

Wysokorozdzielcza spektroskopia Fouriera w zakresach VUV i Vis oraz rozszerzona analiza deperturbacyjna poziomu $A^1\Pi(v=2)$ w izotopologu $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$

S. Ryzner^{1,2,†}, A. Stasik^{1,2}, M. I. Malicka³, W. Szajna¹, R. W. Field⁴, W. Ubachs⁵, K. F. Lai⁵, A. Pashov⁶,
P. Jasik^{7,8}, J. E. Sienkiewicz^{7,9}, N. de Oliveira¹⁰, R. Hakalla¹

¹Laboratorium Spektroskopii Materiałów, Instytut Nauk Fizycznych, Uniwersytet Rzeszowski, Pigionia 1, 35-310 Rzeszów

²Szkoła Doktorska Uniwersytetu Rzeszowskiego, Uniwersytet Rzeszowski, Rejtana 16C, 35-959 Rzeszów

³Wydział Matematyki i Fizyki Stosowanej, Politechnika Rzeszowska, Powstańców Warszawy 8, 35-959 Rzeszów

⁴Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA02139 USA

⁵Department of Physics and Astronomy, and LaserLaB, Vrije Universiteit, De Boelelaan 1081, Amsterdam, Netherlands

⁶Faculty of Physics, Sofia University St. Kliment Ohridski, 5 James Bourchier Boulevard, 1164 Sofia, Bulgaria

⁷Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, Politechnika Gdańska, 80-233 Gdańsk

⁸Centrum BioTechMed, Politechnika Gdańska, 80-233 Gdańsk

⁹Centrum Materiałów Przyszłości, Politechnika Gdańska, 80-233 Gdańsk

¹⁰Synchrotron SOLEIL, Orme de Merisiers, St. Aubin, BP 48, F-91192 Gif sur Yvette Cedex, France

†email: sryzner@ur.edu.pl

Niniejsza praca przedstawia kompleksową analizę spektroskopową poziomu energetycznego $A^1\Pi(v=2)$ w izotopologu $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$. W celu realizacji tego zadania zastosowano dwie zaawansowane techniki spektroskopii Fouriera (FTS): (i) spektroskopię emisyjną w zakresie światła widzialnego (Vis) przy użyciu spektrometru Bruker IFS 125 HR znajdującego się na Uniwersytecie Rzeszowskim oraz (ii) spektroskopię absorpcyjną w zakresie próżniowego ultrafioletu (VUV) wykorzystującą spektrometr FT końcowej stacji wiązki DESIRS w synchrotronie SOLEIL (St. Aubin, Francja).

Rejestracje widm zostały przeprowadzone dla zakresów $66\,450 - 68\,450\text{ cm}^{-1}$ (VUV) oraz $19\,100 - 25\,000\text{ cm}^{-1}$ (Vis) osiągając dokładności pomiarowe około $0,04\text{ cm}^{-1}$ oraz $0,007\text{ cm}^{-1}$, odpowiednio. W sumie otrzymano i zanalizowano 787 przejść promienistych należących do pasm $A^1\Pi - X^1\Sigma^+(2, 0)$, $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 2)$, $C^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 2)$, $D^1\Delta - X^1\Sigma^+(3, 0)$, $a^3\Sigma^+ - X^1\Sigma^+(12, 0)$, $a^3\Pi - X^1\Sigma^+(13, 0)$, $d^3\Delta - X^1\Sigma^+(7, 0)$, $e^3\Sigma^- - X^1\Sigma^+(4, 0)$ oraz $I^1\Sigma^- - X^1\Sigma^+(3, 0)$. Dodatkowo dołączono 221 linii wcześniej opublikowanych przejść $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+(0, 0)$ oraz $C^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+(0, 0)$ Refs. [1,2], rozszerzając tym samym zbiór danych eksperymentalnych do 1008 linii spektralnych.

Analizę deperturbacyjną poziomu $A^1\Pi(v=2)$ przeprowadzono w środowisku programu PGOPHER [3] wykorzystującego do symulacji efektywny Hamiltonian Browna oraz metodę jednoczesnego obliczania termów i stałych molekularnych. W wyniku analizy uzyskano 38 parametrów molekularnych oraz wyznaczono 429 termów ro-wibracyjnych stanów elektronowych objętych obecnymi badaniami. Zaobserwowano wyraźne ekstra-linie związane z poziomem $a^3\Pi(v=13)$ w pasmach $A^1\Pi - X^1\Sigma^+(2, 0)$, $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 2)$ oraz $C^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 2)$. Jednocześnie wykazano, że bezpośredni wpływ poziomów $a^3\Pi(v=13)$ oraz $a'^5\Pi(v=0-2)$ na stan $A^1\Pi(v=2)$ jest pomijalnie mały w granicach bieżących niepewności pomiarowych. Odkryto interferencję pomiędzy dwiema pośrednimi ścieżkami oddziaływania o symetrii e między poziomami $A^1\Pi(v=2)$, $a^3\Pi(v=13)$ oraz $e^3\Sigma^-(v=4)$. Ponadto wykryto dwa pośrednie sprzężenia poziomów $a^3\Pi(v=13)$ i $A^1\Pi(v=2)$ z udziałem poziomów $d^3\Delta(v=7)$ oraz $I^1\Sigma^-(v=3)$ jako mediatorów.

Niniejsze rezultaty są częścią badań prowadzonych przez grupę naukową Laboratorium Spektroskopii Materiałów Instytutu Nauk Fizycznych Uniwersytetu Rzeszowskiego nad stanem elektronowym $A^1\Pi$ i jego oddziaływaniami w izotopologach tlenku węgla [1,2,4-6]. Obecna praca ma na celu dostarczenie precyzyjnych informacji na temat struktury energetycznej cząsteczki CO poprzez dokładne poznanie natury i jakości sprzężeń wewnątrz-molekularnych.

Literatura

- [1] R. Hakalla et al., *Molecular Physics* **117**, 79-96 (2019).
- [2] S. Ryzner et al., *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **279**, 121367 (2022).
- [3] C. Western, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **186**, 221-242 (2017).
- [4] R. Hakalla et al., *Royal Society of Chemistry Advances* **6**, 31588-31606 (2016).
- [5] M.I. Malicka et al., *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **312**, 124011 (2024).
- [6] M.L. Niu et al., *Molecular Physics* **114**, 2857-2867 (2016).