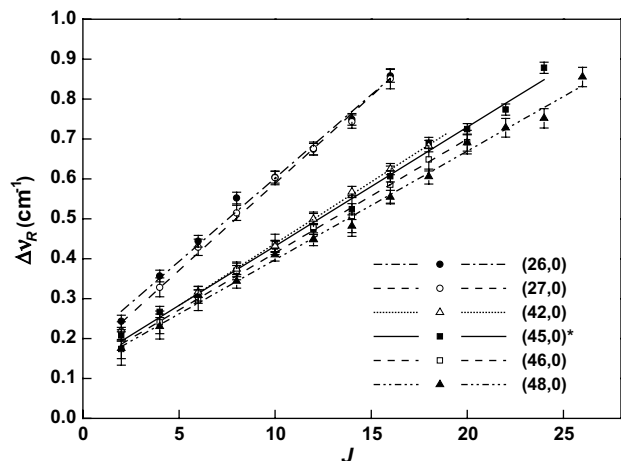


Fig. 6. Result of multi- $(v', 0)$ -band fitting. The $\Delta v_R(J)$ plot includes also the $(45, 0)$ vibrational band marked with asterisk and analysed in [15].

well as $R'_c(A0_u^+) = 2.92(2) \text{ \AA}$ (Eq. (6)) very close to those of [15]. In the next step, both the B'_c and α'_c parameters were set free, and again performed a regression only to the linear part of Eq. (5) but without using Pekeris relation for α'_c (dashed line). This resulted with considerably different $B'_c(A0_u^+) = 0.0358(9) \text{ cm}^{-1}$ and $R'_c(A0_u^+) = 2.88(4) \text{ \AA}$ values as well as $\alpha'_c(A0_u^+) = (1.8 \pm 0.8) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. In the final step, despite a limited number of experimental data, we allowed a quadratic dependence in Eq. (5) and made fit (solid line) using all B_e , α_e and γ_e parameters as free. Consequently, the $B'_c(A0_u^+) = 0.040(2) \text{ cm}^{-1}$ (as well as $\alpha'_c(A0_u^+) = (4.5 \pm 1.3) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ and $\gamma'_c(A0_u^+) = (3.7 \pm$

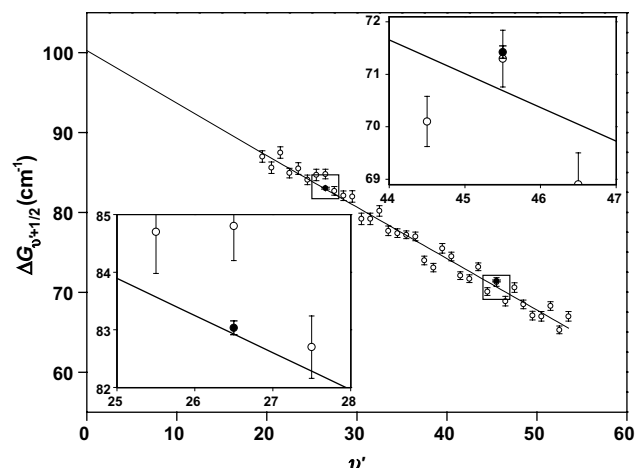


Fig. 7. A Birge-Sponer plot $\Delta G_{v'+1/2}(v')$ of our previous [7] study (empty circles). Inserts shows two points (full circles) obtained in the analysis reported in this article.

$1.7) \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$) and the $R'_c(A0_u^+) = 2.71(7) \text{ \AA}$ were determined. Because so-called chi-squared (χ^2) test performed for the linear and quadratic dependencies provided $\chi^2_{\text{lin}} = 0.18$ and $\chi^2_{\text{quad}} = 0.09$, respectively, we accepted values from the quadratic dependence in Eq. (5). Moreover, the $R'_c(A0_u^+)$, as determined from the quadratic dependence, gives the $\Delta R_c = R''_c - R'_c(A0_u^+)$ value that is closest to that of [7], thus, is consistent with the low-resolution study (see Table 1).

In case of the $X0_g^+$ ground state, a Morse representation near to the bottom of the potential well is justified (a

Table 1

Rotational constants and bond lengths obtained for the $X0_g^+$ ground, and $A0_u^+(5^1P_1)$ and $B1_u(5^1P_1)$ excited states of $(^{114}\text{Cd})_2$

State	v	$B_v (\text{cm}^{-1})$	$B_e (\text{cm}^{-1})$	$R_e (\text{\AA})$	$\Delta R_c = R''_c - R'_c (\text{\AA})$
$A0_u^+$	48	0.0272 ± 0.0005	0.040 ± 0.002^a	2.71 ± 0.07^a	1.05 ± 0.11^a
	46	0.0275 ± 0.0005	0.0358 ± 0.0009^b	2.88 ± 0.04^b	0.88 ± 0.08^b
	45	0.0278 ± 0.0005	0.0343 ± 0.0007^c	2.94 ± 0.03^c	0.83 ± 0.07^c
	42	0.0279 ± 0.0005		3.03 ± 0.01^d	1.04 ± 0.01^d
	27	0.0309 ± 0.0005		2.86^e	
	26	0.0311 ± 0.0005		3.24^f	
$B1_u$	38	0.0317 ± 0.0002	0.0415 ± 0.0003	2.67 ± 0.05	1.09 ± 0.09
				2.69^g	
$X0_g^+$	0	0.0207 ± 0.0005^a 0.0206 ± 0.0005^c	0.0209 ± 0.0005^a 0.0208 ± 0.0005^c	3.76 ± 0.04^a	
				3.77 ± 0.04^c	
				3.98^d	
				3.915^h	
				4.05^i	
				4.07^j	

^a This work (expt.), for $(^{114}\text{Cd})_2$ (Eq. (5), quadratic fit with B'_c , α'_c and γ'_c as free parameters).

^b This work (expt.), for $(^{114}\text{Cd})_2$ (Eq. (5), linear fit with B'_c and α'_c as free parameters).

^c Ref. [15] (expt.), for $(^{114}\text{Cd})_2$ (preliminary determination for $v' = 45$ only).

^d Ref. [7] (expt.), for $^{226}\text{Cd}_2$.

^e Ref. [7] (*ab initio* calc.).

^f Ref. [19] (*ab initio* calc.).

^g Ref. [9] (*ab initio* calc.).

^h Ref. [32] (*ab initio* calc.).

ⁱ Ref. [21] (*ab initio* calc.).

^j Ref. [10].

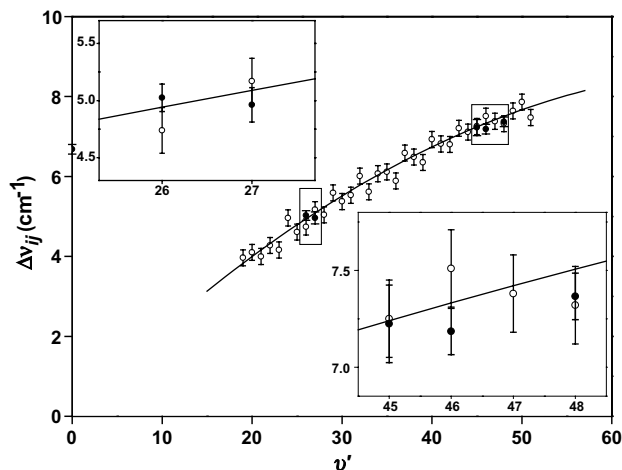


Fig. 8. Comparison of the Δv_{ij} isotopic shift reported in our previous study [7] (empty circles) and those obtained in the analysis reported in this article (full circles).

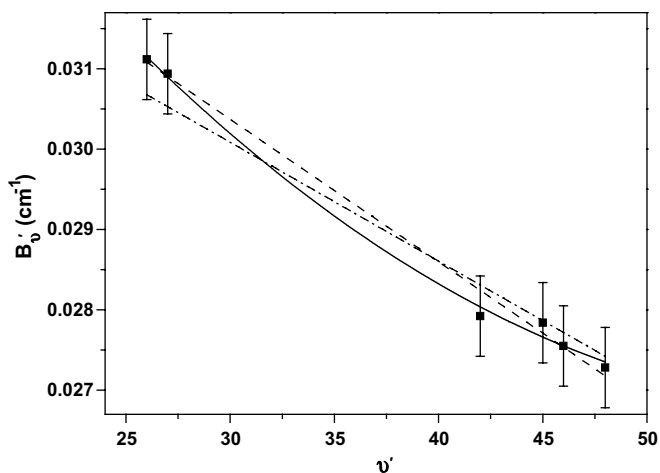


Fig. 9. The rotational constants B'_v obtained for the $A0_u^+(5^1P_1)$ excited state plotted against v' . Theoretical function plotted according to linear part of Eq. (5) (dashed-dotted line) assuming a Morse representation of the excited state (i.e., α'_c expressed with a Pekeris relation [15]). Fit (dashed line) obtained with an assumption of only the linear part of Eq. (5) but the B'_c and α'_c were set as free parameters (from the fit, $B'_c(A0_u^+) = 0.0358(3) \text{ cm}^{-1}$ and $\alpha'_c(A0_u^+) = (1.8 \pm 0.8) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ were obtained). Quadratic fit (solid line) obtained with the B'_c , α'_c and γ'_c as free parameters (from the fit, $B'_c(A0_u^+) = 0.040(2) \text{ cm}^{-1}$, $\alpha'_c(A0_u^+) = (4.5 \pm 1.3) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ and $\gamma'_c(A0_u^+) = (3.7 \pm 1.7) \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ were obtained).

conclusion also drawn from [7]). Therefore, the linear part of Eq. (5) and Pekeris relation can be used to calculate the absolute value for the ground-state bond length. As a result, the value of $R'_c = 3.76(4) \text{ \AA}$ was obtained.

4.2. The $B1_u \leftarrow X0_g^+$ transition

Presence of the Q -branch in the $B1_u \leftarrow X0_g^+$ transition caused the recorded rotational profile in the (38,0) band not to be sufficiently resolved. This made a simultaneous analysis of the P -, Q - and R -branches impossible and, overall, the rotational analysis was rather qualitative. Addition-

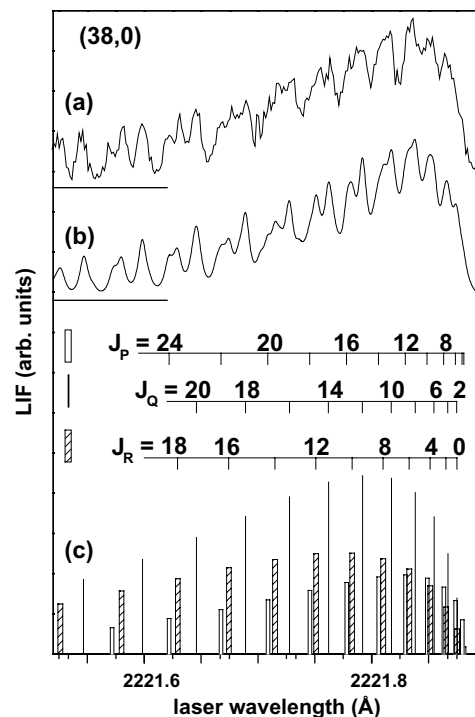


Fig. 10. Details of the rotational profile of the $^{228}\text{Cd}_2$ isotopomer recorded in the (38,0) vibrational bands of the $B1_u(5^1P_1) \leftarrow X0_g^+$ transition. (a) Experimental trace; (b) computer simulated profile [30] obtained as a result of convolution of every rotational transition with a Voigt function; in the simulations $\Delta_{\text{las}} \approx 0.08 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta_{\text{Dopp}} \approx 0.12 \text{ cm}^{-1}$ and rotational temperature $T_{\text{rot}} \approx 8 \text{ K}$ were assumed; (c) P -, Q - and R -branches shown for the $^{114}\text{Cd}_2$ isotopomer with corresponding vertical bars. The $^{112}\text{Cd}^{116}\text{Cd}$ isotopomer is not shown, however, it was taken into consideration during the simulation.

ally, in case of the $B1_u \leftarrow X0_g^+$ transition, the rotational levels in the excited state are considered to be Ω -doubled, however, Ω -doubling was not resolved in the experiment. Generally, a partially resolved rotational profile (see Fig. 10) was simulated with a help of PGOPHER program [30]. Assuming the ground-state $B''_{v=0}$ obtained from the analysis of the $A0_u^+ \leftarrow X0_g^+$ transition, the simulation allowed estimating of the rotational constant $B'_{v=38} = 0.0317(2) \text{ cm}^{-1}$. The estimation was based on a direct comparison of the experimental and simulated profiles while the $B'_{v=38}$ was varied. Also, using linear part of Eq. (5) we estimated the excited-state rotational constant $B'_c(B1_u) = 0.0415(3) \text{ cm}^{-1}$ as well as the bond length $R'_c(B1_u) = 2.67(5) \text{ \AA}$, but the obtained values should be treated with caution. This is because an assumption that the $B1_u$ state is represented by a Morse function down to the bottom to the potential well is not adequate (see analysis presented in [8]) and using linear part of Eq. (5) is not well justified, however, allows estimating rotational characteristics at equilibrium.

4.3. Rotational constants

In the determination of the rotational constants, an assumption of a Morse representation for the electronic

state was well justified only for the ground-state potential well close to its bottom. The $B'_c(A0_u^+)$ constant was determined using a quadratic term in Eq. (5), while the $B'_{v=38}(B1_u)$ was based solely on a direct comparison of the experimental and simulated rotational profiles. Inserts in Figs. 7 and 8 compare results for the $\Delta G_{v'+1/2}$ and Δv_{ij} obtained in this article with those of our previous low-resolution study [7]. It should be noted that values of this study were determined with higher accuracy. First-time performed multi-vibrational-band and multi-rotational-branch fitting guaranteed convergence of the procedure as well as small relative error value of the $B'_{v=26,27,42,45,46,48}$ (1.5%) and $B'_{v=0}$ (2.1%) rotational constants.

Our results for the $R'_c(A0_u^+) = 2.71(7)$ Å and $R'_c(B1_u) = 2.67(5)$ Å should be compared with those obtained in other experiments ($R'_c(A0_u^+) = 3.03(1)$ Å [7]) as well as *ab initio* calculations ($R'_c(A0_u^+) = 2.86$ Å [7], $R'_c(B1_u) = 2.69$ Å [9]). The accuracy of determination of the $R'_c(A0_u^+)$, as comparable to that of [7], needs a comment. The determination of the $A0_u^+$ -state bond length in [7] was based solely on an accuracy of the $\Delta R_c = R'_c - R'_c(A0_u^+) = 1.04(1)$ Å difference (i.e., 0.01 Å) determined directly from a simulation of an envelope of the vibrational $v' \leftarrow v'' = 0$ progression recorded at the $A0_u^+ \leftarrow X0_g^+$ transition. Because in [7] the R'_c was adopted from [10] ($R''_c = 4.07$ Å), the accuracy of the R'_c originated directly from that of the ΔR_c .

4.4. Ground-state bond-length and covalent admixture to the vdW bonding

At this stage of the discussion the obtained results for the $X0_g^+$ -state bond length, $R''_c = 3.76$ Å, should be compared with the results of *ab initio* studies of Łukomski et al. $R''_c = 3.98$ Å [7] as well as Schautz et al. $R''_c = 4.05$ Å [21]. For the M_2 group-12 molecules, a covalent admixture to a dominant ground-state vdW bonding was found in theoretical investigations [21–24]. It was corroborated in experimental studies for Hg_2 [31,32] and – preliminarily – Cd_2 [15] and Zn_2 [18]. It is expected that the admixture reflects itself in a deviation of the R''_c from the value obtained using a London formula for pure vdW interaction [1]

$$R''_{c,vdW} = \sqrt{\frac{6I_M\alpha_M^2}{4D''_c}}, \quad (7)$$

where I_M and α_M are ionisation potential and static atomic polarizability of an M atom, respectively. The absolute value for Cd_2 ground-state bond length obtained here is much smaller than the $R''_{c,vdW} = 4.58$ Å predicted from a pure vdW interaction (Eq. (7)), and close to the *ab initio* values $R''_c = 4.05$ Å [21], 3.98 Å [7] and 3.915 Å [33].

It is necessary to compare the calculated and experimental bond lengths for group-12 homoatomic molecules M_2 (Zn_2 , Cd_2 and Hg_2), i.e., the $R''_{c,vdW}$ values calculated according to the London formula for pure vdW interac-

tion ($R''_{c,vdW}(Zn_2) = 4.34$ Å, $R''_{c,vdW}(Cd_2) = 4.58$ Å and $R''_{c,vdW}(Hg_2) = 4.01$ Å, see Eq. (7)), *ab initio* $R''_{c,coval}$ values of Schautz et al. [21] ($R''_{c,coval}(Zn_2) = 3.88$ Å, $R''_{c,coval}(Cd_2) = 4.05$ Å and $R''_{c,coval}(Hg_2) = 3.73$ Å) and experimental results: $R''_{c,expt}(Zn_2) = 4.19$ Å of low-resolution study of Ref. [18], $R''_{c,expt}(Cd_2) = 3.76$ Å of this work and $R''_{c,expt}(Hg_2) = 3.605$ Å of high-resolution study of Ref. [31]. It is apparent that the $R''_{c,coval}$ values follow the trend of the $R''_{c,vdW}$ except the former are all smaller (which is consistent with a hypothesis of a covalent admixture to the bonding). It is also evident that the $R''_{c,expt}(Cd_2)$ and $R''_{c,expt}(Hg_2)$ go along with the trend, however they are even smaller than those *ab-initio* calculated. The only exception from the consistency of the picture is the $R''_{c,expt}(Zn_2)$ which seems to be too large. However, it was determined from low-resolution vibrational spectra and remains to be determined in a rotational spectroscopy experiment that is underway in our laboratory. Thus, one can safely conclude that a covalent admixture is larger for Cd_2 than for Hg_2 but nothing definitive cannot be deduced for Zn_2 .

The covalent admixture to the ground-state vdW bonding manifests itself also by lowering a degree of repulsion in the short-range region of R . As determined recently, [8] the Cd_2 ground-state repulsive wall derived from LIF dispersed spectrum recorded at the $B1_u, v' = 38 \rightarrow X^10_g^+$ (as well as the $A0_u^+, v' = 38, 39 \rightarrow X^10_g^+$ [7]) transition is much softer than that, for example, of a Lennard-Jones (12-6) potential reflecting the repulsion in a pure vdW molecule. The same behavior was inferred for the ground state of Hg_2 [34]. Presently, measurements of rotational profiles and LIF dispersed spectra in Zn_2 are underway in our laboratory.

5. Conclusions

Results obtained from first-time observed and analysed rotational profiles recorded for the $^{228}Cd_2$ isotopomer in the (26,0), (27,0), (42,0), (45,0), (46,0) and (48,0) vibrational bands of the $A0_u^+ \leftarrow X0_g^+$, and (38,0) band of the $B1_u \leftarrow X0_g^+$ transition are presented. In case of the former transition multi-vibrational band and multi-rotational-branch analysis was performed. As a direct result, the B_v rotational constants for the $A0_u^+$ excited and $X0_g^+$ ground states, were obtained. This allowed determining the excited- and ground-state rotational constants B_c , and the bond lengths R_c .

The new accepted values of the $R'_c(A0_u^+)$ and ΔR_c supersede those obtained in [15]. As mentioned above our new value of $\Delta R_c = 1.05(11)$ Å is very close to that obtained by Łukomski et al. [7] and makes analysis of this work consistent with the low-resolution study. Quite considerable difference between the $R'_c(A0_u^+) = 2.94$ Å of our previous study [15] and the new value $R'_c(A0_u^+) = 2.71$ Å also deserves a comment. As was mentioned in Introduction, the $R'_c(A0_u^+)$ of [15] was obtained in a preliminary analysis of only one rotational profile. Certain restrictions imposed on the procedure used previously (i.e., impossibility of using Eq. (5) for fitting of the B'_v against v' dependency)

were naturally overcome here, making the new results more reliable. As the conclusion, one can find the Morse function as an inadequate representation of the $A0_u^+$ excited state.

Regarding the ground-state bond length, our result indicates that hypothesis of a covalent admixture is plausible, can be supported by our experimental result and, consequently, the ground-state bonding in group-12 M_2 molecules (particularly in Cd_2) cannot be described as pure vdW interaction. Very recently, results of Dolg and co-workers were confirmed in theoretical studies of Lukeš et al. [33] showing that repulsive exchange interactions play an important role in stabilization of the Cd_2 bonding.

Note added in proof

It came to our attention that Peterson and Puzzarini published, as they claim, the most accurate calculations of the ground state characteristics for the group-12 dimers using pseudopotential-based correlation consistent basis sets [36]. Their result confirms a trend for the R_e'' bond lengths presented in this article.

Acknowledgement

The research was financed from funds for science in 2007 (research Project N202 067 32/1399 of Polish Ministry of Science and High Education).

References

- [1] J. Koperski, van der Waals Complexes in Supersonic Beams. Laser Spectroscopy of Neutral–Neutral Interactions, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [2] M. Łukomski, M. Ruszczak, E. Czuchaj, J. Koperski, Spectrochim. Acta A 61 (2005) 1835.
- [3] A. Kowalski, M. Czajkowski, W.H. Breckenridge, Chem. Phys. Lett. 121 (1985) 217.
- [4] M. Czajkowski, R. Bobkowski, L. Krause, Phys. Rev. A 40 (1989) 4338.
- [5] M. Czajkowski, J. Koperski, Spectrochim. Acta A 55 (1999) 2221.
- [6] J. Koperski, M. Łukomski, M. Czajkowski, Spectrochim. Acta A 58 (2002) 927.
- [7] M. Łukomski, J. Koperski, E. Czuchaj, M. Czajkowski, Phys. Rev. A 68 (2003) 042508, Erratum 69 (2004) 049901(E).
- [8] J. Koperski, M. Ruszczak, M. Strojecki, M. Łukomski, J. Mol. Spectrosc. 242 (2007) 134.
- [9] E. Czuchaj, private communication, 2003;
- [10] J. Koperski, Eur. J. Phys. Special Topics 144 (2007) 107.
- [11] M. Czajkowski, J. Koperski, Spectrochim. Acta Part A 55 (1999) 2221.
- [12] G. Rodriguez, J.G. Eden, J. Chem. Phys. 95 (1991) 5539.
- [13] H.C. Tran, J.G. Eden, J. Chem. Phys. 105 (1996) 6771.
- [14] C. Bousquet, J. Phys. B: At. Mol. Phys. 19 (1986) 3859.
- [15] T. Grycuk, T. Kłoda, M.K. Kubkowska, T. Kutner, Opt. Appl. 36 (2006) 505.
- [16] M. Łukomski, M. Strojecki, M. Ruszczak, J. Koperski, Chem. Phys. Lett. 434 (2007) 171, Erratum, ibid. 436 (2007) 400.
- [17] J. Koperski, J.B. Atkinson, L. Krause, J. Mol. Spectrosc. 184 (1997) 300.
- [18] J. Koperski, E.S. Fry, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 39 (2006) S1125.
- [19] M. Strojecki, M. Ruszczak, M. Krośnicki, M. Łukomski, J. Koperski, Chem. Phys. 327 (2006) 229.
- [20] C.F. Bender, T.N. Rescigno, H.F. Schaefer, A.E. Orel, J. Chem. Phys. 71 (1979) 1122.
- [21] E. Czuchaj, F. Rebenrost, H. Stoll, H. Preuss, Chem. Phys. Lett. 225 (1994) 233.
- [22] F. Schautz, H.-J. Flad, M. Dolg, Theor. Chem. Acc. 99 (1998) 231.
- [23] M. Yu, M. Dolg, Chem. Phys. Lett. 273 (1997) 329.
- [24] C.F. Kunz, C. Hättig, B.A. Hess, Mol. Phys. 89 (1996) 139.
- [25] H.-J. Flad, F. Schautz, Y. Wang, M. Dolg, A. Savin, Eur. Phys. J.D 6 (1999) 243.
- [26] Y. Wang, M. Dolg, Theor. Chem. Acc. 100 (1998) 124.
- [27] M. Ruszczak, M. Strojecki, M. Łukomski, J. Koperski, Potential barrier in the $B1_u$ (5^1P_1) energy state of Cd_2 determined from excitation and fluorescence spectra recorded at the $B1_u - X0_g^+$ transition, submitted for publication.
- [28] G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure I Spectra of Diatomic Molecules, D. Van Nostrand, Princeton, 1950.
- [29] M. Łukomski, J. Koperski, Chem. Phys. Lett. 384 (2004) 317.
- [30] M. Strojecki, Rotational Spectra Simulator, version 1.6, 2007.
- [31] C.M. Western, PGOPHER, A Program for Simulating Rotational Structure, University of Bristol, <<http://pgopher.chm.bris.ac.uk>>.
- [32] J. Koperski, X. Qu, H. Meng, R. Kenefick, E.S. Fry, Rotational analysis of the (57,0) band of the $D1_u \leftarrow X0_g^+$ triplet–singlet transition in Hg_2 produced in a free-jet expansion beam. First step towards an experimental realization of a loophole-free test of Bell inequality, submitted for publication.
- [33] R.D. van Zee, S.C. Blankespoor, T.S. Zwier, J. Chem. Phys. 88 (1988) 4650.
- [34] V. Lukeš, M. Ilčin, V. Laurinc, S. Biskupič, Chem. Phys. Lett. 424 (2006) 199.
- [35] J. Koperski, J.B. Atkinson, L. Krause, J. Mol. Spectrosc. 184 (1997) 300.
- [36] NIST Physics Laboratory. <<http://physics.nist.gov/PhysRefData/Compositions/index.html>>.
- [37] K.A. Peterson, C. Puzzarini, Theor. Chem. Acc. 114 (2005) 283.

Spectroscopy of the ${}^11_u(5^1P_1)$ and ${}^10_u^+(5^1P_1)$ singlet electronic states of cadmium dimer: Bond lengths and verification of *ab initio* potentials

J. Koperski ^{*}, M. Ruszczak, M. Strojecki, M. Łukomski ¹

Smoluchowski Institute of Physics, Jagiellonian University, ul. Reymonta 4, 30-059 Kraków, Poland

Received 19 December 2006; in revised form 29 January 2007

Available online 15 February 2007

Abstract

A method of supersonic free-jet expansion beam combined with techniques of laser spectroscopy was used in investigation of vibrational and rotational structures in the ${}^10_u^+(5^1P_1)$ and ${}^11_u(5^1P_1)$ electronic energy states of Cd_2 . Laser induced fluorescence (LIF) excitation and dispersed fluorescence spectra recorded at the ${}^10_u^+ - X^10_g^+$ and ${}^11_u - X^10_g^+$ transitions provided spectroscopic characteristics of the excited and ground states as well as a shape of the repulsive part of the ground-state potential energy curve (PEC). Rotational structures of the ${}^{228}\text{Cd}_2$ isotopomer recorded in the $(v',v'') = (45,0)$ and $(38,0)$ bands of the ${}^10_u^+ \leftarrow X^10_g^+$ and ${}^11_u \leftarrow X^10_g^+$ transitions, respectively, were used for a direct determination of the ground- and excited-state bond lengths. Moreover, the 11_u -state interatomic potential was obtained numerically using an inverted perturbation approach (IPA). The position and height of the 11_u -state potential barrier was determined and compared with results of *ab initio* calculation. Analysis of Condon-internal-diffraction (CID) profiles in the bound-free dispersed fluorescence spectrum resulted in determination of a degree of repulsion between two ground-state Cd atoms in the dimer, supporting a hypothesis of a covalent admixture to the dominant van der Waals (vdW) bonding.

© 2007 Elsevier Inc. All rights reserved.

Keywords: Cadmium dimer; Bond lengths; Rotational-energy structures; Van der Waals molecules; Covalent admixture; Interatomic potentials; Supersonic free-jet beam

1. Motivation

In 1927 Mohler and Moore [1] reported a broad fluted band extending from 2650 Å to 2780 Å observed in absorption of cadmium at high pressure. The band originated from the transitions from the $X^1\Sigma_g^+$ Hund's-case-(a) electronic ground state to the bound well of the ${}^1\Sigma_u^+$ state correlating with the 5^1P_1 atomic asymptote (2288 Å). The same study reported a narrower structureless band centred at 2212 Å. Later, the 2212-Å band was interpreted by Cram [2] as originating from transitions starting from the $X^1\Sigma_g^+$ state and terminating at a potential barrier of the ${}^1\Pi_u$ state correlating with the same 5^1P_1 asymptote.

According to Cram, the barrier should have a maximum almost directly above the minimum of the $X^1\Sigma_g^+$ -state interatomic potential. The height of the barrier (E_b) was determined experimentally by Bousquet [3] who investigated the 2288 Å absorption resonance line broadened by pressure effects of cadmium. Bousquet found $E_b = 1300 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$ situated at the internuclear distance $R_b = 4.25 \pm 0.05 \text{ Å}$. Similar approach to study the potential of a Hund's-case-(c) equivalent, i.e., ${}^11_u(5^1P_1)$ state, was used by Grycuk et al. [4]. They obtained $E_b = 1250 \text{ cm}^{-1}$ and $R_b = 3.85 \text{ Å}$, respectively. Laser spectroscopy of the ${}^1\Pi_u$ (as well as the 11_u) state was never reported in the contrary to the ${}^1\Sigma_u^+(5^1P_1)$ and its Hund's-case-(c) equivalent (i.e., ${}^10_u^+$) which was studied in supersonic free-jet beam by Łukomski et al. [5,6]. In their low-resolution experimental studies, Łukomski et al. characterized the ${}^10_u^+$ state using a Morse-vdW function as well as a set of turning points resulted from an inverse perturbation approach (IPA)

^{*} Corresponding author. Fax: +48 12 633 8494.

E-mail address: ufkopers@cyf-kr.edu.pl (J. Koperski).

¹ Present address: Institute of Catalysis and Surface Chemistry, Polish Academy of Sciences, ul. Niezapominajek 8, 30-239 Krakow, Poland.

procedure. In case of the $X^10_g^+$ state, studies of Łukomski et al. concluded with a Born-Mayer representation for its repulsive wall. Among other results for the $^10_u^+$ and repulsive part of the $X^10_g^+$ state are those of Eden and co-workers [7,8].

An existence of the potential barrier in the $^1\Pi_u(5^1P_1)$ state was corroborated in *ab initio* calculations of Cd_2 interatomic potentials by Stevens [9] and for its Hund's-case-(c) equivalent, the 11_u state, by Bender et al. [10] in the studies (that also included the $^10_u^+(5^1P_1)$ state) in which they accounted for a spin-orbit (SO) coupling effect. *Ab initio* calculations of Cd_2 interatomic potentials were carried out without the SO coupling by Czuchaj and co-workers [11]. However, the SO coupling effect was taken into consideration by Czuchaj [12], and Czuchaj and Krośnicki [13] in their two different approaches to *ab initio* calculations of Cd_2 interatomic potentials (see Fig. 1). In Refs. [12,13] 20-valence electron models were applied and additionally several transition dipole moments M were calculated in function of internuclear distance R . Moreover, in the calculations Czuchaj and Krośnicki [13] took into consideration an influence of higher-lying electron energy states correlating with the 6^3S_1 and 6^1S_0 atomic asymptotes. Most likely, that was the reason of a large discrepancy

between the two sets of results, discrepancy that should be verified experimentally.

As stated above, there is no record of experimental determination of the whole 11_u -state interatomic potential, including its bond length, well depth (along with energies of v' vibrational levels directly accessible from the $X^10_g^+$ state) and potential barrier with its repulsive part spreading towards large R . It would be extremely valuable to have such a result in order to compare it with two sets of available *ab initio* potentials [12,13].

In this article, we present laser induced fluorescence (LIF) excitation and dispersed spectra recorded at the $^10_u^+ \leftarrow X^10_g^+$ and $^11_u - X^10_g^+$ transitions using method of a continuous supersonic free-jet expansion beam of Cd seeded in Ar (or Kr) crossed with a pulsed dye-laser beam. In case of the latter transition, a direct laser excitation from the lowest ground-state $v'' = 0$ level allowed to probe the excited-state vibrational-energy structure (the $v' \leftarrow v'' = 0$ bound \leftarrow bound transitions) in the proximity of the maximum of the barrier as well as to directly dissociate the Cd_2 using free \leftarrow bound transitions terminating on the repulsive (outer) part of the barrier. We also present an analysis of spectrally resolved rotational profiles recorded for the $^{228}Cd_2$ isotope in the $(v', v'') = (45, 0)$ and $(38, 0)$ vibrational bands of the $^10_u^+ \leftarrow X^10_g^+$ and $^11_u \leftarrow X^10_g^+$ transitions, respectively. The analysis enabled a direct determination of the ground-state (as well as the excited-state) bond lengths R_e and confront them with those of others group-12 metal dimers (i.e., Zn_2 and Hg_2). Eventually, it should be possible to support a theoretical hypothesis of a covalent admixture to the dominant vdW bonding in group-12 dimers [e.g., 14–16]. The second goal of this work was to verify the latest results of *ab initio* calculations [12,13] and point out these which are closest to the experimental findings.

2. Experimental method

The experimental procedure was described in details elsewhere [5,17]. Here, only the most relevant modifications applied in the reported studies are emphasized. The laser induced fluorescence (LIF) signal was observed in an evacuated vacuum chamber into which the Cd atoms seeded in Ar were injected through a nozzle with a 200- μm orifice. Molecules in a supersonic free-jet beam were irradiated with a second harmonic output of a Nd^{+} :YAG laser-pumped dye laser. The major modification of the experimental setup, in comparison to the previous low-resolution studies of the LIF excitation spectra [5,17], was application of a NarrowScan dye laser with an Autotracker system (BBO crystal) for the second harmonic generation (both Radiant Dyes Laser & Accessories GmbH). For high-resolution studies, the laser spectral bandwidth Δ_{las} was evaluated for the fundamental dye-laser frequency using monitor etalon (FSR = 0.2 cm^{-1}) and was found to be 0.06–0.08 cm^{-1} for the second harmonic. The laser and molecular beams were crossed at right angles in the chamber. A Doppler broadening caused by the presence of a

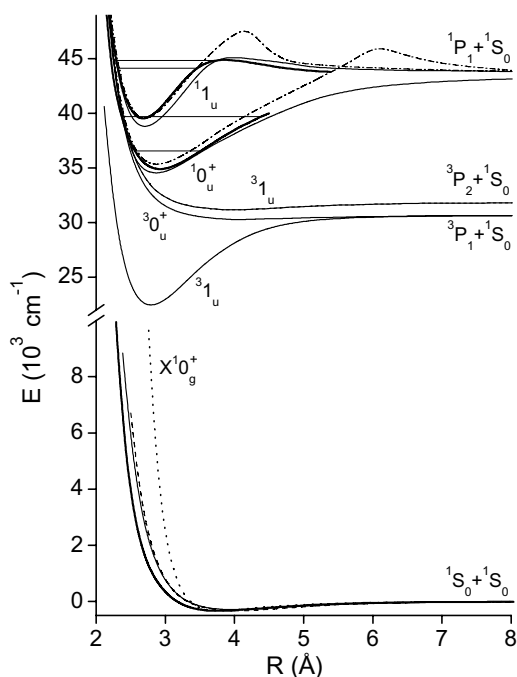


Fig. 1. Interatomic potentials of Cd_2 for the ground and several excited states. *Ab initio* potentials of Czuchaj [12] (thin solid lines) and Czuchaj and Krośnicki [13] (dash-dotted lines) are compared with result of Łukomski et al. [5] for the ground state (dashed line) and results presented here for the $X^10_g^+$, $^10_u^+(5^1P_1)$ [19] and $^11_u(5^1P_1)$ [20] states (thick solid lines). Ranges of investigated v' levels in the $^10_u^+(5^1P_1)$ and $^11_u(5^1P_1)$ potential wells are depicted with horizontal thin lines. The remaining $^30_u^+(5^3P_1)$, $^31_u(5^3P_1)$ and $^31_u(5^3P_2)$ states were investigated in Refs. [21,17] and [22], respectively. A Lennard-Jones (12-6) ground-state representation is also shown (dotted line, see text for details).

residual transverse velocity component in the molecular beam was estimated to be $0.1\text{--}0.15\text{ cm}^{-1}$ [18]. The LIF signal emitted perpendicularly to the plane containing both molecular and laser beams was detected by a photomultiplier (PM) tube (9893QB/350, Electron Tubes), recorded with a digital oscilloscope, integrated over 0–60-ns or 60–1200-ns time window for the bound \leftarrow bound or free \leftarrow bound transitions, respectively (time-filtration approach) and stored in a computer. The LIF dispersed spectra were recorded with laser wavelength set on a particular isotopic component of vibrational transition. Fluorescence from the interaction region in the beam was focused on the entrance slit of an Ebert-500 (Jarrel Ash) with 1800 grooves/mm grating monochromator that was fitted with a second PM (same type as above). The PM-monochromator system was wavelength-calibrated using Hg and Hg + Cd spectral lamps. Additionally, in all measurements the dye-laser second harmonic intensity was measured with a photodiode and was used to normalize the recorded LIF. The procedure decreased also an influence of the laser shot-to-shot instability on the measured signal.

Fig. 1 shows experimentally determined interatomic potentials of the Cd_2 for the ground $X^10_g^+$ (this study and Ref. [5]) as well as the $^10_u^+(5^1P_1)$ [19] and $^11_u(5^1P_1)$ [20] excited-states discussed in this article. The experimentally determined potentials are compared with two sets of results of *ab initio* calculations of Czuchaj [12], and Czuchaj and Krośnicki [13]. Fig. 1 shows also *ab initio* calculated potentials of Czuchaj [12] for the $^30_u^+(5^3P_1)$, $^31_u(5^3P_1)$ and $^31_u(5^3P_2)$ ungerade excited states that were investigated by Czajkowski and Koperski [21], Łukomski et al. [17] and Koperski et al. [22], respectively. In Section 4 the comparison shown in Fig. 1 will be discussed.

3. Results

3.1. Low- and high-resolution LIF excitation spectra

3.1.1. The $^10_u^+ \leftarrow X^10_g^+$ transition

Fig. 2(a) shows low-resolution experimental LIF excitation spectrum recorded at the $^10_u^+ \leftarrow X^10_g^+$ transition [5,6]. The spectrum consists of 36 structured $v' \leftarrow v'' = 0$ vibrational components (from $v' = 19$ to $v' = 54$). Details of the (45,0) vibrational band are presented in Fig. 2(b) in which ten well separated $A_1 + A_2$ components (where A_i is a Cd atomic mass number) can be distinguished. Simulation of the isotopic structure of the (45,0) band is shown in Fig. 2(c) and reflects a natural isotopic composition of Cd used in the experiment (i.e., eight stable Cd isotopes: ^{106}Cd , ^{108}Cd , ^{110}Cd , ^{111}Cd , ^{112}Cd , ^{113}Cd , ^{114}Cd and ^{116}Cd). A careful analysis of the low-resolution spectrum recorded in [5,6] allowed choosing an optimal (45,0) band for the high-resolution measurements. The choice was based on a compromise between an intensity of the $v' \leftarrow v'' = 0$ transitions given by Franck-Condon (F-C) factors, value of the Δv_{isot} isotopic shift (which depends on v') and shape of the dye-laser power curve.

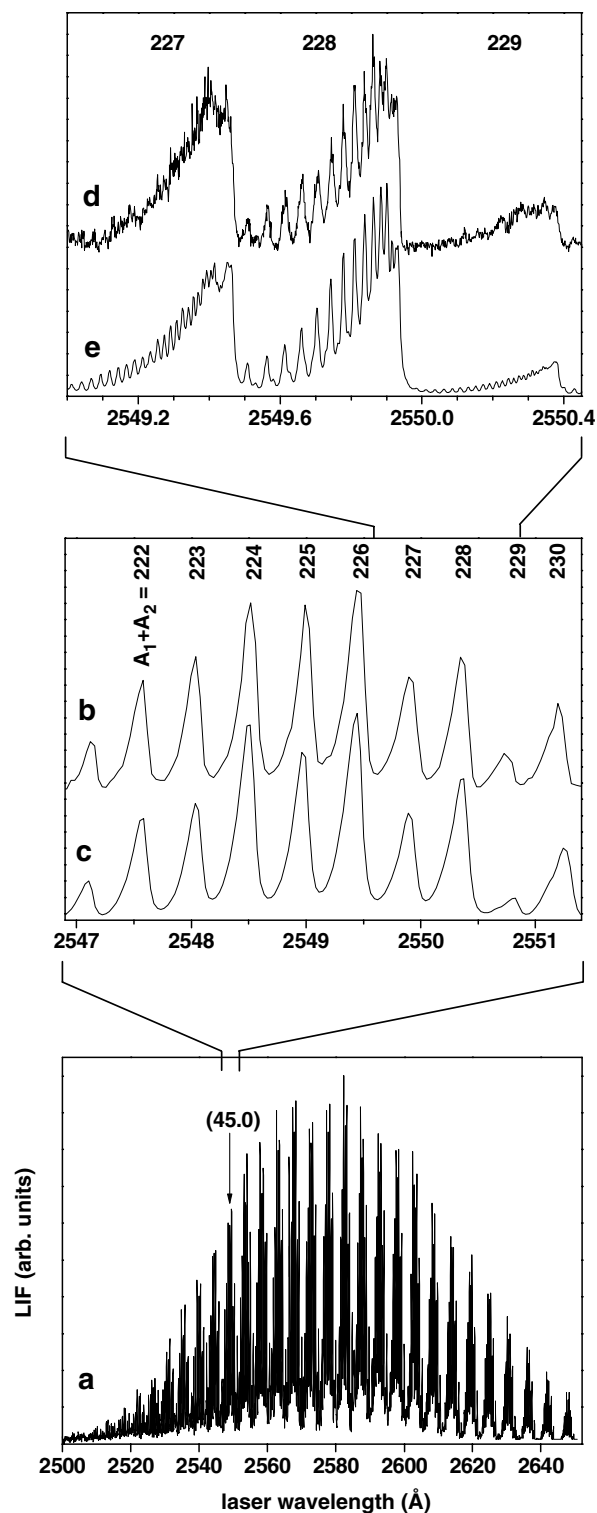


Fig. 2. (a) Low-resolution LIF excitation spectrum recorded at the $^10_u^+(5^1P_1) \leftarrow X^10_g^+$ transition in Cd_2 as reported in Refs. [5,6]; (b) experimental and (c) simulated structure of the (45,0) vibrational band showing all $A_1 + A_2$ isotopomers; high-resolution (d) experimental and (e) simulated [37] rotational profiles of the $A_1 + A_2 = 227, 228$ and 229 isotopomers.

Fig. 2(d) presents the selected part ($A_1 + A_2 = 227, 228, 229$ isotopomers) of the experimental high-resolution spectrum recorded within the (45,0) band as well as its simulation (trace (e)). The difference of the $^{228}\text{Cd}_2$ ($^{114}\text{Cd}^{114}\text{Cd}$

and $^{112}\text{Cd}^{116}\text{Cd}$) with the neighboring $^{227}\text{Cd}_2$ ($^{111}\text{Cd}^{116}\text{Cd}$ and $^{113}\text{Cd}^{114}\text{Cd}$) as well as $^{229}\text{Cd}_2$ ($^{113}\text{Cd}^{116}\text{Cd}$) isotopomers is clearly visible. The difference is understandable if one considers that the $^{228}\text{Cd}_2$ isotopomer consists of two combinations: $^{114}\text{Cd}^{114}\text{Cd}$ homonuclear which has relatively higher abundance (8.25%) and $^{112}\text{Cd}^{116}\text{Cd}$ with smaller abundance (3.61%). Moreover, the ^{114}Cd isotope has a zero nuclear spin ($I = 0$) thus, every second $J' \leftarrow J''$ transition (where J is a rotational quantum number) in the $^{114}\text{Cd}^{114}\text{Cd}$ spectrum is missing [23,24]. This produces sparser rotational spectrum than that of the $^{227}\text{Cd}_2$ and $^{229}\text{Cd}_2$ isotopomers shown in Fig. 2(d). Determination of the $B_{v''=0}$ and $B_{v'=45}$ rotational constants of the ground- and excited-state, respectively, based on an analysis of the rotational profile of the $^{228}\text{Cd}_2$ isotopomer.

The total energy term of a molecule is represented by the following expression:

$$T = T_e + G(v) + F_v(J), \quad (1)$$

where T_e , $G(v)$ and $F_v(J)$ are electronic, vibrational and rotational (for a given v) terms, respectively. In the model of anharmonic oscillator and non-rigid rotator to a good approximation Eq. (1) can be written as

$$T = T_e + \omega_e(v + 1/2) - \omega_e x_e(v + 1/2)^2 + \dots + B_v J(J + 1) - D_v J^2(J + 1)^2 + \dots, \quad (2)$$

where ω_e and $\omega_e x_e$ are vibrational frequency and anharmonicity, respectively, and B_v and D_v are rotational constants related to the nuclear moment of inertia and centrifugal force, respectively. For an electronic transition between the ground (T'') and excited (T') states, the $v(J', J'') = F_{v'}(J') - F_{v''}(J'')$ rotational part gives frequencies ν_P and ν_R of rotational lines in $P(J' = J'' - 1)$ and $R(J' = J'' + 1)$ branches, respectively

$$\nu_P(J) = -(B_{v'} + B_{v''})J + (B_{v'} - B_{v''})J^2 \quad (3a)$$

and

$$\nu_R(J) = 2B_{v'} + (3B_{v'} - B_{v''})J + (B_{v'} - B_{v''})J^2 \quad (3b)$$

where $J = J''$ (a Q -branch is not present, transitions between $\Omega = 0$ electronic states). In the rotational profile recorded for the $^{114}\text{Cd}^{114}\text{Cd}$, the $\Delta\nu_P$ and $\Delta\nu_R$ spacings between the consecutive rotational lines are given by the following expressions which yield direct information on the $B_{v'}$ and $B_{v''}$

$$\begin{aligned} \Delta\nu_P(J) &= \nu_P(J + 2) - \nu_P(J) \\ &= 2(B_{v'} - 3B_{v''}) + 4(B_{v'} - B_{v''})J \end{aligned} \quad (4a)$$

and

$$\begin{aligned} \Delta\nu_R(J) &= \nu_R(J + 2) - \nu_R(J) \\ &= 2(5B_{v'} - 3B_{v''}) + 4(B_{v'} - B_{v''})J \end{aligned} \quad (4b)$$

for P and R branches, respectively ($D_{v'}$ and $D_{v''}$ are negligible therefore were omitted [19]). It has to be noted that the $\Delta\nu_P(J)$ and $\Delta\nu_R(J)$ are different than those expressed

in Eqs. (3) for heteronuclear or homonuclear isotopomers with non-like nuclear spins I_1 and I_2 [25]. Analysis of linear $\Delta\nu_P(J)$ and $\Delta\nu_R(J)$ dependences allowed finding the $B_{v'=45} = 0.0277 \pm 0.0005 \text{ cm}^{-1}$ and $B_{v''=0} = 0.0206 \pm 0.0005 \text{ cm}^{-1}$ constants. Fig. 2(e) shows a simulation performed for the obtained $B_{v'=45}$ and $B_{v''=0}$ values, rotational temperature $T_r = 6 \text{ K}$, laser bandwidth of 0.08 cm^{-1} and Doppler broadening of 0.12 cm^{-1} .

The determination of the R'_e and R''_e required knowledge on the $^10_u^+$ - and $X^10_g^+$ -state interatomic potentials. Spectroscopic characteristics available for the two states from low-resolution study [5,6,21] are collected in Table 1. For the sake of the analysis, the vibrational constants of the $^10_u^+$ state (determined in [5,6] for the $A_1 + A_2 = 226$ isotopomer and represented by a Morse function) were re-calculated for the 228 isotopomer [19,24]. According to the relation between the B'_e rotational constant and moment of inertia of a rotating molecule, the R'_e can be calculated using formula

$$B'_e = h/8\pi^2 c \mu (R'_e)^2, \quad (5)$$

where B'_e is related to the $B_{v'}$ as follows

$$B'_e = B'_e - \alpha'_e(v' + 1/2) \quad (6)$$

where α'_e is estimated from the Pekeris relation [24]

$$\alpha'_e = \{6[\omega'_e x'_e (B'_e)^3]^{1/2} / \omega'_e\} - [6(B'_e)^2 / \omega'_e]. \quad (7)$$

Similar analysis was performed for the $X^10_g^+$ ground state. With respect to the obtained B'_e and B''_e values it has to be emphasized that more accurate and reliable is value of B''_e rather than that for B'_e as the later required an assumption that from the $v' = 45$ down to the bottom of the potential well ($v' = 0$) the $^10_u^+$ -state potential is well represented with a Morse function.

3.1.2. The $^1I_u \leftarrow X^10_g^+$ transition

Fig. 3(a) shows low-resolution LIF excitation spectrum recorded at the $^1I_u \leftarrow X^10_g^+$ transition [20]. In its short-wavelength part, the spectrum corresponds to free \leftarrow bound transitions with a distinct onset related to the top of the 1I_u -state barrier (compare with Fig. 1). In the bound \leftarrow bound part, the spectrum consists of 8 structured vibrational components (from $v' = 33$ to $v' = 40$). Details of the (38,0) vibrational band are presented in Fig. 3(b). A difference between relative intensities of the $A_1 + A_2$ isotopic components shown in Fig. 3(b) and those in the pattern shown in Fig. 2(b) has to be assigned to larger instabilities of the molecular beam intensity and to the fact that in Fig. 3(b) the laser-wavelength step was larger than that realized in Fig. 2(b). As can be seen, the situation improves (i.e., the differences are smaller) when one refers to the isotopic structure recorded for the (39,0) rather than the (38,0) band. The appreciable isotopic shift (approx. 6 cm^{-1}) provides information that the excitation from the $v'' = 0$ occurs to rather high v' levels. Furthermore, a Birge-Sponer (B-S) plot [24] for the recorded vibrational components reveals a distinct curvature (see insert in Fig. 3(a)) implying that the excitation occurs to v' near

Table 1
Spectroscopic characteristics of the $^10_u^+$, 11_u and $X^10_g^+$ states of Cd_2

	$^10_u^+(5^1P_1)$	$^11_u(5^1P_1)$	$X^10_g^+$
$B_{v'=45}$	0.0277 ± 0.0005^a	—	—
$B_{v'=38}$	—	0.0317 ± 0.0002^b	—
$B_{v''=0}$	—	—	0.0206 ± 0.0005^a
B_e	0.0343 ± 0.0007^a	—	0.0208 ± 0.0005^a
R_e	2.94 ± 0.03^a ; 3.03 ± 0.01^c ; 2.86^d	2.67 ± 0.05^b ; 2.69^d	3.77 ± 0.04^a ; 3.98^d ; 4.05^e ; 3.915^f ; 4.58^g ; 4.07^h
D_e^*	8693 ± 15^c ; 9085^d	4100^b ; 4910^d	330.5^h
E_b^*	—	1210 ± 10^b ; 1449 ± 5^d ; 1250^i ; 1300 ± 50^j	—
R_b	—	3.84 ± 0.05^b ; 3.95^d ; 3.85^i ; 4.25 ± 0.01^j	—
A^{**}	—	—	$(6.178 \pm 0.276) \times 10^{7c}$; $(11.12 \pm 0.44) \times 10^{7l}$
b^{**}	—	—	3.63 ± 0.01^c ; 4.065 ± 0.017^l
C^{**}	—	—	-362.91 ± 6.04^c ; -262.8 ± 8.2^l
ω_e	2.94 ± 0.03^a ; 3.03 ± 0.01^c ; 2.86^d	234^k	20.0^d ; 23.0^h
$\omega_e x_e$	0.325 ± 0.003^c	1.91^k	0.40 ± 0.01^h

All in (cm^{-1}) , except R_e and R_b in (\AA), and b in (\AA^{-1}).

^a Ref. [19], determined for the $^{114}\text{Cd}^{114}\text{Cd}$ isotopomer.

^b Ref. [20], determined for the $^{114}\text{Cd}^{114}\text{Cd}$ isotopomer.

^c Ref. [5], R_e , D_e , ω_e , $\omega_e x_e$ determined from analysis of the $A_1 + A_2 = 226$ isotopic component.

^d Refs. [5,12], *ab initio* calculations.

^e Ref. [31], *ab initio* calculations, covalent admixture.

^f Ref. [36], *ab initio* calculations, repulsive exchange interactions.

^g Eq. (8), pure dispersion forces.

^h Ref. [21], analysis of vibrational “hot” bands.

ⁱ Ref. [4], analysis of satellite band of the 2288 \AA atomic line.

^j Ref. [3], analysis of the 2288 \AA atomic line broadened by pressure effects of Cd.

^k Determined for $v' = 38$ from measured isotopic shift.

^l This work, from simulation of dispersed spectrum in Fig. 4.

* With respect to the 5^1P_1 atomic asymptote.

** Parameters of a $Ae^{-bR} + C$ Born-Mayer representation of the Cd_2 ground state.

the dissociation limit (or to the top of a potential barrier). For that reason, the B–S plot can not be used for an evaluation of the 11_u -state vibrational characteristics (such as ω'_e or $\omega'_e x'_e$). Consequently, using energies of the v' components for all $A_1 + A_2$ isotopomers recorded in the experiment we applied an inverse perturbation approach (IPA) procedure [26,27] in order to determine a shape of the 11_u -state interatomic potential down to the bottom of its well (details of using IPA can be found in [5,28]). In addition to the v' energies, the procedure requires an assumption of an initial 11_u -state potential which well approximates the real one. To generate such a potential, *ab initio* points of Ref. [12] were approximated with two analytical functions: Morse and Born-Mayer correlating to the 5^1D_2 and 5^1P_1 asymptotes, respectively. After a manual modification, the potential reproduced the measured v' energies with an assumed accuracy, and consequently was used as a starting one in the IPA procedure. The final result is presented in Fig. 1 showing reasonably good agreement with result of Ref. [12] departing, however, from result of Ref. [13]. The obtained potential has the $R'_e = 2.67 \text{\AA}$ bond length, as well as the $D'_e = 4100 \text{ cm}^{-1}$ well depth and the $E'_b = 1210 \text{ cm}^{-1}$ height of the barrier with respect to the 5^1P_1 asymptote. The top of the barrier is located at $R'_b = 3.84 \text{\AA}$. It appears that the height of the barrier is close to that obtained as a result of *ab initio* calculations of Ref. [12] (1449 cm^{-1}), but about 2600 cm^{-1} smaller than that of Ref. [13], pointing at the former as a result that is

closer to the experimental findings. It is necessary to emphasize that R'_b and E'_b are almost the same as those of Grycuk et al. [4] (see Table 1) obtained by employing a completely different experimental method.

Fig. 3(c) presents a rotational profile recorded for the $A_1 + A_2 = 228$ isotopomer within the (38,0) band as well as its simulation shown in trace (d). Analysis of the rotational structure (which had to include a Q -branch) with fixed $B_{v''=0} = 0.0206 \text{ cm}^{-1}$ value, as obtained from the analysis in Section 3.1.1, concluded with the rotational constant $B_{v'=38} = 0.0317 \pm 0.0002 \text{ cm}^{-1}$. Fig. 3(d) shows a simulation performed for the $B_{v'=38}$ and $B_{v''=0}$ values, rotational temperature $T_r = 8 \text{ K}$, laser bandwidth of 0.08 cm^{-1} and Doppler broadening of 0.12 cm^{-1} . The equilibrium rotational constant B'_e as well as the R'_e bond length for the 11_u state were not determined in the rotational analysis because their determination would have to employ an assumption that from the $v' = 38$, located very close to the potential barrier down to the bottom of the well, the 11_u -state potential is well represented with a Morse function which is a questionable assumption as shown in the B–S plot.

3.2. LIF dispersed spectra: the $^10_u^+$, $v' = 38 \rightarrow X^10_g^+$ and $^11_u, v' = 39 \rightarrow X^10_g^+$ transitions

The LIF dispersed spectra were recorded after excitation of a particular ro-vibrational level. The resulting fluorescence

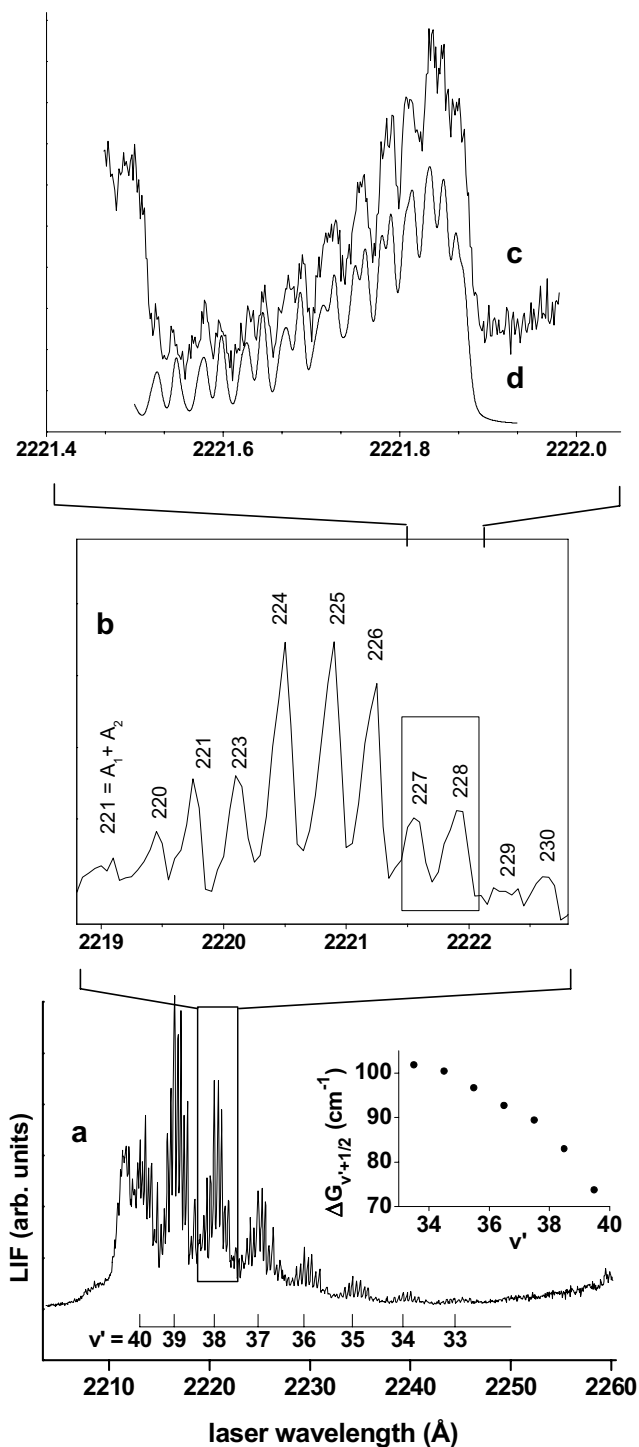


Fig. 3. (a) Low-resolution LIF excitation spectrum recorded at the ${}^11_u \leftarrow X^10_g^+$ transition; insert shows a Birge-Sponer plot for the $A_1 + A_2 = 228$ isotopomer; (b) structure of the (38,0) vibrational band showing all $A_1 + A_2$ isotopomers; high-resolution (c) experimental and (d) simulated [38] rotational profile of the $A_1 + A_2 = 228$ isotopomers of Cd_2 .

can terminate on the repulsive part (so-called Condon-internal-diffraction, CID) or on the discrete structure of bound levels of the ground electronic state. Analysis of the dispersed spectra can be useful in determination of a shape of the repulsive part of the ground-state potential

and/or verification of the v' quantum number of the level from which the fluorescence is emitted (so-called v' assignment in the excitation spectrum).

The ${}^10_u^+(5^1P_1) \rightarrow X^10_g^+$ fluorescence recorded after excitation of the $v' = 38$ and 39 was reported in [5,6]. One of the conclusion from that study was a representation of the ground-state repulsive branch with an $Ae^{-bR} + C$ Born-Mayer function (see Table 1) which is less repulsive than, for example, a Lennard-Jones (12-6) function [18] representative for a typical vdW dimer (see Fig. 1). The conclusion supported a hypothesis of a covalent admixture to the dominating ground-state vdW bonding in cadmium dimer [14–16].

Here, we present the ${}^11_u(5^1P_1) \rightarrow X^10_g^+$ fluorescence after an excitation of the $v' = 38$ level. Fig. 4 shows the experimental result (trace a) along with a simulation [29] (trace b) performed with an assumption of Born-Mayer and Morse functions representing the repulsive part of the ground state potential for internuclear distances R shorter and longer than 3.1 Å, respectively [5]. The functions were obtained by approximating points from RPOT [30] program reflecting the repulsive part of the ground-state potential from positions of maxima and minima in the dispersed spectrum of Fig. 4(a). Parameters A , b and C obtained in the simulation are collected in Table 1 and compared with those of Ref. [5]. It was found that the repulsive branch of the $X^10_g^+$ -state potential is practically the same as that determined by Łukomski et al. [5] from the ${}^10_u^+(5^1P_1) \rightarrow X^10_g^+$ dispersed spectra, but it is obtained for yet even smaller values of R (compare with Fig. 1). The difference comes from the facts that recently determined ground-state bond length $R_e'' = 3.77$ Å [19] is shorter than that from the low-resolution study of Ref. [21] adopted in [5] ($R_e'' = 4.07$ Å), and that the ${}^11_u \rightarrow X^10_g^+$ fluorescence probes shorter region of R than the fluorescence recorded at the ${}^10_u^+ \rightarrow X^10_g^+$ transition. Moreover, an evidence of a tunneling through the potential barrier from the excited $v' = 38$ level to the dissociating region was observed by recording the $5^1P_1 \rightarrow 5^1S_0$ atomic fluorescence (see feature marked with an asterisk in Fig. 4). Also, because in the CID pattern a shape of the v' -wavefunction squared can be observed, the v' quantum number was confirmed counting the maxima in the recorded spectrum.

4. Conclusions

4.1. Verification of results of *ab initio* calculations

As mentioned in Section 1, regarding the two ${}^10_u^+$ and 11_u lowest singlet states of Cd_2 , there are two sets of results of *ab initio* calculations of Czuchaj [12] and Czuchaj and Krośnicki [13]. They differ significantly as can be seen in Fig. 1 mainly with respect to the presence and/or height of potential barriers in the range of longer internuclear separations R . One of the objectives of this investigation was an experimental verification of those calculations. Fig. 1 shows a comparison of the results of Refs. [12] and [13]

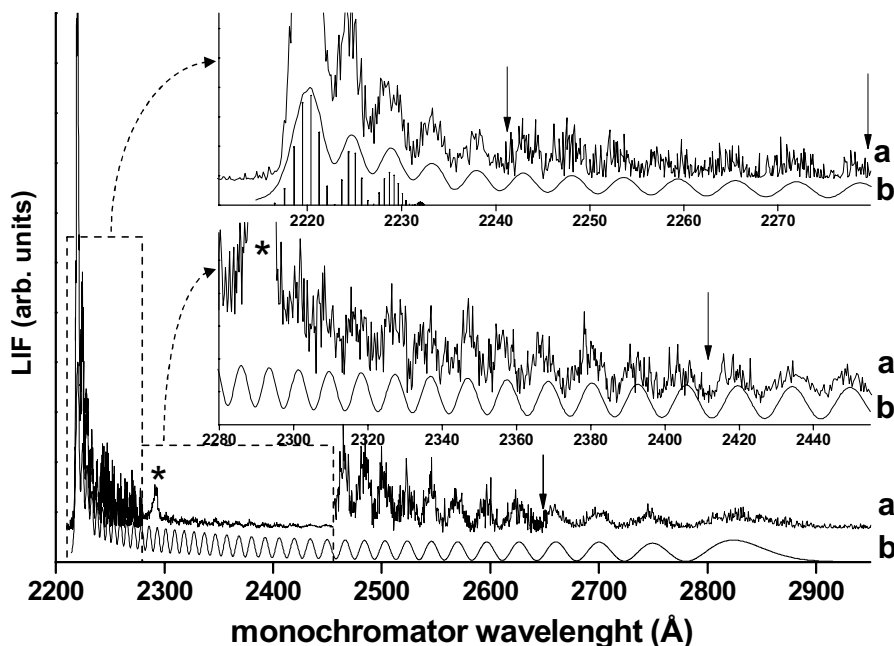


Fig. 4. (a) LIF dispersed spectrum recorded at the ${}^1I_u \rightarrow X^1O_g^+$ transition after the $v' = 38 \leftarrow v'' = 0$ excitation. (b) Simulation [29] of the bound \rightarrow free (solid line) and bound \rightarrow bound (vertical bars) parts of the spectrum. Two inserts show expanded short-wavelength parts of the spectrum. Arrows indicate places where fragments of the spectrum recorded with different sensitivity were joined. Asterisk indicate the $5^1P_1 \rightarrow 5^1S_0$ atomic fluorescence occurring after a tunneling process to the dissociating region through the barrier from the excited $v' = 38$ level.

with experimentally determined ${}^1O_u^+$ - and 1I_u -state potentials. The comparison is more reliable with respect to the 1I_u -state as it includes the range R where the barrier is located. It is distinctly clear that experimental potentials are closer to those of Czuchaj [12].

4.2. Covalent admixture to the vdW bonding

At this point it is worthwhile to compare the obtained results for the $X^1O_g^+$ -state bond length, $R_e'' = 3.77$ Å, with the results of *ab initio* studies, that is with results of Lukomski et al. $R_e'' = 3.98$ Å [5,6] as well as Schautz et al.

$R_e'' = 4.05$ Å [31]. For the group-12 M_2 dimers, a covalent admixture to a dominant ground-state vdW interaction was found in theoretical investigations [14–16,31,32]. It was corroborated in experimental studies for Hg_2 [33,34], Cd_2 [19] and – preliminarily – Zn_2 [35]. It is expected that the admixture reflects itself in a deviation of the R_e'' from the value obtained using a London formula for pure vdW interaction [18]

$$(R_e'')^6 = 2I_M\alpha_M^2/4D_e'' \quad (8)$$

where I_M and α_M are ionisation potential and static atomic polarizability of an M atom, respectively. The obtained absolute value of Cd_2 ground-state bond length of this work is much smaller than the $R_e'' = 4.58$ Å predicted from a pure vdW interaction (Eq. (8)), and close to the *ab initio* values $R_e'' = 4.05$ Å of [31], 3.98 Å of [5,6] and 3.915 Å of [36]. Our result indicates that hypothesis of a covalent admixture is plausible, can be supported by our experimental result and, consequently, the ground-state bonding in group-12 M_2 dimers (particularly in Cd_2) cannot be described as pure vdW interaction. Very recently, results of Dolg and co-workers were confirmed in theoretical studies of Lukeš et al. [36] showing that repulsive exchange interactions play an important role in stabilization of the Cd_2 bonding. However, because of still existing discrepancies (see Fig. 5) a quantitative evaluation of a covalent contribution to the interatomic bonding needs additional studies, especially for Zn_2 .

The covalent admixture to the ground-state vdW bonding manifests itself also by lowering a degree of repulsion in the short-range region of R . As seen in Fig. 1, the Cd_2

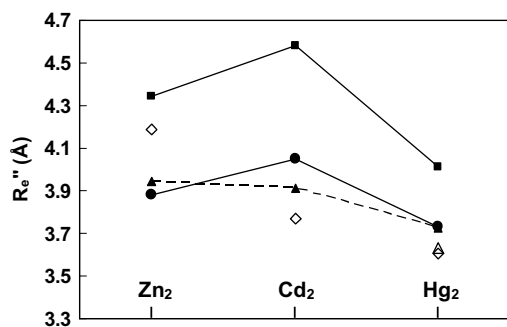


Fig. 5. Calculated and experimental R_e'' bond lengths plotted for 12-group M_2 dimers ($M=Zn, Cd, Hg$) according to: the London model of dispersion interaction (see Eq. (8)) (■), *ab initio* calculations of Schautz et al. [31] (●), and Lukeš et al. [36] (▲), and experimental results of: high-resolution spectroscopy of Koperski et al. [33], this work and low-resolution spectroscopy of Strojcecki et al. [35] for Hg_2 , Cd_2 and Zn_2 , respectively (◇), and high-resolution spectroscopy of van Zee et al. [34] for Hg_2 (△).

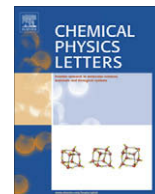
ground-state repulsive wall determined from LIF dispersed spectrum of Fig. 4 is much softer than that, for example, of a Lennard-Jones (12-6) potential reflecting repulsion in a pure vdW molecule. This can clearly indicate a presence of the admixture.

Acknowledgments

A help of Włodzimierz Jastrzębski of Polish Academy of Science in Warsaw and Asen Pashov of Sofia University in applying the pointwise IPA procedure is highly appreciated.

References

- [1] F.L. Mohler, H.R. Moore, *J. Opt. Soc. Am.* 15 (1927) 74–81.
- [2] S.W. Cram, *Phys. Rev.* 46 (1934) 205–209.
- [3] C. Bousquet, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 19 (1986) 3859–3879.
- [4] T. Grycuk, T. Kłoda, M.K. Kubkowska, T. Kutner, *Opt. Appl.* 36 (2007) in press.
- [5] M. Łukomski, J. Koperski, E. Czuchaj, M. Czajkowski, *Phys. Rev. A* 68 (2003) 042508-1–042508-13.
- [6] M. Łukomski, J. Koperski, E. Czuchaj, M. Czajkowski, *Phys. Rev. A* 69 (2004) 049901E.
- [7] G. Rodriguez, J.G. Eden, *J. Chem. Phys.* 95 (1991) 5539–5552.
- [8] H.C. Tran, J.G. Eden, *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 6771–6777.
- [9] W.J. Stevens, *Appl. Phys. Lett.* 35 (1979) 751–752.
- [10] C.F. Bender, T.N. Rescigno, H.F. Shaefer III, A.E. Orel, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 1122–1127.
- [11] E. Czuchaj, F. Reberstrost, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* 225 (1994) 233–239.
- [12] E. Czuchaj, private communication, 2003.
- [13] E. Czuchaj, M. Krośnicki, private communication, 2005.
- [14] M. Yu, M. Dolg, *Chem. Phys. Lett.* 273 (1997) 329–336.
- [15] C.F. Kunz, C. Hättig, B.A. Hess, *Mol. Phys.* 89 (1996) 139–156.
- [16] H.-J. Flad, F. Schautz, Y. Wang, M. Dolg, A. Savin, *Eur. Phys. J.D* 6 (1999) 243–254.
- [17] M. Łukomski, M. Ruszczak, E. Czuchaj, J. Koperski, *Spectrochim. Acta A* 61 (2005) 1835–1840.
- [18] J. Koperski, *Van der Waals Complexes in Supersonic Beams. Laser Spectroscopy of Neutral–Neutral Interactions*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [19] M. Łukomski, M. Strojecki, M. Ruszczak, J. Koperski, *Chem. Phys. Lett.* 434 (2007) 171–175.
- [20] M. Strojecki, M. Ruszczak, M. Łukomski, J. Koperski, *J. Chem. Phys.*, submitted for publication.
- [21] M. Czajkowski, J. Koperski, *Spectrochim. Acta A* 55 (1999) 2221–2229.
- [22] J. Koperski, M. Łukomski, M. Czajkowski, *Spectrochim. Acta A* 58 (2002) 927–932.
- [23] M. Łukomski, J. Koperski, *Chem. Phys. Lett.* 384 (2004) 317–319.
- [24] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules*, D. Van Nostrand, Princeton, 1950.
- [25] J.M. Brown, A. Carrington, *Rotational Spectroscopy of Diatomic Molecules*, Cambridge University Press, Cambridge, 2003.
- [26] W. Kosman, J. Hinze, *J. Mol. Spectrosc.* 56 (1975) 93–103.
- [27] C. Vidal, H. Scheingraber, *J. Mol. Spectrosc.* 65 (1977) 46–64.
- [28] M. Łukomski, J. Koperski, M. Czajkowski, *Spectrochim. Acta, Part A*. 58 (1757) (2002) 1757–1767.
- [29] R.J. LeRoy, G.T. Kraemer, BCONT 2.1. A Computer Program for Calculating Bound → Continuum Transition Intensities for Diatomic Molecules, University of Waterloo Chemical Physics Research Report CP-650R, 2001 (unpublished). The source of code and manual for this program may be obtained from the www site <http://theochem.uwaterloo.ca/~leroy>.
- [30] R.J. LeRoy, RPOT. A Computer Programs for Inversion of Oscillatory Bound-Continuum Spectra, University of Waterloo Chemical Physics Research Report CP-327, 1988 (unpublished).
- [31] F. Schautz, H.-J. Flad, M. Dolg, *Theor. Chem. Acc.* 99 (1998) 231–240.
- [32] Y. Wang, M. Dolg, *Theor. Chem. Acc.* 100 (1998) 124–133.
- [33] J. Koperski, X. Qu, H. Meng, R. Kenefick, E.S. Fry, *J. Chem. Phys.*, submitted for publication.
- [34] R.D. van Zee, S.C. Blankespoor, T.S. Zwier, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 4650–4654.
- [35] M. Strojecki, M. Ruszczak, M. Krośnicki, M. Łukomski, J. Koperski, *Chem. Phys.* 327 (2006) 229–236.
- [36] V. Lukeš, M. Ilčin, V. Laurinc, S. Biskupič, *Chem. Phys. Lett.* 424 (2006) 199–203.
- [37] M. Strojecki, *Rotational Spectra Simulator version 1.4*, 2005–2006.
- [38] PGOPHER, a Program for Simulating Rotational Structure, C.M. Western, University of Bristol, <http://pgopher.chm.bris.ac.uk>.



Short-range repulsion in the $D^1\Sigma_0^+$ -state potential of the ZnRg (Rg = Ne, Ar, Kr) complexes determined from a direct free \leftarrow bound excitation at the $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ transition

M. Strojecki^a, M. Krośnicki^b, J. Koperski^{a,*}

^a M. Smoluchowski Institute of Physics, Jagiellonian University, ul. Reymonta 4, 30-059 Kraków, Poland

^b Institute of Theoretical Physics and Astrophysics, University of Gdańsk, ul. Wita Stwosza 57, 80-952 Gdańsk, Poland

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 July 2008

In final form 22 September 2008

Available online 26 September 2008

ABSTRACT

Laser-induced fluorescence excitation spectra observed using the $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ transition were used to determine the $D^1\Sigma_0^+$ -state potential in ZnNe, ZnAr and ZnKr. The complexes were produced in a free-jet expansion beam and excited with a dye-laser beam from the ground to the excited state. Analysis of the unstructured free \leftarrow bound profiles yielded information on the short-range repulsive part of the $D^1\Sigma_0^+$ -state potential. *Ab initio* calculations of the potential energy curves for the ground and excited states as well as for electronic transition dipole moments of the studied transition were performed taking scalar relativistic and spin-orbit effects into account.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Supersonic beam method combined with techniques of laser spectroscopy is an excellent tool for investigation of van der Waals (vdW) molecules. The method can be used in determination of molecular electronic-state potentials from an analysis of laser-induced fluorescence (LIF) excitation and dispersed fluorescence spectra [1]. There are only few experimental [2–7] and theoretical [8–11] studies related to the ZnRg (Rg = He, Ne, Ar, Kr, Xe) vdW complexes. As discussed in [1], one of the reasons of such a lack of investigations of the ZnRg species are demanding experimental conditions that are crucial for creating the ZnRg complexes in the beam. From the experimental studies it is evident that only the $X^1\Sigma_0^+$ ground and $C^1\Pi_1$ excited (correlating with the 4^1P_1 asymptote) states (see Fig. 1) were spectroscopically characterized in the ZnNe [5,6], ZnAr [2,7], ZnKr [4] and ZnXe [3]. The lightest ZnHe complex has been systematically omitted due to extremely difficult experimental conditions for a production of the ZnHe complex in the beam (e.g., high temperature, high carrier gas pressure). A trial in our laboratory was also unsuccessful. This is in contrast with the CdHe and HgHe, the lightest of the CdRg and HgRg families, reported in [12–15] and [16–18], respectively. Concerning an absence of spectroscopical data for the ZnRg triplet electronic energy states correlating with the 4^3P_1 asymptote, this is probably due to, as it was suggested by Czuchaj et al. [8], the ‘abnormally’ long lifetimes of ZnRg in their $A^3\Sigma_0^+$ and $B^3\Pi_1$ excited states (as compared with those in CdRg and HgRg). Consequently, for the lowest-lying triplet molecular states, this makes LIF excitation

spectra impossible to be observed in the experiments carried out using supersonic beams [6].

Analysis of the rotational structures in the isotopically resolved LIF excitation spectra recorded using the $C^1\Pi_1 \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ transition in ZnNe [5], ZnAr [2], ZnKr [4] and ZnXe [3] allowed authors to come up with a simple model for the ‘pure- π ’ interactions of the Zn and Rg atoms in the $C^1\Pi_1$ state close to the bottom of its potential energy curve. Potential well depths (D_e), bond lengths (R_e), spectroscopic vibrational constants (ω_e , $\omega_e x_e$) as well as rotational constants (B_e , α_e , γ_e) were also determined for the ground and $C^1\Pi_1$ states. Furthermore, the $X^1\Sigma_0^+$ -state potential was characterized below and above its dissociation limit from LIF excitation spectra recorded for the ZnNe using the $C^1\Pi_1 \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ transition [6] and from the dispersed fluorescence recorded for the ZnAr using the $C^1\Pi_1(v' = 10) \rightarrow X^1\Sigma_0^+$ transition [7], respectively.

As shown in Fig. 1, the second electronic $D^1\Sigma_0^+$ singlet state correlating with the 4^1P_1 atomic asymptote is almost totally repulsive. It has been studied in a supersonic expansion beam by Wallace et al. [3] only for the heaviest ZnXe complex using the $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ transition and recording LIF bound \leftarrow bound and free \leftarrow bound excitation spectra. As a result, the authors characterized the $D^1\Sigma_0^+$ -state potential as the one having a very shallow well with approximately 23 vibrational levels. In the short-range of internuclear separations R its repulsive wall was not determined. In case of the remaining ZnRg complexes, the $D^1\Sigma_0^+$ state has not been investigated most probably due to a very small LIF signal (as concluded also in this experiment, see discussion below). On the other hand, for the ZnRg (Rg = Ar, Kr, Xe) Kaup and Breckenridge [19] estimated two A and b parameters of a Born-Mayer Ae^{-bR} representation that describes a repulsive wall of the $D^1\Sigma_0^+$ -state potential (see Table 1). The estimation ensured that the $1^1\Sigma^+$

* Corresponding author. Fax: +4812 633 8494.

E-mail address: ufkopers@cyf-kr.edu.pl (J. Koperski).

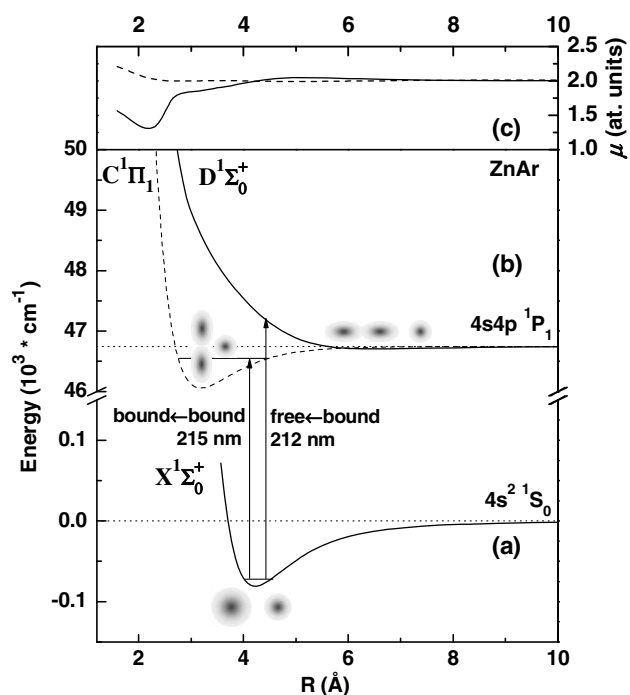


Fig. 1. Potential energy curves and their associated orbital interactions drawn for the (a) $X^1\Sigma_0^+$ ground as well as (b) two $D^1\Sigma_0^+$ and $C^1\Pi_1$ excited states of ZnAr correlated with the 4^1P_1 atomic asymptote. (c) μ – transition dipole moments calculated in this work for the $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ (solid line) and $C^1\Pi_1 \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ (dashed line).

Table 1

Parameters of Morse $D_e(1 - e^{-\beta(R-R_e)})^2$ and shifted Born-Mayer $Ae^{-bR} - C_0$ functions used as representations of the $D^1\Sigma_0^+$ -state potential energy curve correlating with the 4^1P_1 atomic asymptote. Parameters listed for ZnNe, ZnAr and ZnKr complexes were obtained in this work while those for ZnHe and ZnXe are from [8] and [3,19], respectively (see text for details)

	ZnHe ^a	ZnNe ^b	ZnAr ^b	ZnKr ^b	ZnXe
D_e (cm ⁻¹)	2.1	15	48	64	134 ^c
R_e (Å)	7.69	7.60	6.88	6.30	5.85 ^c
$\beta/10^3$ (Å ⁻¹)	–	0.50	0.52	0.63	0.71 ^c
A (cm ⁻¹)	–	9.5×10^4	1.6×10^5	5.1×10^5	1.0×10^{6d}
b (Å ⁻¹)	–	1.30	1.38	1.65	1.725 ^d
C_0 (cm ⁻¹)	–	40	80	80	–
$\Delta R = R_e' - R_e''$ (Å)	3.23	3.18	2.50	1.94	1.47 ^c

^a Ref. [8].

^b This work.

^c Ref. [3].

^d Ref. [19].

potentials of ZnAr, ZnKr and ZnXe are slightly less repulsive than analogous $^3\Sigma^+$ potentials.

Using a different experimental approach *i.e.*, investigation of absorption spectra recorded in the vicinity of the 4^1P_1 – 4^1S_0 resonance line in Zn (213.8 nm), Kubkowska et al. [20] investigated the $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ transition in ZnKr complex. From their analysis, vdW constants describing a long-range interaction between the Zn and Kr atoms in both $D^1\Sigma_0^+$ and $C^1\Pi_1$ excited states were determined. Also, in case of the $D^1\Sigma_0^+$ state, to make their simulations consistent with experimental results, a correction to the input *ab initio* [8] potentials for small R proved to be necessary.

In this Letter, we report first-time recorded LIF excitation spectra arising from $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ free \leftarrow bound transitions in ZnRg (Rg = Ne, Ar, Kr) complexes. Analysis of the spectra allowed determining a shape of the repulsive wall of the $D^1\Sigma_0^+$ -state potential for the three complexes. A comparison between the results obtained

for the ZnNe, ZnAr and ZnKr allowed also observing a noticeable regularity in the interaction between the Zn and Rg atoms in a short-range region of R .

2. Numerical calculations

The potential energy curves of the $D^1\Sigma_0^+$ and $C^1\Pi_1$ excited states as well as that for the $X^1\Sigma_0^+$ ground state of ZnAr complex are shown in Fig. 1a and b along with the $\mu(R)$ transition dipole moments (Fig. 1c) for the $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ as well as $C^1\Pi_1 \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ transitions studied in this work (similar diagrams can be drawn for the ZnNe and ZnKr). Potentials of the ground and excited states are represented with Morse function from [1] and *ab initio* potentials of Czuchaj et al. [8], respectively. In *ab initio* calculations [8] authors used complete-active-space multireference second-order perturbation method (CASPT2). The CASPT2 eigenenergies were employed in the spin-orbit (S–O) calculations as diagonal elements of the S–O matrix but the off-diagonal elements of the S–O operator were calculated using reference wavefunctions taken from the state averaged complete-active-space multiconfiguration self-consistent field CASSCF calculations. This approach offered a good agreement with experimental results in case of potential energies [1] (see also comparisons presented below) but was not sufficiently accurate for calculation of properties of the S–O states. One of the goals of *ab initio* calculations of this work was a determination of the $\mu(R)$ for the $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ and $C^1\Pi_1 \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ transitions. In order to get reliable data for the $\mu(R)$ one needs wavefunctions more accurate than those from CASSCF calculations. Consequently, to reach the goal we decided to perform internally contracted multi reference configuration interaction (ICMRCI) calculations.

In the ICMRCI calculations, the Zn and Rg cores were replaced by energy-consistent pseudopotentials (ECP) which account also for scalar-relativistic effects and S–O interaction. We used small core ECP originated from Stuttgart-Köln group. The ECP replacing ten (1s–2p) core electrons of Zn were taken from [21]. In turn, the ECPs approximating the Rg⁸⁺ cores were adopted from work of Nicklass et al. [22]. Application of the ECPs allowed reducing a number of the electrons treated explicitly up to 28. In the calculations for Zn, an augmented correlation-consistent polarized valence quadruple-zeta (aug-cc-pVQZ) atomic basis set developed by Peterson et al. [23] was used. The basis set was augmented by sets of even tempered *spd* diffuse functions (exponents: s – 0.0068, 0.0029, 0.0012; p – 0.0056, 0.0022; d – 0.0264, 0.0111; f – 0.0953, 0.0340; g – 0.2532) resulting in the (18s14p14d6f4g2h)/[10s9p8d6f4g2h] basis set.

In case of Ne, the contracted (11s10p5d3f2g)/[8s7p5d3f2g] basis set has *spd* basis functions taken from [22]. Three f (exponents 4.657, 1.524, 0.689) and two g (exponents 2.983, 1.224) sets of basis functions were derived from [24]. Thereafter, the basis set was augmented by four s (exponents 0.124, 0.0477, 0.0192, 0.0074), three p (exponents 0.0821, 0.0285, 0.0105) and two d (exponents 0.0880, 0.0241) sets of basis functions. On the other hand, the basis set for Ar was formed from a *spd* basis function taken from [22], and three f (exponents 1.325, 0.543, 0.294) and two g (exponents 1.007, 0.459) sets of functions originating from aug-cc-pVQZ basis set obtained by Woon and Dunning [25]. The basis set for Ar was augmented by three s (exponents 0.0577, 0.0254, 0.0111) basis functions, and two p (exponents 0.0394, 0.0163) and two d (exponents 0.0400, 0.0121) sets of even tempered basis functions resulting in (9s8p4d3f2g)/[7s6p4d3f2g]. The atomic basis set used for Kr was formed from *spd* basis function taken from work of Martin et al. [26]. Three f (exponents 0.9596, 0.4170, 0.2033) and two g (exponents 0.7504, 0.3532) sets of basis functions were derived from the aug-cc-pVQZ basis set [27]. Finally, the basis set for Kr was augmented by three s (exponents 0.0499, 0.0236, 0.0115),

two *p* (exponents 0.0316, 0.01498) and two *d* (exponents 0.1345, 0.0768) diffuse basis set functions resulting in (17s12p5d3f2g)/[7s6p5d3f2g] basis set.

The calculations were performed within the MOLPRO suite of *ab initio* programs [28]. For the excited states they were done on the CASSCF/ICMRCI [29–32] level of theory. Molecular orbitals were optimized within CASSCF method with equal weight for all singlet states correlating with the (4s²)¹S, (4s4p)¹P, (4s5s)¹S, as well as triplet states correlating with the (4s4p)³P and (4s5s)³S atomic asymptotes of Zn. The active space was formed by distributing 20 valence electrons of Zn and 8 valence electrons of Rg atoms at 3s, 3p, 3d outer core, 4s, 4p valence and 5s, 5p Rydberg orbitals of Zn and at *nsnp* Rg orbitals, where *n* equals 2, 3 and 4 for Ne, Ar and Kr, respectively. The 3s3p3d outer core Zn orbitals and *nsnp* Rg orbitals were optimized but kept doubly occupied in all configuration state functions. The resulting wavefunctions were used as references in the following ICMRCI calculations. On the ICMRCI level of theory, the 3s3p orbitals of Zn were set as core and not correlated, the 3d orbitals of Zn and the *nsnp* of Rg were kept as double occupied in all reference configuration state functions but these orbitals were correlated through single and double excitations. The 4s, 4p and 5s, 5p Zn orbitals did not have restricted occupation pattern. In order to account approximately for the neglect of higher order excitations, a Davidson correction (ICMRCI+Q) was used.

To improve an accuracy of the X¹Σ₀⁺-state potential energy curve, the potential was recalculated carrying out one-component closed-shell coupled-cluster calculations with inclusion of single and double excitations and perturbative account of triple excitations CCSD(T) [33,34]. In the calculations, all 28 electrons were correlated. It has been found that in the present calculations the basis set superposition error (BSSE) is appreciable and must be taken under account. BSSE was estimated using Boys-Bernardi counterpoise method [35]. The corresponding S–O effect was taken into account by diagonalization of the full two-component valence Hamiltonian which contains also the S–O part of the pseudopotential [36]. The S–O matrix was formed from all states correlating with the (4s²)¹S, (4s4p)¹P, (4s5s)¹S and the (4s4p)³P and (4s5s)³S atomic asymptotes of Zn. The off-diagonal Hamiltonian matrix elements were calculated in a space spanned by the ICMRCI wavefunctions. The diagonal elements of the Hamiltonian matrix corresponding to the excited states were set equal to the ICMRCI+Q eigenenergies. However, the energy of the ground state was shifted to the CCSD(T) energy.

The calculated transition dipole moments for the corresponding transitions in ZnAr are shown in Fig. 1c. The long range asymptotic behavior of the μ(*R*) is in line with qualitative predictions of Chu and Dalgarno [37] *i.e.*, μ(*R*) for the D¹Σ₀⁺ ← X¹Σ₀⁺ and C¹Π₁ ← X¹Σ₀⁺ transitions slightly increases and decreases, respectively while *R* decreases from the large values. In the short-range region, the μ(*R*) for the D¹Σ₀⁺ ← X¹Σ₀⁺ transition has a minimum which is a consequence of an avoided crossing (not shown in Fig. 1, see Fig. 5 instead) of the D¹Σ₀⁺ state with higher-lying ¹Σ₀⁺ state correlating with the 5¹S₀ atomic asymptote.

In Fig. 1 the D¹Σ₀⁺ ← X¹Σ₀⁺(*v*'' = 0) free ← bound and C¹Π₁(*v*'') ← X¹Σ₀⁺(*v*'' = 0) bound ← bound transitions that are investigated in this work were depicted with vertical arrows. Beside the free ← bound transitions, a direct excitation from the X¹Σ₀⁺ state to the region of the potential well of the D¹Σ₀⁺ state may result in bound ← bound transitions possible to be observed in the LIF excitation spectrum, however did not recorded in the experiment reported here.

3. Experimental

The apparatus and experimental procedure were described in details elsewhere [38,39]. Here, only the most important modifications applied for the purpose of this study are described. Zn atoms

seeded in Ne, Ar or Kr carrier gas (Linde Gas, each of 99.999% purity) under various pressures (from 10 bar to 13 bar depending on a particular Rg gas) were expanded into a vacuum chamber through a molybdenum nozzle with an orifice of 200 μm in diameter. At different stages of the experiment, either molybdenum or stainless steel oven was used. Frequency-doubled radiation from a Nd³⁺:YAG-laser-pumped-dye-laser (working with Stilbene 3 in Methanol) was crossed at right angles with a continuous free-jet supersonic beam. The total LIF signal from the region of interaction of the molecular and laser beams was recorded with a photomultiplier tube. The signal was integrated over a 100-ns time window with a digital oscilloscope (TDS2046B, Tektronix) and stored in a computer. The relative wavelength corresponding to the fundamental frequency of the dye laser was calibrated with an 0.005-nm accuracy using a pulsed wavemeter (WA4500, Burleigh). The absolute wavelength was calibrated with a 0.05-nm accuracy using an optogalvanic signal from an Ar-filled hollow cathode lamp (Sirah). The optogalvanic signal was simultaneously recorded with the LIF signal in function of a wavelength corresponding to the fundamental laser frequency. The identified ArI lines are: 425.120, 425.936, 426.629, 427.217 and 430.010 nm [40].

4. Results and discussion

Figs. 2–4 present the LIF excitation spectra of the ZnNe, ZnAr and ZnKr complexes, respectively, recorded to the blue and to the red from the Zn 4¹P₁–4¹S₀ atomic line. The spectrum recorded to the red corresponds to the C¹Π₁(*v*'') ← X¹Σ₀⁺(*v*'' = 0) bound ← bound transitions (traces (a)). It was recorded in this work in order to make measurements presented here consistent with those that have been analyzed previously [2,4–7]. Simulation of the C¹Π₁(*v*'') ← X¹Σ₀⁺(*v*'' = 0) bound ← bound transitions with a correct *v*''-assignment was also performed (traces (b)) taking into account the molecular isotopic composition and rotational energy structure

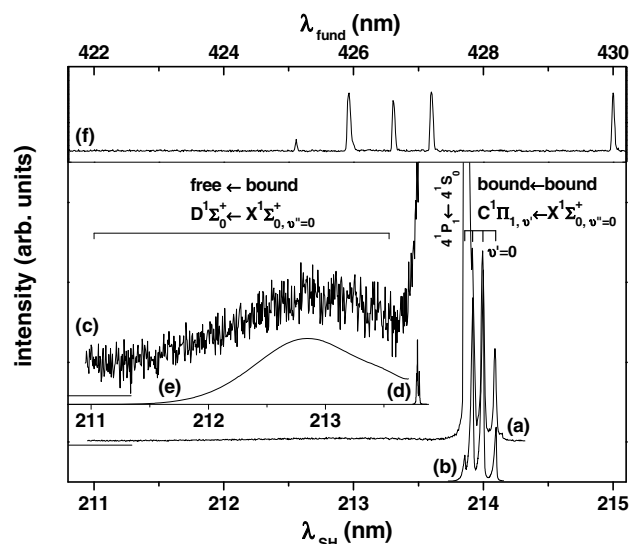


Fig. 2. The LIF excitation spectrum of ZnNe registered in the experiment (6-mm distance from the nozzle to the region of interaction with the laser beam, 13-bar stagnation pressure of the carrier Ne gas, 940-K oven temperature). (a) Total spectrum corresponding to the D¹Σ₀⁺ ← X¹Σ₀⁺(*v*'' = 0) free ← bound and to the C¹Π₁(*v*'') ← X¹Σ₀⁺(*v*'' = 0) bound ← bound transitions. (b) Simulation [42] of the C¹Π₁(*v*'') ← X¹Σ₀⁺(*v*'' = 0) transitions according to [5,6] is presented. (c) Magnified (x50) part of the spectrum showing the D¹Σ₀⁺ ← X¹Σ₀⁺(*v*'' = 0) free ← bound transitions. (d) Magnified (x10⁶) simulation [42] of the D¹Σ₀⁺(*v*'') ← X¹Σ₀⁺(*v*'' = 0) bound ← bound transitions (not recorded in the experiment). (e) Simulated [41] profile of the D¹Σ₀⁺ ← X¹Σ₀⁺(*v*'' = 0) free ← bound transitions with assumption of μ(*R*) = 1. (f) Optogalvanic signal from an Ar-filled hollow cathode lamp.

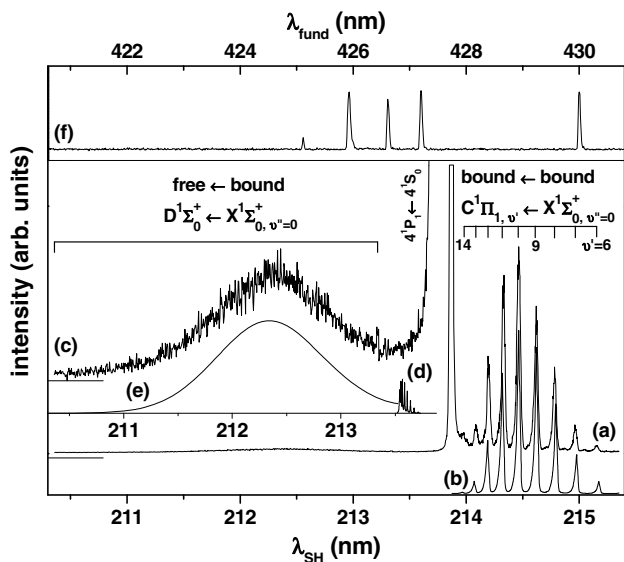


Fig. 3. The LIF excitation spectrum of ZnAr recorded in the experiment (5.5-mm distance from the nozzle to the region of interaction with the laser beam, 12-bar stagnation pressure of the carrier Ar gas, 940-K oven temperature). (b) Simulation of the $C^1\Pi_1(v') \leftarrow X^1\Sigma_0^+(v''=0)$ transitions according to [2] is presented. The remaining part of the caption as in Fig. 2.

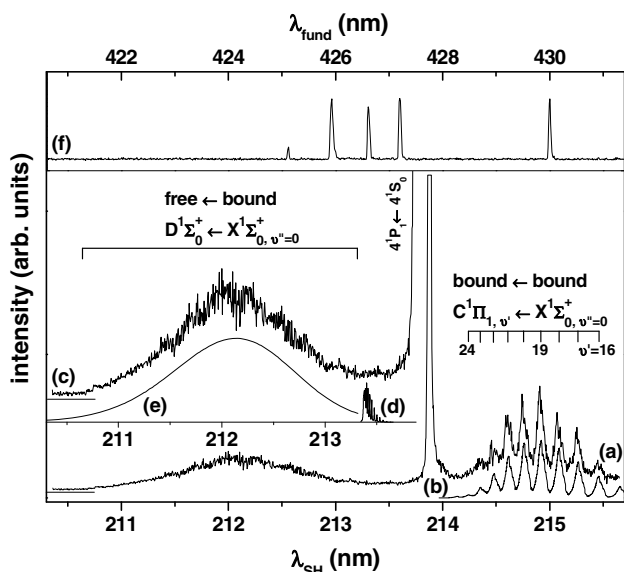


Fig. 4. The LIF excitation spectrum of ZnKr registered in the experiment (5-mm distance from the nozzle to the region of interaction with the laser beam, 12-bar stagnation pressure of the carrier Kr gas, 960-K oven temperature). (b) Simulation of the $C^1\Pi_1(v') \leftarrow X^1\Sigma_0^+(v''=0)$ transitions according to [4] is presented. (c) Magnified part ($\times 10$) of the LIF excitation spectrum showing the $D^1\Sigma_0^+(v''=0) \leftarrow X^1\Sigma_0^+(v''=0)$ free ← bound transitions. The remaining part of the caption as in Fig. 2.

of the transition. As one may expect, the structureless short-wavelength part of the spectra (traces (c)) arising from the $D^1\Sigma_0^+(v''=0) \leftarrow X^1\Sigma_0^+(v''=0)$ free ← bound transitions reflects a shape of the $v''=0$ -level wavefunction squared projected onto the repulsive part of the excited-state potential. Despite our effort, similarly as in the case of the CdAr and CdKr [38], the $D^1\Sigma_0^+(v') \leftarrow X^1\Sigma_0^+(v''=0)$ bound ← bound transitions were not recorded in the present experiment. One may suppose that this is due to the μ vs. R dependency for the $D^1\Sigma_0^+(v') \leftarrow X^1\Sigma_0^+(v''=0)$ transitions. However, as shown in Fig. 1c (solid line), the $\mu(R)$ does not distinctly change in the region of the $D^1\Sigma_0^+(v') \leftarrow X^1\Sigma_0^+(v''=0)$ excitation, thus this explanation

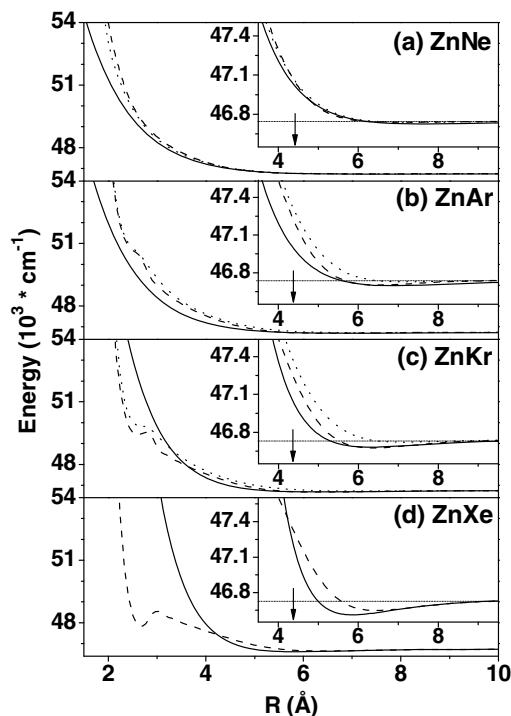


Fig. 5. Comparison of the $D^1\Sigma_0^+$ -state potentials obtained for (a) ZnNe, (b) ZnAr and (c) ZnKr. The experimental potentials of this work (solid lines) represented using Morse functions (see text for details) are compared with *ab initio* potentials of this work (dotted lines) and those of Czuchaj et al. [8] (dashed lines). The $D^1\Sigma_0^+$ -state potential obtained for (d) ZnXe by Wallace et al. [3] (solid line) and Czuchaj et al. [8] (dashed line) are also shown for comparison. Inserts show the potentials in energy regions (including potential wells) probed (a)–(c) in this experiment and (d) in [3]. Position of R_e' for each complex is depicted with arrow.

has to be considered with a reluctance. Most likely, the lack of the bound ← bound transitions in the spectrum is due to a large value of the $\Delta R = R_e'(D^1\Sigma_0^+) - R_e'(X^1\Sigma_0^+)$ bond lengths difference (see Table 1). As a result, values of the Franck-Condon (F-C) factors that determine the intensity of LIF in the excitation spectrum are very small. It should be noted that in Figs. 2–4 the simulated profiles of the spectrum due to the $D^1\Sigma_0^+(v') \leftarrow X^1\Sigma_0^+(v''=0)$ transitions (traces (d)) were simulated using *ab initio* potentials of this work and $\mu(R)$ from Fig. 1c and it was confirmed that the assumption of $\mu(R) = 1$ has a negligible effect on the final result of the simulated profile). However, in case of the ZnXe complex [3], similarly as for the CdXe [15], the F-C factors are considerably larger making the analogous bound ← bound transitions possible to be recorded in the LIF excitation spectrum.

The methodology and simulation procedure used for determination of the repulsive part of the $D^1\Sigma_0^+$ -state potential were analogous to those applied in [38]. The BCONT Fortran code [41] was employed to simulate the free ← bound profiles in the $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ transition (traces (e) in Figs. 2–4). In the simulation, the $X^1\Sigma_0^+$ ground state of each complex (ZnNe, ZnAr or ZnKr) was represented by a Morse function with parameters from [1]. In order to have an opportunity to compare the results of this work with those of our previous and future studies [15,38] both, shifted $Ae^{-bR} - C_0$ Born-Mayer, where C_0 is a constant, and $D_e(1 - e^{-\beta(R-R_e)})^2$ Morse representations of the $D^1\Sigma_0^+$ -state repulsive wall were used. The Morse-function parameters, i.e., D_e , R_e and $\beta = (8\pi^2 c \mu \omega_e x_e / h)^{1/2}$ where c , μ , $\omega_e x_e$ and h are speed of light, reduced mass, anharmonicity and Planck constant, respectively were firstly estimated from *ab initio* results of this work. Next, the parameters were slightly varied until simulations shown in traces (e) satisfactorily reproduced the experimental profiles. It has to be noted however,

that the experimental free \leftarrow bound spectrum maps only a small region *i.e.*, from 3.75 Å to 5.10 Å, of the $D^1\Sigma_0^+$ -state repulsive wall shown in inserts of Fig. 5. Moreover, having three free parameters (*i.e.*, D_e , R_e and β), an uncertainty in their determination has to be expected. As a consequence, we assumed that Morse-function parameters have to be as close as possible to those derived from *ab initio* calculations. The next step was to simulate the experimental profiles shown in Figs. 2–4 (traces (c)) but using the shifted Born-Mayer representation. It was done by choosing such values of A , b and C_0 parameters that allowed reconstructing the $D^1\Sigma_0^+$ -state Morse representation in the region of the $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ free \leftarrow bound spectrum. The $D^1\Sigma_0^+$ -state parameters are collected in Table 1.

Fig. 5a–c shows a comparison between the $D^1\Sigma_0^+$ -state potential energy curves obtained in this work (results of experimental (solid lines) and *ab initio* studies (dotted lines)) and those of Czuchaj et al. [8] (dashed lines). As mentioned above, inserts in Fig. 5a–c shows the potentials (including potential wells) with these parts of the repulsive walls actually probed in the experiment. As can be seen, the best agreement between the experimentally determined $D^1\Sigma_0^+$ -state potentials and those obtained as a result of *ab initio* calculations is in case of ZnNe, whereas for ZnAr and ZnKr the calculated potentials, using either ICMRCI+Q (this work) or CASPT2 [8] methods, depart slightly from the experimental ones. Moreover, for the ZnAr and ZnKr complexes, the ICMRCI+Q method underestimates the well depth of the $D^1\Sigma_0^+$ -state potential. For the ZnAr and ZnKr (as well as for ZnXe), in a vicinity of $R = 3$ Å one may notice a characteristic irregularity which, as stated earlier, has its origin in an avoided crossing with the higher-lying $D^1\Sigma_0^+$ electronic energy state. Unfortunately, this energy region was not accessible in the free \leftarrow bound transitions experimentally studied in this work. However, in Fig. 5 a comparison with results of *ab initio* calculations was also shown for smaller R in order to visualize a trend in the short-range repulsion. Also, for the sake of comparison, Fig. 5d presents the $D^1\Sigma_0^+$ -state potential obtained for ZnXe by Wallace et al. [3] (solid line) and Czuchaj et al. [8] (dashed line). Moreover, all of the potential parameters obtained in this work for ZnNe, ZnAr and ZnKr as well as those for ZnHe [8] and ZnXe [3,19] are collected in Table 1. As expected (and it agrees with conclusions drawn for the CdRg [38]), for the $D^1\Sigma_0^+$ -state repulsive walls shown in Fig. 5, repulsion increases in the order of Ne < Ar < Kr < Xe that corresponds to the order of magnitude of the Rg-atom ground-state α_{Rg} polarizabilities ($\alpha_{Ne} < \alpha_{Ar} < \alpha_{Kr} < \alpha_{Xe}$) [1]. It suggests a similar behavior in the interaction of an Rg-atom spherically-symmetric electron density distribution with an asymmetric excited Zn atom orbital in the $D^1\Sigma_0^+$ state as that which is anticipated to occur for Zn- and Rg-atom spherically symmetric electron density distributions in the $X^1\Sigma_0^+$ state [1] (see discussion below). Moreover, a general trend among well depths ($D_e^{He} < D_e^{Ne} < D_e^{Ar} < D_e^{Kr} < D_e^{Xe}$), bond lengths ($R_e^{He} > R_e^{Ne} > R_e^{Ar} > R_e^{Kr} > R_e^{Xe}$) and Born-Mayer potential parameters ($A_{Ne} < A_{Ar} < A_{Kr} < A_{Xe}$) of the ZnRg complexes (see Table 1) may indicate a vdW character of the bonding in the shallow $D^1\Sigma_0^+$ excited state, the bonding that is characteristics for the ground states of most of the MRg (M = Zn, Cd, Hg) complexes [1].

5. Conclusions

We reported first-time recorded LIF excitation spectra arising from the $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ free \leftarrow bound transitions in ZnRg (Rg = Ne, Ar, Kr) complexes. The complexes were produced in a free-jet expansion beam and excited with a dye-laser beam from the ground to the excited state. Analysis of the spectra allowed determining a shape of the repulsive wall of the $D^1\Sigma_0^+$ -state potential for the three complexes in the region from 3.75 Å to 5.10 Å of internu-

clear separations R . *Ab initio* calculations of the potential energy curves for the ground and excited states as well as for electronic transition dipole moments of the studied transition were performed taking scalar relativistic and spin-orbit effects into account. A comparison between the results obtained for the $D^1\Sigma_0^+$ -state of ZnNe, ZnAr, ZnKr, and those for ZnXe allowed observing an increasing repulsion in the interaction between the Zn and Rg atoms in the order of Ne < Ar < Kr < Xe which corresponds to the order of magnitude of the Rg-atom ground-state α_{Rg} polarizabilities. Concerning the ground state potentials, *ab initio* results for the $X^1\Sigma_0^+$ -state obtained in this work are similar to those calculated on the CCSD(T) level of theory by Czuchaj et al. [8] showing that also for the repulsive walls of the ZnRg ground states potentials a similar trend can be observed: the Zn and Rg atoms repulsion increases as α_{Rg} increases. However, the trend can not be confirmed in experimental results and therefore, calls for additional investigation which is planned in our laboratory.

Acknowledgements

The research was financed from 2007–2008 funds for science of Polish Ministry of Science and Higher Education (research project N N202 2137 33).

References

- [1] J. Koperski, van der Waals Complexes in Supersonic Beams. Laser Spectroscopy of Neutral-Neutral Interactions, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [2] I. Wallace, R.R. Bennett, W.H. Breckenridge, Chem. Phys. Lett. 153 (1988) 127.
- [3] I. Wallace, J.G. Kaup, W.H. Breckenridge, J. Phys. Chem. 95 (1991) 8060.
- [4] I. Wallace, J. Ryter, W.H. Breckenridge, J. Chem. Phys. 96 (1992) 136.
- [5] J.G. McCaffrey, D. Bellert, A.W.K. Leung, W.H. Breckenridge, Chem. Phys. Lett. 302 (1999) 113.
- [6] J. Koperski, M. Czajkowski, Phys. Rev. A 62 (2000) 012505.
- [7] J. Koperski, M. Czajkowski, J. Mol. Spectrosc. 212 (2002) 162.
- [8] E. Czuchaj, M. Krośnicki, H. Stoll, Chem. Phys. 265 (2001) 291.
- [9] E. Czuchaj, M. Krośnicki, Chem. Phys. Lett. 335 (2001) 440.
- [10] E. Czuchaj, M. Krośnicki, Spectrochim. Acta A 57 (2001) 2463.
- [11] N.C. Bera, A.K. Das, Chem. Phys. Lett. 437 (2007) 257.
- [12] J. Koperski, M. Czajkowski, J. Chem. Phys. 109 (1998) 459.
- [13] J. Koperski, M. Czajkowski, Chem. Phys. Lett. 350 (2001) 367.
- [14] M. Czajkowski, W. Kedzierski, J. Koperski, Spectrochim. Acta (A – Mol. Biomol. Spectr.) 67 (2007) 730.
- [15] M. Strojcecki, M. Krośnicki, M. Łukomski, J. Koperski, Excitation spectra of Cd-rare gas complexes recorded at the $D^1\Sigma_0^+ \leftarrow X^1\Sigma_0^+$ transition: from the heaviest CdXe to the lightest CdHe, manuscript in preparation.
- [16] M.-C. Duval, C. Jouviet, B. Soep, Chem. Phys. Lett. 119 (1985) 317.
- [17] K. Yamanouchi, S. Isogai, M. Okunishi, S. Tsuchiya, J. Chem. Phys. 88 (1988) 205.
- [18] J. Koperski, J.B. Atkinson, L. Krause, Proc. Opt. Soc. Am. Ann. Meeting 16 (1993) 20.
- [19] J.G. Kaup, W.H. Breckenridge, J. Phys. Chem. 99 (1995) 13701.
- [20] M.K. Kubkowska, K. Moczadłowska, T. Grycuk, T.M. Szczęśniak, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 38 (2005) 1279.
- [21] D. Figgen, G. Rauhut, M. Dolg, H. Stoll, Chem. Phys. 311 (2005) 227.
- [22] A. Nicklass, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, J. Chem. Phys. 102 (1995) 8942.
- [23] K.A. Peterson, C. Puzzarini, Theor. Chem. Acc. 114 (2005) 283.
- [24] T.H. Dunning Jr., J. Chem. Phys. 90 (1989) 1007.
- [25] D.E. Woon, T.H. Dunning Jr., J. Chem. Phys. 98 (1993) 1358.
- [26] J.M.L. Martin, A. Sundermann, J. Chem. Phys. 114 (2001) 3408.
- [27] K.A. Peterson, D. Figgen, E. Goll, H. Stoll, M. Dolg, J. Chem. Phys. 119 (2003) 11113.
- [28] H.-J. Werner et al. MOLPRO, version 2002.6, A Package of ab initio Programs, 2003, <<http://www.molpro.net>>.
- [29] P.J. Knowles, H.-J. Werner, Chem. Phys. Lett. 115 (1985) 259.
- [30] H.-J. Werner, P.J. Knowles, J. Chem. Phys. 82 (1985) 5053.
- [31] P.J. Knowles, H.-J. Werner, Chem. Phys. Lett. 145 (1988) 514.
- [32] H.-J. Werner, P.J. Knowles, J. Chem. Phys. 89 (1988) 5803.
- [33] C. Hampel, K. Peterson, H.-J. Werner, Chem. Phys. Lett. 180 (1992) 1.
- [34] P.J. Knowles, C. Hampel, H.-J. Werner, J. Chem. Phys. 99 (1993) 5219.
- [35] S.F. Boys, F. Bernardi, Mol. Phys. 19 (1970) 553.
- [36] A. Berning, M. Schweizer, H.-J. Werner, P.J. Knowles, P. Palmieri, Mol. Phys. 98 (2000) 1823.
- [37] X. Chu, A. Dalgarno, Phys. Rev. A 66 (2002) 024701.
- [38] M. Ruszczyk, M. Strojcecki, J. Koperski, Chem. Phys. Lett. 416 (2005) 147.
- [39] M. Strojcecki, M. Ruszczyk, M. Krośnicki, M. Łukomski, J. Koperski, Chem. Phys. 327 (2006) 229.

- [40] Atomic Energy Levels, C.E. Moore (Ed.), Natl. Bur. Stand. US NSRDS No. 35, US GPO, Washington, DC, 1971.
- [41] R.J. LeRoy, G.T. Kraemer, BCONT 2.2, University of Waterloo Chemical Physics Research Report CP-650R2, 2004. The source code: <http://www.leroy.uwaterloo.ca>.
- [42] R.J. LeRoy, LEVEL 7.7. A Computer Program for Solving the Radial Schrödinger Equation for Bound and Quasibound Levels, University of Waterloo Chemical Physics Research Report CP-655R, 2002. The source code: <http://www.leroy.uwaterloo.ca>.

Potential energy curves for the B^11_u state and short-range part of the $X^10_g^+$ state of Cd_2 determined from excitation and dispersed fluorescence spectra recorded using the $B^11_u \leftrightarrow X^10_g^+$ transition

M Ruszczyk¹, M Strojecki¹, M Łukomski² and J Koperski^{1,3}

¹ M Smoluchowski Institute of Physics, Jagiellonian University, ul. Reymonta 4, 30-059 Krakow, Poland

² Institute of Catalysis and Surface Physics, Polish Academy of Sciences, ul. Niezapominajek 8, 30-239 Krakow, Poland

E-mail: ufkopers@cyf-kr.edu.pl

Received 17 July 2008, in final form 6 November 2008

Published 1 December 2008

Online at stacks.iop.org/JPhysB/41/245101

Abstract

Laser-induced fluorescence excitation and dispersed fluorescence spectra of a cadmium dimer recorded using the $B^11_u \leftrightarrow X^10_g^+$ transition are reported. In the excitation, well-resolved isotopic structure of several $v' \leftarrow v'' = 0$ vibrational components (v' from 34 to 40) as well as a free \leftarrow bound unstructured band was recorded. The B^11_u -state interatomic potential was derived using the 'inverse-perturbation' fitting method. In the dispersed fluorescence after selective excitation of the B-state $v' = 39$ level of the $^{226}Cd_2$ molecular isotopic component, a Condon internal diffraction pattern was recorded and simulated, confirming the v' -assignment. Analysis of the dispersed fluorescence spectrum yielded information on the repulsive branch of the ground-state potential. The experimental results were compared with results of *ab initio* calculations as well as with experimental results of earlier studies.

1. Introduction

In 1927, Mohler and Moore [1] reported a wide structureless band centred at 221.2 nm observed in absorption of cadmium at high pressure. The band was interpreted by Cram [2] as originating from transitions starting from the $X^10_g^+$ ground state and terminating at a potential barrier of the B^11_u Hund's-case-(c) electronic state correlating with the 5^1P_1 atomic asymptote (228.8 nm, see figure 1). According to Cram, the barrier should have a maximum almost directly above the ground-state potential minimum. The existence of the potential barrier in the B^11_u state was corroborated in *ab initio* calculations of Cd_2 interatomic potentials by Stevens [3] and Bender *et al* [4]; however, they obtained surprisingly different values

for the depth of the potential well D'_e (700 cm^{-1} versus 8200 cm^{-1} , respectively). The height of the barrier, E'_b , was determined experimentally by Bousquet [5] who studied the pressure broadening of the 228.8 nm absorption resonance line of atomic cadmium. Bousquet found $E'_b = 1300 cm^{-1}$ for a barrier centred at internuclear distance $R'_b = 4.25 \text{ \AA}$. The B^11_u -state potential was also studied by Grycuk *et al* [6] using a similar approach. A preliminary study of the $B^11_u \leftrightarrow X^10_g^+$ transition was performed by Koperski *et al* [7] using laser-induced fluorescence (LIF) from a free-jet expansion beam of Cd seeded in a carrier gas. Moreover, a partially-resolved rotational profile recorded in the $(v', v'') = (38, 0)$ vibrational band of the $^{228}Cd_2$ molecular isotopic component, consisting of $^{112}Cd^{116}Cd$ and $^{114}Cd^{114}Cd$ isotope combinations, allowed us to obtain an estimate of the B^11_u -state bond length ($R'_e \approx 2.67 \text{ \AA}$) [8].

³ Author to whom any correspondence should be addressed.

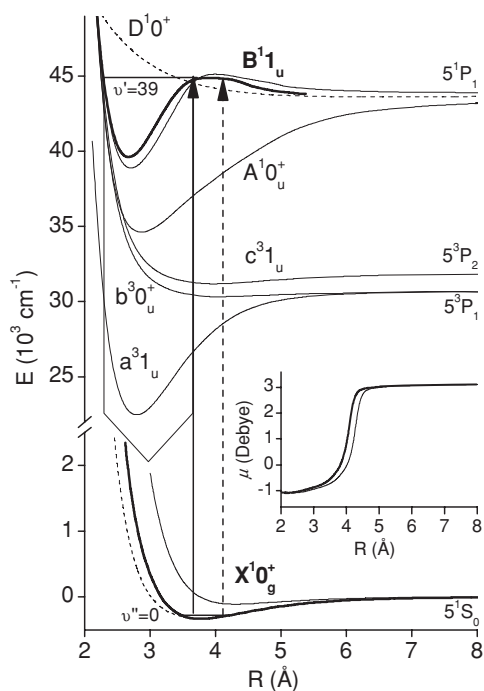


Figure 1. Interatomic potentials for the ground and several excited electronic states of Cd_2 correlating with the 5^3P_1 , 5^3P_2 and 5^1P_1 atomic asymptotes. The potentials drawn with thin solid lines are the results of *ab initio* calculations of Czuchaj [10] (states $X^10_g^+$, $A^10_u^+$ and B^11_u) and Czuchaj and Krośnicki [11] (states a^31_u , $b^30_u^+$ and c^31_u). The experimentally derived potentials of this study (states $X^10_g^+$ and B^11_u) are drawn with thick solid lines. The $X^10_g^+$ -state potential of Łukomski *et al* [12] is presented with the thin dashed line. Vertical arrows show $v' = 39 \leftarrow v'' = 0$ bound \leftarrow bound transition (solid arrow) as well as free \leftarrow bound transition to the repulsive part of the B^11_u -state potential barrier (dashed arrow). Fluorescence emitted mainly to the repulsive part of the $X^10_g^+$ state potential is shown with a block arrow. The inset shows the $\mu(R)$ dipole moment for the $B^11_u \leftrightarrow X^10_g^+$ transition according to the *ab initio* calculations [10] (thin solid line) and shifted due to a correction resulting from a simulation of the excitation spectrum (thick solid line). The D^10^+ state of CdAr correlating with the 5^1P_1 asymptote, studied in [17], is shown with the thin dashed line.

Ab initio calculations of Cd_2 interatomic potentials were carried out by Czuchaj and coworkers [9] without spin-orbit (SO) coupling. The SO coupling was taken into consideration by Czuchaj [10] and Czuchaj and Krośnicki [11] in two later calculations. In [10], an electronic dipole moment μ for transitions from the ground to several excited states was also calculated as functions of the internuclear distance R (e.g. see the inset in figure 1).

Figure 1 shows the *ab initio* interatomic potential reported in [10] for the B^11_u excited state studied here along with that for the $A^10_u^+$ state investigated in [8, 12] which correlates with the same 5^1P_1 atomic asymptote. From the result of the *ab initio* calculations it is apparent that the barrier in the B^11_u state is a result of an avoided crossing with a higher-lying 11_u state (correlating with e.g. 5^1D_2) and that it is located almost above the minimum of the ground-state potential energy curve. If this is correct, in the excitation from the lowest $v'' = 0$ level one should expect to see both bound \leftarrow bound (to v' levels close to the top of the barrier) and free \leftarrow bound transitions (to the

repulsive part of the barrier; see figure 1 for details). The inset in figure 1 shows the calculated transition moment function μ [10] for the $B^11_u \leftrightarrow X^10_g^+$ transition plotted versus R . Near R'' , $\mu(R)$ changes very rapidly, indicating yet again that the B^11_u -state potential most likely embodies an avoided crossing near the maximum of the potential energy curve, and thus that $\mu(R)$ should have a large influence on the occurrence of the LIF excitation and dispersed fluorescence spectra recorded using the $B^11_u \leftrightarrow X^10_g^+$ transition.

There is no record of an experimental determination of the whole B^11_u -state potential, neither for its well nor for the location or the shape of the barrier along its repulsive part spreading towards large R . Knowledge of this higher-lying excited-state potential may help, e.g. in preparation of multi-step photoassociation schemes for Cd_2 or Hg_2 performed in magneto-optical traps [13, 14] and/or intramolecular (e.g. vibrational) cooling schemes analogous to that proposed by Walther for Hg_2 [15]. Also, it is important to have such a result in order to compare it with results of previous experimental investigations of other researchers [5, 6] and available *ab initio* calculations [3, 4, 10, 11].

In this paper, we report a complete analysis of LIF excitation and dispersed fluorescence spectra recorded for the $B^11_u \leftrightarrow X^10_g^+$ (bound \leftarrow bound, free \leftarrow bound and bound \rightarrow free) system using a continuous free-jet expansion beam of Cd seeded in Ar (or Kr) crossed with a pulsed dye-laser beam. Direct laser excitation from the $v'' = 0$ ground-state level allowed probing of the excited-state vibrational-energy structure (i.e. via the $v' \leftarrow v'' = 0$ bound \leftarrow bound transitions) near the maximum of the potential barrier, as well as by directly photodissociating the Cd_2 molecules via free \leftarrow bound transitions terminating on the repulsive part of the B^11_u -state potential barrier. Moreover, a spectral analysis of the fluorescence emitted after selective excitation of $v' = 39$ allowed us to corroborate the v' -assignment in the excitation spectrum, as well as to correct the shape of the repulsive part of the $X^10_g^+$ -state potential from that reported in our earlier study [12].

2. Experimental details

Details of the experimental procedure were presented elsewhere [12], so only the most relevant modifications applied in this study are discussed here. A molecular beam source (consisting of an oven body and a cartridge with nozzle) was fabricated from stainless steel. The source was filled with Cd (Aldrich, purity 99.999%, natural abundance), and Ar (Linde, purity 99.999%) or Kr (Linde, purity 99.99%) was used as carrier gases at pressure of 10 bar. The molecular beam source was heated up to 900–950 K. The Cd atoms seeded in Ar or Kr were injected through the nozzle orifice (diameter 200 μm) into an evacuated expansion chamber (note: in this study, Kr was used to verify that the observed spectra do originate from Cd_2 and not from CdRg complexes, $\text{Rg} = \text{Ar}, \text{Kr}$). The vibrational temperature in the beam was estimated [16] to be approximately 30 K. The molecules in the beam were irradiated with a dye laser (LCR1 of Sopra with Coumarine 120 in methanol) at a distance of 5–7 mm from the nozzle. The dye

laser was pumped with the third harmonic output of a Nd⁺:YAG laser (Powerlite of Continuum, Series 7000). The frequency of the dye laser was doubled in an Autotracker system (Radiant Dyes Laser & Accessories) employing a BBO-I crystal. The frequency calibration of the dye-laser fundamental output was verified to within a 1.0 cm⁻¹ uncertainty against a pulsed wavemeter (WA4500, Burleigh) and an optogalvanic cell with Ar (Sirah Laser- und Plasmatechnik). The spectral linewidth of the dye-laser fundamental output was measured using a Fabry–Perot etalon (FSR 0.66 cm⁻¹) and estimated to be approximately 0.5 cm⁻¹.

The excitation spectra were recorded by collecting the total LIF from the interaction region on the cathode of a photomultiplier (PM) tube (Electron Tubes, type 9893QB/350) while tuning the laser frequency. The dispersed fluorescence spectra were recorded with the laser frequency centred on the $\nu' = 39 \leftarrow \nu'' = 0$ transition for the chosen molecular isotopic component, with the LIF focused on the entrance slit of an Ebert-500 (Jarrel Ash) monochromator (MON) with 1800 grooves mm⁻¹ grating that was fitted with the above PM, while changing the MON wavelength. To optimize resolution and/or signal intensity, the measurement of the dispersed spectrum was divided into five parts, each recorded with a different width of the MON slits (from 0.3 mm to 1.2 mm for the most short- and most long-wavelength parts of the spectrum, respectively). The MON–PM system was wavelength-calibrated using a Hg+Cd spectral lamp. Additionally, the dye-laser second harmonic intensity measured with a photodiode was used to normalize the recorded LIF. The procedure also decreased the influence of the laser shot-to-shot instability of the measured signal.

The measured LIF consists of two different kinds of signals differing in their temporal characteristics. In the first time interval of 0–60 ns relative to the origin of the dye-laser pulse, the LIF was dominated by bound \leftarrow bound transitions while in the second one from 60 ns to 1200 ns, the LIF originated mostly from photodissociation of the Cd₂ molecules (free \leftarrow bound transitions) (see discussion below). In order to properly discriminate between the two parts of the signal, the detection of the spectra was time-gated. This procedure allowed us to separate the measurements into different time windows and to obtain a lifetime separation of the LIF signal. This is mainly because of longer persistence of the fluorescence from free ⁵¹P₁Cd atoms than that from Cd₂ molecules in the B¹_u state.

3. Results

Traces (a) and (b) in figure 2 show the B¹_u \leftarrow X¹_g⁺ LIF excitation spectrum recorded employing the above-mentioned time-gating procedure. Figure 2(a) presents the spectrum recorded with a short-time-interval detection. The recorded $\nu' \leftarrow \nu'' = 0$ bound \leftarrow bound transitions extend from 221.2 nm to 224.7 nm (i.e. from 45 194 cm⁻¹ to 44 490 cm⁻¹ with respect to the energy of $\nu'' = 0$) and consist of eight vibrational components with well-resolved isotopic structure (see trace (c)). The large isotopic shifts (of approx. 6 cm⁻¹) indicate that relatively high ν' levels (estimated to be

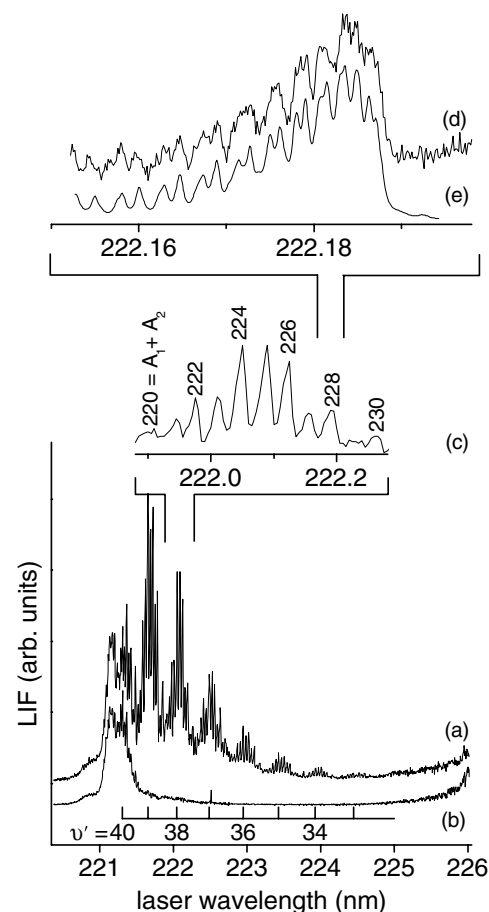


Figure 2. The LIF excitation spectrum of Cd₂ recorded using the B¹_u \leftarrow X¹_g⁺ transition using (a) short- and (b) long-time interval detection method (time-gating) and obtained using a LCR1 dye laser; (c) isotopic structure of the (ν' , ν'') = (38, 0) vibrational band with A₁ + A₂, depicting the A₁+A₂ Cd₂, shown above the components; (d) experimental and (e) simulated rotational profiles of the A₁ + A₂ = 228 molecular isotopic component recorded with a narrow-band dye laser and studied in [8]. The most long-wavelength part of the spectra in (a) and (b) shows a part of the D¹₀⁺ \leftarrow X¹_g⁺ free \leftarrow bound excitation spectrum in CdAr studied in [17]. All vibrational level energies recorded in the excitation spectrum are collected in table 4.

$\nu' = 33$ –40) are excited. Moreover, a Birge–Spencer plot for the recorded vibrational components of the ²²⁸Cd₂ molecular isotopic combination (not shown here) revealed a distinct positive curvature. This implies that indeed for few last ν' levels the excitation from the $\nu'' = 0$ approaches the top of the barrier and therefore, strong anharmonic behaviour appears in this region of excitation. The conclusion was based on the fact that all the recorded energies of the highest ν' levels are located noticeably far (i.e. approx. 1500 cm⁻¹) from the ⁵¹P₁ atomic asymptote, and that the potential barrier was predicted in theory [3, 4, 10] and as a result of previous experiments [5, 6].

Figure 2(b) shows the excitation spectrum recorded with a long-time-interval detection. In this regime, photodissociation of the Cd₂ molecules dominates, giving rise to a wide unstructured maximum which corresponds to free \leftarrow bound transitions most likely terminating on the outer (repulsive)

part of the B^11_u -state potential barrier. Analysis of trace (b) in figure 2 allowed us to estimate the height of the barrier (see section 4.1). In the long-wavelength part of both traces (a) and (b), both spectra rise up slightly. This corresponds to the onset of a previously analysed [17] spectrum recorded using the $D^10^+ \leftarrow X^10^+$ free \leftarrow bound transition in CdAr (or CdKr) (see figure 1).

In order to verify the v' -assignment in the LIF excitation spectrum presented in figure 2(a), as well as to determine the repulsive part of the ground-state potential, a dispersed fluorescence spectrum was recorded after a selective excitation of the $v' = 39 \leftarrow v'' = 0$ vibrational transition, giving rise to the so-called Condon internal diffraction (CID) pattern discussed below (see section 4.2).

4. Analysis and discussion

4.1. The LIF excitation spectrum

To analyse the LIF excitation spectrum shown in figure 2(a), a pointwise inverse perturbation approach (IPA) procedure proposed by Pashov *et al* [18] was employed. In this procedure, the B^11_u -state internuclear potential represented by a ‘natural’ cubic spline function through a set of turning points was optimized so as to reproduce position of energy levels recorded experimentally for all $A_1 + A_2$ Cd₂ isotopic combinations (A_1 and A_2 are Cd mass numbers). This procedure required the assumption of an initial shape for the B^11_u -state potential. The *ab initio* calculated potentials of Czuchaj [10], and Czuchaj and Krośnicki [11] could not be used; they reproduce the experimental energies sufficiently poorly that the IPA procedure was not convergent. For this reason, it was necessary to use a different approach and to construct an initial analytical potential with parameters that would allow manipulating of its position and shape.

Following a procedure proposed by Tellinghuisen [19], the initial potential was defined as the result of 2×2 diagonalization involving two simple functions (see figure 3(a)) coupled by a parameter w' : (i) $\tilde{U}'_{BM}(R)$ represents repulsive part of the B^11_u -state potential barrier and is described by a Born–Mayer function correlating with the 5^1P_1 atomic asymptote

$$\tilde{U}'_{BM}(R) = \tilde{A}' \exp(-\tilde{b}'R), \quad (1)$$

where \tilde{A}' and \tilde{b}' are constants, and (ii) $\tilde{U}'_M(R)$ represents a potential well described by a Morse function correlating with a higher atomic asymptote (e.g. here with the 5^1D_2). Accordingly, the Morse potential has a form

$$\tilde{U}'_M(R) = \tilde{\Delta}' + \tilde{D}'_e \{[\exp(-\tilde{\beta}'(R - \tilde{R}'_e)) - 1]^2 - 1\}, \quad (2)$$

where $\tilde{\Delta}'$ is the energy of the 5^1D_2 asymptote relative to the 5^1P_1 asymptote, and \tilde{R}'_e , \tilde{D}'_e and $\tilde{\beta}'$ are Morse-potential equilibrium internuclear distance, well depth (from the bottom to the energy of the 5^1D_2 asymptote) and a constant, respectively. The unknown coupling parameter w' should depend on R ; however, to minimize the number of free parameters in the final form of the potential, it was assumed that $w'(R) = \text{constant}$ and moreover that the two combined representations reproduce the energies of the B^11_u -state v'

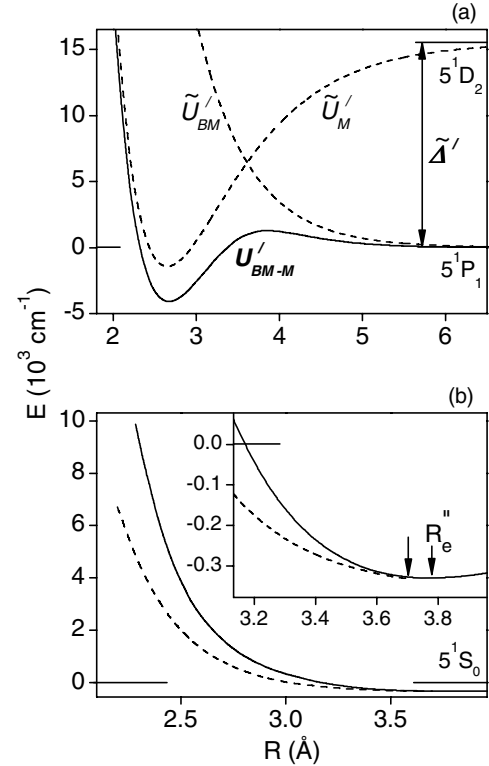


Figure 3. (a) Construction of an analytical representation $U'_{BM-M}(R)$ (solid line) of the B^11_u -state initial potential composed of \tilde{U}'_{BM} and \tilde{U}'_M functions (dashed lines), see equations (3) and (4) (detailed description in the text). (b) Ground-state potential energy curve of Cd₂ molecule. Solid and dashed lines represent potential of this work and that of Łukomski *et al* [12], respectively. Longer arrow indicates a point where the Born–Mayer and Morse–vdW functions are joined according to [12]; inset: an origin of the R -axis indicates a point where the functions are joined in this study. The position of the R''_e is depicted with a shorter arrow.

levels. The energy difference between the 5^1P_1 and 5^1D_2 asymptotes is finite; therefore, to compensate for the influence of parameter w' and to keep energies of the asymptotes at the appropriate positions, it was necessary to add and subtract a constant value $\frac{1}{2}(\tilde{\Delta}' + \sqrt{\tilde{\Delta}'^2 - 4w'^2})$ to the $\tilde{U}'_{BM}(R)$ and from the $\tilde{U}'_M(R)$ functions, respectively. This ensured that the atomic asymptotes remain unchanged. The above procedure led to a diagonalization of the following matrix:

$$\begin{pmatrix} \tilde{U}'_M(R) - \frac{1}{2}(\tilde{\Delta}' + \sqrt{\tilde{\Delta}'^2 - 4w'^2}) & w' \\ w' & \tilde{U}'_{BM}(R) + \frac{1}{2}(\tilde{\Delta}' + \sqrt{\tilde{\Delta}'^2 - 4w'^2}) \end{pmatrix} \quad (3)$$

for which the lower-energy eigenvalue

$$U'_{BM-M}(R) = \frac{1}{2}[\tilde{U}'_{BM}(R) + \tilde{U}'_M(R)] - \frac{1}{2}\sqrt{(\tilde{U}'_M(R) - \tilde{U}'_{BM}(R) - \tilde{\Delta}'\sqrt{\tilde{\Delta}'^2 - 4w'^2})^2 + 4w'^2} \quad (4)$$

represents the B^11_u -state potential energy curve (see figure 3(a); note: the higher-energy eigenvalue will be the dark

diabatic partner state that is responsible for both the barrier in the adiabatic B^1I_u state and the rapidly varying $\mu(R)$ function).

Here it has to be emphasized that equations (3) and (4) illustrate only an approach to constructing a single analytical function describing the investigated complex potential energy curve with minimal number of free function-parameters (i.e. \tilde{R}'_e , \tilde{D}'_e , $\tilde{\beta}'$, \tilde{A}' , \tilde{b}' and w'). The function U'_{BM-M} given by equation (4) was fitted to *ab initio* points of Czuchaj [10]. The resulting potential function parameters were then manually modified in order to reproduce the experimentally determined positions of vibrational energy levels for all molecular isotopes until a further improvement was not possible. The resulting final form of the U'_{BM-M} function was then converted to a set of turning points for representing the B^1I_u -state initial potential in the IPA procedure. Then, the objective was to modify eight turning points in the B^1I_u -state (two located on the repulsive and six on the attractive part of potential barrier, see table 1, points marked by superscript a) in order to improve result of the simulation of the LIF excitation spectrum of figure 2(a). Finally, as a result of the analysis, the shape of the B^1I_u -state potential energy curve was obtained in the vicinity of the attractive part of the potential barrier (with the final 0.2 cm^{-1} RMS discrepancy for the vibrational spacings).

Next, it was necessary to find the absolute radial position of the B^1I_u -state potential and to estimate the height of the potential barrier. An attempt was made to estimate those quantities by simulating the LIF excitation (bound \leftarrow bound and free \leftarrow bound) as well as dispersed fluorescence (bound \rightarrow bound and bound \rightarrow free, see section 4.2) spectra.

The simulations of the excitation spectra due to the bound \leftarrow bound and free \leftarrow bound transitions were performed using Fortran codes LEVEL [20] and BCONT [21], respectively. The spectra were simulated by taking into account the natural abundances of all molecular isotopes as well as the influence of the calculated transition moment function $\mu(R)$. Here, the $\mu(R)$ function of Czuchaj [10] was used as it is the only available result. As already stated, μ changes very sharply in the region close to the R''_e . At this point of the analysis, above the dissociation limit the ground-state potential energy curve was represented with a Born–Mayer function, and below dissociation by a hybrid Morse–van der Waals function of Łukomski *et al* [12], corrected by the recently determined ground-state equilibrium bond length R''_e [8]. The correction to R''_e introduced a necessary shift of the ground-state potential energy curve to assure a smooth connection between both parts (i.e. those above and below the dissociation limit). An estimation of the location of the B^1I_u -state potential in R was previously obtained [8] using a partially resolved rotational profile recorded in the $(v', v'') = (38, 0)$ vibrational band of the $^{228}\text{Cd}_2$ molecular isotopic component (see figure 2(d)). Simulation of the profile allowed us to obtain an estimate of $B_{v'=38}$ rotational constant by comparing a simulated profile with experiment agreement (see figures 2(d) and (e)), which in turn yielded the estimated excited-state bond length $R'_e(B^1I_u) = 2.67 \pm 0.05 \text{ \AA}$ [8]. Next, the absolute values of $R''_e = 3.76 \pm 0.04 \text{ \AA}$ and $R'_e(B^1I_u)$ were used together with $\mu(R)$ [10] to simulate the excitation spectrum. In order to reach satisfactory simulation-to-experiment agreement (see figures 2(a) and (b)) the function

Table 1. The $U'(R)$ turning points for the B^1I_u electronic state obtained in this work; see text for details.

R (\AA)	U' (cm^{-1})
1.876	34 536.99
1.947	24 874.91
2.019	17 223.36
2.090	11 226.09
2.162	6585.46
2.233	3055.69
2.305	452.18 ^a
2.376	−1427.12 ^a
2.447	−2732.36
2.519	−3515.75
2.590	−3952.99
2.662	−4098.67
2.733	−4016.90
2.805	−3796.45
2.876	−3422.77
2.947	−2964.78
3.019	−2455.54
3.090	−1907.95
3.162	−1371.95
3.233	−854.95
3.305	−368.08
3.376	56.06 ^a
3.447	438.99 ^a
3.519	732.72 ^a
3.590	930.54 ^a
3.662	1079.77 ^a
3.733	1144.01 ^{a,b}
3.805	1176.90 ^b
3.876	1190.32 ^b
3.947	1189.88 ^b
4.019	1178.69 ^b
4.090	1155.64 ^b
4.162	1126.55 ^b
4.233	1073.97 ^b
4.305	1007.96 ^b
4.376	913.54 ^b
4.447	807.70 ^b
4.519	690.23 ^b
4.590	598.48 ^b
4.662	518.60 ^b
4.733	447.61
4.805	391.21
4.876	340.46
4.947	294.99
5.019	254.47
5.090	218.52
5.162	186.71
5.233	158.57
5.305	133.97
5.376	112.80

^a Points modified with a help of the IPA procedure [18] in order to reproduce the excitation spectrum of figure 2(a).

^b Points modified manually to reproduce the photodissociation spectrum of figures 2(b) and 4(c).

$\mu(R)$ had to be shifted by 0.2 \AA towards shorter R as shown in the inset in figure 1. The resulting simulation is presented

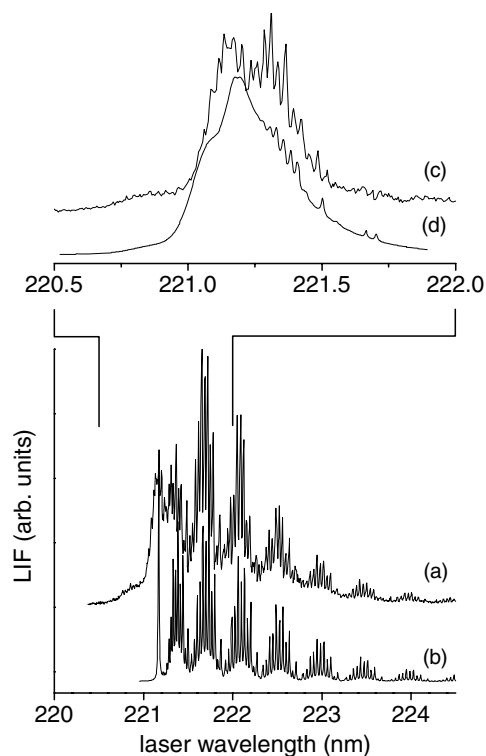


Figure 4. The LIF excitation spectrum of Cd_2 recorded at the $\text{B}^1\text{I}_u \leftarrow \text{X}^1\text{O}_g^+$ transition using (a) short-time interval detection (mostly bound \leftarrow bound transition, as in figures 2(a) and (c) long-time interval detection (mostly free \leftarrow bound transition, as in figure 2(b)); (b) and (d) simulations of bound \leftarrow bound (Fortran code LEVEL [19]) and free \leftarrow bound (Fortran code BCONT [20]) transitions, respectively. In the simulations, a 0.02 nm (FWHM) Gaussian convolution was applied. A comparison between traces (a) and (b) reveals differences as the latter shows only bound \leftarrow bound transitions. A comparison between traces (c) and (d) shows differences in the presence of bound \leftarrow bound transitions; it results more likely from a tunnelling process through the B^1I_u -state potential barrier—the process that in the simulation was not accounted for.

in figure 4(b). During the simulation, tunnelling through the potential barrier was not taken into consideration, as it is less relevant for heavy Cd atoms. However, it was assumed that predissociation could occur just below the top of the barrier (see discussion below).

After correcting the radial position of the B^1I_u -state potential and $\mu(R)$, it was possible to determine the height of the potential barrier. For this purpose, the free \leftarrow bound excitation spectrum shown in figures 2(b) and (c) was used. Several turning points obtained from the IPA procedure in the region near the top and on the repulsive outer part of the potential barrier were manually modified (see table 1, points marked by superscript b) until a simulated spectrum reproduced the experimental one (see the best fit in figure 4(d)). As mentioned above, predissociation could cause a broadening of the ν' levels, and hence a lowering of the LIF intensity of the recorded transitions in the short-wavelength part of the excitation spectrum (i.e. for the bound \leftarrow bound transitions for large ν') shown in detail in figure 4(a), and an increase in the LIF intensity in figure 4(c) (i.e. for free \leftarrow bound transitions). During the simulation of the free \leftarrow bound transitions, the

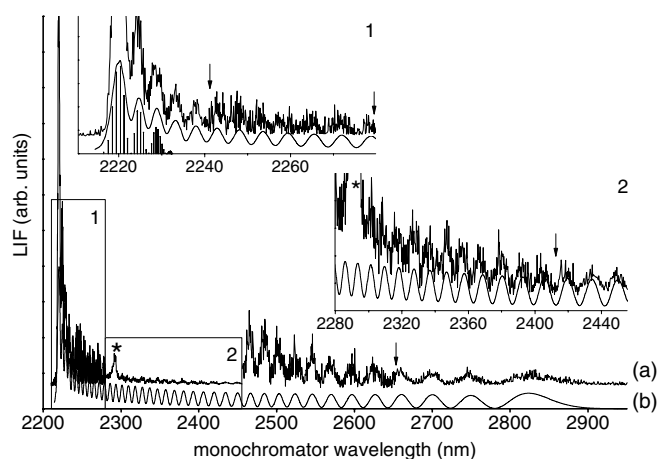


Figure 5. The LIF dispersed fluorescence spectrum of Cd_2 recorded using the $\text{B}^1\text{I}_u \rightarrow \text{X}^1\text{O}_g^+$ transition after a selective excitation of the $\nu' = 39$ level in the $A_1 + A_2 = 226$ molecular isotopic component. (a) Experimental spectrum and (b) simulation of the bound \rightarrow free ((RPOP code [22], solid line) and bound \rightarrow bound (vertical bars) parts. Two insets (1 and 2) show expanded short-wavelength parts. Arrows indicate places where fragments of the spectrum that were recorded with different resolutions are joined. The asterisk depicts the $5^1\text{P}_1 \rightarrow 5^1\text{S}_0$ atomic fluorescence occurring after a tunnelling process from the excited ν' level through the potential barrier to the region of dissociation. The atomic line obscures one node in the spectrum, therefore the uncertainty in the determined ν' -assignment was determined to be ± 1 . All emission intensity extrema positions recorded in the fluorescence spectrum are collected in table 5.

results of the simulation of the bound \leftarrow bound part of the spectrum (figure 4(b)) were constantly monitored in order to ensure good simulation-to-experiment agreement. As a result, a height of the barrier $E'_b = 1190 \text{ cm}^{-1}$ was estimated with an estimated uncertainty of around $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ which, however, did not include any possible effect of a shifting of $\mu(R)$. As was already mentioned, $\mu(R)$ changes very steeply in the region of the barrier, and any small variations of its shape radial position would have a large influence on the simulated free \leftarrow bound spectrum. This gives rise to an additional $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ uncertainty in the determination of the barrier height. The B^1I_u -state characteristics obtained in this study are collected in table 2 and compared with results of *ab initio* calculations, as well as with previous experimental results.

4.2. The LIF dispersed fluorescence spectrum

In the final step, which (as mentioned above) had also an influence on the simulation of the LIF excitation spectrum, a correction to the ground-state potential was determined as a result of modelling of the LIF dispersed fluorescence spectrum. The spectrum was recorded using the $\text{B}^1\text{I}_u \rightarrow \text{X}^1\text{O}_g^+$ transition after selective excitation of the $\nu' = 39$ level (the spectrum was also briefly presented in [7], but was mistakenly reported as being due to excitation of the $\nu' = 38$ level). The procedure was similar to that presented by Łukomski *et al* [12] where a dispersed fluorescence recorded using the $\text{A}^1\text{O}_u^+ \rightarrow \text{X}^1\text{O}_g^+$ transition was analysed. The spectrum reported here is shown in figure 5(a). Based on the recorded oscillatory bound-continuum spectra (minima and maxima) as well as

Table 2. Comparison of $B^1\Delta_u$ -state potential parameters obtained in this work with the *ab initio* results of Stevens [3], Bender *et al* [4] and Czuchaj [10], as well as with experimental values reported by Bousquet [5] and Grycuk *et al* [6].

	E'_b (cm ⁻¹) ^a	R'_b (Å)	D'_e (cm ⁻¹) ^a	$B_{v'=38}$ (cm ⁻¹)	R'_c (Å)
$B^1\Delta_u$ (5^1P_1)	1190 ± 20^b	3.90 ± 0.10^b	4100 ± 100^b	0.0317 ± 0.0002^c	2.67 ± 0.05^c
	1300 ± 50^d	4.25 ± 0.10^d	700^f		3.5^f
	1250^e	3.85^e	8200^g		2.95^g
	1385 ± 60^f	4.55 ± 0.10^f	4910^h		2.69^h
	1050^g	5.29^g			
	1449 ± 5^h	3.92 ± 0.03^h			

^a With respect to the 5^1P_1 atomic asymptote.^b This work.^c Reference [8], expt.^d Reference [5], expt.^e Reference [6], expt.^f Reference [3], *ab initio*.^g Reference [4], *ab initio*.^h Reference [10], *ab initio*.

on knowledge of the $B^1\Delta_u$ -state potential energy curve, the repulsive part of the ground-state potential was determined using Fortran code RPOT [22]. One minimum and one maximum had to be omitted from the analysis because they are obscured by the 5^1P_1 – 5^1S_0 atomic line at 228.8 nm (as indicated by an asterisk in figure 5). As a result, the RPOT code returned a repulsive part of the ground-state potential as a set of turning points to which a Born–Mayer formula

$$U''_{BM} = A'' \exp(-b''R) - C''_0 \quad (5)$$

was fitted with $A'' = 108.5$ cm⁻¹, $b'' = 4.06$ Å⁻¹ and $C''_0 = 264.1$ cm⁻¹ (see table 3). Next, to represent the whole ground-state potential energy curve, the Born–Mayer function was combined with a Morse–vdW function

$$U''_{MvdW} = D''_e [(1 - e^{-\beta''(R-R''_e)})^2 - 1] - (1 - e^{-(R/R''_e)})^6 \frac{C''_6}{R^6}, \quad (6)$$

where $D''_e = 330.5$ cm⁻¹, $\beta'' = 1.1531$ Å⁻¹, $R''_e = 3.76$ Å, $R''_c = 9.34$ Å and $C''_6 = 2.4529 \times 10^6$ cm⁻¹ Å⁶ (see table 3). Parameters of the Morse–vdW hybrid potential were adopted from Łukomski *et al* [12] (D''_e , β'' , R''_c), and Czajkowski and Koperski [23] (C''_6) with above-mentioned correction of Strojecki *et al* [8] for the R''_e . The Born–Mayer and Morse–vdW representations were joined together at $R = 3.13$ Å where they cross each other. The crossing point was about 50 cm⁻¹ above the ground-state dissociation limit (see figure 3(b)).

There are two significant differences as compared to the ground-state representation of Łukomski *et al*. Firstly, the repulsive part of the potential of [12] joins the Morse potential of Czajkowski and Koperski [23] very close to its minimum (see the arrow in the inset of figure 3(b)). Secondly, if the repulsive part of potential of Łukomski *et al* is shifted by 0.2 Å towards longer R , the difference between that potential and the potential of this work would be negligible. The conclusion is evident: in [12] the equilibrium distance displacement $\Delta R_e = R''_e - R'_e(A^1\Delta_u^+)$ was slightly underestimated, as it was deduced from the envelope of the simulated Franck–Condon factors for the $A^1\Delta_u^+ \leftarrow X^1\Delta_g^+$ transition. In the work of Strojecki *et al* [8], ΔR_e was determined using analysis of the rotational profiles recorded

Table 3. The $X^1\Delta_g^+$ -state potential parameters obtained in this work compared with those obtained by Łukomski *et al* [12] with the R''_e correction of Strojecki *et al* [8] (original values before the correcting shift by 0.2 Å are shown in parentheses).

$X^1\Delta_g^+$ (5^1S_0)	This work	Reference [12]
Range of U''_{BM} function (Å)	$2.30 < R < 3.13$	$2.20 < R < 3.70$ ($2.50 < R < 4.00$)
C''_0 (cm ⁻¹)	264.1 ± 8.2	362.91 ± 6.04
A'' (10^6 cm ⁻¹)	108.5 ± 4.3	20.8 ± 1.0 (61.78 ± 2.76)
b'' (Å ⁻¹)	4.06 ± 0.02	3.63 ± 0.01
Range of U''_{MvdW} function (Å)	$R > 3.13$	$R > 3.70$ ($R > 4.00$)
D''_e (cm ⁻¹)		330.5
β'' (Å ⁻¹)		1.1531
R''_e (Å)	3.76 ± 0.04	4.07
R''_c (Å)		9.34
C''_6 (10^6 cm ⁻¹ Å ⁶)		2.4529

in the $A^1\Delta_u^+ \leftarrow X^1\Delta_g^+$ transition and assumption that the $A^1\Delta_u^+$ -state potential is not represented by a Morse function.

5. Conclusions

The LIF excitation spectrum recorded using the $B^1\Delta_u \leftarrow X^1\Delta_g^+$ transition in Cd₂ was spectroscopically investigated using a method of free-jet expansion beam and techniques of laser spectroscopy. To distinguish between the photodissociation process (free \leftarrow bound transitions) and bound \leftarrow bound transitions in the excitation, the signal was time-gated. A well-resolved vibrational structure was recorded along with the isotopic structure for each vibrational component. Observation of the free \leftarrow bound transitions in the excitation allowed us to estimate the height and position of the $B^1\Delta_u$ -state potential barrier to be $E'_b = 1190 \pm 20$ cm⁻¹ and $R'_b = 3.90 \pm 0.10$ Å, respectively. This is a significant improvement over the experimental values of Bousquet 1300 ± 50 cm⁻¹ and 4.25 ± 0.10 Å, respectively [5], as well as provides a sharper test of the *ab initio* values of Czuchaj

Table 4. Experimental wavenumbers $\nu(\nu')$ listed with respect to the $E(\nu'')$ energy of the ground-state $\nu'' = 0$ vibrational level, and $E(\nu')$ energies of the ν' vibrational levels shown with respect to the 5^1P_1 atomic asymptote for all $A_1 + A_2$ isotopologues and ν' levels recorded at the $B^1\Gamma_u \leftarrow X^1\Gamma_g^+$, $\nu' \leftarrow \nu'' = 0$ bound \leftarrow bound transitions of the excitation spectrum of Cd_2 (reference: figure 2(a)).

ν'	$A_1 + A_2$	$\nu(\nu')$ (cm^{-1}) with respect to the $E(\nu'' = 0)$	$E(\nu')$ (cm^{-1}) with respect to the 5^1P_1 asymptote
33	220	44 574.2	561.1
33	221	44 564.8	551.7
33	222	44 556.9	543.8
33	223	44 549.1	535.9
33	224	44 541.8	528.6
33	225	44 533.7	520.5
33	226	44 526.0	512.7
33	227	44 518.7	505.5
33	228	44 511.3	498.0
33	229	44 504.8	491.5
33	230	44 497.5	484.2
34	220	44 675.6	662.5
34	221	44 667.1	654.0
34	222	44 659.8	646.7
34	223	44 651.6	638.4
34	224	44 643.5	630.3
34	225	44 635.8	622.6
34	226	44 628.4	615.1
34	227	44 620.7	607.4
34	228	44 613.1	599.8
34	229	44 606.1	592.8
34	230	44 598.0	584.6
35	218	44 789.6	776.6
35	219	44 781.9	768.8
35	220	44 774.5	761.4
35	221	44 767.2	754.1
35	222	44 759.3	746.1
35	223	44 751.7	738.6
35	224	44 744.3	731.1
35	225	44 736.3	723.1
35	226	44 728.3	715.0
35	227	44 720.6	707.3
35	228	44 713.5	700.2
35	229	44 707.1	693.8
35	230	44 698.7	685.4
36	220	44 873.1	860.0
36	221	44 863.1	850.0
36	222	44 855.8	842.6
36	223	44 847.9	834.7
36	224	44 840.4	827.3
36	225	44 832.9	819.7
36	226	44 825.2	811.9
36	227	44 817.6	804.4
36	228	44 810.1	796.8
36	229	44 802.8	789.5
36	230	44 795.7	782.4
37	220	44 964.0	950.9
37	221	44 955.1	942.0
37	222	44 948.0	934.8
37	223	44 941.3	928.2
37	224	44 932.8	919.6
37	225	44 924.9	911.7
37	226	44 918.6	905.4
37	227	44 910.9	897.7
37	228	44 902.8	889.5
37	229	44 895.9	882.6
37	230	44 888.6	875.3
38	220	45 050.8	1037.7

Table 4. (Continued.)

ν'	$A_1 + A_2$	$\nu(\nu')$ (cm^{-1}) with respect to the $E(\nu'' = 0)$	$E(\nu')$ (cm^{-1}) with respect to the 5^1P_1 asymptote
38	221	45 042.3	1029.2
38	222	45 036.1	1022.9
38	223	45 028.6	1015.5
38	224	45 021.2	1008.0
38	225	45 013.2	1000.0
38	226	45 006.5	993.2
38	227	44 999.7	986.4
38	228	44 992.2	978.9
38	229	44 985.0	971.7
38	230	44 977.8	964.4
39	220	45 128.9	1115.9
39	221	45 122.6	1109.5
39	222	45 115.9	1102.8
39	223	45 108.7	1095.5
39	224	45 101.6	1088.4
39	225	45 094.6	1081.4
39	226	45 088.3	1075.0
39	227	45 081.8	1068.6
39	228	45 075.0	1061.8
39	229	45 068.2	1054.9
39	230	45 060.9	1047.6
40	220	45 193.3	1180.2
40	221	45 187.2	1174.0
40	222	45 182.1	1169.0
40	223	45 176.6	1163.4
40	224	45 171.6	1158.4
40	225	45 166.5	1153.3
40	226	45 160.8	1147.5
40	227	45 154.6	1141.4
40	228	45 148.8	1135.5
40	229	45 142.3	1129.0
40	230	45 136.3	1122.9
41	230	45 200.1	1186.7

$1449 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ and $3.92 \pm 0.03 \text{ \AA}$, respectively [10] (see also figure 1 and table 2). An inverse perturbation approach (IPA) method was employed to obtain the $B^1\Gamma_u$ -state potential in the region $R = 1.8\text{--}5.4 \text{ \AA}$ (see table 1), starting from a model potential with a barrier generated by a two-state diagonalization procedure. The results obtained in this paper were supported by the ground- and $B^1\Gamma_u$ -state bond lengths estimated from a partially resolved rotational structure recorded in a (38, 0) vibrational band of the $^{228}\text{Cd}_2$ molecular isotopic component and reported in [8]. The LIF dispersed fluorescence spectrum recorded using the $B^1\Gamma_u \rightarrow X^1\Gamma_g^+$ transition after selective excitation of the $\nu' = 39$ level was recorded and analysed providing information about the repulsive part of the ground state $X^1\Gamma_g^+$ potential and correcting previous result of Łukowski *et al* [12].

Data concerning experimental wavenumbers $\nu(\nu')$ listed with respect to the $E(\nu'' = 0)$ energy, and the $E(\nu')$ energies listed with respect to the 5^1P_1 atomic asymptote for all $A_1 + A_2$ isotopologues and ν' levels recorded at the $B^1\Gamma_u \leftarrow X^1\Gamma_g^+$ bound \leftarrow bound transitions of the excitation spectrum, as well as data concerning $\nu(\nu')$ listed for all intensity extrema positions recorded at the $B^1\Gamma_u$, $\nu' = 39 \rightarrow X^1\Gamma_g^+$ transitions of the fluorescence spectrum are collected in table 4 and table 5, respectively.

Table 5. Wavenumbers $\nu(\nu')$ of intensity extrema positions recorded at the $B^1I_u, \nu' = 39 \rightarrow X^1O_g^+$ transition of the fluorescence spectrum of Cd_2 (figure 5(a)).

ν of maxima positions (cm ⁻¹)	ν of minima positions (cm ⁻¹)
35 336.3	35 937.9
36 339.3	36 745.1
37 036.8	37 330.7
37 581.3	37 833.6
38 067.9	38 303.6
38 501.3	38 700.0
38 899.7	39 100.5
39 272.1	39 444.5
39 610.4	39 777.1
39 930.3	40 084.0
40 232.9	40 382.3
40 529.9	40 678.0
40 801.2	40 924.7
41 068.2	41 212.1
41 332.7	41 453.5
41 569.4	41 685.6
41 788.2	41 891.1
42 005.8	42 120.9
42 224.4	42 328.2
42 426.6	42 525.1
42 605.5	42 686.0
42 772.1	42 858.3
42 945.0	43 031.9
43 109.0	43 186.3
43 275.6	43 365.1
43 444.3	43 523.7
_a	_a
_a	43 796.5
43 868.4	43 940.4
44 010.1	44 079.9
44 136.4	44 193.0
44 259.4	44 325.8
44 373.6	44 421.3
44 471.9	44 522.6
44 572.0	44 621.5
44 669.9	44 718.3
44 762.7	44 807.1
44 851.6	44 896.2
44 938.1	44 980.0
45 032.5	

^a Maxima/minimum obscured by the $5^1P_1 \rightarrow 5^1S_0$ atomic transition.

Acknowledgments

The help from W Jastrzębski and A Pashov in applying a pointwise IPA procedure is highly appreciated. The research was financed from 2007–2008 funds for science of Polish

Ministry of Science and High Education (research project N N202 2137 33).

References

- [1] Mohler F L and Moore H R 1927 *J. Opt. Soc. Am.* **15** 74
- [2] Cram S W 1934 *Phys. Rev.* **46** 205
- [3] Stevens W J 1979 *Appl. Phys. Lett.* **35** 751
- [4] Bender C F, Rescigno T N, Shafer H F III and Orel A E 1979 *J. Chem. Phys.* **71** 1122
- [5] Bousquet C 1986 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **19** 3859
- [6] Grycuk T, Kłoda T, Kubkowska M K and Kutner T 2006 *Opt. Appl.* **36** 505
- [7] Koperski J, Ruszczyk M, Strojecki M and Łukomski M 2007 *J. Mol. Spectrosc.* **243** 134
- [8] Strojecki M, Ruszczyk M, Łukomski M and Koperski J 2007 *Chem. Phys.* **340** 171
- [9] Czuchaj E, Rebentrost F, Stoll H and Preuss H 1994 *Chem. Phys. Lett.* **225** 233
- [10] Czuchaj E 2004 private communication (results of ab initio calculations for the $A^1O_u^+$ and $X^1O_g^+$ states were also published in [12])
- [11] Czuchaj E and Krośnicki M 2005 private communication
- [12] Łukomski M, Koperski J, Czuchaj E and Czajkowski M 2003 *Phys. Rev. A* **68** 042508
- [13] Brickman K-A, Chang M-S, Acton M, Chew A, Matsukevich D, Haljan P C, Bagnato V C and Monroe C 2007 *Phys. Rev. A* **76** 043411
- [14] Hachisu H, Miyagishi K, Porsev S G, Derevianko A, Ovsiannikov V D, Pal'chikov V G, Takamoto M and Katori H 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 53001
- [15] Walter T H 2007 *J. Mod. Opt.* **54** 2523
- [16] Koperski J and Fry E S 2006 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **39** S1125
- [17] Ruszczyk M, Strojecki M and Koperski J 2005 *Chem. Phys. Lett.* **416** 147
- [18] Pashov A, Jastrzębski W and Kowalczyk P 2000 *Comput. Phys. Commun.* **128** 622
- [19] Tellinghuisen J 1995 *J. Mol. Spectrosc.* **173** 223
- [20] Le Roy R J 2005 *LEVEL 7.7: A Computer Program for Solving the Radial Schrödinger Equation for Bound and Quasibound Levels, University of Waterloo Chemical Physics Research Report CP-661*
- [21] Le Roy R J and Kraemer G T 2004 *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*
- [22] Le Roy R J 1992 *A Computer Program for Inversion of Oscillatory Bound-Continuum Spectra University of Waterloo Chemical Physics Research Report CP-425R*
- [23] Czajkowski M and Koperski J 1999 *Spectrochim. Acta A* **55** 2221
- [24] Strojecki M 2007 *Rotational Spectra Simulator* ver. 1.6