

**Uniwersytet Jagielloński**  
Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej

Instytut Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego



*Przemysław Zgoda*

**Wąskopasmowy laser barwnikowy do badań  
spektroskopowych cząsteczek**

Praca magisterska

wykonana pod kierunkiem

dra hab. Jarosława Koperskiego, prof. UJ

Kraków 2008

*Dziękuję*

*promotorowi prof. dr hab. Jarosławowi Koperskiemu za opiekę,  
poświęcony czas i pomoc przy powstawaniu tej pracy,*

*mgr Marcinowi Strojeckiemu i dr Markowi Ruszczakowi za nieocenioną  
pomoc w laboratorium,*

*żonie i córce za cierpliwość i dodawaną energię.*

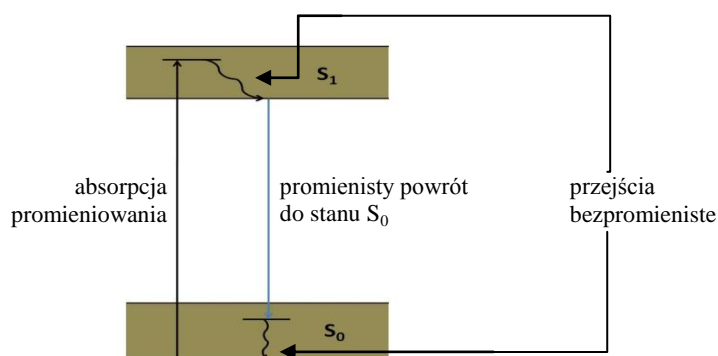
# Spis treści

<b>1. Wprowadzenie .....</b>	<b>4</b>
<b>2. Wstęp teoretyczny .....</b>	<b>6</b>
2.1. Oscylacje i rotacje.....	6
2.2. Sztwywny rotor .....	7
2.3. Niesztwywny rotor .....	8
2.4. Oscylujący rotor niesztwywny .....	9
2.5. Stany elektronowe .....	11
2.6. Struktura izotopowa.....	12
2.7. Wiązka naddźwiękowa .....	13
<b>3. Laser TDL III .....</b>	<b>16</b>
3.1. Pomiar szerokości spektralnej .....	19
3.2. Przechodzenie lasera .....	21
3.3. Krzywa mocy.....	23
<b>4. Układ doświadczalny .....</b>	<b>26</b>
4.1. Wiązka laserowa .....	27
4.2. Źródło cząsteczek i aparatura detekcyjna .....	28
4.3. Sterowanie pomiarem i akwizycja danych .....	31
<b>5. Pomiar widm wzbudzenia i fluorescencji cząsteczek CdAr i Cd<sub>2</sub> .....</b>	<b>34</b>
5.1. Widmo wzbudzenia $B1 \leftarrow X0^+$ cząsteczek CdAr.....	35
5.2. Widmo wzbudzenia $b0_u^+ \leftarrow X0_g^+$ cząsteczek Cd <sub>2</sub> .....	37
5.3. Widmo fluorescencji $b0_u^+ \rightarrow X0_g^+$ cząsteczek Cd <sub>2</sub> .....	38
5.4. Widmo wzbudzenia $c1_u \leftarrow X0_g^+$ cząsteczek Cd <sub>2</sub> .....	40
<b>6. Analiza wyników.....</b>	<b>42</b>
<b>7. Podsumowanie .....</b>	<b>46</b>
<b>8. Dodatek – procedura justowania lasera TDL III .....</b>	<b>48</b>
<b>Schemat budowy lasera Quantel TDL III .....</b>	<b>51</b>
<b>Bibliografia .....</b>	<b>52</b>

## 1. Wprowadzenie

Pierwszy laser barwnikowy został zbudowany przez Sorokina i Lankarda w 1966r [1]. W tym czasie znanych było już wiele innych czynnych laserowo materiałów, które znacząco usprawniły badania spektroskopowe, dając naukowcom silne, monochromatyczne i spójne światło. Barwniki nie były jednak kolejnym ośrodkiem, który należało dodać do listy już wynalezionych. Zastosowanie ich jako ośrodka czynnego w laserze było prawdziwą rewolucją. Odtąd, do już znanych zalet promieniowania laserowego, można było doliczyć jeszcze jedną, dotychczas bardzo ograniczoną: płynną przestrajalność.

Pierwsze lasery barwnikowe generowały promieniowanie w okolicach bliskiej podczerwieni. Intensywne badania nad nowymi barwnikami i budową takich laserów prowadzone w drugiej połowie lat 60-tych sprawiły, że na początku kolejnej dekady promieniowanie z laserów barwnikowych pokrywało już całe spektrum widzialne. Przez określenie „barwniki” rozumie się substancje organiczne (węglowodory i ich pochodne) zawierające sprzężone podwójne wiązania między atomami węgla. Określenie „sprzężone podwójne wiązania” odnosi się do układu, w którym atomy węgla wiązane podwójnie połączone są wiązaniem pojedynczym (  $-C=C-C=C-$  ). Barwniki mogą występować w różnych stanach skupienia. Najpraktyczniejsze są roztwory w płynach (jak woda, metanol, etanol i inne), gdyż umożliwiają uzyskanie ośrodka o wysokiej jakości optycznej, w którym chłodzenie zapewnione jest przez jego przepływ. Co więcej, płynne ośrodki czynne są samonaprawialne w odróżnieniu od ośrodków stałych, w których wszelkie uszkodzenia są zazwyczaj trwałe. W chwili obecnej najbardziej popularne są takie związki jak: fluoresceina, rodamina, kumaryna. Typowy układ poziomów barwnika przedstawia rysunek 1.1.



**Rysunek 1.1.** Układ poziomów barwnika w roztworze.  $S_0$  – pasmo podstawowe,  $S_1$  – pasmo fluorescencyjne. Ciągłe pasma energetyczne  $S_0$  i  $S_1$  powstają z układów poziomów oscylacyjnych i rotacyjnych barwnika w wyniku oddziaływań z cząsteczkami rozpuszczalnika.

Moc wyjściowa laserów płynno-barwnikowych (zależna od stężenia barwnika oraz wielkości obszaru czynnego, oba parametry są właściwie nieograniczone) może być tego samego rzędu, co laserów stałociałowych. Pompowanie może odbywać się przy użyciu dowolnego źródła światła (lampy błyskowe, laser YAG i inne). Dodatkowo koszt płynnego ośrodka czynnego jest zanedbywalnie mały w porównaniu do ośrodka stałego. Te wszystkie zalety sprawiły, że lasery barwnikowe bardzo szybko stały się podstawowym narzędziem w badaniach spektroskopowych atomów i cząsteczek.

Celem niniejszej pracy było uruchomienie przestrajalnego lasera barwnikowego TDL III firmy Quantel oraz zbadanie parametrów generowanego przez niego promieniowania. Jego przydatność do badań cząsteczek van der Waalsowskich (tym zajmuje się grupa prof. Jarosława Koperskiego, w której powstawała ta praca) miała zostać sprawdzona poprzez rejestrację widm cząsteczek CdAr i Cd<sub>2</sub>.

## 2. Wstęp teoretyczny

Równanie Schrödingera swobodnej, nierotującej molekuly z  $N$  elektronami o masach  $m$  i  $K$  jądrami o masach  $M_j$  ma postać

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{M_k} \sum_{j=1}^K \nabla_k^2 + V(\vec{r}, \vec{R}) \right) \Psi = E \Psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.1)$$

gdzie pierwsze dwa człony dają energię kinetyczną elektronów i jąder, a  $V(\vec{r}, \vec{R})$  jest energią potencjalną cząsteczki. Nawet dla najprostszego układu, jakim jest jon wodoru, równanie (2.1) nie da się rozwiązać analitycznie. Przybliżone rozwiązanie można uzyskać stosując metody numeryczne lub też upraszczając model molekuly. Jednym z podstawowych przybliżeń stosowanych do molekuł dwuatomowych (a takie były badane w niniejszej pracy), pozwalającym na znalezienie funkcji falowych i energii własnych, jest przybliżenie Borna-Oppenheimera. Polega ono na rozseparowaniu szybkich i wolnych stopni swobody funkcji  $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ . Inaczej mówiąc zakłada się w nim, iż szybkie elektrony podążają natychmiastowo za wolnymi jądrami.

### 2.1. Oscylacje i rotacje

Równanie Schrödingera jądrowych funkcji falowych (wolnych stopni swobody) w potencjale  $E_n^{(0)}(\vec{R})$  można zapisać jako:

$$\left( \hat{H}' + E_n^{(0)} \right) \chi_{nm} = E_{nm} \chi_{nm}. \quad (2.1.1)$$

Potencjał  $E_n^{(0)}(\vec{R})$  jest rozwiązaniem niezaburzonego równania Schrödingera dla szybkich stopni swobody z  $\hat{H}_0 = \hat{T}_{el} + V$ . Mała energia kinetyczna jąder jest traktowana jako zaburzenie  $\hat{H}' = \hat{T}_{nuc}$ , a  $E_{nm}$  jest energią  $m$ -tego poziomu rotacyjno-oscylacyjnego  $n$ -tego stanu elektronowego.

Po przejściu do układu środka masy równanie (2.1.1) dla molekuly dwuatomowej o masach jąder  $M_1$  i  $M_2$  sprowadza się do

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + E_n^{(0)}(R) \right) \chi_{nm}(\vec{R}) = E_{nm} \chi_{nm}(\vec{R}), \quad (2.1.2)$$

gdzie  $\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$  to masa zredukowana,  $\vec{R} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2)$ , a  $R = |\vec{R}_1 - \vec{R}_2|$  jest odległością międzyjądrową. W związku z tym, że  $E_n^{(0)}$  zależy tylko od odległości  $R$ , równanie (2.1.2) można wyrazić we współrzędnych sferycznych  $(R, \theta, \varphi)$  oraz rozdzielić na część radialną i kątową.

$$\chi(R, \theta, \varphi) = S(R) Y(\theta, \varphi) \quad (2.1.3)$$

Otrzymujemy wtedy układ równań opisujący oscylacje (r. (2.1.4)) i rotacje (r. (2.1.5)) jąder:

$$\begin{cases} \frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} \left( R^2 \frac{dS}{dR} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[ E - E_n^{(0)}(R) - \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} \right] S = 0 & (2.1.4) \\ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} + J(J+1)Y = 0 & (2.1.5) \end{cases}$$

Liczba kwantowa orbitalnego momentu pędu  $J$  przyjmuje wartości  $J=0,1,2,\dots$ , przy czym reguły wyboru zezwalają na przejścia między poziomami o  $\Delta J = \pm 1$ .

## 2.2. Sztywny rotor

Kolejnym przybliżeniem jest założenie, że odległość międzyjądrowa nie zmienia się i wynosi  $R=R_e=const$ , a więc nie ma oscylacji jąder atomowych molekuly. Wtedy  $S(R)=const$ ,  $E_n^{(0)}(R_e) = 0 = const$ . i równanie (2.1.4) upraszcza się, a jego rozwiązaniem jest

$$E(J) = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_e^2}. \quad (2.2.1)$$

W spektroskopii cząsteczkowej przyjęte jest, aby energie wyrażać w liczbach falowych ( $F=E/hc$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]). Otrzymuje się wtedy tzw. termy rotacyjne:

$$F(J) = B_e J(J+1), \quad (2.2.2)$$

gdzie  $B_e = \frac{\hbar}{4\pi c \mu R_e^2}$  ( $c$  jest prędkością światła). Widać, że widmo sztywnego rotora to równoodległe linie (odległe o  $2B_e$ ), bo

$$F(J+1) - F(J) = 2B_e(J+1). \quad (2.2.3)$$

Po zarejestrowaniu takiego widma można wyznaczyć odległość międzyjądrową  $R_e$ .

### 2.3. Niesztywny rotor

W rzeczywistości przybliżenie sztywnego rotora jest zbyt niedokładne dla wyżej wzbudzonych cząstek. Energia rotacji wywołuje pojawienie się siły odśrodkowej  $F_c = \mu \omega_{rot}^2 R = J(J+1)\hbar^2 / \mu R^3$ , która oddala od siebie jądra atomowe, w związku z czym odległość międzyjądrowa w cząsteczkach nie jest stała. Rozciąganiu się molekuly przeciwdziała z kolei siła elektrostatyczna, która dla małych odkształceń ( $R - R_e$ ) wynosi  $F_r = -\partial/\partial R(E_n^{(0)}(R)) = k(R - R_e)$ . Całkowitą energię rotacyjną możemy zapisać jako:

$$E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} + \frac{1}{2}k(R - R_e)^2, \quad (2.3.1)$$

gdzie do energii sztywnego rotora dodajemy energię potencjalną od odśrodkowego zniekształcenia. Wykorzystując fakt, że w równowadze obie siły się kompensują

$$(R - R_e) = \frac{J(J+1)\hbar^2}{\mu R^3 k} \cong \frac{J(J+1)\hbar^2}{\mu R_e^3 k} \quad (2.3.2)$$

i rozwijając  $1/R^2$  w szereg Taylora, równanie (2.3.1) sprowadza się do:

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2} J(J+1) - \frac{\hbar^4}{2k\mu^2 R_e^6} J^2(J+1)^2 + \frac{\hbar^6}{2k\mu^2 R_e^{10}} J^3(J+1)^3 - \dots \quad (2.3.3)$$

Ostatecznie termy rotacyjne wyrażamy jako

$$F(J) = B_e J(J+1) - \mathcal{D}_e J^2(J+1)^2 + H_e J^3(J+1)^3 - \dots, \quad (2.3.4)$$

gdzie stałe poprawki pochodzące od siły odśrodkowej wynoszą:



$$B_e \gg \left( \mathcal{D}_e = \frac{\hbar^3}{4\pi c k \mu^2 R_e^6} \right) \gg \left( H_e = \frac{3\hbar^5}{4\pi c k^2 \mu^3 R_e^{10}} \right).$$

Uwzględnienie pojawiającej się siły odśrodkowej zaburza więc równoodległość linii widmowych, jaką przewiduje model sztywnego rotora.

## 2.4. Oscylujący rotor niesztwywny

Z uwagi na zachowanie się jąder atomowych, do opisu potencjału cząsteczki dwuatomowej nie można użyć symetrycznej funkcji. Dla małych  $R$  powinna ona dążyć do nieskończoności, dla dużych  $R$  musi przyjmować skończoną wartość równą energii dysocjacji oraz powinna posiadać minimum w  $R=R_e$ . Dobrym opisem jest przybliżenie oscylatora anharmonicznego, a także szereg analitycznych potencjałów jak potencjały Morsa, Morsa-van der Waalsa, Lennarda-Jonesa czy Maitlanda-Smitha. Każdy z nich lepiej lub gorzej opisuje różne zakresy potencjału cząsteczki. W dalszej części pracy zajmiemy się potencjałem Morsa, który do bardzo dobrego opisu krzywej energii potencjalnej w okolicach położenia równowagi wykorzystuje tylko trzy parametry. Najczęściej zapisuje się go w postaci:

$$U(R - R_e) = D_e \left( 1 - e^{-\beta(R - R_e)} \right)^2, \quad (2.4.1)$$

gdzie  $D_e$  to głębokość studni potencjału, a  $\beta$  określa jego szerokość. Po rozwiązaniu równania Schrödingera uzyskujemy wzór na energie:

$$E_v = \hbar \omega_0 \left( v + \frac{1}{2} \right) - \frac{\hbar^2 \omega_0^2}{4D_e} \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad (2.4.2)$$

oraz termy oscylacyjne:

$$G(v) = \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad (2.4.3)$$

Gdzie  $v=0,1,2,\dots$  jest oscylacyjną liczbą kwantową,  $\omega_e = \frac{\omega_0}{2\pi c} = \beta \sqrt{\frac{D_e \hbar}{2\pi^2 c \mu}}$  częstością

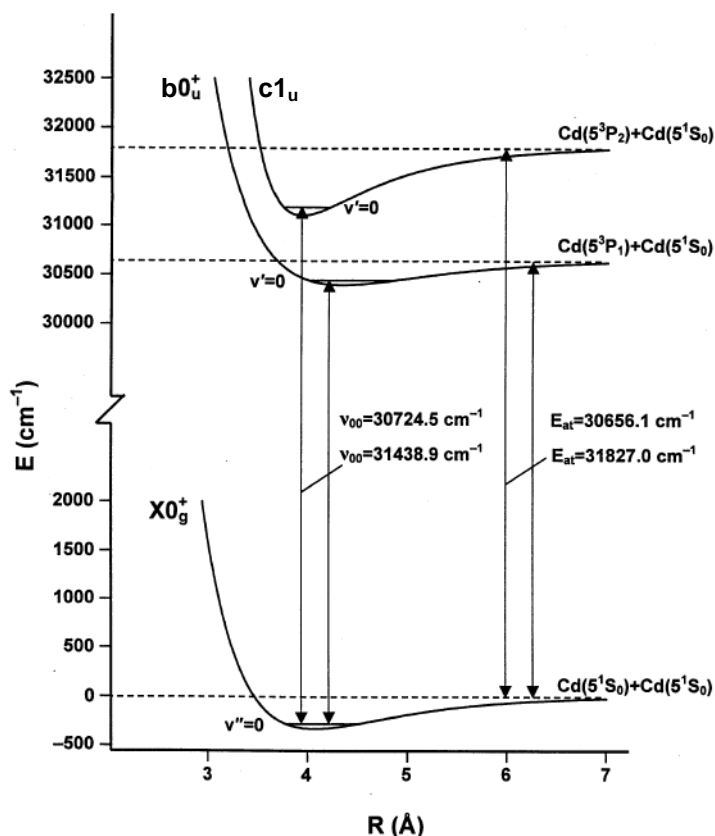
oscylacji, a  $\omega_e x_e = \frac{\hbar \omega_0^2}{8\pi c D_e} = \frac{h \beta^2}{8\pi^2 c \mu}$  jest anharmonicznością.



## 2.5. Stany elektronowe

Do pełnego opisu stanu cząsteczki dwuatomowej, prócz podania stanów rotacyjnego i oscylacyjnego, niezbędne jest także określenie stanu elektronowego  $T_e$ , do którego odnoszą się wyznaczone termy ro-oscylacyjne. Wyrażenie na term cząsteczki przybiera wtedy kompletną formę:

$$T = T_e + G(v) + F(v, J). \quad (2.4.5)$$



**Rysunek 2.4.2.** Krzywe energii potencjalnych trzech najniższych stanów elektronowych  $X0_g^+$ ,  $b0_u^+$  i  $c1_u$  cząsteczki  $Cd_2$  z zaznaczonymi zerowymi poziomami oscylacyjnymi. Rysunek pochodzi z artykułu [3].

Oznaczenie termów elektronowych wynika z analizy sprzężeń momentów pędu jakie występują w cząsteczce. Gdy atomy molekuly są daleko od siebie mogą być rozważane jako dwa niezależne układy, z których każdy ma swój własny całkowity orbitalny moment pędu elektronów, całkowity spin elektronów, całkowity moment pędu elektronów, spin jądrowy. W czasie zbliżania się do siebie atomy zaczynają „czuć” pole elektryczne drugiego atomu, które prowadzi do częściowego usunięcia degeneracji poziomów. Dotychczasowa symetria sferyczna zostaje utracona, powstaje nowy moment pędu procesujący wokół osi cząsteczki i

zmieniają się reguły wyboru. W zależności od rodzaju atomów wchodzących w skład układu momenty pędu różnie składają się. Można wyróżnić pięć przypadków, nazwanych przypadkami Hunda. Rysunek 2.4.2 dotyczy cząsteczki kadmu  $\text{Cd}_2$  dla której stosuje się przypadek Hunda c. X oznacza poziom podstawowy. Kolejne stany wzbudzone oznaczają się kolejnymi literami alfabetu a,b,c, ..., A, B, C, ... . Cyfra arabska jest równa rzutowi  $\Omega$  całkowitego krętu elektronów na oś cząsteczki (oś zawierającą oba jądra). Indeks górny prawy mówi o symetrii stanów elektronowych przy odbiciu względem płaszczyzny zawierającej oś międzyjądrową. Gdy funkcja falowa stanu elektronowego przy odbiciu zachowuje znak, oznacza się to „+”, gdy znak się zmienia, „-”. Indeks dolny informuje o parzystości elektronowej funkcji falowej względem zamiany jąder atomowych. Stany parzyste (w języku niemieckim „gerade”) oznaczamy literką „g”, nieparzyste („ungerade”) literką „u”. Dokładniejsze rozważania na temat stanów elektronowych zawierają prace [2], [4], [5].

## 2.6. Struktura izotopowa

W przyrodzie każdy pierwiastek chemiczny występuje w wielu odmianach, czyli izotopach, różniących się od siebie liczbą neutronów, a tym samym i liczbą masową (górny lewy indeks przy symbolu pierwiastka). W Tabeli 2.6.1 wyszczególniono stabilne izotopy kadmu wraz z procentową zawartością w przyrodzie.

Izotop	Występowanie	Masa [j.m.a.]
$^{106}\text{Cd}$	1,22%	105,906
$^{108}\text{Cd}$	0,88%	107,904
$^{110}\text{Cd}$	12,39%	109,903
$^{111}\text{Cd}$	12,75%	110,904
$^{112}\text{Cd}$	24,07%	111,902
$^{113}\text{Cd}$	12,26%	112,904
$^{114}\text{Cd}$	28,86%	113,903
$^{116}\text{Cd}$	7,58%	115,905

Tabela 2.6.1. Stabilne izotopy kadmu. Dane zaczerpnięte z [6].

Intuicyjnie wiadomo, że cząsteczki zbudowane z różnych izotopów (różne masy jąder, ale ta sama chmura elektronowa) będą miały różne częstości oscylacji. Stąd prosty wniosek, że energie termów oscylacyjnych muszą być różne dla każdej kombinacji izotopów tworzących cząsteczkę. Dokładniejsza analiza prowadzi do wzoru na przesunięcie izotopowe między

izotopologami tej samej cząsteczki, występujące w przejściach między dwoma poziomami oscylacyjnymi  $v'$  i  $v''$ :

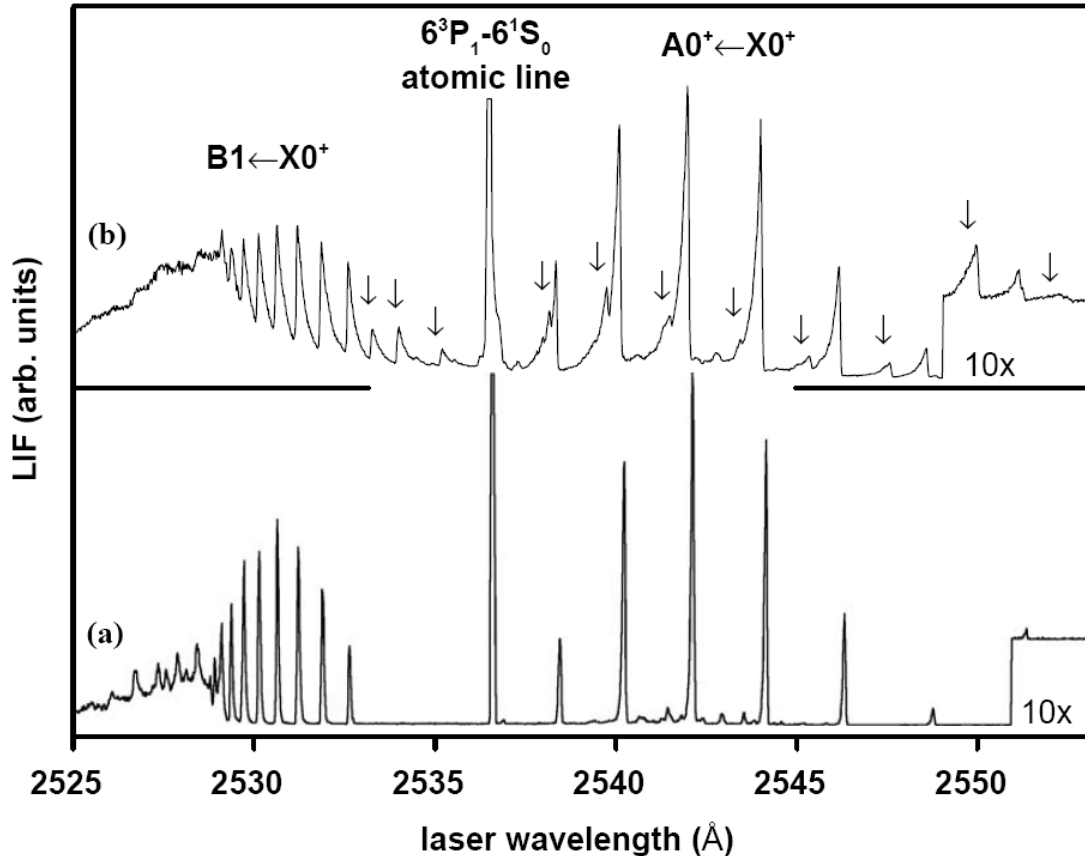
$$\Delta v_{ij}(v', v'') = (1 - \rho) \left[ \omega_e' \left( v' + \frac{1}{2} \right) - \omega_e'' \left( v'' + \frac{1}{2} \right) \right] + \\ - (1 - \rho^2) \left[ \omega_e' x_e' \left( v' + \frac{1}{2} \right)^2 - \omega_e'' x_e'' \left( v'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad (2.6.1)$$

gdzie  $\rho \equiv \sqrt{\frac{\mu_j}{\mu_i}}$ , oraz  $\mu_j$  i  $\mu_i$  są masami dwóch izotopologów cząsteczki. Analizując strukturę

izotopową widma zarejestrowanego przy przejściu między poziomami o znanych  $v$  można wyznaczyć stałe cząsteczkowe  $\omega_e$  i  $\omega_e x_e$  lub odwrotnie, znając  $\omega_e$  i  $\omega_e x_e$  można wyznaczyć liczby kwantowe  $v$ , pomiędzy którymi odbywa się przejście. Na strukturę izotopową nakłada się struktura rotacyjna, dla każdej kombinacji izotopów posiadająca różne stałe rotacyjne  $B_v$ ,  $\mathcal{D}_v$ ,  $H_v$ , ... (różne  $\mu$ ). Do badań całej struktury potrzebna jest więc wiązka laserowa o dostatecznie małej szerokości spektralnej. Odległości między poziomami oscylacyjnymi w klasie molekuł typu  $\text{Cd}_2$  są rzędu  $10 \text{ cm}^{-1}$ , w strukturze izotopowej wynoszą kilka  $\text{cm}^{-1}$ , a w strukturze rotacyjnej ok.  $0,1 - 1 \text{ cm}^{-1}$ .

## 2.7. Wiązka naddźwiękowa

Widmo ro-oscylacyjne cząsteczki dwuatomowej, której model został przedstawiony w tym rozdziale, ze względu na mnogość różnych przejść jest niezwykle skomplikowane (a co za tym idzie, bardzo trudne do identyfikacji) (rys. 2.7.1.b). Jednym ze sposobów jego uproszczenia jest zastosowanie metody wiązki naddźwiękowej. Nie zagłębiając się w szczegóły, metoda ta polega na schłodzeniu trzech stopni swobody cząsteczki: translacyjnego (w kierunku prostopadłym do kierunku propagacji wiązki), rotacyjnego i oscylacyjnego. Realizuje się to używając pieca, w którym uzyskuje się pary danego metalu pod odpowiednim ciśnieniem. Pary te są następnie uwalniane do próżni przez niewielki otwór o średnicy 0,1-0,3mm (rys. 2.7.2). W wyniku adiabatycznego rozprężania wszystkie trzy stopnie swobody są „schładzane”. Do pieca doprowadza się również gaz nośny (np. gaz szlachetny), który zwiększa liczbę zderzeń atomów i tym samym usprawnia cały proces.



**Rysunek 2.7.1.** Widmo wzbudzenia cząsteczki HgAr, otrzymane po schłodzeniu metodą wiązki naddźwiękowej: (a) „zimne”:  $T_{rot} \approx 0,6$  K,  $T_{osc} \approx 6$  K; (b) „gorące”:  $T_{rot} \approx 2,2$  K,  $T_{osc} \approx 22$  K; „Zimne” widmo wzbudzenia (a) pokazuje tylko przejścia z  $v''=0$  Widmo „gorące” zawiera tzw. „gorące” pasma pochodzące z przejść z  $v''=1$  i 2. Rysunek pochodzi z [4].

Ze względu na różne przekroje czynne na zderzenia elastyczne oraz na zderzenia zmieniające stany rotacyjne i oscylacyjne, osiąga się różne stopnie chłodzenia dla poszczególnych stopni swobody. Najbardziej maleje temperatura translacyjna  $T_t$ , a najmniej oscylacyjna  $T_{osc}$ . Związek ten można zapisać jako:

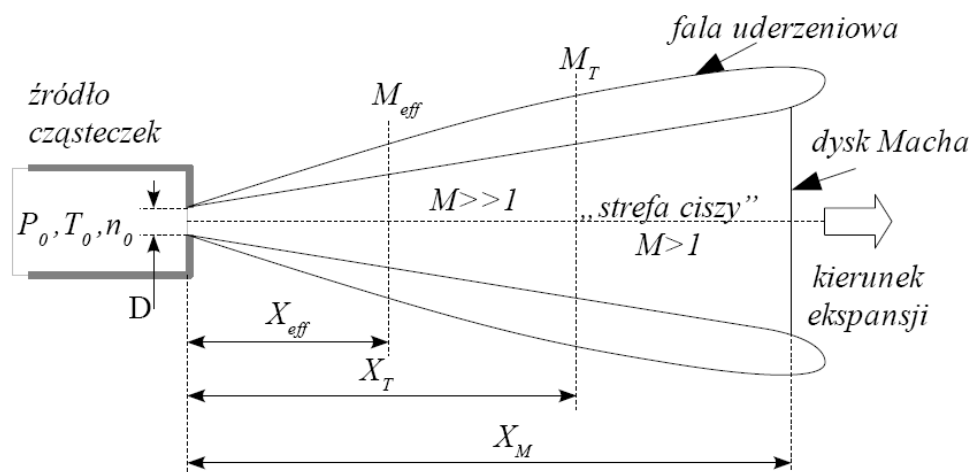
$$T_t < T_{rot} < T_{osc} \quad (2.7.1.)$$

Przy czym temperatury te mieszczą się w zakresach:

$$T_t: 0,5-20 \text{ K,}$$

$$T_{rot}: 2-50 \text{ K,}$$

$$T_{osc}: 10-100 \text{ K.}$$



**Rysunek 2.7.2.** Schematyczny przekrój przez wiązkę naddźwiękową.  $M$  – liczby Macha:  $M_{eff}$  – efektywna,  $M_T$  – graniczna;  $X$  – odległość od dyszy piecyka:  $X_{eff}$  – odległość efektywna,  $X_T$  – odległość graniczna (początek „strefy ciszy”),  $X_M$  – odległość do dysku Macha;  $P_0, T_0, n_0$  – odpowiednio ciśnienie, temperatura i gęstość składników wiązki w obrębie źródła,  $D$  – średnica otworu wylotowego pieca (dyszy). Rysunek jak i definicje na podstawie pracy [4] zaczerpnięte z [6].

Obniżenie temperatur ro-oscylacyjnych powoduje obsadzenie poziomów tylko o małych liczbach  $v$  i  $J$ . Natomiast chłodzenie translacyjne oraz obserwacja pod kątem prostym do kierunku rozchodzenia się wiązki niweluje w znacznym stopniu efekt Dopplera. Ostatecznie uzyskuje się możliwe do interpretacji, czytelniejsze widmo jak na rys. 2.7.1.a.

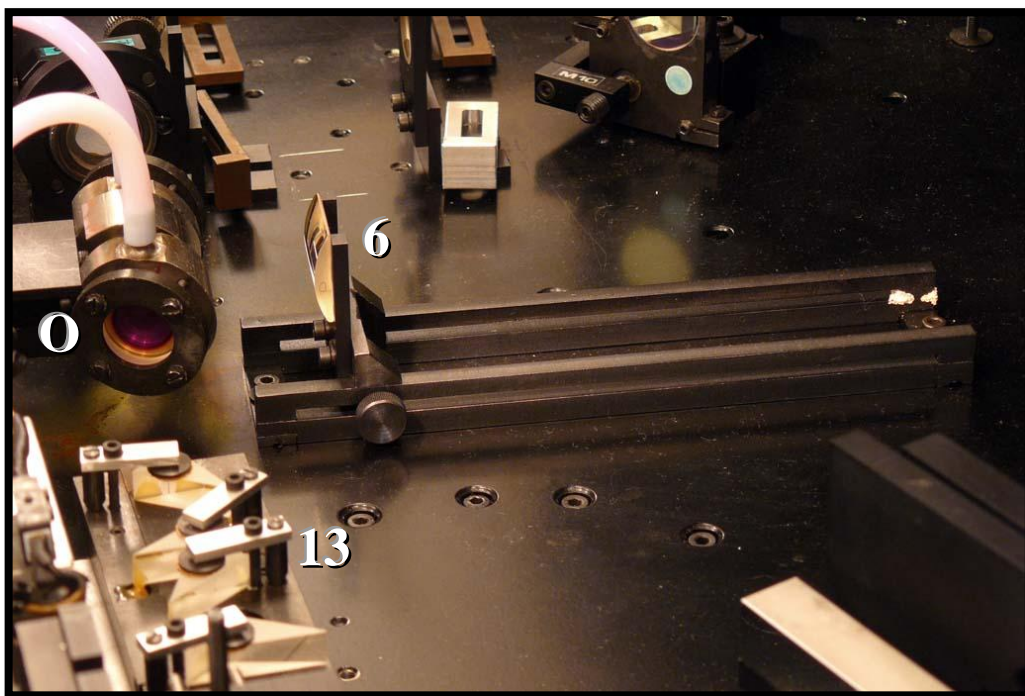
Nie można zapominać o jeszcze jednej zalecie wyżej wspomnianej metody. Większość cząsteczek van der Waalsowskich ma bardzo małą energię dysocjacji i w temperaturze pokojowej rozpada się. Wychłodzenie umożliwia więc wytworzenie i badanie szerokiej gamy niespotykanych w naturze, bardzo słabo związanych cząsteczek.

### 3. Laser TDL III

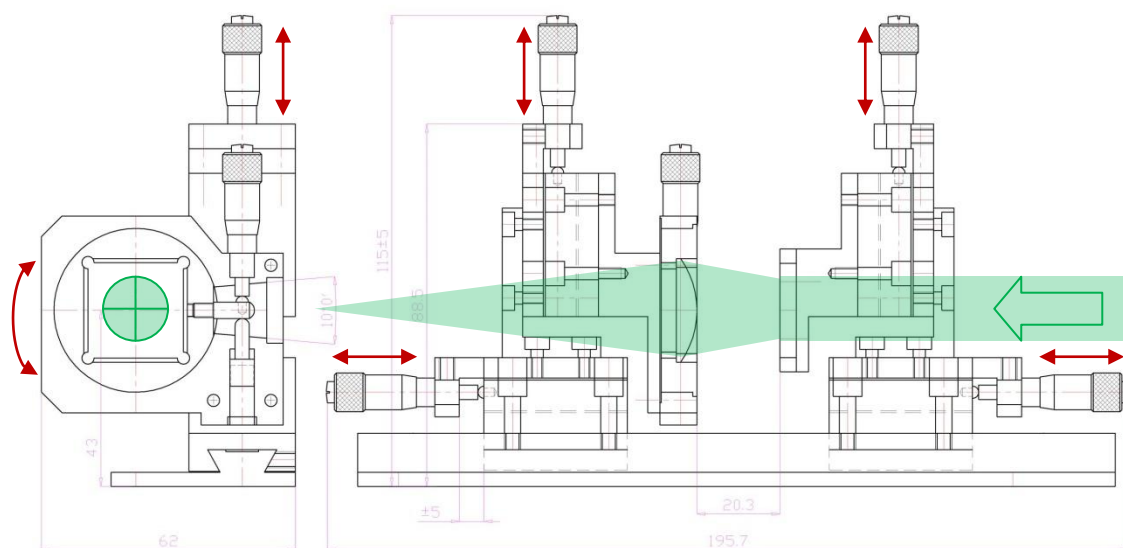
Przestrzalny laser barwnikowy Tunable Dye Laser (TDL) III firmy Quantel został przekazany jako dar przez fizyków francuskich (grupa prof. F. Birabena z Laboratorium Kastlera - Brossela w Paryżu). Utrudnieniem był fakt, że nie było wiadomo kiedy ostatnio był używany, a dołączona do niego instrukcja w języku francuskim była dość lakoniczna. Po przeprowadzonych oględzinach okazało się, że przypalona była kuweta oscylatora (element O na schemacie zamieszczonym na końcu pracy – str. 51). Czyszczenie przeprowadzono w chromiance, jednak część zanieczyszczenia pozostała. Problem rozwiązano składając kuwetę tak, aby nadpalona część nie była oświetlana przez laser pompujący. Już przy pierwszych próbach uruchomienia lasera bardzo uciążliwy okazał się brak precyzyjnej regulacji jego elementów. Tylko lustra (1a,b,c,d, 8,9) , dzielniki wiązki (2, 3, 4), siatka dyfrakcyjna (9) i jeden z pryzmatów (10b) posiadały dokładną regulację. Pozostałe posiadały tylko regulację „zgrubną”. W związku z tym do prawidłowego wyjustowania układu niezbędne okazały się niżej wymienione modyfikacje wykonane przez autora:

- Zaprojektowano i zainstalowano szynę (rysunek 3.1) do precyzyjnej regulacji położenia soczewki skupiającej oscylatora (6). Poprawiła ona wygodę i dokładność ustawienia ogniskowania wiązki pompującej, ale w stopniu niewystarczającym. Planowane jest zainstalowanie mocowań z precyzyjną regulacją położenia soczewek w dwóch kierunkach i obrotu wokół jednej z osi (obrót tylko dla soczewki cylindrycznej (6, 14, 15, 16)). Zaprojektowano cztery takie komplety mocowań do układów soczewek oscylatora (6 i 7) i wzmacniaczy (14, 15 i 16). W czasie pisania niniejszej rozprawy wszystkie były jeszcze w fazie produkcji. Projekt pokazany jest na rysunku 3.2.



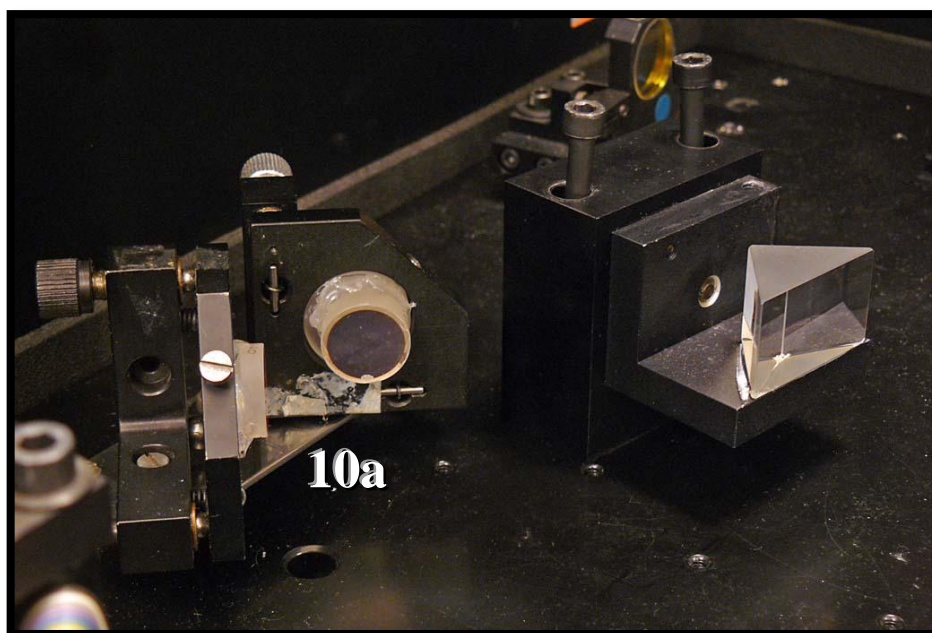


**Rysunek 3.2.** Zainstalowana szyna do precyzyjnej regulacji położenia soczewki cylindrycznej (6) oscylatora. Po lewej stronie widoczna jest kuweta oscylatora (O) oraz układ pryzmatów (13) służących do zawężenia szerokości spektralnej wiązki laserowej



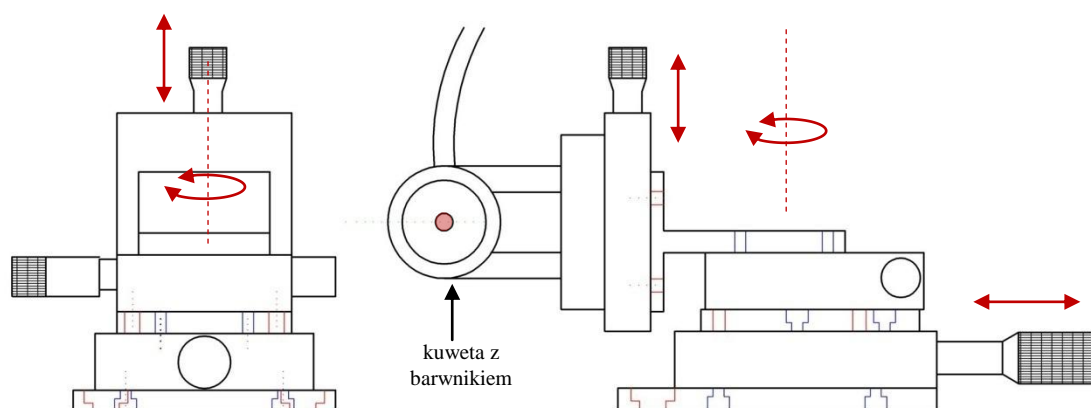
**Rysunek 3.3.** Projekt mocowań soczewek oscylatora (6,7) oraz soczewek wzmacniaczy (14,15,16) zapewniających płynną i precyzyjną regulację (w kierunkach zaznaczonych czerwonymi strzałkami). Po lewej rzut w kierunku równoległym do wiązki pompującej (kolor zielony), po prawej w kierunku prostopadłym. Rysunek wykonany wg projektu autora, przez inż. K. Penę.

- Jeden z pryzmatów zwrotnych (bez jakiegokolwiek regulacji kierunku zawracania wiązki) zastąpiono układem dwóch precyzyjnie regulowanych luster (10a) co znacznie ułatwiło propagację wiązki z oscylatora przez trzy kuwety wzmacniaczy.



**Rysunek 3.4.** Zainstalowany układ dwóch lusterek (10a) zawracających wiązkę laserową, które zastąpiły oryginalnie mocowany pryzmat (widoczny po prawej stronie).

- Zaprojektowano inne, pokazane na rysunku 3.4. mocowanie kuwety oscylatora (O), pozwalające na precyzyjną regulację jej położenia w dwóch kierunkach i obrót wokół osi pionowej. Obecnie jest ona ustawiana ręcznie poprzez wykorzystanie luzu na śrubach mocujących. Elementy potrzebne do realizacji tego projektu zostały zamówione do wykonania po zakończeniu pomiarów.



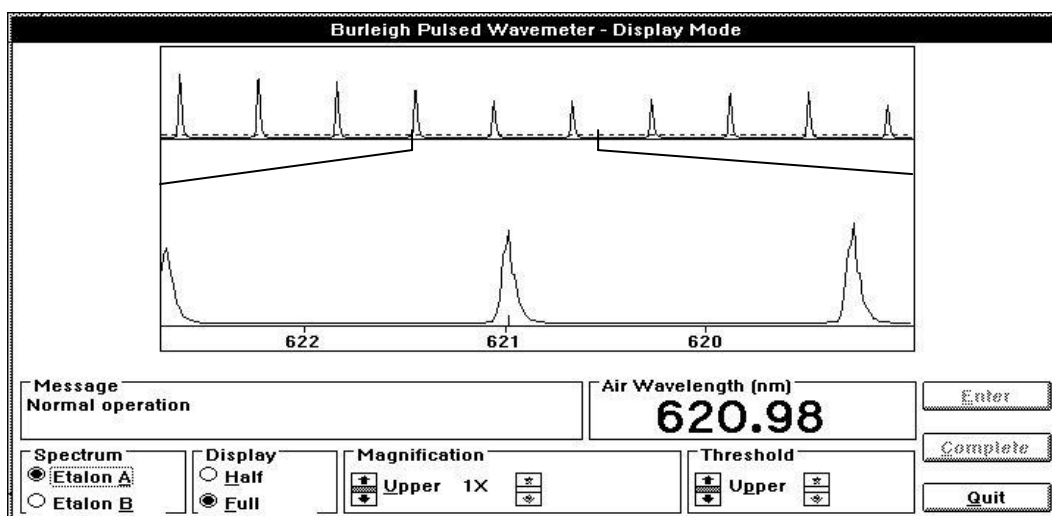
**Rysunek 3.4.** Projekt mocowania kuwety oscylatora (O) zapewniający precyzyjną regulację jej położenia w dwóch kierunkach i obrót wokół osi pionowej. Z lewej rzut w kierunku równoległym do wiązki pompującej oscylatora, po prawej w kierunku prostopadłym.

Laser TDL III był pompowany promieniowaniem o długości fali 532 nm pochodzącym z impulsowego lasera Nd:YAG Continuum Powerlite 7010. Jego częstość repetycji wynosiła 10 Hz, a energia impulsu ok. 100 mJ (opóźnienie między błyskiem lampy a akcją laserową ustalono na 265 $\mu$ s, napięcie w zakresie 1,2-1,5kV). W laserze TDL III jako ośrodka czynnego użyto rodaminy 101 w metanolu umożliwiającej płynne przestrajanie w zakresie od 612 nm do 658 nm. Do automatycznego przestrajania lasera wykorzystano dwa silniki krokowe ze sterownikiem (prod. Optel). Całość sterowana była przez program napisany przez dr M. Ruszczaka. Więcej na temat przestrajania znajduje się w rozdziale 4.

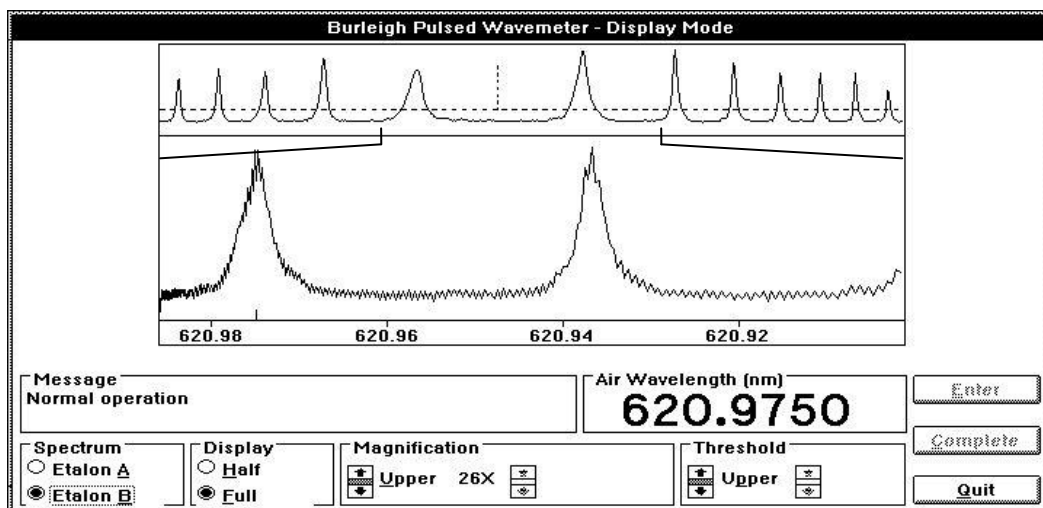
Mimo, iż nie wszystkie pożądane elementy zostały wykonane terminowo, udało się uzyskać akcję laserową w oscylatorze i wzmocnić ją we wzmacniaczach. Po wykalibrowaniu lasera przeprowadzony został szereg pomiarów mających na celu sprawdzenie jakości spektralnej emitowanego promieniowania, przestrajalności lasera i możliwych jego zastosowań.

### 3.1. Pomiar szerokości spektralnej

Do oszacowania szerokości spektralnej promieniowania lasera TDL III wykorzystano falomierz WA 4500 (Burleigh) oraz szereg etalonów (trzy z nich posiadały osobny układ teleskopowy, jeden miał wbudowany) będących interferometrami Fabry'ego-Perota o różnych grubościach. W falomierzu WA 4500 zainstalowane są dwa etalony: etalon A o Free Spectral Range (FSR)=2,5  $\text{cm}^{-1}$  i etalon B o FSR=0,5  $\text{cm}^{-1}$ . Wykonane nim pomiary przedstawiono na rysunkach 3.1.1 i 3.1.2.

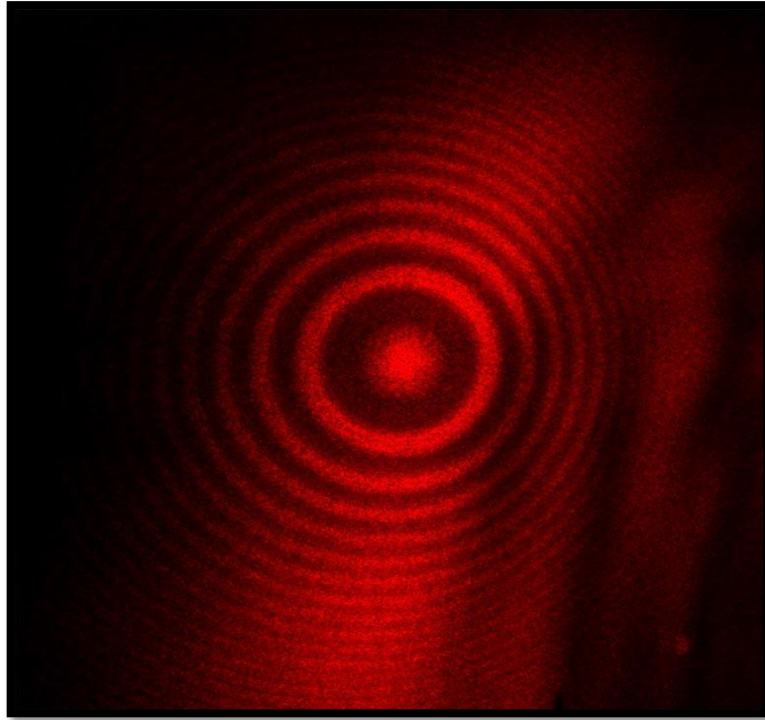


Rysunek 3.1.1. Prążki interferencyjne pochodzące z etalonu A falomierza Burleigh WA 4500.



Rysunek 3.1.2. Prążki interferencyjne pochodzące z etalonu B falomierza Burleigh WA 4500.

Na podstawie tych dwóch pomiarów można oszacować szerokość spektralną wiązki laserowej, jako dużo mniejszą od FSR etalonu A, gdyż prążki na nim obserwowane były wąskie i stabilne. Szerokość spektralna wiązki była tylko nieznacznie mniejsza od FSR etalonu B ponieważ prążki na nim obserwowane były stosunkowo wyraźne, ale nie tak stabilne i z widoczną wielodomowością. W czasie pomiarów z użyciem pozostałych etalonów (o grubościach 3 mm, 5 mm i 10 mm oraz etalonu z wbudowanym układem teleskopowym o grubości 10mm, których FSR wynosiła odpowiednio  $1.217 \text{ cm}^{-1}$ ,  $0.717 \text{ cm}^{-1}$ ,  $0,35 \text{ cm}^{-1}$  i  $0,2 \text{ cm}^{-1}$ ) udało się uzyskać obraz prążków interferencyjnych na etalonie z wbudowanym układem teleskopowym o  $\text{FSR}=0,2 \text{ cm}^{-1}$  (widoczny na rysunku 3.1.3.) co przekłada się na  $0,0082 \text{ nm}$  przy długość fali  $640 \text{ nm}$ . Niestabilność obserwowanych prążków (obserwowana na obu etalonach o grubości 10 mm) wskazuje, że rzeczywista szerokość spektralna lasera jest jednak większa, zawiera się w przedziale od  $0,35 \text{ cm}^{-1}$  do  $0,5 \text{ cm}^{-1}$  (10,5-15 GHz).



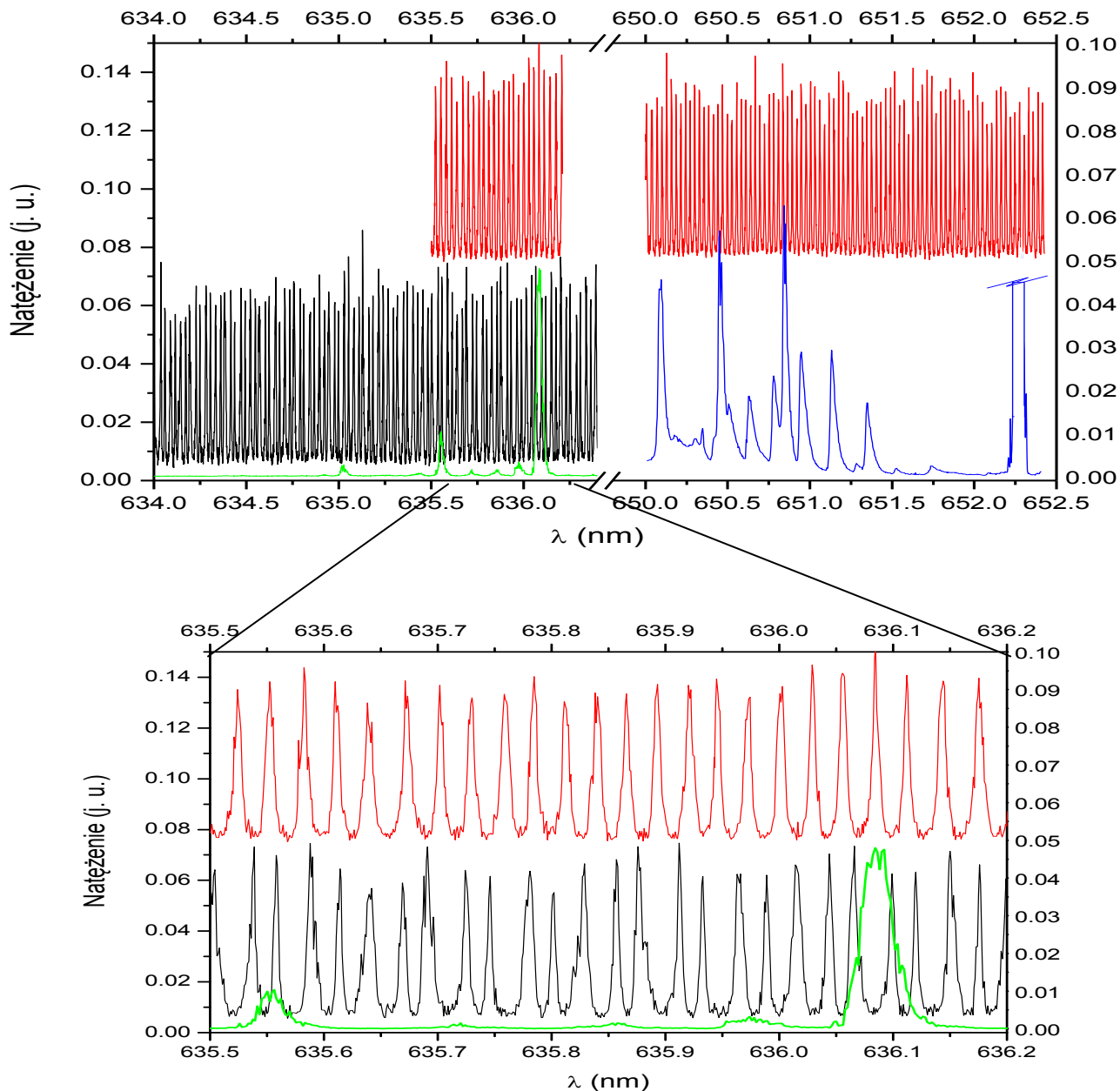
**Rysunek 3.1.3.** Zdjęcie prążków interferencyjnych (z jednego „strzału” lasera) pochodzących z etalonu o  $FSR=0,2 \text{ cm}^{-1}$ . Pewna niesymetryczność okręgów jest wynikiem ustawienia obiektywu aparatu obok promienia lasera.

### 3.2. Przesztrajanie lasera

Kolejnym krokiem była obserwacja zachowania prążków podczas przeszerajania lasera. Do tego celu użyto podłączonej do oscyloskopu fotodiody i etalonu o grubości 5mm (bez użycia układu rozciągającego wiązkę przestrzennie) o teoretycznie wyliczonej  $FSR=0,717 \text{ cm}^{-1}$ . Wartość tę uzyskano stosując wzór:

$$FSR[cm^{-1}] = \frac{1}{2nd},$$

gdzie  $n$  jest współczynnikiem załamania ośrodka jakim wypełniony jest etalon (dla badanego etalonu  $n=1.395$ ),  $d$  jest grubością etalonu. Laser przeszerajany był za pomocą silników sterowanych programem komputerowym. Wykonano pomiary przy użyciu skali1, przeszerajalnej w zakresie od 400 nm do 950 nm (pomiar z krokiem 0,01 nm) jak i skali2, przeszerajalnej w zakresie 10 nm (pomiar z krokiem 0,001 nm). Zarejestrowany sygnał przedstawia rysunek 3.2.1. Przyglądając się bliżej prążkom interferencyjnym widać ich nierównoodległość.

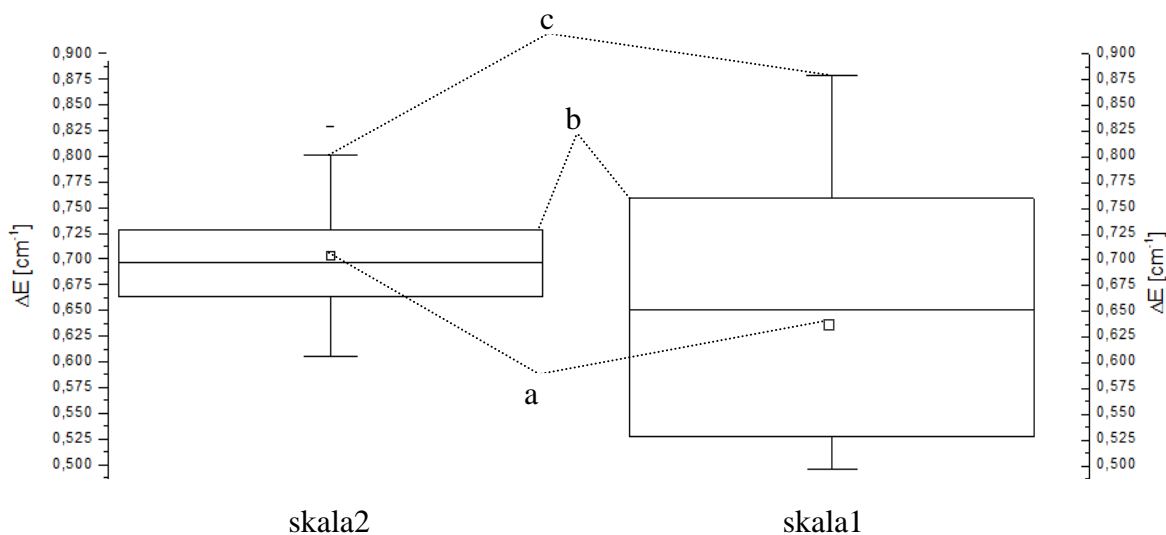


**Rysunek 3.2.1.** Prążki interferencyjne pochodzące z etalonu o  $FSR=0,718\text{cm}^{-1}$ . Widać dwa osobne pomiary. Jeden na skali1 (krok  $0,01\text{nm}$ ) zaznaczony kolorem czarnym, drugi zrobiony na skali2 (krok  $0,001\text{nm}$ ) zaznaczony kolorem czerwonym. Kolorem niebieskim i zielonym zaznaczone jest zarejestrowane na dalszym etapie prac widmo  $\text{Cd}_2$  (zielone) i  $\text{CdAr}$  (niebieskie).

Efekt ten, spowodowany ograniczoną precyzją mechanizmu przestrajającego, jest dużo silniejszy w przypadku stosowania skali1 (kolor czarny). Dokładniej pokazują to pomiary odległości między prążkami interferencyjnymi w przedziale od  $635,5\text{nm}$  do  $636,2\text{nm}$ . Dla skali1 wynosi ona  $0,637\pm 0,026\text{ cm}^{-1}$ , natomiast dla skali2  $0,704\pm 0,012\text{cm}^{-1}$ . Jak widać, na podstawie pomiarów wykonanych przy użyciu skali1 otrzymano wynik niepoprawny z dwa razy większym błędem, w porównaniu do poprawnego wyniku uzyskanego za pomocą



przestrajania przy użyciu skali2 (FSR =  $0,717\text{cm}^{-1}$  została wyznaczona na podstawie obliczeń dla idealnego etalonu). Różnice w dokładności mechanizmów przestrajania obu skal bardzo dobrze ilustruje też rysunek 3.2.2.



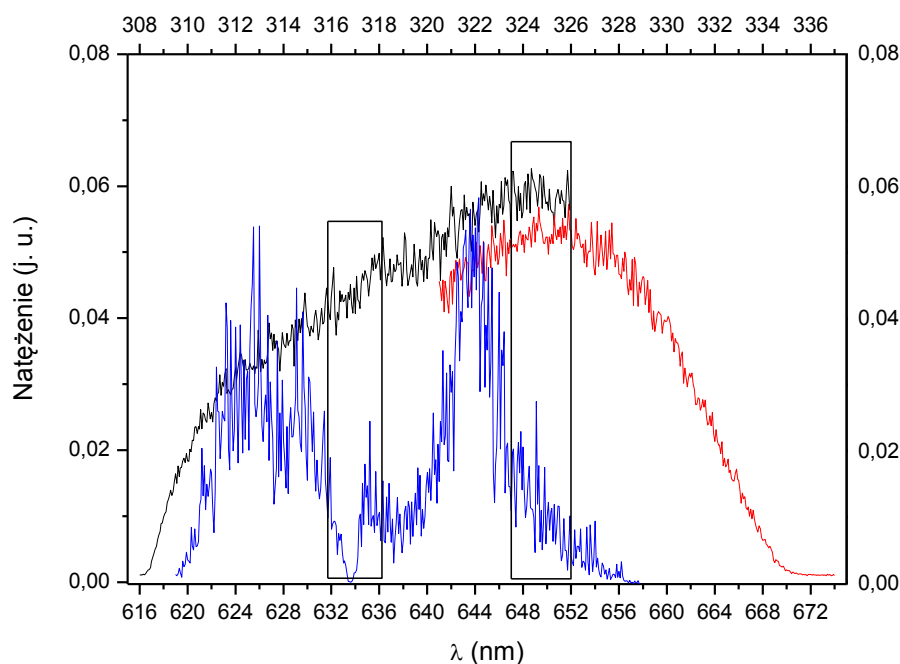
**Rysunek 3.2.2.** Rozrzut różnic energii między kolejnymi prążkami interferencyjnymi z etalonu 5mm. Po lewej wyniki dla skali2, po prawej dla skali1; **a** – wartość średnia; **b** – przedział bez 25% najwyższych i 25% najniższych pomiarów; **c** – przedział bez 1% najwyższych i 1% najniższych pomiarów

Z rysunku 3.2.2 wywnioskować można, że jeśli mechanizm przestrajania robi przypadkowe błędy, rozkład różnic energii powinien dążyć do rozkładu normalnego. Wtedy obszar **b** powinien leżeć mniej więcej na środku obszaru **c**. Sprawdza się to tylko w przypadku skali2. Przy przestrajaniu przy użyciu skali1 sam rozrzut jest symetrycznie większy w porównaniu do skali2, natomiast widać tendencję do zagęszczania prążków po czym następuje większa przerwa.

### 3.3. Krzywa mocy

Do pomiaru krzywych mocy w funkcji długości fali, odpowiadającej częstotliwości podstawowej i drugiej harmonicznej, użyto dwóch fotodiod połączonych z oscyloskopem (fotodioda mierząca drugą harmoniczną stanowiła część Autotrackera czyli podwajacza częstotliwości firmy Radiant Dyes Laser & Accesories GmbH, opisanego szerzej w pkt. 4.1.). Wykonano trzy pomiary pokazane na rysunku 3.3.1.. Dwa odpowiadają częstotliwości podstawowej promienia po wyjściu z oscylatora bez udziału wzmacniaczy (kolor czerwony i

czarny), trzeci częstotści podwojonej z udziałem wzmacniaczy niezbędnych do jej wydajnej generacji (kolor niebieski).



**Rysunek 3.3.1.** Krzywe mocy dla podstawowej (kolor czarny i czerwony) i drugiej harmonicznej (kolor niebieski) częstotści lasera. Prostokątami zaznaczone są obszary interesujące z punktu widzenia później wykonanych pomiarów. Lokalne minimum krzywej mocy drugiej harmonicznej, widoczne w okolicy 317 nm, nie pojawiło się w czasie późniejszej rejestracji widm.

Mimo faktu, iż pomiary krzywej mocy w funkcji częstotści podstawowej były robione kolejno, bez żadnych zmian w układzie, widać spadek mocy wiązki laserowej (o ok. 10%). Efekt ten nie znalazł wytłumaczenia, niemniej kształt krzywych dla obu pomiarów jest identyczny (w obszarze pokrywania się krzywych). Przyczyną tego, że wiązka lasera barwnikowego z czasem traci moc (moc lasera Nd:YAG jest stała), może być ogrzewanie się układu lub nasycanie się barwnika. Praca w niższych temperaturach (powietrze ok. 16°C, barwnik ok. 20°C) i jej kontrolowanie nie zlikwidowało ani nie wyjaśniło problemu. Efekt ten kompensować można zwiększając moc wiązki pompującej (poprzez zwiększenie napięcia lampy błyskowej lasera Nd:YAG).

Kształt krzywej mocy dla drugiej harmonicznej powinien mniej więcej oddawać kształt dla częstotści podstawowej jednak, jak widać z rysunku 3.3.1, tak nie jest. Przyczyną może być złe ustawienie układów soczewek (18, 19, 20) ogniskujących wiązkę pompującą na wzmacniaczach i pojawienie się dodatkowej fluorescencji zamiast wzmocnienia. Geometria

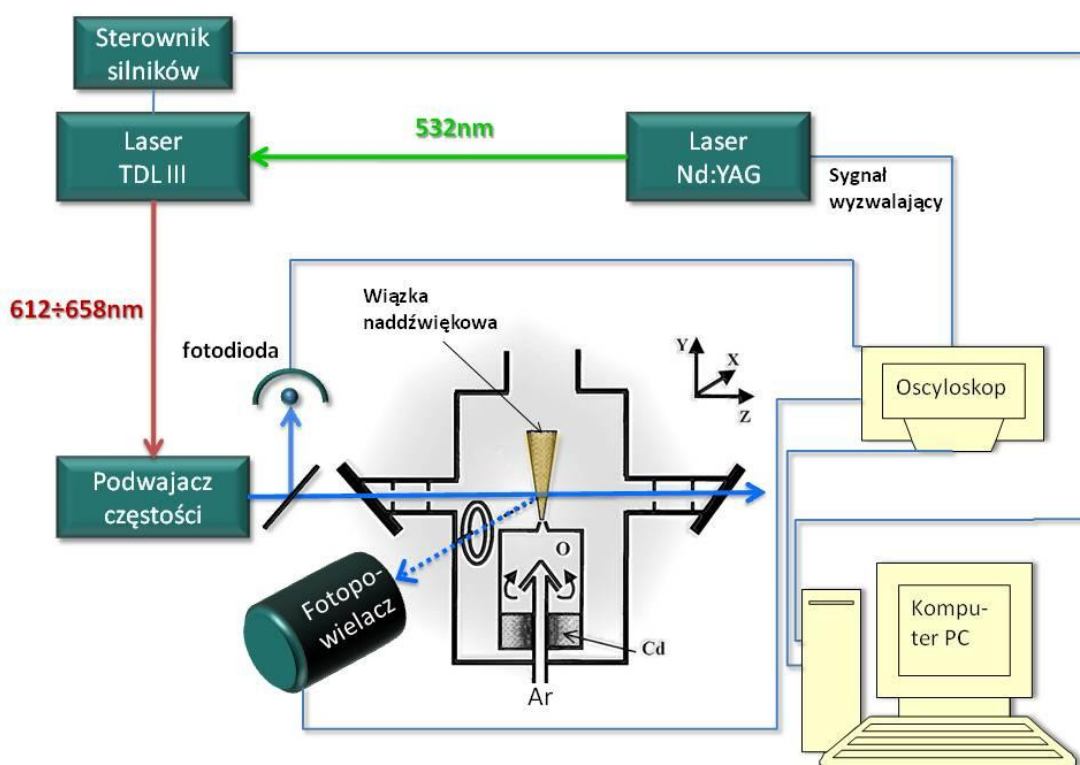


układu sprawia, że odseparowanie od tej fluorescencji wiązki laserowej jest bardzo trudne (o ile w ogóle możliwe) i nie zostało zrealizowane. Sytuację prawdopodobnie poprawi zainstalowanie precyzyjnej kontroli położenia soczewek (18, 19, 20) i dobre wyjustowanie wzmacniaczy. Być może uda się wtedy całkowicie wyeliminować niepożądaną fluorescencję. Niestety w czasie pisania tej pracy zamówione elementy były jeszcze w fazie produkcji, a pomiary wykonywane były z ręcznie ustawionymi soczewkami.

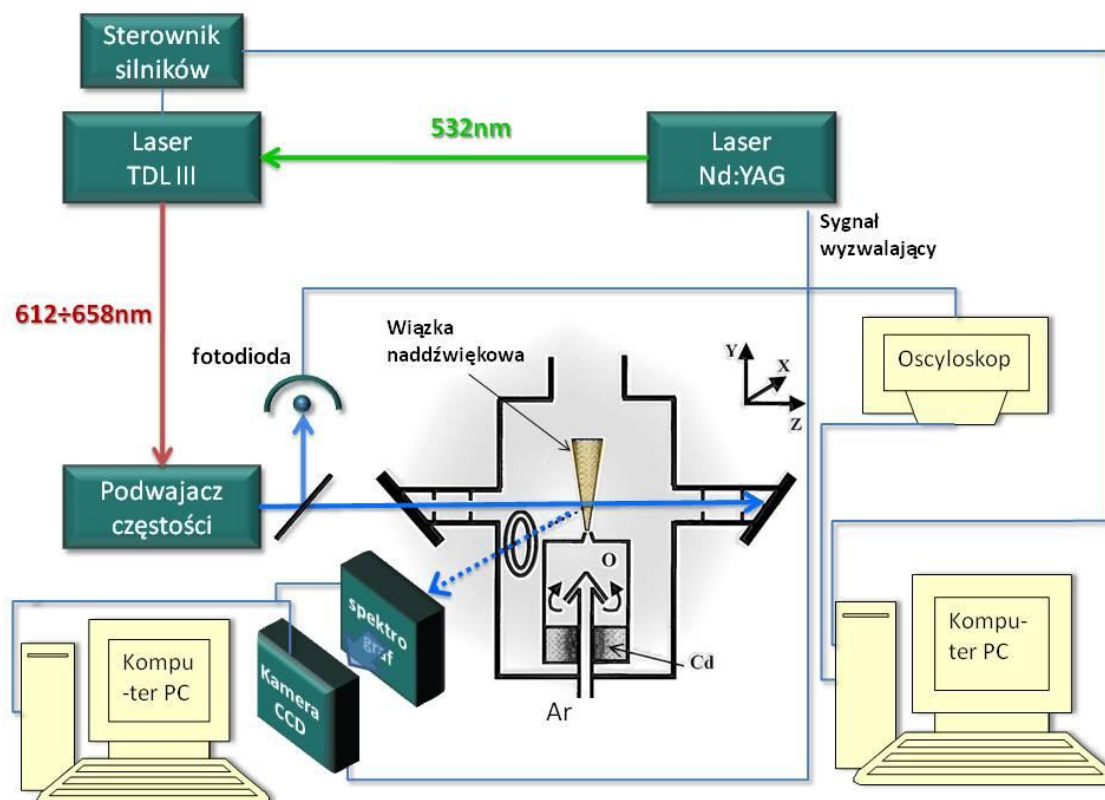
Porównując wyniki z oryginalną instrukcją [7] (str. 32 dla częstości podstawowej i str. 29 dla drugiej harmonicznej) widać przesunięcie o ok. 10nm w kierunku dłuższych fal. Inny jest też kształt i położenie maksimum (oryginalnie ok. 630nm, teraz ok. 650nm). Wynikać to może z faktu, iż do jej rejestracji nie użyto wzmacniaczy. Przesunięcia tego nie widać jeśli porównamy wyniki dla drugiej harmonicznej, gdzie potrzebne było użycie wzmacniaczy (tu natomiast kształt jest zupełnie inny).

## 4. Układ doświadczalny

Możliwości praktycznego zastosowania lasera TDL III zostały zweryfikowane pomiarami widma wzbudzenia  $B1 \leftarrow X0^+$  cząsteczek CdAr, pomiarami widm wzbudzenia przejść  $b0_u^+ \leftarrow X0_g^+$ ,  $c1_u \leftarrow X0_g^+$  oraz pomiarem widma fluorescencji przejścia  $b0_u^+ \rightarrow X0_g^+$  cząsteczek Cd<sub>2</sub>. Jako, że pomiary widm wzbudzenia i widma fluorescencji były robione różną techniką, różniły się też trochę układy eksperymentalne. Widma wzbudzenia były rejestrowane przy użyciu aparatury przedstawionej schematycznie na rysunku 4.1, natomiast widma fluorescencji przy użyciu aparatury przedstawionej na rysunku 4.2.



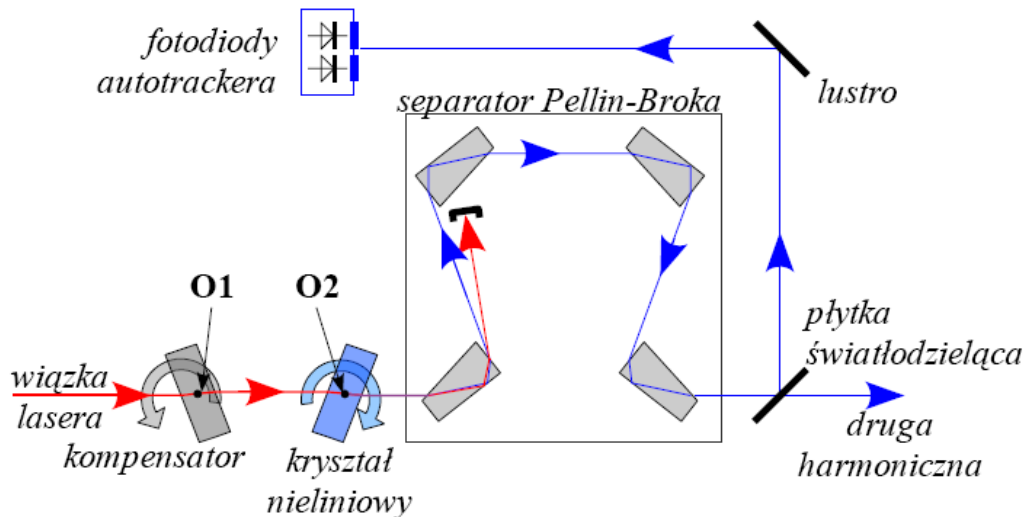
**Rysunek 4.1.** Schemat układu wykorzystanego do pomiaru widm wzbudzenia z wykorzystaniem przejścia  $B1 \leftarrow X0^+$  cząsteczek CdAr oraz przejść  $b0_u^+ \leftarrow X0_g^+$  i  $c1_u \leftarrow X0_g^+$  cząsteczek Cd<sub>2</sub>.



**Rysunek 4.2.** Schemat układu wykorzystanego do pomiaru widma fluorescencji  $b0_u^+ \rightarrow X0_g^+$  cząsteczek Cd<sub>2</sub>.

#### 4.1. Wiązka laserowa

Laser barwnikowy TDL III, tak jak opisano to w rozdziale 3, pompowany był impulsowym laserem Nd:YAG o częstotliwości repetycji wynoszącej 10Hz, a ośrodkiem czynnym była Rodamina 101. Wiązka laserowa generowana w oscylatorze (O) i wzmocniona wzmacniaczami (W.I, W.II i W.III) lasera TDL III trafiała do podwajacza częstotliwości Autotracker firmy Radiant Dyes Laser & Accesories GmbH, którego schemat budowy przedstawia rysunek 4.1.1.

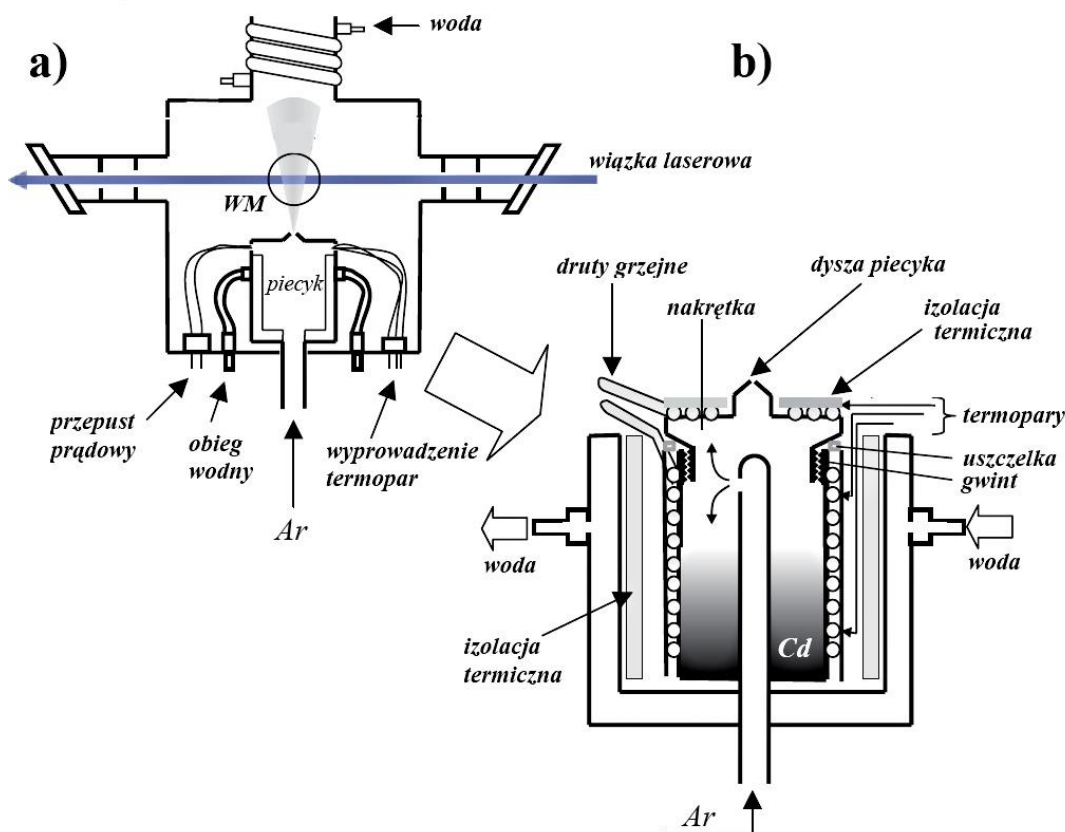


**Rysunek 4.1.1.** Schemat budowy podwajacza częstości Autotracker firmy Radiant Dyes Laser & Accessories GmbH. Rysunek pochodzi z pracy doktorskiej M. Ruszczaka [5].

Po wejściu do podwajacza wiązka laserowa przechodziła przez kompensator i kryształ nieliniowy. Oba elementy, obracane wokół osi O1 i O2, synchronicznie wraz ze zmianą długości fali wiązki laserowej, zapewniały generację drugiej harmonicznej bez zmiany kierunku propagacji wiązki. Podstawowa częstość była następnie eliminowana w separatorze Pellin-Broka, tak że na wyjściu otrzymano wiązkę drugiej harmonicznej propagującą w tym samym kierunku co wchodząca wiązka z lasera TDL III. Dodatkowo w urządzeniu tym zainstalowano fotodiody, do automatycznego dostrajania się urządzenia do długości fali wchodzącej wiązki. W eksperymencie jednak służyły one tylko do kontrolowania natężenia generowanej wiązki a obroty kompensatora i kryształu nieliniowego wykonywane były na podstawie wcześniej wykonanej kalibracji.

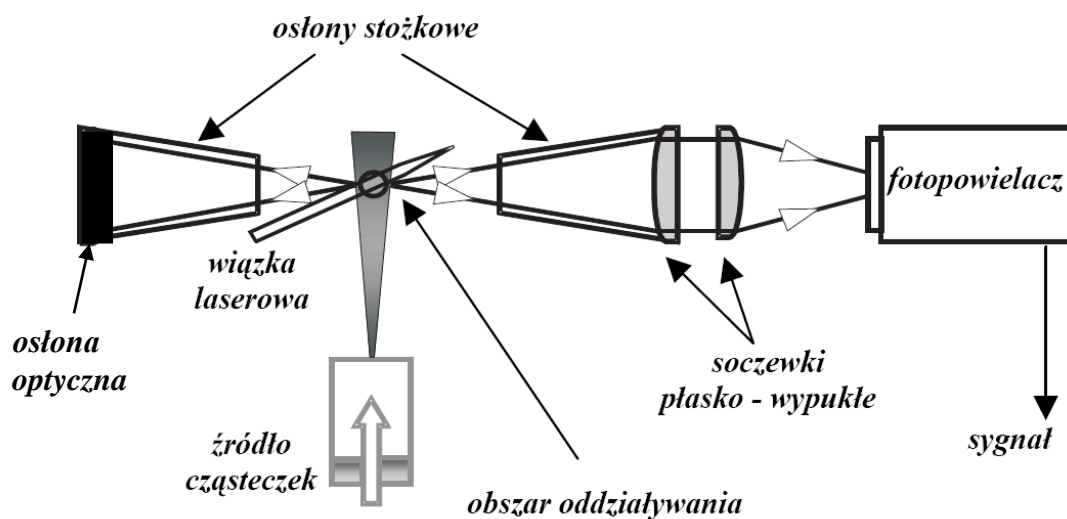
## 4.2. Źródło cząsteczek i aparatura detekcyjna

W eksperymencie posługiwano się metodą wiązki naddźwiękowej. Wiazkę tę prostopadle przecinała wiązka drugiej harmonicznej lasera TDL III. Źródłem cząsteczek był piec o pracy ciągłej, którego schemat zamieszczony jest na rysunku 4.2.1. Do produkcji cząsteczek CdAr i Cd<sub>2</sub> niezbędne było uzyskanie, w wypełnionym kadmem piecu, temperatury rzędu 900-1000 K.



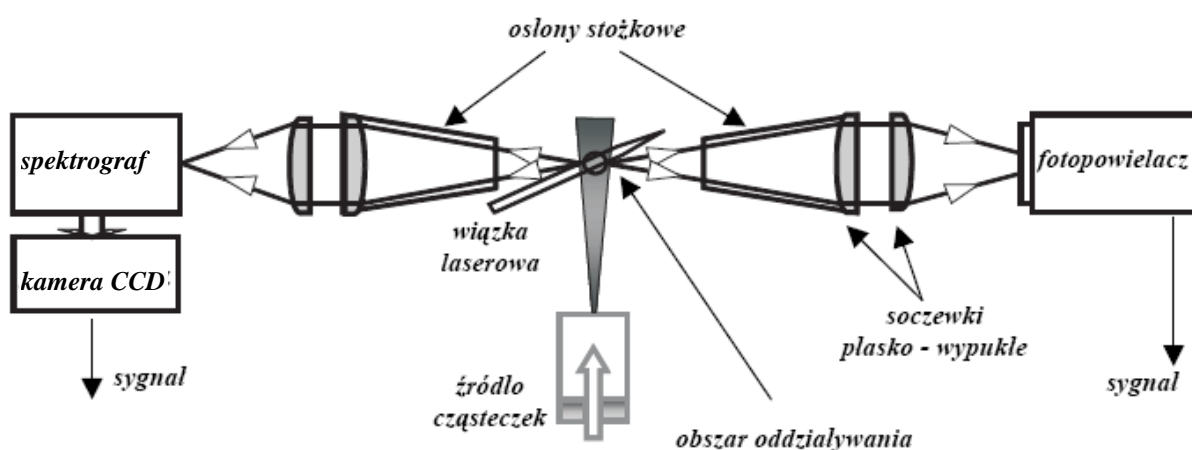
**Rysunek 4.2.1.** Schemat budowy źródła cząsteczek; **a)** komora próżniowa ze schematycznie zaznaczonym piecykiem; **b)** piecyk; WM – wiązka cząsteczkowa. Rysunek pochodzi z pracy [2].

Po rozgrzaniu do tej temperatury i doprowadzeniu do pieca gazu nośnego (argonu) pod odpowiednio dużym ciśnieniem (wynoszącym ok. 10 bar), pary cząsteczek ekspandowały do komory próżniowej (ciśnienie ok.  $3 \cdot 10^{-1}$  mbar) przez dyszę o średnicy 0,2 mm. Wytworzona w ten sposób wiązka naddźwiękowa była krzyżowana, w zależności od badanego widma, w odległościach  $X_{eff} = 4$  mm,  $X_{eff} = 6$  mm i  $X_{eff} = 6,5$  mm od dyszy (odległości określono na podstawie danych z pracy [4]), z wiązką drugiej harmonicznej lasera TDL III. Fluorescencję z obszaru oddziaływania skupiano układem soczewek na katodzie fotopowielacza 9893QB/350 firmy Electron Tubes (pomiar widm wzbudzenia  $B1 \leftarrow X0^+$  cząsteczek CdAr i  $b0_u^+ \leftarrow X0_g^+$  oraz  $c1_u \leftarrow X0_g^+$  cząsteczek Cd<sub>2</sub>, schemat na rysunku 4.2.2.) lub też na szczelinie spektrografu (typu Czerny-Turner) Digikrom 480 firmy Spectral Products i kamery CCD PI-MAX: 512 firmy Spectral Products (pomiar widma fluorescencji  $b0_u^+ \rightarrow X0_g^+$  cząsteczek Cd<sub>2</sub>, schemat na rysunku 4.2.3.).



**Rysunek 4.2.2.** Schemat układu detekcyjnego zastosowanego do pomiaru widm wzbudzenia  $B1 \leftarrow X0^+$  cząsteczek CdAr i  $b0_u^+ \leftarrow X0_g^+$  oraz  $c1_u \leftarrow X0_g^+$  cząsteczek Cd<sub>2</sub>. Rysunek pochodzi z pracy [2].

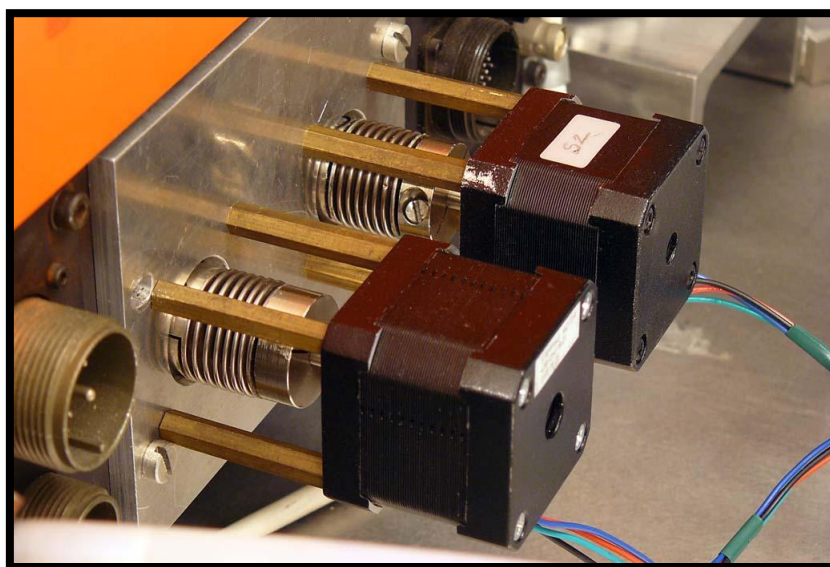
Fotopowielacz (katoda fotopowielacza była czuła w zakresie od 200nm do 500nm) jak i spektrograf (z siatką o  $d=1\text{mm}/1200$ ) rozciągający widmo na matrycę CCD (512x512 pikseli) kamery, zostały ustawione w kierunku prostopadłym do płaszczyzny wyznaczonej przez wiązkę naddźwiękową i wiązkę lasera.



**Rysunek 4.2.3.** Schemat układu detekcyjnego zastosowanego do pomiaru widma fluorescencji  $b0_u^+ \rightarrow X0_g^+$  cząsteczek Cd<sub>2</sub>. Sygnał z fotopowielacza wykorzystywany był do dokładnego dostrojenia wiązki laserowej dożądanego przejścia. Lekko zmodyfikowany rysunek pochodzi z pracy [2].

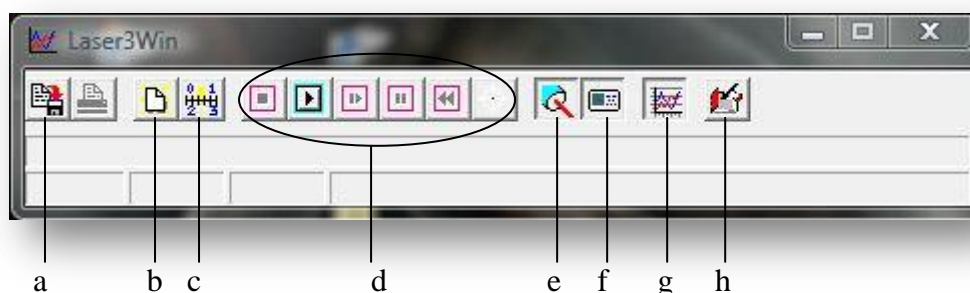
### 4.3. Sterowanie pomiarem i akwizycja danych

Płynne przestrajanie długości fali promieniowania laserowego zapewniały, zamontowane do lasera TDL III za pomocą przegubów mieszkowych, dwa dwufazowe silniki krokowe 42BYGH118-01 (rysunek 4.3.1) o momencie obrotowym wynoszącym ok. 0,5Nm i kącie jednego kroku równym  $1,8^{\circ} \pm 5\%$ . Oba silniki były kontrolowane za pomocą dwuosioowego sterownika 020 USB firmy OPTEL. Sterownik ten pozwalał na obrót silników zgodnie lub przeciwnie do kierunku obrotu wskazówek zegara z 1/8, 1/4, 1/2 lub 1 krokiem.



**Rysunek 4.3.1.** Dwa silniki krokowe 42BYGH118-01 zamontowane z użyciem przegubów mieszkowych do lasera TDL III.

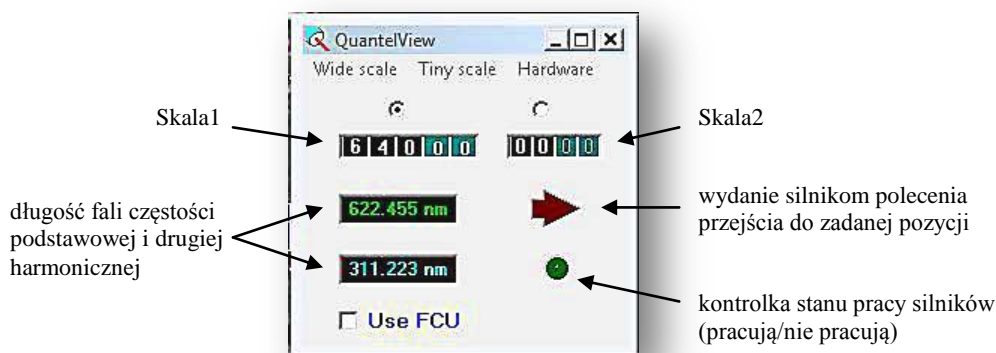
Całość podłączona była do komputera PC z zainstalowanym systemem Windows XP poprzez port USB i sterowana programem Laser3Win napisanym przez dr M. Ruszczaka. Główne okno programu pokazane jest na rysunku 4.3.2.



**Rysunek 4.3.2.** Okno programu Laser3Win; **a** – przycisk zapisu pomiaru; **b** – wybór między pomiarem z użyciem lasera lub monochromatora (opcja nieużywana); **c** – ustawienie zakresu i kroku z jakim odbywał się pomiar **d** - przyciski kontroli pomiaru (zatrzymanie, uruchomienie, krok w przód, pauza, przewinięcie); **e** – otworenie okna QuantelView; **f** - otworenie okna TDS210 sterującego oscyloskopem; **g** – otworenie okna ResultPlot wizualizującego zbierane dane; **h** – wstawienie komentarza do pomiaru



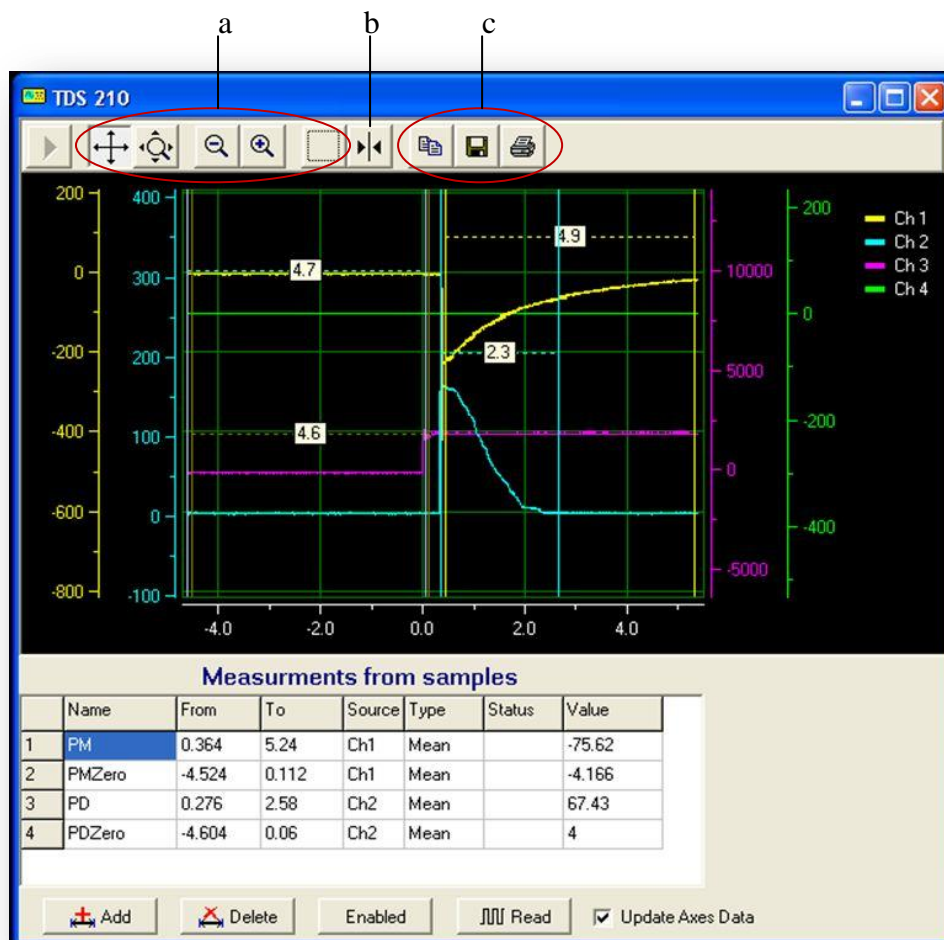
Ustawienie i synchronizacja przy pomocy programu Laser3Win pozycji obu skal laseru TDL III odbywało się po wciśnięciu przycisku e i otwarciu okna QuantelView (rysunek 4.3.3.). Okno to pozwala na niejednoczesne przestrajanie obu skal laseru poprzez podanie odpowiedniej długości fali częstotliwości podstawowej (albo drugiej harmonicznej), lub/i poprzez zadanie odpowiedniego położenia na skalach.



**Rysunek 4.3.3.** Okno QuantelView służące do przestrajania lasera TDL III.

Po ustawieniu żądanej pozycji na skali1 lub skali2 i określeniu zakresu przestrajania oraz kroku z jakim to przestrajanie ma się odbywać (przycisk c) układ był gotowy do rozpoczęcia pomiaru. W czasie pomiarów sygnały z fotopowielacza (używany był także w czasie pomiarów widma fluorescencji do kontroli wzbudzenia cząsteczek Cd<sub>2</sub>, nie został zaznaczony na rysunku 4.2.) i fotodiody podwajacza częstotliwości Autotracker akumulowane były z użyciem czterokanałowego oscyloskopu TDS2046B firmy Tektronix. Jako sygnału wyzwalającego użyto sygnału z lasera Nd:YAG. Oscyloskop podłączony był złączem GPIB do komputera PC wyposażonego w kartę GPIB firmy Agilent Technologies. Okno kontrolujące pracę oscyloskopu (rysunek 4.3.4) otwierane było przyciskiem f programu Laser3Win. Przyciskiem d, uruchamiającym pomiar, rozpoczynano zbieranie danych. Automatycznie otwierane okno komentarza do danego pomiaru można było w każdej chwili przywołać przyciskiem h. Zbierane dane wizualizowało się (natężenie sygnału w funkcji długości fali) używając przycisku g, a do zapisywania danych służył przycisk a.



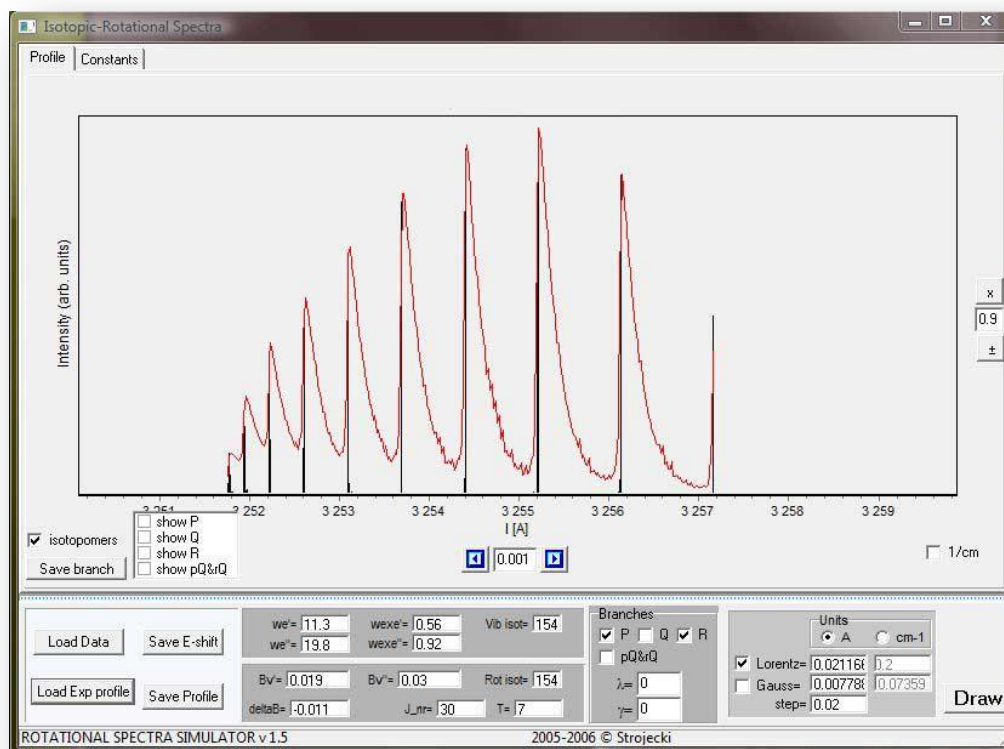


**Rysunek 4.3.4.** Okno „TDS 210” służące do kontroli pracy oscyloskopu; Ch 1 – sygnał z fotopowielacza; Ch 2 – sygnał z fotodiody; Ch 3 – sygnał wyzwalający z lasera Nd:YAG; Ch 4 – kanał nieużywany; PM – obszar całkowania sygnału z fotopowielacza; PMZero – obszar całkowania „sygnału zerowego” z fotopowielacza; PD – obszar całkowania sygnału z fotodiody (zaznaczony dwoma pionowymi niebieskimi liniami - kursorami) ; PDZero – obszar całkowania „sygnału zerowego” z fotodiody; a – przyciski do skalowania obrazu; b – przycisk aktywujący obsługę kursorów, c – przyciski bezpośredniego kopiowania, zapisu i drukowania danych

W czasie pomiaru widma fluorescencji sterowanie pracą kamery CCD i zbieranie danych odbywało się z użyciem dodatkowego komputera PC z programem WinSpec/32 w wersji 2.5.17.5. Program Laser3Win służył jedynie do precyzyjnego ustawienia lasera na żądanej długości fali oraz do kontroli natężeń drugiej harmonicznej i fluorescencji.

## 5. Pomiar widm wzbudzenia i fluorescencji cząsteczek CdAr i Cd<sub>2</sub>

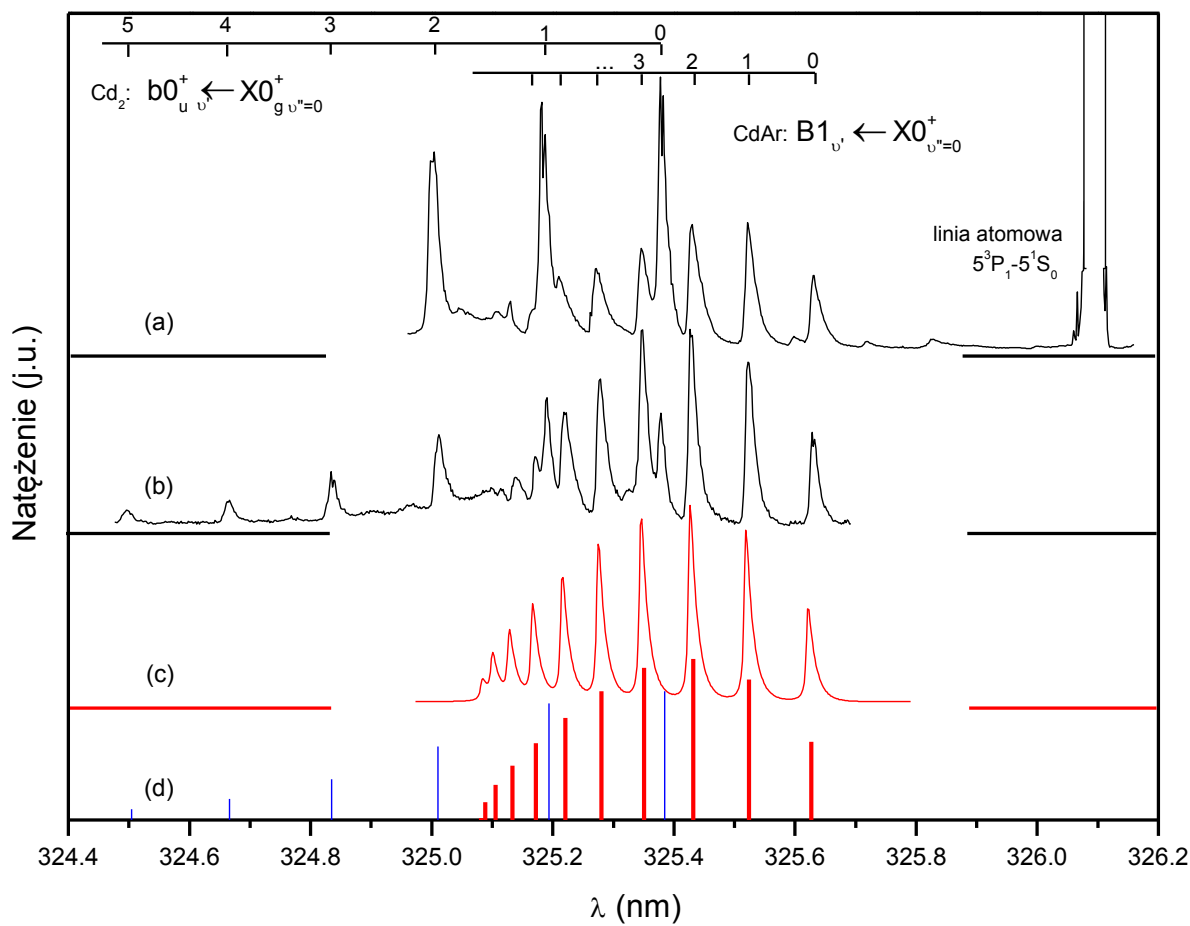
Pomiar widma wzbudzenia  $B1 \leftarrow X0^+$  cząsteczek CdAr miał na celu sprawdzenie poprawności przyjętej metody doświadczalnej oraz prawidłowej pracy lasera TDL III. W porównaniu z pracą [8] oczekiwano zatem zgodności wyników. Natomiast przy badaniu widm  $b0_u^+ \leftarrow X0_g^+$ ,  $c1_u \leftarrow X0_g^+$  i  $b0_u^+ \rightarrow X0_g^+$  cząsteczek Cd<sub>2</sub>, których krzywe energii potencjalnych pokazano na rysunku 2.4.2, nie spodziewano się dokładnego potwierdzenia wyników z prac [3] i [9] (przede wszystkim wartości  $\Delta R_e$ ). Do zebranych danych eksperymentalnych dopasowano widma wysymulowane programem LEVEL 7.7 [10], który do symulowania widm wzbudzenia i fluorescencji używać może szerokiej gamy potencjałów analitycznych. W przeprowadzonych symulacjach posługiwano się potencjałem Morsa. Na podstawie dopasowania widm wysymulowanych do widm eksperymentalnych, określono wartości stałych  $D_e$ ,  $R_e$  i  $\beta$  stanów, pomiędzy którymi odbywały się przejścia. Znając wartości tych trzech stałych, wyznaczono kolejne:  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$ ,  $B_e$  i  $B_v$  potrzebne do symulowania struktury rotacyjnej. Do jej odtworzenia użyto programów Rotational Spectra Simulator v.1.5 (dla CdAr) oraz Rotational Spectra Simulator v.1.6 (dla Cd<sub>2</sub>). Oba zostały napisane przez mgr M. Strojeckiego. Uwzględnia się w nich, prócz już wymienionych stałych, strukturę izotopową, temperaturę rotacyjną i ilość składowych rotacyjnych. Widok okna programu przedstawia rysunek 5.1. Wszystkie pokazane dalej widma wzbudzeń zostały uzyskane poprzez podzielenie sygnału z fotopowielacza przez sygnał fotodiody kontrolującej natężenie drugiej harmonicznej. Dzięki temu zabiegowi praktycznie wyeliminowano problem zaburzania widma niestabilnością mocy wiązki laserowej podczas pomiaru.



**Rysunek 5.5.** Okno programu Rotational Spectra Simulator v1.5 przedstawiające symulację widma wzbudzenia  $B_1 \leftarrow X_0^+$  cząsteczek CdAr.

## 5.1 Widmo wzbudzenia $B_1 \leftarrow X_0^+$ cząsteczek CdAr

Zarejestrowane widmo wzbudzenia  $B_1 \leftarrow X_0^+$  cząsteczek CdAr pokazano na rysunku 5.1.1. Wykonano dwa pomiary dla różnych warunków eksperymentalnych. W jednym większe natężenie mają składowe widma wzbudzenia cząsteczek  $Cd_2$  (rysunek 5.1.1 (a)). W drugim, wykonanym z większym ciśnieniem argonu i o 0,5 mm bliżej dyszy piecyka, większe natężenie mają składowe widma cząsteczek CdAr (rysunek 5.1.1 (b)). W obu nie widać rozdzielonej struktury rotacyjnej, ale pojawia się tzw. „red shading” (cieniowanie w kierunku czerwonym, czyli w kierunku mniejszych energii). Efekt ten związany jest z regułami wyboru zmiany liczby kwantowej  $J$ , przy czym rozróżnia się trzy tzw. gałęzie przejść: gałąź P dla  $\Delta J = -1$ , gałąź Q dla  $\Delta J = 0$  i gałąź R dla  $\Delta J = 1$ . Nie wnikając w szczegóły [2], pasma dla których  $B_v' < B_v''$  (wtedy  $R_e' > R_e''$ ) są cieniowane w kierunku czerwonym, natomiast gdy  $B_v' > B_v''$  (wtedy  $R_e' < R_e''$ ) cieniowanie jest w kierunku wyższych energii, tzw. „blue shading”.

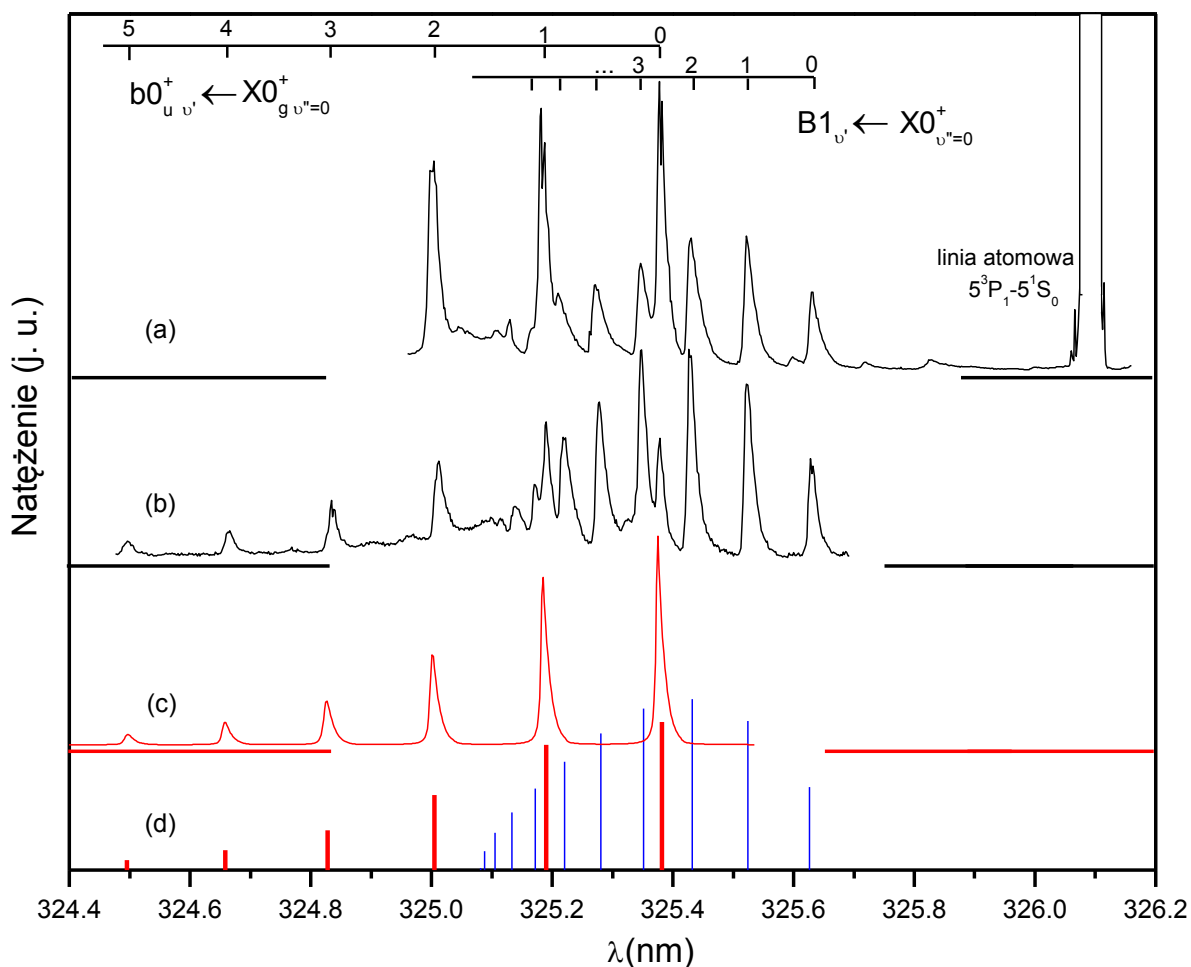


**Rysunek 5.1.1** Widmo wzbudzenia  $B1 \leftarrow X0^+$  cząsteczek CdAr z widocznym widmem wzbudzenia  $b0_u^+ \leftarrow X0_g^+$  cząsteczek  $Cd_2$  i linią  $5^3P_1-5^1S_0$  atomów kadmu; **(a)** pomiar z krokiem 0,002 nm, ciśnienie argonu 7 bar, ciśnienie w komorze próżniowej  $3,6 \cdot 10^{-1}$  mbar, średnica dyszy  $d=0,2$  mm,  $X_{eff}=6,5$  mm; **(b)** pomiar z krokiem = 0.002 nm, ciśnienie argonu 12 bar; ciśnienie w komorze próżniowej  $2,3 \cdot 10^{-1}$  mbar; średnica dyszy  $d=0,2$  mm;  $X_{eff}=6$  mm; **(c)** symulacja widma  $B1 \leftarrow X0^+_{v''=0}$  wykonana programem Rotational Spectra Simulator v.1.5 dla  $T_{rot}=5$  K; **(d)** symulacja widma  $B1 \leftarrow X0^+_{v''=0}$  wykonana programem LEVEL 7.7 [10], linią niebieską pokazana symulacja dla przejścia  $b0_u^+ \leftarrow X0_g^+_{v''=0}$  cząsteczek  $Cd_2$

Jak widać z rysunku 5.1.1. oba pomiary są zgodne, tzn. odpowiednie składowe oscylacyjne mają te same położenia w obu zarejestrowanych widmach. Symulacja widma  $B1_{v'} \leftarrow X0^+_{v''=0}$  przeprowadzona programem LEVEL 7.7 [10] i pokazana na rysunku 5.1.1.(d) zgadza się z eksperymentem. Na jej podstawie wyznaczono stałe stanu podstawowego:  $D_e''=106,8 \pm 0,8$   $cm^{-1}$ ,  $R_e''=4,31 \pm 0,02$  Å,  $\beta''=1,277 \pm 0,010 \times 10^8 \text{Å}^{-1}$  oraz stałe stanu B1:  $D_e'=56,8 \pm 1$   $cm^{-1}$ ,  $R_e'=5,00 \pm 0,02$  Å,  $\beta'=0,939 \pm 0,030 \times 10^8 \text{Å}^{-1}$ ,  $\Delta R_e=0,69 \pm 0,04$  Å. Uwzględnienie struktury rotacyjnej pokazane na rysunku 5.1.1.(c) dobrze oddało widmo doświadczalne dla stałych  $\omega_e''=19,8 \pm 0,1$   $cm^{-1}$ ,  $\omega_{ex_e}''=0,92 \pm 0,01$   $cm^{-1}$ ,  $B_e''=0,0307 \pm 0,0004$   $cm^{-1}$ ,  $\omega_e'=11,3 \pm 0,2$   $cm^{-1}$ ,  $\omega_{ex_e}'=0,56 \pm 0,03$   $cm^{-1}$ ,  $B_e'=0,0228 \pm 0,0004$   $cm^{-1}$  i  $T_{rot}=5$ K. Wyniki te, tak jak oczekiwano, są w większości zgodne lub bliskie wynikom z pracy [8].

## 5.2 Widmo wzbudzenia $b0_u^+ \leftarrow X0_g^+$ cząsteczek $Cd_2$

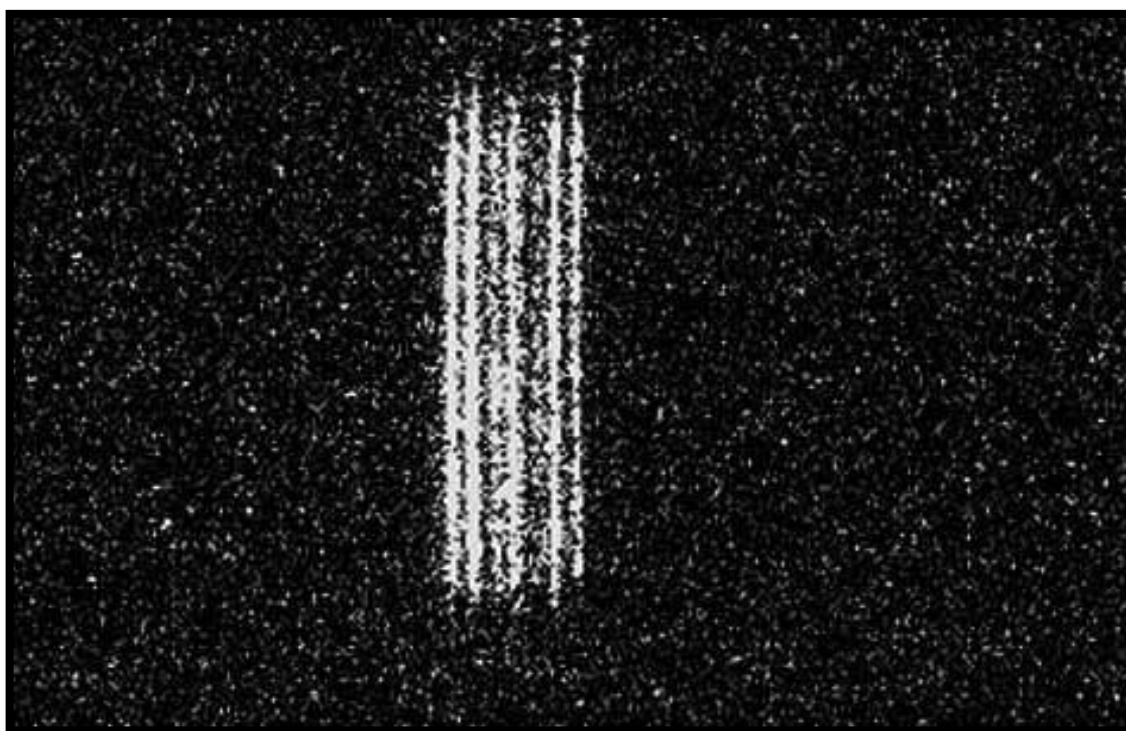
Widmo zanalizowane w punkcie 5.1 pod kątem wzbudzenia cząsteczek  $CdAr$  zostało następnie przeanalizowane pod kątem przejścia  $b0_u^+ \leftarrow X0_g^+$  cząsteczek  $Cd_2$ . Powtórzono całą procedurę symulacyjną i otrzymano następujące wyniki. Dla stanu podstawowego  $X0_g^+$ :  $D_e'' = 329,8 \pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $R_e'' = 3,76 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $\beta'' = 1,085 \pm 0,020 \times 10^8 \text{ \AA}^{-1}$ , a stąd:  $\omega_e'' = 21,6 \pm 0,4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_e x_e'' = 0,35 \pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_e'' = 0,0212 \pm 0,0004 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B''_{v=0} = 0,0210 \pm 0,0004 \text{ cm}^{-1}$ . Dla stanu  $b0_u^+$ :  $D_e' = 259,8 \pm 0,9 \text{ cm}^{-1}$ ,  $R_e' = 4,01 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $\beta' = 1,073 \pm 0,040 \times 10^8 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $\Delta R_e = 0,25 \pm 0,04 \text{ \AA}$  oraz  $\omega_e' = 18,8 \pm 0,6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_e x_e' = 0,34 \pm 0,02 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_e' = 0,0187 \pm 0,0004 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B'_{v=0} = 0,0183 \pm 0,0004 \text{ cm}^{-1}$ . Porównując z wynikami zawartymi w pracy [9], widać pewne rozbieżności (patrz Tabela 6.1.). Przede wszystkim dla stanu  $b0_u^+$  inne (mniejsze o ok.  $0,3 \text{ \AA}$ ) jest położenie minima potencjału  $R_e$ , natomiast  $\Delta R_e$  jest takie samo. Mniejsze są też  $\omega_e''$  i  $\omega_e x_e''$ . Symulacje pokazane są na rysunku 5.2.1. Strukturę rotacyjną wysymulowano przy założeniu  $T_{rot} = 7 \text{ K}$ .



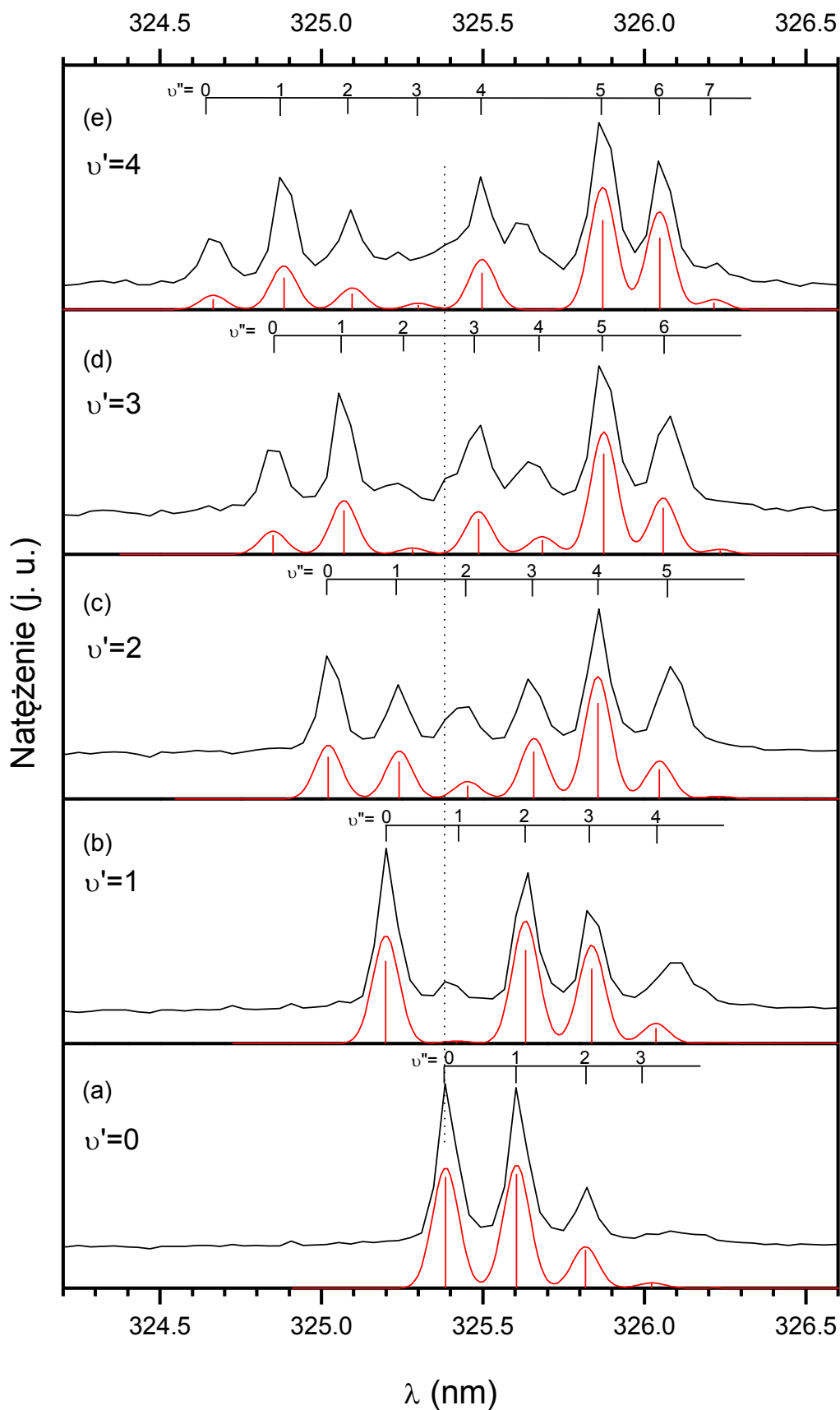
**Rysunek 5.6.1.** Widmo wzbudzenia  $B1 \leftarrow X0_g^+$  cząsteczek  $CdAr$  z widocznym widmem wzbudzenia  $b0_u^+ \leftarrow X0_g^+$  cząsteczek  $Cd_2$  i linią atomową przejścia  $5^3P_1 - 5^1S_0$  atomów kadmu; (a) i (b) tak jak w opisie rysunku 5.1.1. (c) symulacja widma  $b0_u^+ \leftarrow X0_g^+$  wykonana programem Rotational Spectra Simulator v.1.6 dla  $T_{rot} = 7 \text{ K}$ ; (d) symulacja widma  $b0_u^+ \leftarrow X0_g^+$  wykonana programem LEVEL 7.7 [10], linią niebieską pokazana symulacja dla widma  $B1 \leftarrow X0_g^+$  cząsteczek  $CdAr$ .

### 5.3. Widmo fluorescencji $b0_u^+ \rightarrow X0_g^+$ cząsteczek $Cd_2$

Wykorzystanie kamery CCD pozwoliło w dość łatwy i szybki sposób zarejestrować widmo fluorescencji  $b0_u^+ \rightarrow X0_g^+$  cząsteczek  $Cd_2$ . Cząsteczki  $Cd_2$  zostały kolejno wzbudzone do pięciu najniższych poziomów oscylacyjnych stanu  $b0_u^+$ , a kamera rejestrowała przechodzącą przez spektrograf fluorescencję do stanu  $X0_g^+$  (rysunek 5.3.1.). W wyniku otrzymano widma struktury oscylacyjnej stanu  $X0_g^+$  pokazane na rysunku 5.3.2.



**Rysunek 5.3.1.** Zdjęcie widma fluorescencji  $b0_u^{+ v'=3} \rightarrow X0_g^+$  wykonane kamerą CCD PI-MAX: 512 firmy Spectral Products.



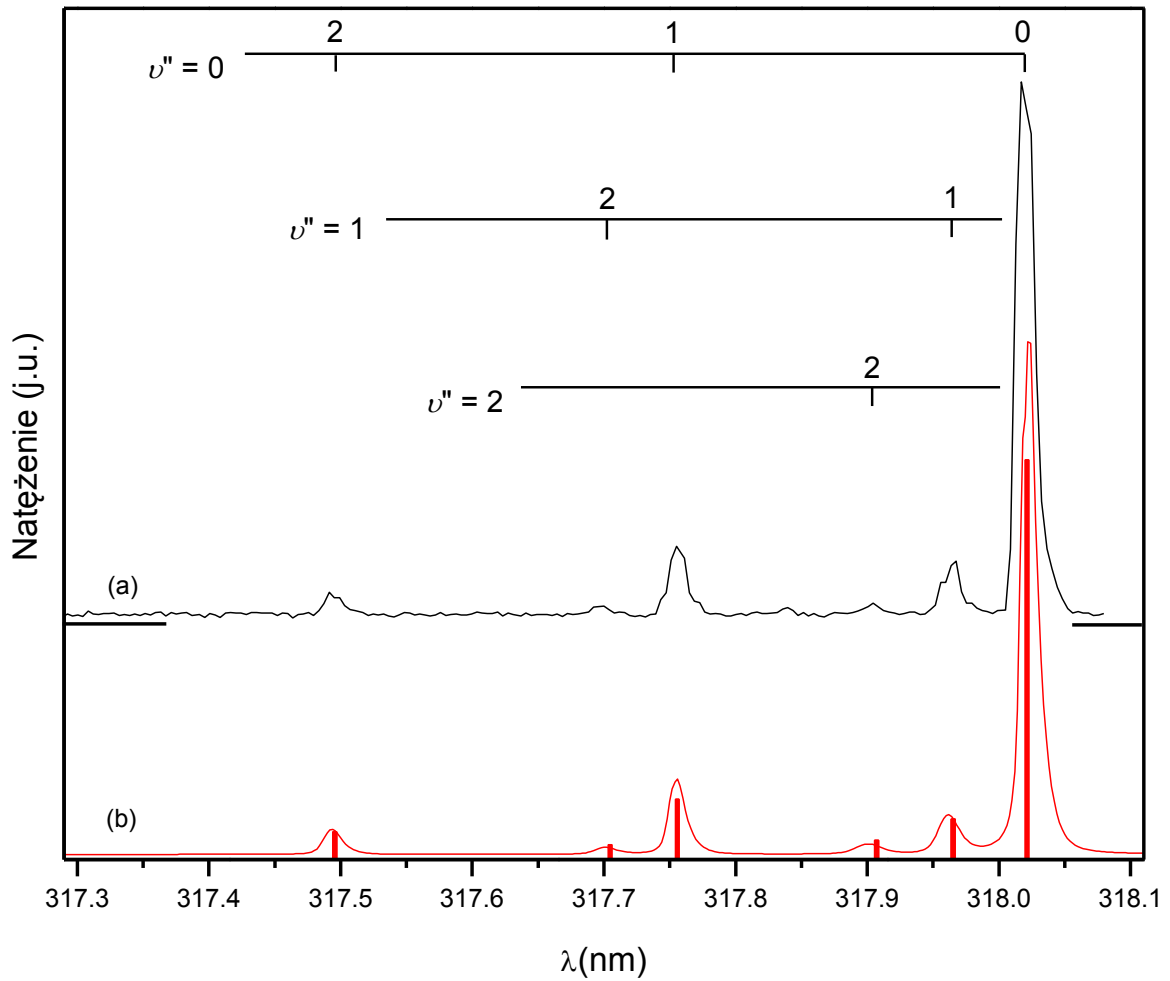
**Rysunek 5.3.1.** Widma fluorescencji cząsteczek  $\text{Cd}_2$  emitowanej z kolejnych poziomów oscylacyjnych stanu  $b0_u^+$ . Pomiary wykonywane były przy ciśnieniu argonu 13 bar, ciśnieniu w komorze próżniowej  $3,3 \cdot 10^{-1}$  mbar, średnicy dyszy  $d=0,2$  mm,  $X_{\text{eff}}=6$  mm i temperaturze pieca  $T=686$  K. Czerwone pionowe słupki są wynikiem symulacji programem LEVEL 7.7 [10], na ich podstawie, używając programu Convolutions, narysowano widmo (również kolorem czerwonym). Przerywaną pionową kreską zaznaczono położenie „gorącego” piksela kamery CCD.

Do uzyskanych danych przeprowadzono symulacje programem LEVEL 7.7 [10] (czerwone, pionowe słupki na rysunku 5.3.1.) przy użyciu tych samych wartości stałych (w granicach błędu), które zostały wyznaczone w pkt. 5.2. Na podstawie tych symulacji przedstawiono widma (kolorem czerwonym) używając napisanego przez mgr M. Strojckiego programu Convolutions. Jak widać, pomiar ten jest potwierdzeniem wyników uzyskanych w pkt. 5.2, gdyż widma wysymulowane bardzo dobrze zgadzają się z widmami eksperymentalnymi. Po uważniejszej obserwacji wyników każdego z pomiarów można dostrzec wzrost natężenia na długości ok. 325,38nm (miejsce zaznaczone pionową, przerywaną linią). Najbardziej prawdopodobną przyczyną tego faktu jest, leżący w tym miejscu, „gorący” piksel kamery CCD.

#### 5.4. Widmo wzbudzenia $c1_u \leftarrow X0_g^+$ cząsteczek $Cd_2$

Ostatnim z zarejestrowanych widm było widmo wzbudzenia  $c1_u \leftarrow X0_g^+$  cząsteczek  $Cd_2$  przedstawione na rysunku 5.4.1. (a). Dla poprawienia słabego kontrastu uśredniono cztery pomiary. Podobnie jak poprzednio, tu również struktura rotacyjna nie jest rozdzielona, a widoczny jest jedynie „red shading”. Prócz przejść z  $v''=0$  zarejestrowano także przejścia „gorące” z  $v''=1$  i  $v''=2$ . W wyniku symulacji, przeprowadzonych analogicznie do tych z pkt. 5.1. i 5.2., a pokazanych na rysunku 5.4.1 (b), uzyskano następujące wartości stałych dla stanu  $c1_u$ :  $D_e' = 723,8 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $R_e' = 3,86 \pm 0,07 \text{ \AA}$ ,  $\beta' = 0,915 \pm 0,075 \times 10^8 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $\Delta R_e = 0,10 \pm 0,09 \text{ \AA}$  oraz  $\omega_e' = 27,0 \pm 2,3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_e x_e' = 0,25 \pm 0,05 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_e' = 0,0201 \pm 0,0007 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B'_{v=0} = 0,0200 \pm 0,0007 \text{ cm}^{-1}$ . Wartości stałych dla stanu podstawowego  $X0_g^+$  były identyczne z tymi z pkt. 5.2. W granicach błędu uzyskane wyniki zgadzają się z wynikami przedstawionymi w pracy [3].





**Rysunek 5.4.1.** Widmo wzbudzenia  $c1_u \leftarrow X0_g^+$  cząsteczek  $Cd_2^+$ ; (a) wynik uśrednienia czterech pomiarów z krokiem 0,004 nm, ciśnieniem argonu 10 bar, ciśnieniem komory próżniowej  $2,8 \cdot 10^{-1}$  mbar, średnicą dyszy  $d=0,2$  mm,  $X_{eff}=4$  mm; prócz widma pochodzącego ze wzbudzenia z poziomu  $v''=0$  widoczne są także pasma „gorące” pochodzące ze wzbudzeń z poziomów  $v''=1$  i  $v''=2$ ; (b) symulacja widma  $c1_u \leftarrow X0_g^+$  wykonana programem Rotational Spectra Simulator v.1.6 dla  $T_{rot}=10$  K; oraz symulacja wykonana programem LEVEL 7.7 [10] (pionowe słupki),

## 6. Analiza wyników

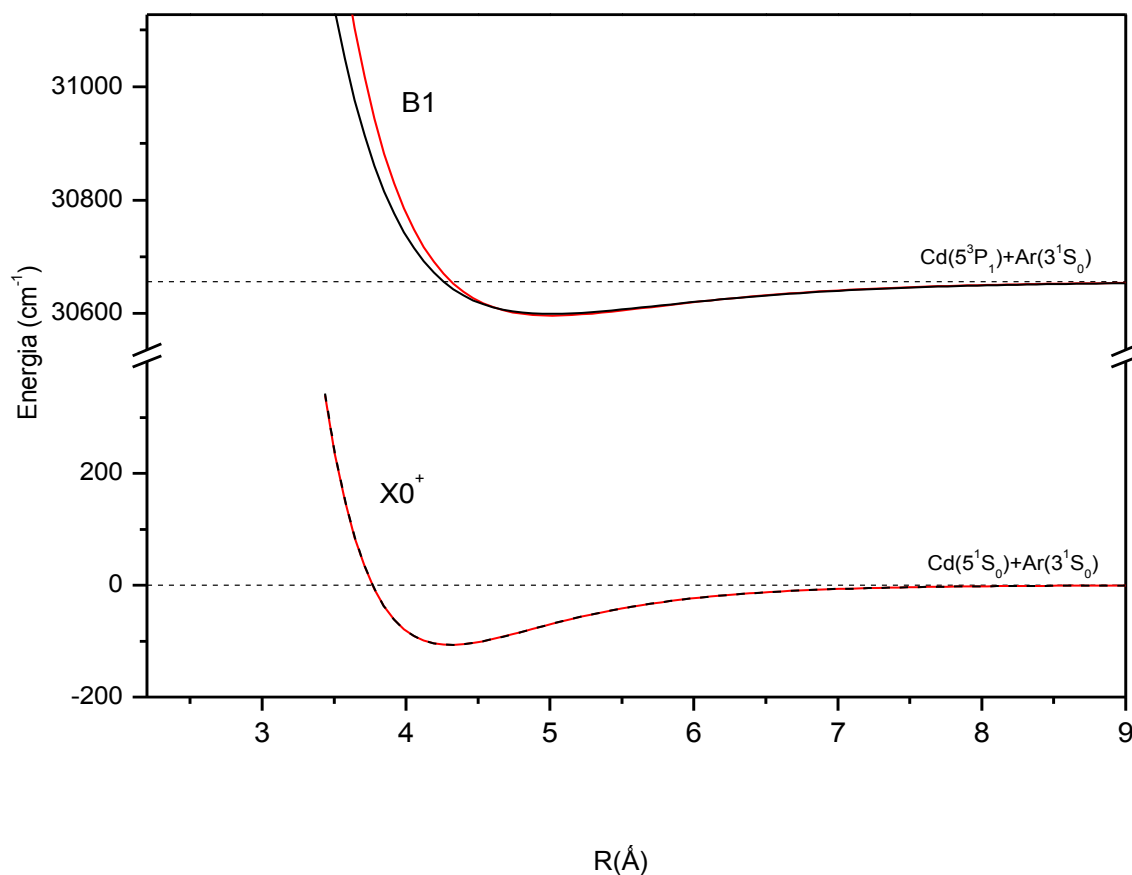
Rezultaty pomiarów widm  $B1 \leftarrow X0^+$  cząsteczek CdAr oraz widm  $b0_u^+ \leftarrow X0_g^+$ ,  $c1_u \leftarrow X0_g^+$  i  $b0_u^+ \rightarrow X0_g^+$  cząsteczek Cd<sub>2</sub> przedstawionych w rozdziale 5 zostały już częściowo zinterpretowane. Podsumowanie wyznaczonych wielkości zawiera Tabela 6.1.

cząsteczka:	CdAr	CdAr <sup>(a)</sup>	Cd <sub>2</sub>	Cd <sub>2</sub> <sup>(a)</sup>
stan podstawowy:	X0 <sup>+</sup>	X0 <sup>+</sup>	X0 <sub>g</sub> <sup>+</sup>	X0 <sub>g</sub> <sup>+</sup>
$D_e''$ (cm <sup>-1</sup> )	106,8 ± 0,8	106,7 ± 0,7	329,8 ± 0,5	330,5
$R_e''$ (Å)	4,31 ± 0,02	4,31 ± 0,02	3,76 ± 0,02	3,76 ± 0,04
$\beta''$ (×10 <sup>8</sup> Å <sup>-1</sup> )	1,277 ± 0,010	1,275	1,085 ± 0,020	-
$\omega_e''$ (cm <sup>-1</sup> )	19,8 ± 0,1	19,8	21,6 ± 0,4	23 ± 0,2
$\omega_e x_e''$ (cm <sup>-1</sup> )	0,92 ± 0,01	0,93	0,35 ± 0,01	0,40 ± 0,01
$B_e''$ (cm <sup>-1</sup> )	0,0307 ± 0,0004	0,0306	0,0212 ± 0,0004	0,0209 ± 0,0005
$B_v''=0$ (cm <sup>-1</sup> )	0,0300 ± 0,0003	-	0,0210 ± 0,0004	0,0206 ± 0,0005
stan wzbudzony:	B1	B1	b0 <sub>u</sub> <sup>+</sup>	b0 <sub>u</sub> <sup>+</sup>
$D_e'$ (cm <sup>-1</sup> )	56,8 ± 1,0	59,7 ± 1,5	259,8 ± 0,9	260 ± 1
$R_e'$ (Å)	5,00 ± 0,02	5,01 ± 0,02	4,01 ± 0,02	4,33
$\beta'$ (×10 <sup>8</sup> Å <sup>-1</sup> )	0,939 ± 0,030	0,998	1,073 ± 0,040	-
$\omega_e'$ (cm <sup>-1</sup> )	11,3 ± 0,2	11,8 ± 0,1	18,8 ± 0,6	18,50 ± 0,02
$\omega_e x_e'$ (cm <sup>-1</sup> )	0,56 ± 0,03	0,57 ± 0,02	0,34 ± 0,02	0,330 ± 0,005
$B_e'$ (cm <sup>-1</sup> )	0,0228 ± 0,0004	-	0,0187 ± 0,0004	-
$B_v'=0$ (cm <sup>-1</sup> )	0,0223 ± 0,0003	-	0,0183 ± 0,0004	-
$\Delta R_e$ (Å)	0,69 ± 0,04	0,70 ± 0,02	0,25 ± 0,04	0,26 ± 0,03
stan wzbudzony:			c1 <sub>u</sub>	c1 <sub>u</sub>
$D_e'$ (cm <sup>-1</sup> )			723,8 ± 3	723 ± 10
$R_e'$ (Å)			3,86 ± 0,07	3,93 ± 0,05
$\beta'$ (×10 <sup>8</sup> Å <sup>-1</sup> )			0,915 ± 0,075	-
$\omega_e'$ (cm <sup>-1</sup> )			27,0 ± 2,3	28,9 ± 0,5
$\omega_e x_e'$ (cm <sup>-1</sup> )			0,25 ± 0,05	0,260 ± 0,006
$B_e'$ (cm <sup>-1</sup> )			0,0201 ± 0,0007	-
$B_v'=0$ (cm <sup>-1</sup> )			0,0200 ± 0,0007	-
$\Delta R_e$ (Å)			0,10 ± 0,09	0,17 ± 0,02

**Tabela 6.1.** Podsumowanie wyznaczonych stałych opisujących stan podstawowy X0<sup>+</sup> i stan wzbudzony B1 cząsteczki CdAr oraz stałych opisujących stan podstawowy X0<sub>g</sub><sup>+</sup> i stany wzbudzone b0<sub>u</sub><sup>+</sup>, c1<sub>u</sub> cząsteczki Cd<sub>2</sub>; <sup>(a)</sup> - wyniki z prac [3], [8], [9] (zestawione w pracy [4]) oraz z pracy [11].

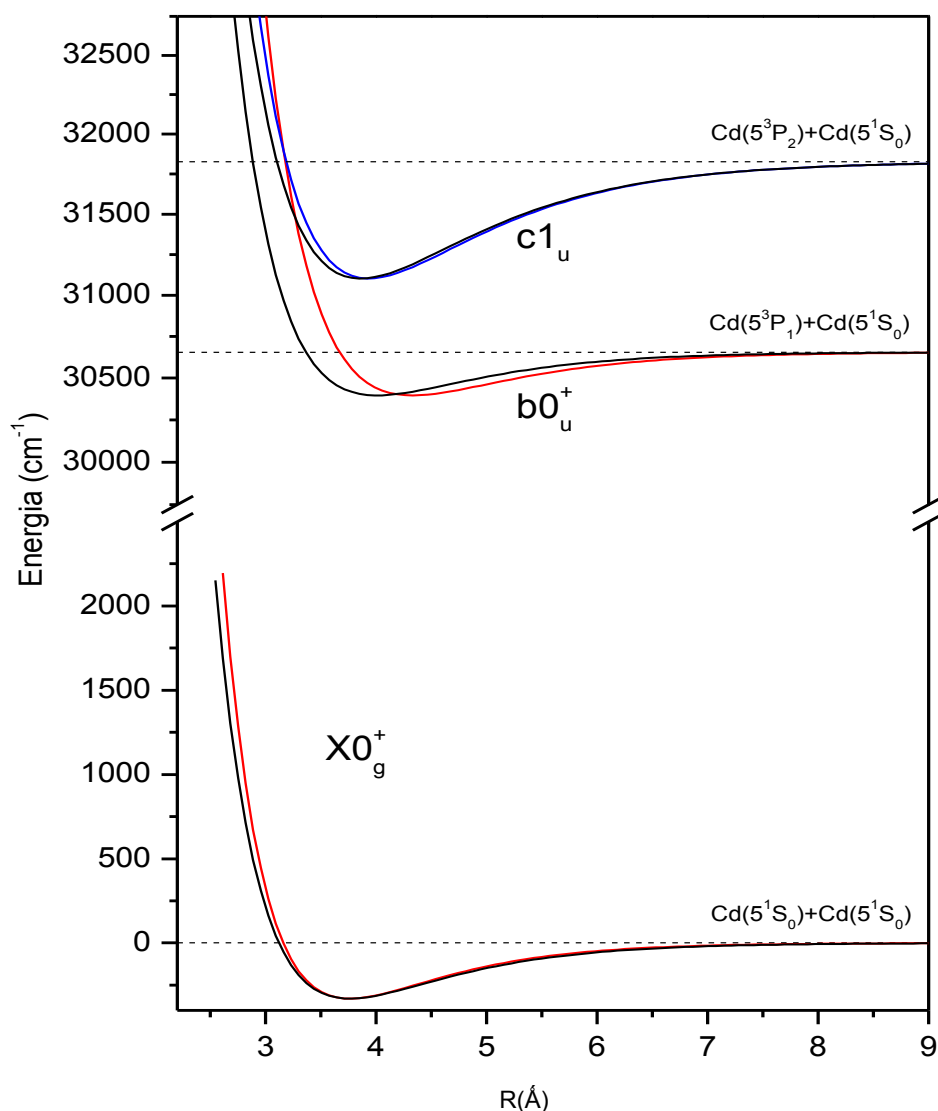
W metodzie przedstawionej w niniejszej pracy korzystano z potencjału Morsa (wzór 2.4.1), który najlepiej opisuje dno potencjału cząsteczki (obserwowano przejścia między małymi  $v$ , a więc blisko dna potencjału). W związku z tym metoda ta powinna dobrze wyznaczyć miejsce minimum potencjału  $R_e$  (a stąd  $\Delta R$  i  $B_e$ ). Potencjał Morsa zależy również od stałej  $\beta$  związanej z anharmonicznością  $\omega_e x_e$  i odpowiedzialnej za szerokość potencjału. Ponieważ ze wzrostem odległości od  $R_e$  stała  $\beta$  ma coraz większe znaczenie dla kształtu krzywej potencjału to, mimo najlepszego dopasowania symulacji do badanych widm, wyznaczone wartości stałych  $\beta$ ,  $\omega_e x_e$  i  $\omega_e$  mogą różnić się od wartości rzeczywistych.

Dla cząsteczek CdAr wyniki opisujące stan podstawowy  $X0^+$  są praktycznie identyczne z uzyskanymi w pracy [8], a dla stanu wzbudzonego B1 te różnice są minimalne. Ta zgodność świadczy o poprawności zastosowanej metody analizy widma oraz o właściwej pracy lasera TDL III i reszty układu eksperymentalnego. Na rysunku 6.1. pokazano krzywe energii potencjalnej narysowane na podstawie wyników uzyskanych przez autora (kolor czarny) oraz krzywe energii potencjalnej narysowane na podstawie pracy [8] (kolor czerwony).



**Rysunek 6.1.** Krzywe energii potencjalnej stanów  $X0^+$  i B1 cząsteczek CdAr; wyznaczone przez autora - kolor czarny; narysowane na podstawie pracy [8] - kolor czerwony.

Dużo ciekawiej przedstawiają się wyniki analizy widm dla cząsteczki  $\text{Cd}_2$ . O ile głębokości potencjałów zgadzają się dla wszystkich trzech badanych stanów, w stosunku do wyników prac [3] i [9], to położenie minimum stanu wzbudzonego  $b0_u^+$  jest przesunięte o ok.  $-0,31 \text{ \AA}$ . Wynik ten, otrzymany na podstawie analizy widma wzbudzenia i pięciu widm fluorescencji, wydaje się wiarygodny. Za jego poprawnością przemawia też fakt, iż uzyskano dokładnie tę samą wartość  $\Delta R_e$  jak w pracy [9], mając jednocześnie zgodność z pracą [11], w której wyznaczono bezwzględną wartość  $R_e$ . Pozostałe wyznaczone wartości stałych stanu podstawowego  $X0_g^+$  były równe lub bardzo bliskie wynikom z prac [9] i [11]. Badanie stanu  $1_u$  nie pokazało, w granicach błędu, różnic z wynikami z pracy [3]. Krzywe energii potencjalnej narysowane na podstawie wyznaczonych stałych pokazane są na rysunku 6.2.



**Rysunek 6.2.** Krzywe energii potencjalnych stanu podstawowego  $X0_g^+$  oraz stanów wzbudzonych  $b0_u^+$  i  $c1_u$  cząsteczki  $\text{Cd}_2$ ; wyznaczone przez autora - kolor czarny; narysowane na podstawie prac [3], [9] i [11] - kolor czerwony i niebieski.

Krzywe narysowane na podstawie danych z prac [3], [9] i [11] wg wzoru 2.4.1. różnią się od tych z rysunku 2.4.2, ponieważ w pracy [3] do narysowania krzywej energii potencjalnej stanu  $c1_u$  użyto potencjału Lennarda-Jonesa.

## 7. Podsumowanie

Laser barwnikowy TDL III nie jest „przyjazny” w użytkowaniu, tzn. jego budowa nie przewiduje samodzielnego ustawiania takich elementów jak kuwety, pryzmaty czy soczewki. Długi czas spędzony przy pracy nad nim zaowocował zmodyfikowaną w stosunku do oryginału [7] procedurą justowania (rozdział 8), a w celu ułatwienia pracy z laserem autor zaprojektował następujące elementy:

- szynę do kontroli położenia soczewki cylindrycznej oscylatora (6). Element został wykonany i zainstalowany (rysunek 3.1).
- mocowanie układów soczewek oscylatora (6,7) i układów soczewek wzmacniaczy (14, 15, 16) zapewniające płynną regulację ich położenia (rysunek 3.2)
- lustro zawracające wiązkę laserową (10a). Element został wykonany, zastąpił fabrycznie instalowany pryzmat (rysunek 3.3).
- mocowanie kuwety oscylatora zapewniające płynną regulację jej położenia (rysunek 3.4).
- mocowanie silników krokowych za pomocą przegubów mieszkowych. Element został wykonany i zainstalowany (rysunek 4.3.1).

W czasie wykonywania pomiarów laser TDL III nie był idealnie wyjustowany właśnie ze względu na brak precyzyjnej regulacji niektórych jego elementów (nie wszystkie projekty zostały zrealizowane na czas). Szerokość spektralna generowanego przez niego promieniowania nie pozwalała na rozdzielenie struktur rotacyjnych przejść  $B1 \leftarrow X0^+$  w CdAr oraz przejść  $b0_u^+ \leftarrow X0_g^+$ ,  $c1_u \leftarrow X0_g^+$  w Cd<sub>2</sub>. Instrukcja [7] określa tę szerokość na ok.  $0,115 \text{ cm}^{-1}$  dla długości fali wiązki podstawowej wynoszącej 625 nm. Uzyskano wprawdzie prążki na etalonie o  $\text{FSR}=0,2 \text{ cm}^{-1}$  ale ich niestabilność i praca wielomodowa spowodowały, że rzeczywista zdolność rozdzielcza lasera była gorsza i wynosiła ok.  $0,35\text{-}0,5 \text{ cm}^{-1}$ . Dodatkowo generowaną przez laser TDL III wiązkę charakteryzowała niestabilność mocy, przejawiająca się gwałtownym rozbłyskiwaniem i przygasaniem. Wg instrukcji [7] wahania energii generowanej wiązki mogą wynosić  $\pm 5\%$ , natomiast obserwowana niestabilność sięgała kilkudziesięciu procent. Sytuację powinno poprawić zainstalowanie wszystkich elementów zaprojektowanych przez autora, opisanych szerzej w rozdziale 3. Mimo wymienionych wyżej mankamentów, laser TDL III okazał się przydatnym narzędziem w badaniach

spektroskopowych cząsteczek. Za jego pomocą zbadano widma wzbudzenia i fluorescencji  $B1 \leftarrow X0^+$ ,  $b0_u^+ \leftarrow X0_g^+$ ,  $c1_u \leftarrow X0_g^+$  i  $b0_u^+ \rightarrow X0_g^+$  w cząsteczkach CdAr i Cd<sub>2</sub>. Uzyskane wyniki dla cząsteczek CdAr, zgodne z wcześniejszymi pracami na ten temat, potwierdziły dobrą pracę lasera. Badając widma cząsteczek Cd<sub>2</sub> potwierdzono wyniki prac [3] i [11] oraz wyznaczono nową wartości  $R_e$  stanu  $b0_u^+$ , świadczącą o krótszym wiązaniu cząsteczek Cd<sub>2</sub> niż wskazywała to praca [9].

## 8. Dodatek – procedura justowania lasera TDL III

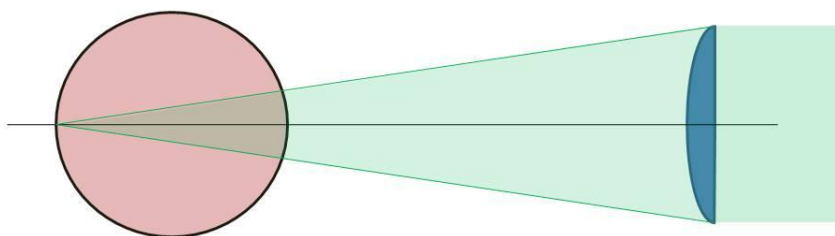
Poniższa procedura justowania lasera TDL III firmy Quantel została opracowana na podstawie oryginalnej francuskiej instrukcji oraz własnych, prawie dwuletnich doświadczeń. Nie ma pewności czy jest ona optymalna i czy nie zmieni się po zainstalowaniu elementów opisanych w rozdziale 3. Niemniej powinna być pożyteczną wskazówką dla przyszłych użytkowników lasera TDL III.

Dla pompowania długością fali wynoszącą  $\lambda=532\text{nm}$  soczewka sferyczna oscylatora (7) powinna być usunięta. W czasie prac z laserem TDL III nie rozstrzygnięto konieczności stosowania soczewki korygującej bieg wiązki (11). Zaleca się aby najpierw próbować justować bez jej pomocy. Można jej użyć gdy nie udaje się przeprowadzić generowanej wiązki przez wszystkie trzy wzmacniacze.

1. Włączyć obiegi z barwnikiem oscylatora i wzmacniaczy (źródło pompujące jest wyłączone).
2. Ustawić laser He-Ne w miejscu wyjścia wiązki z lasera TDL III
  - wysokość wiązki z He-Ne, w odniesieniu do powierzchni stołu, powinna wynosić 43mm, odległość od brzegu stołu 78mm
  - gdy laser He-Ne będzie już ustawiony, jego wiązka powinna przechodzić dokładnie przez środek kuwety wzmacniacza III (W. III). Jeśli tak nie jest należy odpowiednio ustawić kuwetę wzmacniacza III.
3. Ustawić kolejne wzmacniacze (W.II i W. I) tak aby wiązka z lasera He-Ne propagowała przez środki kuwet i trafiała w lustro nawracające (10a). Konieczne może być też odpowiednie ustawienie pryzmatu nawracającego (10b).
4. Skierować wiązkę lustrami nawracającymi (10a) na oscylator (O). Powinna przechodzić przez środek kuwety oraz padać na układ pryzmatów (13) w taki sposób, aby oświetlona była pod kątem „ślizgowym” możliwie największa część siatki dyfrakcyjnej (9). Jeśli tak nie jest, należy przestawić oscylator (O) i odpowiednio pokierować wiązkę lustrami (10a).
5. Gdy siatka dyfrakcyjna (9) będzie już prawidłowo oświetlona, należy ustawić lustro zwrotne (9) tak, aby dokładnie zawracało wiązkę z He-Ne (widoczne jest to na powierzchni siatki dyfrakcyjnej).

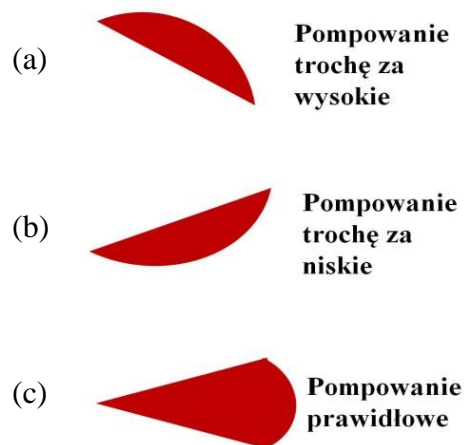


6. Ustawić lustro wyjściowe tak, aby promień lasera He-Ne odbity od jego powierzchni pokrywał się z promieniem padającym.
7. Ustawić długość wiązki na skalach na 632,8nm. Etap ten jest zależny od tego czy skala1 i skala2 dobrze oddają rzeczywistą długość fali promieniowania generowanego przez TDL III. Synchronizacja ze wskazaniem skal odbywa się przez pomiar długości fali generowanej przez oscylator i taką manipulację śrubami umiejscowionymi z tyłu siatki dyfrakcyjnej, aby odpowiadała ona wskazaniom skali1 i skali2. W chwili pisania tej instrukcji siatka była dobrze ustawiona i wskazania obu skal prawidłowe.
8. Włączyć źródło promieniowania pompującego i skierować jego wiązkę przez środek dzielnika wiązki (2) oraz lustro (1a).
9. Ustawić lustro (1a), (1b) (1c) tak, aby wiązka pompująca przechodziła przez środki dzielników wiązek (3) i (4) i trafiała w środek lustro (5).
10. Zasłonić wiązkę pompującą za dzielnikiem wiązki (2)
11. Lustrem (2) skierować wiązkę pompującą na kuetę oscylatora (O)
12. Ustawić soczewkę cylindryczną oscylatora (6) tak, aby odpowiednio skupiała wiązkę pompującą na kuwecie (rysunek 8.1.)



**Rysunek 8.7.** Prawidłowe ogniskowanie wiązki pompującej na kuwecie.

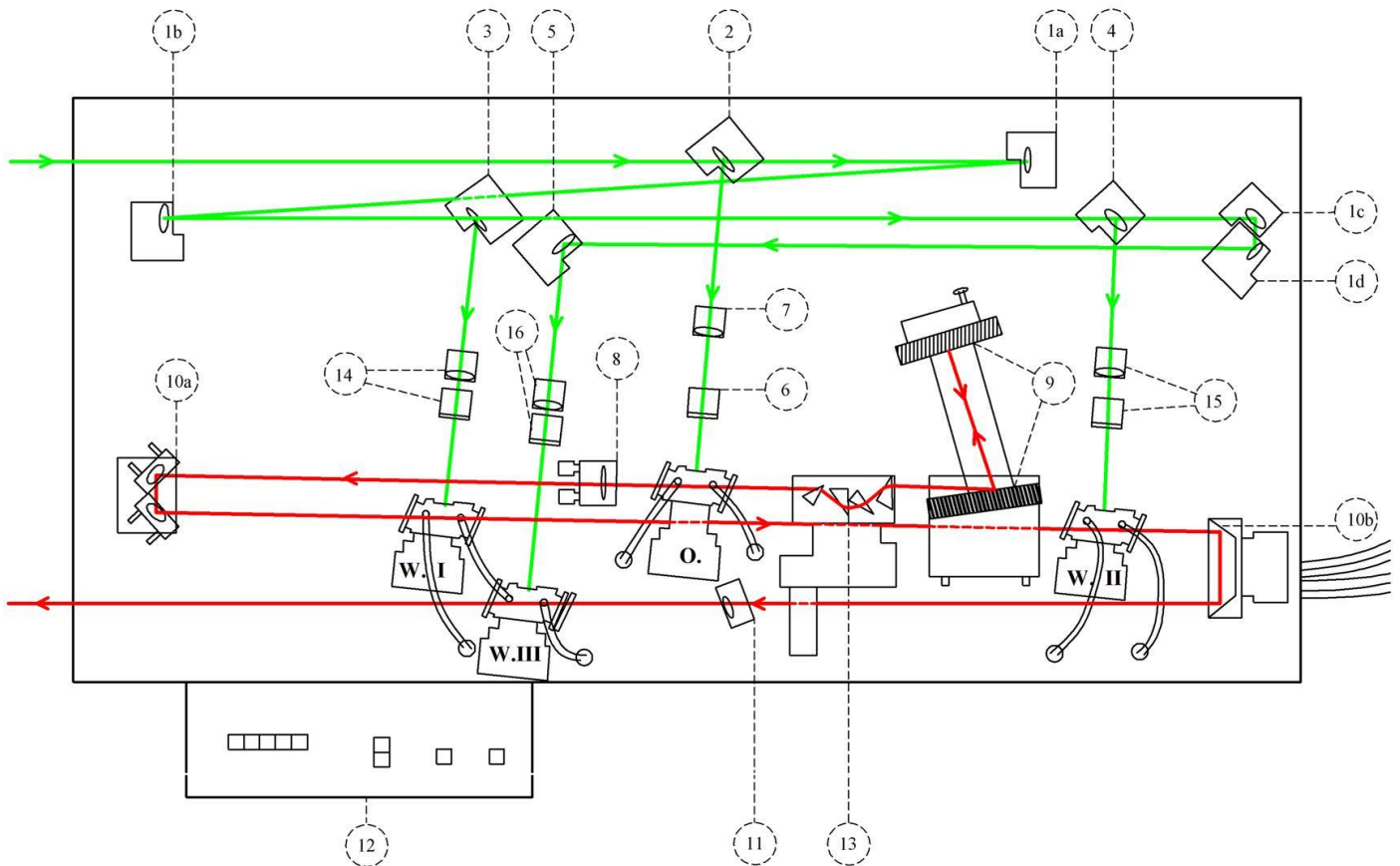
13. Poprawność oświetlenia kuwety może być zweryfikowana obserwacją kształtu fluorescencji po obu stronach kuwety (rysunek 8.2.).



**Rysunek 8.8.** Kształty fluorescencji z (a), (b) źle i (c) poprawnie oświetlanej kuwety.

14. W poprawnie oświetlonej kuwecie powinna zainicjować się akcja laserowa.
15. Wiązka laserowa z oscylatora powinna pokrywać się z wiązką z He-Ne. Jeśli tak nie jest, prawdopodobnie źle jest ustawiona kuweta oscylatora. Wtedy należy ją przestawić tak, aby akcja pojawiła się dobrym miejscu (zwracając jednocześnie uwagę na dobrą propagację przez oscylator wiązki z lasera He-Ne (kontrola lustrami (10a))).
16. Uzyskana w ten sposób wiązka laserowa z oscylatora powinna propagować przez środki kuwet wzmacniaczy (W.I, W.II, W.III). Gdy tak nie jest, należy ją odpowiednio pokierować lustrami (10a) oraz pryzmatem (10b). Przydatna może okazać się też instalacja lub dezinstalacja soczewki korygującej bieg wiązki (11). W ostateczności można ręcznie przestawić wzmacniacze (ale traci się wtedy pewność, że są ustawione współliniowo).
17. Patrząc na generowaną wiązkę, dojustować lustra oscylatora (8,9).
18. Wyłączyć laser He-Ne.
19. Po poprawnym wyprowadzeniu wiązki generowanej przez oscylator należy zasłonić kuwetę oscylatora (O) i powtórzyć procedurę z punktów 11-13 dla kolejnych wzmacniaczy i układów soczewek (14, 15, 16) (w czasie ustawiania soczewek danego wzmacniacza pozostałe wzmacniacze powinny być zasłonięte).
20. Odślonić kuwetę oscylatora (O) i obserwować wzmocnienie wiązki na kolejnych wzmacniaczach. Gdy nie ma wzmocnienia, należy przestawić odpowiednie dla danego wzmacniacza soczewki (14, 15 lub 16) (autorowi nigdy nie udało się uzyskać wzmocnienia na wzmacniaczu III).

## Schemat budowy lasera Quantel TDL III



### Legenda:

O – kuweta oscylatora

W.I, W.II, W.III – wzmacniacze

— - wiązka „pompująca”  $\lambda=532\text{nm}$  lub  $\lambda=355\text{nm}$

— - propagacja promieniowania w oscylatorze i wzmacniaczach lasera barwnikowego

1a,b,c,d – lustra  $R=100\%$

2 – dzielnik wiązki,  $R=2\%$  do oscylatora

3 – dzielnik wiązki  $R=11-12\%$  do wzmacniacza I

4 – dzielnik wiązki  $R=27-30\%$  do wzmacniacza II

5 – lustro  $R=100\%$  do wzmacniacza III

6 – soczewka cylindryczna oscylatora ( $f=70\text{mm}$ )

7 – soczewka sferyczna oscylatora ( $f=-50\text{mm}$ )

8 – lustro wyjściowe  $R=4\%$

9 – układ lustra zwrotnego  $R=100\%$  i siatki dyfrakcyjnej ( $d=1\text{mm}/1800$ )

10a – układ dwóch lusterek  $R=100\%$  do zwracania wiązki

10b – pryzmat zwrotny

11 – soczewka korygująca bieg wiązki

12 – pulpit sterowania

13 – układ pryzmatów

14 – układ soczewek (cylindrycznej i sferycznej) wzmacniacza I

15 – układ soczewek (cylindrycznej i sferycznej) wzmacniacza II

16 – układ soczewek (cylindrycznej i sferycznej) wzmacniacza III

## Bibliografia

- [1] F.P. Schäfer, *Dye Lasers*, Topics in Applied Physics, vol. 1, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1973
- [2] M. Łukomski, *Rozprawa doktorska*, Uniwersytet Jagielloński, 2003
- [3] J. Koperski, M. Łukomski, M. Czajkowski, *Laser excitation spectrum and spectroscopic potential parameters of Cd<sub>2</sub> molecule in the I<sub>u</sub>(5<sup>3</sup>P<sub>2</sub>) energy state*, Spectrochimica Acta Part A 58 (2002) 927-932
- [4] J. Koperski, *Physics Reports* 369 (2002) 177-326
- [5] M. Ruszczak, *Praca doktorska*, Uniwersytet Jagielloński, 2007
- [6] R.M. Tennent, *Science Data Book*, Oliver & Boyd, 1971
- [7] Instrukcja Lasera Quantel TDL III
- [8] J. Koperski, Sz. M. Kielbasa, M. Czajkowski, *Interatomic potentials of cadmium-argon BI(3Σ<sup>+</sup>) and X0<sup>+</sup> (1Σ<sup>+</sup>) states based on near-dissociation expansion and 'hot' bands observed in the BI←X0<sup>+</sup> excitation spectrum*, Spectrochimica Acta Part A 56 (2000) 1613-1626
- [9] M.A. Czajkowski, J. Koperski, *The Cd<sub>2</sub> and Zn<sub>2</sub> van der Waals dimers revisited. Correction for some molecular potential parameters*, Spectrochimica Acta Part A 55A (1999) 2221.
- [10] R.J. Le Roy, *LEVEL 7.7: A Computer Program for Solving the Radial Schrodinger Equation for Bound and Quasibound Levels*, University of Waterloo Chemical Physics Research Report CP-661 (2005)
- [11] M. Strojecki, M. Ruszczak, M. Łukomski, J. Koperski, *Is Cd<sub>2</sub> truly a van der Waals molecule? Analysis of rotational profiles recorded at the A0<sub>u</sub><sup>+</sup>, BI<sub>u</sub>←X0<sub>g</sub><sup>+</sup> transitions*. Chemical Physics 340 (2007) 171-180