

*Spektroskopia wzbudzenia i emisji stanów rydbergowskich dwuatomowych molekuł van der Waalsa zawierających metale 12. grupy układu okresowego*

### Streszczenie

Celem głównym, w oparciu o który powstała niniejsza praca, jest wnikliwe zrozumienie natury najłagodniejszych oddziaływań spajających atomy w stany związane, tzw. oddziaływań van der Waalsa (vdW). Temat rozprawy: *Spektroskopia wzbudzenia i emisji stanów rydbergowskich dwuatomowych molekuł van der Waalsa zawierających metale 12. grupy układu okresowego* w sposób naturalny dzieli tematykę, o której będą rozważania, na dwie części: spektroskopię wzbudzenia oraz spektroskopię emisji. Przedmiotem badań są natomiast stany rydbergowskie molekuł, czyli - zgodnie z definicją IUPAC - takie, których asymptoty stanowią stany atomowe o głównej liczbie kwantowej większej, niż główna liczba kwantowa asymptoty stanu podstawowego [1]. W rozprawie tej będzie mowa o niskich stanach rydbergowskich.

W pierwszym rozdziale czytelnik będzie mógł dowiedzieć się więcej na temat natury oddziaływań van der Waalsa, w szczególności dyspersyjnych (Londona), oraz najprostszyc obiektów, w których owe oddziaływania występują – dwuatomowych molekuł vdW. Została również poruszona problematyka różnic między modelami teoretycznymi i wynikami doświadczalnymi kształtów krzywych potencjału (ang. *Potential Energy Curves*, PECs) oddziaływań międzyatomowych w molekułach vdW, która skłania do nieustannego ulepszania zarówno modelu teoretycznego, jak i eksperymentu. Naturalną rzeczą jest, iż różnice te pogłębiają się dla stanów rydbergowskich. Jest to związane zarówno z większą ilością poprawek, które należy brać pod uwagę przy modelach *ab initio*, jak i większą złożonością eksperymentu, wynikającą z konieczności wzbudzenia molekuł do wysokich stanów energetycznych. Praca ta koncentruje się na eksperymentalnym podejściu do wyznaczania kształtu PEC stanów rydbergowskich w dwuatomowych molekułach vdW.

Rozdziały: drugi, trzeci i czwarty stanowią podsumowanie badań wykonanych w ramach rozprawy doktorskiej. Każdy z tych rozdziałów opatrzony jest krótkim wstępem opisującym wkład doktorantki w opublikowane prace. W drugim rozdziale została poruszona problematyka spektroskopii wzbudzenia. Przedstawiono wyniki eksperymentalne dotyczące spektroskopii wzbudzenia molekuł CdRg (Cd – atom kadmu, Rg – atom gazu szlachetnego): efekt selektywnego wzbudzania izotopologów w metodzie podwójnego wzbudzenia optyczno – optycznego (ang. *Optical-Optical Double Resonance*, OODR) charakterystykę poziomów rotacyjnych stanu rydbergowskiego  $E^3\Sigma_1^+(6^3S_1)$  molekuły CdNe oraz eksperymentalne wyznaczenie kompletnego, dwudołkowego kształtu PEC stanu rydbergowskiego  $E^3\Sigma_1^+(6^3S_1)$  molekuły CdAr uwzględniające kształt bariery potencjału między dwiema studniami. Zagadnienie spektroskopii wzbudzenia molekuł CdRg stanowi główną oś rozprawy doktorskiej, a wyniki eksperymentalne opisane są w trzech pracach wchodzących w skład rozprawy: [2], [3] i [4].

Trzeci rozdział poświęcony jest spektroskopii emisyjnej molekuł vdW Cd<sub>2</sub>, CdRg, Zn<sub>2</sub> i ZnRg. Zostały w nim zawarte przewidywania co do dalszego rozwoju badań doświadczalnych. Propozycja eksperymentu umożliwiającego badanie widm emisyjnych ze stanów rydbergowskich tych molekuł wraz z niezbędnymi symulacjami została zawarta w [5]. Ponadto, opracowano model teoretyczny umożliwiający przewidywanie liczby molekuł wzbudzonych metodą OODR oraz liczbę fotonów pochodzących z emisji ze stanów rydbergowskich molekuł, które mogą być zarejestrowane przez detektor. Te badania umożliwiają przewidywanie, czy widma emisji z nowo eksplorowanych stanów rydbergowskich mogą zostać zarejestrowane. Model, o którym mowa, został opublikowany w [6].

W czwartym rozdziale przedstawiono problematykę badań stanów rydbergowskich molekuł Zn<sub>2</sub> i ZnRg. Poczyniono kroki w kierunku eksperymentalnego wyznaczenia kształtu ich potencjałów. W tym celu został zaprojektowany i wykonany nowy moduł źródła umożliwiający wytwarzanie tego typu molekuł. Opis tego urządzenia, wraz ze wstępnymi wynikami spektroskopowymi wzbudzenia przejść bound ← bound między stanami  $b^30_u^+(4^3P_1) \leftarrow X^10_g^+(4^1S_0)$  dla molekuły Zn<sub>2</sub> zostały opisane w [7].

#### Bibliografia:

- [1] IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Opracowane przez A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997)
- [2] T. Urbańczyk, J. Dudek, J. Koperski, *Isotopologue – selective excitation studied via optical – optical double resonance using  $E^3\Sigma_1^+(6^3S_1) \leftarrow A^3\Pi_{0^+}(5^3P_1) \leftarrow X^1\Sigma_0^+(5^1S_0)$  transitions in CdAr and CdKr van der Waals complexes*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. **212**, 32 (2018)
- [3] T. Urbańczyk, J. Sobczuk, J. Koperski, *Rotational characterization of the  $E^3\Sigma_1^+(5s6s^3S_1)$  Rydberg state of CdNe van der Waals complex via selective J-excitation in OODR process*, Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc. **264**, 120248 (2022)
- [4] J. Sobczuk, T. Urbańczyk, J. Koperski, *The lowest-lying Rydberg state of CdAr van der Waals complex: The improved characterization of the interatomic potential*, Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc. **282**, 121655 (2022)
- [5] J. Dudek, A. Kędziorski, J.P. Zobel, M. Krośnicki, T. Urbańczyk, K. Puczka, J. Koperski, *Bound → free and bound → bound multichannel emission spectra from selectively excited Rydberg states in the ZnAr and CdAr van der Waals complexes*, J. Mol. Struct. **1222**, 128840 (2020)
- [6] J. Sobczuk, T. Urbańczyk, J. Koperski, *Optical-optical double resonance process in free-jet supersonic expansion of van der Waals molecules: characteristics of the expansion, number of excited molecules and emitted photons*, Mol. Phys. **120**, e2024614 (2022)
- [7] J. Dudek, K. Puczka, T. Urbańczyk, J. Koperski, *High – temperature molecular beam source for aggressive elements: An example of zinc*, Rev. Sci. Instrum. **90**, 115109 (2019).