

Spektroskopia fourierowska wysokiej rozdzielczości rzadkiego izotopologu tlenku węgla $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ oraz analiza deperturbacyjna stanu $\text{A}^1\Pi(v = 1 - 3)$

**M. I. Malicka^{1,†}, R. W. Field², S. Ryzner^{3,4}, A. Stasik^{3,4}, W. Ubachs⁵,
A. N. Heays⁶, N. de Oliveira⁷, W. Szajna³, R. Hakalla³**

¹Wydział Matematyki i Fizyki Stosowanej, Politechnika Rzeszowska, al. Powstańców Warszawy 8, 35-959 Rzeszów

²Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA02139 Stany Zjednoczone

³Laboratorium Spektroskopii Materiałów, Instytut Nauk Fizycznych, Uniwersytet Rzeszowski, ul. Pigonia 1, 35-310 Rzeszów

⁴Szkoła Doktorska Uniwersytetu Rzeszowskiego, al. Tadeusza Rejtana 16C, 35-959 Rzeszów

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

⁶J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Dolejškova 2155/3, 182 23 Praga 8, Czechy

⁷Synchrotron SOLEIL, Orme de Merisiers, St. Aubin, BP 48, F-91192 Gif sur Yvette Cedex, Francja

†email: m.malicka@prz.edu.pl

Zbadano strukturę rotacyjną poziomów oscylacyjnych $v = 1 - 3$ stanu elektronowego $\text{A}^1\Pi$ w rzadkim izotopologu $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$. Analizę wykonano w oparciu o bogaty zestaw danych eksperymentalnych o wysokiej dokładności pochodzących z dwóch komplementarnych technik spektroskopii fourierowskiej. Wysokorozdzielcze, emisyjne pasma $\text{B}^1\Sigma^+ - \text{A}^1\Pi(0, 1), (1, 1), (0, 2), (0, 3)$ oraz $\text{C}^1\Sigma^+ - \text{A}^1\Pi(0, 1), (0, 2), (0, 3)$ zostały zarejestrowane w zakresie widzialnym przy użyciu spektrometru Fouriera Bruker IFS 125-HR w Zakładzie Badań Materiałowych i Spektroskopowych Instytutu Nauk Fizycznych Uniwersytetu Rzeszowskiego. Źródłem widm była chłodzona powietrzem lampa z katodą wnekową wypełniona drażonym grafitem i statyczną mieszaniną cząsteczek tlenu $^{18}\text{O}_2$ i $^{16}\text{O}_2$. Pomiary położenia linii spektralnych zostały dokonane z dokładnością absolutną około $0,005 \text{ cm}^{-1}$. Widma absorpcyjne $\text{A}^1\Pi(v = 1, 2, 3) \leftarrow \text{X}^1\Sigma^+(v = 0)$, $\text{B}^1\Sigma^+(v = 0, 1) \leftarrow \text{X}^1\Sigma^+(v = 0)$ oraz $\text{C}^1\Sigma^+(v = 0) \leftarrow \text{X}^1\Sigma^+(v = 0)$ $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ zostały zarejestrowane przy użyciu spektrometru próżniowego ultrafioletu z transformacją Fouriera w synchrotonie SOLEIL (St. Aubin, Francja), z dokładnością $0,03 \text{ cm}^{-1}$.

Zestaw otrzymanych w ten sposób danych eksperymentalnych, włączonych do analizy, obejmował 1738 wysoko- rozdzielczych przejść pochodzących z 13 pasm. Dla każdego z poziomów oscylacyjnych $\text{A}^1\Pi(v = 1, 2, 3)$ wykonano pełny rachunek deperturbacyjny w programie PGOPHER [1] w oparciu o Hamiltonian efektywny oraz metodę jednoczesnego rozliczania termów i stałych molekularnych. W rezultacie otrzymano precyzyjne wartości stałych molekularnych poziomów $\text{A}^1\Pi(v = 1 - 3)$ oraz ich perturbentów: $\text{a}^3\Sigma^+(v = 10, 12, 13)$, $\text{e}^3\Sigma^-(v = 4)$, $\text{d}^3\Delta(v = 7)$, $\text{D}^1\Delta(v = 1, 4)$ i $\text{I}^1\Sigma^-(v = 2, 3, 5)$, a także parametry sprzężenia spinowo-orbitalnego oraz oddziaływania rotacyjno- elektronowego typu L -uncoupling.

Wysoka precyzja pomiarów oraz przeprowadzona weryfikacja wszystkich perturbentów mogących mieć wpływ na poziom $\text{A}^1\Pi(v = 2)$, pozwoliła po raz pierwszy zidentyfikować i w pełni scharakteryzować pośrednie oddziaływania stanu $\text{a}^3\Pi$ ze stanem $\text{A}^1\Pi$ w izotopologu $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$. Ponadto, wykryto dwie znaczące, pośrednie interakcje: (1) spinowo-orbitalne, spino-elektronowe i rotacyjno-elektronowe oddziaływania $\text{a}^3\Pi(v = 14) \sim \text{e}^3\Sigma^-(v = 6) \sim \text{A}^1\Pi(v = 3)$, gdzie poziomem przenoszącym te oddziaływania jest $\text{e}^3\Sigma^-(v = 6)$; oraz (2) oddziaływania spinowo-orbitalne $\text{a}^3\Sigma^+(v = 14) \sim \text{A}^1\Pi(v = 3) \sim \text{e}^3\Sigma^-(v = 6)$, gdzie pośrednikiem jest poziom $\text{A}^1\Pi(v = 3)$. Charakterystyka oddziaływań wewnątrz-molekularnych została wzbogacona również o podanie procentowego udziału charakteru $^1\Pi$ i $^3\Pi$ w zbadanych poziomach ro-wibronicznych. Wyznaczono również czynniki Francka- Condon oraz r -centroidy dla wszystkich zbadanych pasm oraz elektronowe niezmienniki izotopowe weryfikowanych oddziaływań wewnątrz-molekularnych.

Przeprowadzenie kompletnej analizy deperturbacyjnej poziomów $\text{A}^1\Pi(v = 1 - 3)$ pozwoliło na przedstawienie nowego oraz znacznie szerszego opisu kwantowo-mechanicznego rozległego i wielostanowo zaburzonego stanu $\text{A}^1\Pi$ w izotopologu $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ niż było to znane do tej pory w literaturze. Obecna praca jest kontynuacją badań nad precyzyjną analizą struktury energetycznej stanu $\text{A}^1\Pi$ w izotopologach tlenku węgla opracowywanych przez naszą grupę [2-5].

Literatura

- [1] C. Western, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* **186**, 221-242 (2017).
- [2] T. M. Trivikram, R. Hakalla, A. N. Heays, M. L. Niu, S. Scheidegger, E. J. Salumbides, N. de Oliveira, R. W. Field and W. Ubachs, *Molecular Physics* **115**, 3178-91 (2017).
- [3] M. I. Malicka, S. Ryzner, A. N. Heays, N. de Oliveira, R. W. Field, W. Ubachs and R. Hakalla, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* **255**, 107243 (2020).
- [4] M. I. Malicka, S. Ryzner, A. N. Heays, N. de Oliveira, R. W. Field, W. Ubachs and R. Hakalla, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* **273**, 107837 (2021).
- [5] M. I. Malicka, R. W. Field, S. Ryzner, A. Stasik, W. Ubachs, A. N. Heays, N. de Oliveira, W. Szajna and R. Hakalla, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **312**, 124011 (2024).