POLITECHNIKA RZESZOWSKA
Im. Ignacego Łukasiewicza

Marzena Malicka

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

Praca na stopień doktora nauk fizycznych wykonana w Zakładzie Badań Materiałowych i Spektroskopowych Instytutu Nauk Fizycznych Uniwersytetu Rzeszowskiego pod kierunkiem naukowym dr. hab. Rafała Hakalli, prof. UR.

RZESZÓW, 2026

Podziękowania

Składam serdeczne podziękowania:

- mojemu promotorowi, prof. dr. hab. Rafałowi Hakalli, za wsparcie i merytoryczne wskazówki, które towarzyszyły mi podczas pracy naukowej oraz powstawania mojej rozprawy doktorskiej. Pana wiedza, inspirujące uwagi oraz motywacja do zgłębiania tematu były dla mnie niezwykle cenne i miały istotny wpływ na kształt tej pracy;

- wszystkim współautorom publikacji, którzy swoją wiedzą, doświadczeniem i zaangażowaniem przyczynili się do powstania prac będących podstawą niniejszej rozprawy doktorskiej;

- mojej najbliższej rodzinie, a w szczególności mojemu mężowi Mateuszowi, za obecność, cierpliwość i wsparcie oraz towarzyszenie mi w codziennym życiu;

- mojemu synowi Maksymilianowi, za radość i miłość, które wniósł w moje życie, nadając tej drodze zupełnie inny wymiar;

- mojej nieżyjącej mamie, która przez lata mojej edukacji oraz część mojej drogi naukowej była dla mnie nieocenionym wsparciem i zawsze z dumą cieszyła się z moich sukcesów.

Wykaz publikacji
wchodzących w skład niniejszej pracy doktorskiej
i cytowanych w niej jako pozycje [1], [2] oraz [3]:

[I] M. I. Malicka, S. Ryzner, A. N. Heays, N. de Oliveira, R. W. Field, W. Ubachs, R. Hakalla, *High-resolution Fourier-transform spectroscopy and deperturbation analysis of the $A^1\Pi(v = 1)$ level in $^{12}C^{18}O$*, Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, **255**, (2020) 107243.

[II] M. I. Malicka, S. Ryzner, A. N. Heays, N. de Oliveira, R. W. Field, W. Ubachs, R. Hakalla, *Deperturbation analysis of the $A^1\Pi(v = 2)$ level in the $^{12}C^{18}O$ isotopologue*, Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, **273**, (2021) 107837.

[III] M. I. Malicka, R. W. Field, S. Ryzner, A. Stasik, W. Ubachs, A. N. Heays, N. de Oliveira, W. Szajna, R. Hakalla, *FT-spectroscopy of the $^{12}C^{18}O$ rare isotopologue and deperturbation analysis of the $A^1\Pi(v = 3)$ level*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, **312**, (2024) 124011.

Spis treści

Streszczenie 6
Wstęp 9
I. CZĘŚĆ OGÓLNA 13
1. Struktura energetyczna cząsteczki dwuatomowej 13
2. Przybliżenie rotatora sztywnego i oscylatora harmonicznego 17
3. Molekuła jako oscylator rotujący 20
4. Wpływ oddziaływań jednocząsteczkowych – przypadki sprzężeń Hunda 23
5. Klasyfikacja stanów elektronowych molekuł dwuatomowych 28
6. Reguły wyboru dla przejść elektronowo-oscylacyjno-rotacyjnych. Zasada Franka-Condona 30
7. Perturbacje 34
7.1. Czym są perturbacje 34
7.2. Natura perturbacji spektroskopowych 38
7.3. Deperturbacja struktur energetycznych 45
8. Hamiltonian efektywny molekuły dwuatomowej 48
8.1. Macierzowa postać hamiltonianu 48
8.2. Całkowity hamiltonian efektywny 51
8.3. Hamiltonian efektywny Browna 57
8.4. Wyznaczanie parametrów molekularnych 67
9. Efekt izotopowy 76
II. CZĘŚĆ SZCZEGÓŁOWA 78
10. Charakterystyka zaobserwowanych przejść 78
10.1. Przejście $^1\Sigma^+ - {}^1\Pi$ 78
10.2. Przejście $^1\Sigma^+ - {}^1\Sigma^+$ 80
11. Rejestracja i pomiar widm 81
11.1. Fourierowska spektroskopia emisyjna VIS-FT (Uniwersytet Rzeszowski) 81
11.1.1. Źródło widm 81
11.1.2. Rejestracja widm 83
11.1.3. Kalibracja widm 84

11.1.4. Pomiar widm 85
11.2. Fourierowska spektroskopia absorpcyjna VUV-FT (synchrotron Soleil, St. Aubin, Francja) 87
11.2.1. Źródło widm 87
11.2.2. Rejestracja widm 88
11.2.3. Pomiar widm 90
12. Analiza deperturbacyjna 92
13. Dyskusja uzyskanych wyników 100
13.1. Poziom $A^1\Pi(v = 1)$ w $^{12}C^{18}O$ 100
13.2. Poziom $A^1\Pi(v = 2)$ w $^{12}C^{18}O$ 104
13.3. Poziom $A^1\Pi(v = 3)$ w $^{12}C^{18}O$ 108
13.4. Podsumowanie analizy badanych poziomów $A^1\Pi(v = 1–3)$ 112
14. Podsumowanie 115
Spis tabel 118
Spis rysunków 170
Dodatek 202
Dorobek naukowy autorki 202
ZAŁĄCZNIKI 205
Załącznik A. Parametry radialne w hamiltonianie efektywnym stanu elektronowego *n* 205
Załącznik B. Zsymetryzowane elementy macierzowe stanów elektronowych biorących udział w analizie deperturbacyjnej stanu $A^1\Pi$ ($v = 1–3$) w molekule $^{12}C^{18}O$ [91,126] 209
Załącznik C. Rodzaje perturbacji spektroskopowych zbadanych w ramach obecnej pracy 218
Załącznik D. Charakterystyka zaobserwowanych przejść powstałych w wyniku oddziaływań wewnątrz-molekularnych 223
Bibliografia 232

Streszczenie

W ramach niniejszej dysertacji dokonano precyzyjnego zbadania struktury rotacyjnej poziomów oscylacyjnych $v = 1–3$ stanu elektronowego $A^1\Pi$ w rzadkim izotopologu $^{12}C^{18}O$. Analizę wykonano w oparciu o obszerny zestaw danych eksperymentalnych o wysokiej dokładności, pochodzący z dwóch komplementarnych technik spektroskopii fourierowskiej (FT). Wysokorozdzielcze, emisyjne widma pasm $B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi(0, 1)$, (1, 1), (0, 2), (0, 3) oraz $C^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi(0, 1)$, (0, 2), (0, 3) zostały zarejestrowane w zakresie widzialnym (Vis) przy użyciu spektrometru Fouriera Bruker IFS 125-HR zainstalowanego w Zakładzie Badań Materiałowych i Spektroskopowych Instytutu Nauk Fizycznych Uniwersytetu Rzeszowskiego. Źródłem widm była chłodzona powietrzem lampa wyposażona w katodę wnękową wypełnioną drążonym grafitem i statyczną mieszaniną cząsteczek tlenu $^{18}O_2$ i $^{16}O_2$. Pomiary położeń linii spektralnych zostały wykonane z dokładnością absolutną około 0,005 cm^{-1}. Wysokorozdzielcze, absorpcyjne widma pasm $A^1\Pi(v = 1, 2, 3) \leftarrow X^1\Sigma^+(v = 0)$, $B^1\Sigma^+(v = 0, 1) \leftarrow X^1\Sigma^+(v = 0)$ oraz $C^1\Sigma^+(v = 0) \leftarrow X^1\Sigma^+(v = 0)$ molekuły $^{12}C^{18}O$ zostały zarejestrowane przy użyciu spektrometru FT próżniowego ultrafioletu (VUV) w synchrotronie SOLEIL (St. Aubin, Francja) z dokładnością 0,03 cm^{-1}. Źródłem widm był wzbogacony izotopowo gaz $^{12}C^{18}O$, który wpływał do otwartej (bezokienkowej), wysokotemperaturowej komory absorpcyjnej o długości najczęściej 40 cm (ale także 20 cm) lub komory absorpcyjnej z okienkami MgF_2 o długości 9 cm ustawionej na drodze wiązki synchrotronowej. Uzyskano wyższe obsadzenie poziomów rotacyjnych ($J_{max} = 54$) niż w pracach znanych do tej pory w literaturze ($J_{max} = 37$) [4–14]. W zbadanych pasmach związanych z poziomami $A^1\Pi(v = 1–3)$ znaleziono i zidentyfikowano aż 75 ekstralinii pochodzących od perturbentów stanu $A^1\Pi$.

Zestaw otrzymanych w ten sposób danych eksperymentalnych włączonych do analizy, obejmował 1738 wysokorozdzielczych przejść pochodzących z 13 pasm. Dla każdego z poziomów oscylacyjnych $A^1\Pi(v = 1, 2, 3)$ wykonano pełny rachunek deperturbacyjny w oparciu o hamiltonian efektywny oraz metodę jednoczesnego rozliczania termów i stałych molekularnych. Analiza pozwoliła na zweryfikowanie 119 przypadków oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych mogących występować w stanie $A^1\Pi(v = 1, 2, 3)$, podczas gdy do tej pory autorzy brali pod uwagę łącznie tylko 20 interakcji [7,15]. Spośród weryfikowanych oddziaływań 38 okazało się istotnych i miało

znaczący wpływ na model. Wyznaczono 16 parametrów perturbacji (w tym 12 nowych):

i) spin-orbita:

- $A^1\Pi(v = 1) \sim [a'^3\Sigma^+(v = 10), e^3\Sigma^-(v = 3), d^3\Delta(v = 5)]$,
- $A^1\Pi(v = 2) \sim [e^3\Sigma^-(v = 4), d^3\Delta(v = 7), a'^3\Sigma^+(v = 12)]$,
- $A^1\Pi(v = 3) \sim [e^3\Sigma^-(v = 6), a'^3\Sigma^+(v = 13)]$

oraz

ii) elektron-rotacja (typu $\hat{\boldsymbol{L}}$-uncoupling):

- $A^1\Pi(v = 1) \sim [D^1\Delta(v = 1), I^1\Sigma^-(v = 1, 2)]$,
- $A^1\Pi(v = 2) \sim [D^1\Delta(v = 3), I^1\Sigma^-(v = 3, 4)]$,
- $A^1\Pi(v = 3) \sim [D^1\Delta(v = 4), I^1\Sigma^-(v = 5)]$.

Ponadto, wysoka precyzja pomiarów oraz przeprowadzona weryfikacja wszystkich perturbentów mogących mieć wpływ na poziom $A^1\Pi(v = 2)$ w obserwowanym zakresie spektralnym, a także wzbogacenie charakterystyki oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych o podanie cząstkowego udziału charakteru $^1\Pi$ w badanych poziomach rowibronicznych, pozwoliły po raz pierwszy zidentyfikować i w pełni scharakteryzować pośrednie oddziaływania stanów $a^3\Pi$ oraz $A^1\Pi$ w izotopologu $^{12}C^{18}O$. Pośrednikami perturbacji okazały się w tym przypadku poziomy $e^3\Sigma^-(v = 4)$, $d^3\Delta(v = 7)$, $a'^3\Sigma^+(v = 12)$, $D^1\Delta(v = 3)$ oraz $I^1\Sigma^-(v = 3)$. Z kolei podczas analizy deperturbacyjnej poziomu $A^1\Pi(v = 3)$ wykryto 2 kolejne pośrednie interakcje: *(i)* spin-orbita/spin-elektron/ elektron-rotacja $a^3\Pi(v = 14) \sim e^3\Sigma^-(v = 6) \sim A^1\Pi(v = 3)$, gdzie poziomem przenoszącym oddziaływanie jest poziom $e^3\Sigma^-(v = 6)$ oraz *(ii)* spin-orbita/spin-orbita $a'^3\Sigma^+(v = 14) \sim A^1\Pi(v = 3) \sim e^3\Sigma^-(v = 6)$, gdzie pośrednikiem jest poziom $A^1\Pi(v = 3)$.

W wyniku analizy otrzymano 29 precyzyjnych stałych molekularnych (w tym 19 po raz pierwszy) poziomów $A^1\Pi(v = 1–3)$ oraz ich perturbentów: $a'^3\Sigma^+(v = 10, 12, 13)$, $e^3\Sigma^-(v = 4)$, $d^3\Delta(v = 7)$, $D^1\Delta(v = 1, 4)$ i $I^1\Sigma^-(v = 2, 3, 5)$. Wyznaczono także 308 wartości termów rotacyjnych poziomów $A^1\Pi(v = 1–3)$ oraz ich perturbentów, jak również 142 poziomów $B^1\Sigma^+(v = 0, 1)$ i $C^1\Sigma^+(v = 0)$, które określono z dokładnością 10 razy większą, niż miały najlepsze wyniki znane wcześniej w literaturze [7]. Wyznaczono również elektronowe niezmienniki izotopowe zbadanych oddziaływań.

Przeprowadzenie kompletnej analizy deperturbacyjnej poziomów $v = 1–3$ elektronowego stanu $A^1\Pi$ pozwoliło na znacznie bardziej kompleksowy niż dostępny do

tej pory [7,15], opis kwantowo-mechaniczny rozlegle i wielostanowo zaburzonego stanu $A^1\Pi$ w izotopologu $^{12}C^{18}O$.

Część ogólna niniejszej pracy prezentuje zagadnienia teoretyczne, których znajomość była niezbędna podczas realizacji założonych celów badawczych. Część szczegółowa dotyczy warsztatu doświadczalnego związanego z otrzymywaniem, rejestracją i analizą widm, a także przeprowadzeniem rachunku deperturbacyjnego oraz prezentuje rezultaty niniejszych badań.

Wstęp

Molekuła tlenku węgla jest, po cząsteczkowym wodorze, najobficiej występującym związkiem chemicznym we Wszechświecie. W ośrodku międzygwiazdowym (ang. *Interstellar Matter; ISM*) ma ogromny wpływ na dynamikę procesów fizykochemicznych poprzez fotolizę pod wpływem promieniowania próżniowego ultrafioletu powstającego w gwiazdach [16]. Jako prekursor powstawania cząsteczek wieloatomowych [17], CO kontroluje większość reakcji chemicznych ISM zachodzących w fazie gazowej [18].

Wykrywanie CO oraz określanie jego lokalnej gęstości i temperatury jest niezbędne do modelowania ewolucji gwiazd, dynamiki obłoków i mgławic międzygwiazdowych (na podstawie przejść elektronowych, np. $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$, w ρ Ophiuchi [19–21]), atmosfer planet i egzoplanet, charakteryzowania obłoków pozagalaktycznych oraz poszukiwania zmienności fundamentalnych stałych fizycznych we wczesnym Wszechświecie [18,22–32]. Badanie CO jest pomocne także przy tworzeniu modeli emisji zorzy polarnej oraz dziennej poświaty atmosfer planet (dotyczy to np. Wenus [33] oraz Marsa [34].

Detekcja tej molekuły w różnych rejonach i zmiennych warunkach panujących w kosmosie, jest niezwykle istotna dla zrozumienia struktury galaktyk przy dużych przesunięciach ich widm ku czerwieni [32]. Ze względu na efekt ekranowania i nasycenia najbardziej intensywnych przejść promienistych molekuły zwyczajnej CO, bardzo ważne jest wykorzystanie i badanie różnych jej izotopologów. Ich znaczenie rośnie w obszarach, gdzie fotodysocjacja staje się silnie od nich zależna [4,5], a także, w niektórych przypadkach, z powodu subtelnych efektów zaburzeń ich struktury energetycznej [35,36]. Tlenek węgla odgrywa znaczącą rolę także w innych gałęziach nauki i przemysłu, m.in. technologii nowych materiałów, medycynie, chemii fizycznej, mikrobiologii, biologii molekularnej, w opisie procesów spalania, a także w badaniach, które wymagają ultra-precyzyjnych standardów, a mianowicie atmosfery ziemskiej [23,37–42]. Obfitość cząsteczki CO w atmosferze ziemskiej odgrywa doniosłą rolę w modelowaniu procesów tam zachodzących [43–45].

Izotopologi CO są często stosowane jako pośrednie wskaźniki zawartości wodoru w obłokach molekularnych, a także do mapowania rozmieszczenia w nich materii [46–48]. Ilościowe wykrycie wielu izotopologów tlenku węgla pomaga w rozwiązywaniu tzw.

„efektu głębi" w absorpcji międzygwiazdowej i pozwala określić stosunki [^{12}C]/[^{13}C] i [^{16}O]/[^{17}O]/[^{18}O] w ISM [49–51]. Tlenek węgla wykryto w obłokach międzygwiazdowych [18,46,47], mgławicach [18], widmach galaktyk [52,53], komet [54], molekularnych obłoków międzygalaktycznych [19,29,55], dyskach protoplanetarnych [56], a także w atmosferach planet [30,57] i egzoplanet [31,43,58,59]. Ponadto wszystkie naturalne izotopologi CO, w tym ^{12}C^{18}O, odkryto m.in. w wysokorozdzielczych widmach Słońca [60,61].

Badania izotopologu ^{12}C^{18}O prowadził Rytel [62], Janjić i in. [63], Kępa [64], Kępa i in. [65] oraz Trivikram i in. [66] w systemie Ångströma ($B^1\Sigma^+ – A^1\Pi$); Kępa [67] i Janjić i in. [68] w systemie Herzberga ($C^1\Sigma^+ – A^1\Pi$); oraz Kępa i in. [69] i Kępa [64] w systemie Kępy-Rytla ($E^1\Pi – A^1\Pi$). Inne układy pasm badane w izotopologu ^{12}C^{18}O to: Układ Czwarty Dodatni ($A^1\Pi – X^1\Sigma^+$) [4–10,15,66]; Hopfielda-Birge'a: ($B^1\Sigma^+ – X^1\Sigma^+$) [4–6,11,12,14,66,70,71], $C^1\Sigma^+ – X^1\Sigma^+$ [4–6,13,14,71,72], $E^1\Pi – X^1\Sigma^+$ [4–6,14,35,71] oraz system $C^1\Sigma^+ – B^1\Sigma^+$ [73]. Pierwsze obserwacje i analizy serii pasm odpowiadających przejściom pomiędzy bardzo wysoko wzbudzonymi stanami Rydberga (W, W′, AB, I′, L, L′, H, H′, J, K, F, G, G′, V) a stanem podstawowym $X^1\Sigma^+$, jak również serii pasm systemów w rejonie 91,2–115 nm oraz kilku nieoznaczonych systemów przedstawionych w tabeli 3 w pracy [5], przeprowadzili Eidelsberg i in. [4–6]. W późniejszym czasie zostały wykonane badania z udziałem stanów W, L, G, E′, J, G, C′, które zostały opisane w pracach [74–78]. Podsumowanie pomiarów i analiz dokonanych w izotopologu ^{12}C^{18}O zaprezentowano w tabeli 1.

Ze względu na występowanie licznych zaburzeń struktury energetycznej wynikających z różnego rodzaju oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych, zaburzeń odśrodkowych, jak również intensywnego mieszania się wysoko wzbudzonych stanów Rydberga, tlenek węgla odgrywa znaczącą rolę w modelowaniu dynamiki jednocząsteczkowej [70,78–83]. Pierwszy wzbudzony stan elektronowy singletowy CO, a mianowicie $A^1\Pi$, należy do jednego z najbardziej interesujących stanów we wszystkich molekułach dwuatomowych, ze względu na bardzo liczne, rozległe i wielostanowe zaburzenia struktury elektronowo-oscylacyjno-rotacyjnej (rowibronicznej), które w nim występują. Przyczynami tych nieregularności są oddziaływania z leżącymi w bezpośredniej bliskości poziomami energetycznymi stanów elektronowych zarówno singletowych ($I^1\Sigma^-$ i $D^1\Delta$), jak i trypletowych ($a'^3\Sigma^+$, $e^3\Sigma^-$, $d^3\Delta$, $a^3\Pi$) [84–87]. Z tego powodu, stan $A^1\Pi$ stanowi punkt odniesienia dla analiz wielostanowo zaburzonych struktur energetycznych w innych molekułach dwuatomowych [70,88].

Pierwszą analizę deperturbacyjną stanu $A^1\Pi$ przeprowadził na początku lat 70. XX wieku Field i in. [89,90] w molekule zwyczajnej tlenku węgla. W ramach jego pracy zostały zanalizowane poziomy oscylacyjne $v = 0–23$ na podstawie pasm systemu A – X, zmierzonych metodami spektroskopii konwencjonalnej z dokładnością do 0,1 cm^{-1}. Natomiast w izotopologu $^{12}C^{18}O$ analizę deperturbacyjną, przeprowadzili: (*i*) Haridass i in. [15] dla poziomów oscylacyjnych $v = 1$ i 2 na podstawie pasm systemu A – X uzyskanych za pomocą spektrografu siatkowego o długości 10,6 m i zmierzonych z dokładnością 0,1 cm^{-1}; (*ii*) Beaty i in. [7] dla poziomów A($v = 0–9$) na podstawie pasm systemu A – X zarejestrowanych w strumieniu naddźwiękowym i zmierzonych z dokładnością 0,05–0,2 cm^{-1}; oraz (*iii*) Trivikram i in. [66] dla poziomu A($v = 0$) na podstawie pasm $A^1\Pi – X^1\Sigma^+$ (0, 0), $B^1\Sigma^+ – X^1\Sigma^+$ (0, 0) oraz $B^1\Sigma^+ – A^1\Pi$ (0, 0) otrzymanych przy zastosowaniu trzech uzupełniających się technik: dwufotonowej, bezdopplerowskiej spektroskopii laserowej rejonu VUV (ang. *vacuum ultraviolet*), fourierowskiej synchrotronowej spektroskopii absorpcyjnej VUV-FT oraz fourierowskiej spektroskopii emisyjnej w zakresie Vis-FT (ang. *visible*) i zmierzonych z dokładnością odpowiednio 0,001, 0,03, oraz 0,005 cm^{-1}.

Ze względu na znaczny stopień skomplikowania struktury energetycznej stanu $A^1\Pi$, do tej pory przeprowadzono jedynie trzy wymienione powyżej analizy deperturbacyjne tego stanu w izotopologu $^{12}C^{18}O$. Dwie z nich [7,15] można uznać za dość pobieżne, ponieważ uwzględniają jedynie najsilniejsze oddziaływania jednocząsteczkowe z powodu relatywnie niskiej dokładności pomiarów (patrz tabela 1). Do czasu zajęcia się przeze mnie tym tematem nie wykonano żadnych precyzyjnych analiz deperturbacyjnych dla poziomów oscylacyjnych wyższych niż $v = 0$ [66] w stanie $A^1\Pi$. Dodatkowo, w związku z rozwojem odkryć egzoplanetarnych w ostatnim czasie, palącym problemem stał się pełny opis struktury energetycznej stanu $A^1\Pi$ we wszystkich izotopologach molekuły CO, w tym $^{12}C^{18}O$. Dlatego głównymi wyzwaniami stały się dla mnie następujące cele badawcze:

a) Zaprojektowanie, przygotowanie i optymalizacja lamp wyładowczych z drążoną katodą (ang. *hollow-cathode lamp*) jako źródeł widm rejonu widzialnego rzadkiego izotopologu $^{12}C^{18}O$;

b) Otrzymanie i rejestracja wysokorozdzielczych widm systemu Ångströma ($B^1\Sigma^+ – A^1\Pi$) oraz Herzberga ($C^1\Sigma^+ – A^1\Pi$) izotopologu $^{12}C^{18}O$, za pomocą nowoczesnej, fourierowskiej spektroskopii emisyjnej w rejonie widzialnym (Vis-FT);

c) Pomiar i analiza widm $^{12}C^{18}O$ $B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi(0, 1), (1, 1), (0, 2), (0, 3)$ oraz $C^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi(0, 1), (0, 2), (0, 3)$ w celu otrzymania liczb falowych badanych przejść wraz z ich niepewnościami;

d) Włączenie do analizy widm absorpcyjnych $^{12}C^{18}O$ $A^1\Pi - X^1\Sigma^+(1, 0), (2, 0)$, $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+(0, 0)$ oraz $C^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+(0, 0)$ zarejestrowanych dzięki spektroskopii absorpcyjnej rejonu próżniowego ultrafioletu (VUV-FT);

e) Pomiar i analiza widma absorpcyjnego $^{12}C^{18}O$ $A^1\Pi - X^1\Sigma^+(3, 0)$ otrzymanego techniką VUV-FT w celu otrzymania liczb falowych badanych przejść wraz z ich niepewnościami;

f) Wyznaczenie termów rowibronicznych poziomów $^{12}C^{18}O$ $A^1\Pi(v = 1–3)$ oraz ich perturbentów;

g) Przeprowadzenie kompletnej i precyzyjnej analizy deperturbacyjnej poziomów oscylacyjnych $v = 1, 2$ oraz 3 stanu $A^1\Pi$ w izotopologu $^{12}C^{18}O$. W jej wyniku uzyskanie kompletnego zestawu zdeperturbowanych stałych molekularnych dla badanych poziomów $A^1\Pi(v = 1–3)$, parametrów perturbacji w granicach obserwowanego rejonu widmowego oraz elektronowych niezmienników izotopowych zbadanych oddziaływań.

I. CZĘŚĆ OGÓLNA

Rozważania przedstawione w tej części dysertacji bazują głównie na monografiach autorstwa Lefebvre-Brion i Fielda [84], Westerna [91], Browna i in. [92], Hougena [93], Féméniasa [94], Kovácsa [95], a także na opracowaniu Herzberga [96]. Oznaczenia oraz symbole stosowane w tekście odpowiadają powszechnie przyjętym konwencjom [97].

1. Struktura energetyczna cząsteczki dwuatomowej

Aby scharakteryzować dowolną cząsteczkę należy w pierwszej kolejności opisać jej strukturę energetyczną. W tym celu konieczne jest rozwiązanie kompletnego stacjonarnego równania Schrödingera dla badanej molekuły. W przypadku drobiny dwuatomowej równanie to można zapisać w następującej formie:

$$\widehat{H}\psi(x_i,X_\alpha) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_i \Delta_i - \sum_\alpha \frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\Delta_\alpha + V\right)\psi(x_i,X_\alpha) \tag{1.1}$$

lub

$$\widehat{H}\psi(x_i,X_\alpha) = E\psi(x_i,X_\alpha),$$

gdzie:

ψ – funkcja falowa opisująca stan rozpatrywanej cząsteczki,

$\widehat{H}$ – operator całkowitej energii cząsteczki (tzw. hamiltonian),

E – dozwolona wartość całkowitej energii drobiny dwuatomowej,

x_i – współrzędne położenia elektronów,

X_α – współrzędne jąder,

V – potencjał.

W pierwszym przybliżeniu traktujemy cząsteczkę jako układ elektronów i jąder, nie uwzględniając ich spinów. Niestety, nie jest możliwe uzyskanie analitycznego rozwiązania równania (1.1), ponieważ funkcja falowa, która opisuje jednoczesny ruch elektronów i jąder, nie może być rozdzielona. W związku z tym konieczne staje się wprowadzenie odpowiedniego przybliżenia, które jest dobrze uzasadnione fizycznie i matematycznie.

W związku z powyższym wprowadzono tzw. *przybliżenie Borna-Oppenheimera* [98], które zakłada, że jądra atomowe poruszają się zdecydowanie wolniej niż elektrony, ponieważ są znacznie od nich cięższe. Zamiast zatem rozwiązywać równanie

Schrödingera dla poruszających się jednocześnie elektronów i jąder, rozważymy przypadek, w którym jądra traktowane są jako statyczne, a elektrony poruszają się w polu potencjału pochodzącym od tych nieruchomych jąder. Ruch elektronów będziemy więc traktować jako niezależny od ruchu jąder. To założenie umożliwia przedstawienie całkowitej funkcji falowej $\psi(x_i, X_\alpha)$ opisującej stan cząsteczki, w postaci iloczynu funkcji falowej elektronów i funkcji falowej jąder:

$$\psi(x_i, X_\alpha) = \psi_e(x_i, X_\alpha) \cdot \psi_{osc-rot}(X_\alpha), \tag{1.2}$$

Separacja ta zakłada, że rozkład ładunku elektronowego w cząsteczce zależy jedynie od chwilowego położenia jąder, nie zależy natomiast od ruchu jąder przy dowolnie małej zmianie położenia jąder. W tym przypadku ψ_e opisuje ruch elektronów, a $\psi_{osc-rot}$ opisuje ruch jąder.

Przybliżenie, które zakłada, że całkowitą funkcję falową można przedstawić jako iloczyn funkcji opisującej ruch elektronów w polu jąder oraz funkcji opisującej ruch jąder, nazywane jest *przybliżeniem adiabatycznym*. Z kolei przybliżenie Borna-Oppenheimera różni się od adiabatycznego przez dodatkowe pominięcie małego składnika $\nabla_\alpha \psi_e$ w potencjale, który uwzględnia wpływ ruchu jąder na energię elektronową. Funkcja falowa elektronów zależy od współrzędnych jąder X_α, ale przyjęte przybliżenie pozwala na oddzielenie ruchu elektronów od ruchu jąder. Oryginalne podejście zaproponowane przez Borna i Oppenheimera opierało się na rozwinięciu hamiltonianu cząsteczkowego w szereg potęgowy względem małego parametru $\kappa = (m_e/M_N)^{1/4}$, gdzie m_e to masa elektronu, a M_N – to masa N-tego jądra, oraz zastosowaniu metod rachunku zaburzeń. Dzięki temu, w kolejnych rzędach przybliżenia, uzyskiwane są: energia elektronowa, oscylacyjna i rotacyjna cząsteczki.

W wyniku tego założenia, równanie Schrödingera (1.1) można rozdzielić na dwa równania: jedno opisujące ruch elektronów w potencjale pochodzącym od statycznych jąder, a drugie dotyczące ruchu jąder, przy założeniu, że elektrony są w stanie ustalonym, odpowiadającym ich potencjalnej energii. Takie podejście prowadzi do następującego podziału:

$$\hat{H}_e \psi_e = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \Delta_i + V_e \right) \psi_e, \tag{1.3}$$

lub

$$\hat{H}_e \psi_e = E_{el}^n + \psi_e,$$

oraz

$$\widehat{H}_{osc-rot}\psi_{osc-rot} = \left(-\sum_{\alpha}\frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\Delta_\alpha + E_{el}^{n} + V_n\right)\psi_{osc-rot},$$

lub

$$\widehat{H}_{osc-rot}\psi_{osc-rot} = E\psi_{osc-rot}. \tag{1.4}$$

Wyrażenia (1.3) są równaniami Schrödingera dla ruchu elektronów w polu nieruchomych jąder, które uwzględniają energię potencjalną V_e, będącą funkcją współrzędnych elektronowych $x_{i,}$. Ponieważ potencjał V_e zależy od odległości między jądrami, jego wartość zmienia się w zależności od tej odległości. W związku z tym funkcje własne ψ_e i wartości własne E_{el}^{n} tego równania zależą parametrycznie od dystansu między jądrami. Oznacza to, że dla różnych konfiguracji geometrycznych cząsteczki (czyli różnych odległości między jądrami), energia elektronów oraz ich funkcje własne będą się zmieniały. Natomiast wyrażenia (1.4) są równaniami Schrödingera dla ruchu jąder, które poruszają się pod wpływem potencjału $E_{el}^{n} + V_n$, gdzie V_n jest potencjałem kulombowskim oddziaływania między jądrami. Potencjał V_n opisuje oddziaływanie elektrostatyczne między dodatnio naładowanymi jądrami, a E_{el}^{n} to energia elektronów, której wartość zależy od konfiguracji jąder. Równania te pozwalają na opisanie ruchu jąder w zależności od potencjału, który zawiera zarówno wpływ oddziaływań międzyjądrowych, jak i energię elektronów. Zatem obydwa równania są ze sobą powiązane, a rozwiązania zależą od wzajemnego oddziaływania między elektronami i jądrami w cząsteczce.

Funkcję własną $\psi_{\mathrm{osc}-rot}$ oscylującego rotatora można, w pierwszym przybliżeniu i dla małych rotacji, rozdzielić [99] i wyrazić jako:

$$\psi_{osc-rot} = \frac{1}{r}\cdot\psi_{osc}(R - R_e)\cdot\psi_{rot}(\vartheta,\varphi), \tag{1.5}$$

gdzie:

- ψ_{osc} jest funkcją własną oscylatora liniowego, zależną tylko od zmiany odległości między jądrami $(R - R_e)$, gdzie R_e oznacza równowagową odległość międzyjądrową, czyli taką, przy której energia potencjalna układu jest minimalna.
- ψ_{rot} jest funkcją własną rotatora sztywnego, zależną jedynie od orientacji molekuły w przestrzeni.

Zatem w pierwszym przybliżeniu, całkowitą funkcję własną dla układu możemy zapisać jako:

$$\psi = \psi_e\cdot\frac{1}{r}\cdot\psi_{osc}\cdot\psi_{rot}. \tag{1.6}$$

Kronig [100] pokazał, że takie rozdzielenie funkcji falowych jest dobrym przybliżeniem nawet wtedy, gdy uwzględnimy spin elektronowy oraz magnetyczne oddziaływanie momentów pędu.

Każdy stan elektronowy w cząsteczce może być scharakteryzowany za pomocą *krzywej energii potencjalnej* $E_{el}^{n} + V_n$, która przedstawia zależność energii od konfiguracji jąder molekularnych. Krzywą tę najczęściej konstruuje się numerycznie, punkt po punkcie, na podstawie analizy doświadczalnych poziomów oscylacyjnych i rotacyjnych. W tym celu nie zakłada się żadnego analitycznego wyrażenia dla energii potencjalnej. Jedną z najpowszechniej stosowanych metod jest *metoda RKR* (Rydberga-Kleina-Reesa) [101–103]. Jeśli stan elektronowy jest stabilny, to w położeniu równowagi jąder (R_e) energia elektronów osiąga wartość minimalną, którą oznaczamy E_e. Wysokość T_e minimum energii potencjalnej danego stanu elektronowego jest mierzona względem poziomu minimum krzywej potencjalnej stanu podstawowego, który zwykle oznaczamy symbolem X.

Wyrażenie $E_{el}^{n} + V_n$ jest dobrym przybliżeniem energii potencjalnej $U(R - R_e)$ dla oscylacyjnego ruchu jąder. W związku z tym, nadwyżka energii nierotującej molekuły musi być traktowana jako energia oscylacyjna E_v pomimo tego, że część E_{el}^{n} energii potencjalnej oscylujących jąder jest pochodzenia elektronowego. Molekuła posiada również energię rotacyjną E_r, związaną z ruchem obrotowym jąder wokół osi symetrii drobiny.

Zatem całkowita energia molekuły w przybliżeniu Borna-Oppenheimera jest sumą trzech składników:

$$E = E_e + E_v + E_r, \tag{1.7}$$

lub, zapisując to bardziej szczegółowo w postaci termów:

$$T = T_e + G(v) + F_v(J). \tag{1.8}$$

2. Przybliżenie rotatora sztywnego i oscylatora harmonicznego

Operator energii kinetycznej jąder, występujący w poniższym równaniu

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M_n}\sum_N \nabla_R^2 + E_{el}^n(R)\right)\psi_N^n(R) = E\psi_N^n(R), \tag{2.1}$$

zgodnie z opisanym w poprzednim rozdziale *przybliżeniem Borna-Oppenheimera*, uwzględnia energię wynikającą z ich ruchu translacyjnego, oscylacyjnego oraz rotacyjnego. Ruch postępowy molekuły, który w swobodnej przestrzeni nie podlega kwantyzacji, można pominąć, przechodząc do układu współrzędnych związanego ze środkiem masy cząsteczki oraz wprowadzając współrzędne względne. W takim układzie wewnętrznym równanie (2.1) przyjmuje następującą postać:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_R^2 + E_{el}^n(R)\right)\psi_N^n(R) = \mathcal{E}\psi_N^n(R), \tag{2.2}$$

Od tej chwili R będzie oznaczać odległość międzyjądrową, μ to zredukowana masa cząsteczki dana wzorem $\mu = M_1M_2/M_1{+}M_2$, a $\mathcal{E}$ symbolizuje energię wewnętrzną cząsteczki, z pominięciem energii translacyjnej.

Równanie (2.2), zapisane w „nowym" układzie współrzędnych, ze względu na kształt potencjału, wygodnie jest rozwiązywać, stosując współrzędne sferyczne (R, θ, ϕ). Umożliwia to rozdzielenie zmiennych, poprzez rozłożenie jądrowej funkcji falowej na części radialną i kątową[1], które zależą odpowiednio od R oraz od θ i ϕ [99,100]:

$$\psi_N^n(R) = \frac{1}{R}\psi_{osc}^n(R)\psi_{rot}^n(\theta,\phi). \tag{2.3}$$

Jeżeli wyrazimy operator ∇_R^2 za pomocą współrzędnych sferycznych oraz podstawimy do równania (2.2) funkcję ψ_N^n w formie (2.3) otrzymamy dwa równania:

$$\hat{\boldsymbol{L}}^2\psi_{rot}^n = \lambda\psi_{rot}^n, \tag{2.4}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2\psi_{osc}^n}{dR^2} + \left(E_{el}^n(R) + \frac{\hat{\boldsymbol{L}}^2}{2\mu R^2}\right)\psi_{osc}^n = \mathcal{E}\psi_{osc,}^n \tag{2.5}$$

gdzie λ jest stałą rozdzielenia, natomiast $\hat{\boldsymbol{L}}$ to wyrażony we współrzędnych sferycznych operator momentu pędu.

[1] Procedura ta jest formalnie analogiczna do tej stosowanej w analizie zagadnienia atomu wodoru. Ze względu na fakt, że temat ten jest szczegółowo omówiony w wielu podręcznikach, w niniejszym opracowaniu ograniczymy się do przedstawienia gotowych rozwiązań.

Pierwsze z równań, oznaczone jako (2.4), jest równaniem własnym operatora kwadratu momentu pędu $\hat{\boldsymbol{L}}^2$, który opisuje rotację jąder. Rozwiązaniami tego równania są funkcje kuliste oraz wartości własne o następującej postaci:

$$\lambda = \hbar^2 J(J+1), \tag{2.6}$$

gdzie *rotacyjna liczba kwantow*a $J = 0,1,2, \dots$.

W związku z powyższym energia kinetyczna rotujących jader, w przybliżeniu *rotatora sztywnego*, może być przedstawiona jako:

$$\mathcal{E}_{rot}^{J} = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R_e^2}, \tag{2.7}$$

gdzie R_e jest równowagową odległością międzyjądrową, która nie zależy od energii rotacji. Równanie (2.7) można przedstawić w następującej postaci:

$$\mathcal{E}_{rot}^{J} = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I_e}, \tag{2.7a}$$

gdzie $I_e = \mu R_e^2$ reprezentuje moment bezwładności jąder względem osi przechodzącej przez środek masy i prostopadłej do osi cząsteczki.

Natomiast drugie równanie, czyli (2.5), opisuje oscylacje wirującej molekuły zachodzące w efektywnym potencjale $\left(E_{el}^{n}(R) + \frac{\hat{\boldsymbol{L}}^2}{2\mu R^2}\right)$. Wykorzystując równania (2.6) i (2.7) przekształcimy związek (2.5) do postaci:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + E_{el}^{n}(R)\right)\psi_{osc}^{n} = \left(\mathcal{E} - \mathcal{E}_{rot}^{J}\right)\psi_{osc}^{n}. \tag{2.8}$$

Rozwijając występujący w równaniu (2.8) potencjał $E_{el}^{n}(R)$ w szereg Taylora wokół punktu $R = R_e$ i ograniczając się do kwadratowego wyrazu rozwinięcia, mamy:

$$\begin{aligned} E_{el}^{n}(R) = E_{el}^{n}(R_e) + \left.\frac{dE_{el}^{n}(R)}{dR}\right|_{R_e}(R - R_e) + \\ + \frac{1}{2}\left.\frac{d^2E_{el}^{n}(R)}{dR^2}\right|_{R_e}(R - R_e)^2 + \cdots. \end{aligned} \tag{2.9}$$

Ponieważ dla $R = R_e$, zatem $dE_{el}^{n}/dR = 0$. Stąd

$$E_{el}^{n}(R) = \mathcal{E}_e^n + \left.\frac{1}{2}\frac{d^2E_{el}^{n}(R)}{dR^2}\right|_{R_e}(R - R_e)^2, \tag{2.10}$$

gdzie wartość $E_{el}^{n}(R_e)$ została oznaczona, tak jak poprzednio przez $\mathcal{E}_e^n$. Zaprezentowanie elektronowej energii potencjalnej w formie (2.10) jest określane mianem przybliżenia *oscylatora harmonicznego*, w którym wyrażenie (2.8) zostanie uproszczone do następującej postaci:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2}+\frac{1}{2}\frac{d^2E_{el}^n(R)}{dR^2}\Big|_{R_e}(R-R_e)^2\right)\psi_{osc}^n = \\ =\left(\mathcal{E}-\mathcal{E}_e^n-\mathcal{E}_{rot}^J\right)\psi_{osc}^n. \tag{2.11}$$

Zatem wyrażenie (2.11) to równanie Schrödingera dla jednowymiarowego oscylatora harmonicznego, którego wartości własne energii są wyrażone poprzez:

$$\mathcal{E}_{osc}^v = hv_{osc}\left(v+\frac{1}{2}\right), \tag{2.12}$$

gdzie *v*, mogące przyjmować wartości naturalne oraz 0, to *kwantowa liczba oscylacji*, zaś v_{osc} oznacza częstotliwość drgań oscylatora harmonicznego.

Należy zauważyć, że prawa strona równania (2.11) może być zapisana w następującej postaci:

$$\mathcal{E}_{osc}^v = \mathcal{E}-\mathcal{E}_e^n-\mathcal{E}_{rot,}^J \tag{2.13}$$

Stąd

$$\mathcal{E}=\mathcal{E}_e^n+\mathcal{E}_{osc}^v+\mathcal{E}_{rot,}^J \tag{2.14}$$

W związku z powyższym całkowita energia wewnętrzna molekuły składa się z:

– *energii elektronowej w położeniu równowagi*

$$\mathcal{E}_e^n=\mathcal{E}_{el}^n(R_e), R_e=const \tag{2.14a}$$

– *energii oscylacji w przybliżeniu oscylatora harmonicznego*

$$\mathcal{E}_{osc}^v = hv_{osc}\left(v+\frac{1}{2}\right), v=0,1,2,\ldots \tag{2.14b}$$

– *energii rotacji w przybliżeniu rotatora sztywnego*

$$\mathcal{E}_{rot}^J = \frac{\hbar^2J(J+1)}{2\mu R_e^2}, J=0,1,2,\ldots \tag{2.14c}$$

Równanie (2.14) może być przedstawione za pomocą termów, czyli poprzez wyrażenie energii w liczbach falowych $\left(\mathcal{E}/hc(cm^{-1})\right)$:

$$T=T_e+G(v)+F(J)=T_e+\omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right)+B_eJ(J+1), \tag{2.15}$$

gdzie $\omega_e=v_{osc}/c$ to równowagowa stała oscylacyjna, zaś $B_e=h^2/8\pi^2c\mu R_e^2$ przedstawia rotacyjną stałą równowagową. Term cząsteczkowy T, w przyjętym przybliżeniu, wyrażony jest przez term elektronowy T_e, oscylacyjny $G(v)$ i rotacyjny $F(J)$.

3. Molekuła jako oscylator rotujący

Model oscylatora harmonicznego stanowi jedynie przybliżenie opisujące oscylacyjny ruch jąder rzeczywistej cząsteczki. Uzupełnienie tego modelu o kolejne wyrazy w rozwinięciu (2.9) daje opis w postaci *termu oscylatora anharmonicznego*:

$$G(v) = \omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 + \\ +\omega_e y_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^3 + \omega_e z_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^4 \ldots, \tag{3.1}$$

gdzie *oscylacyjne stałe równowagowe* wyższych rzędów $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, $\omega_e z_e, \ldots$ zdają sprawę z anharmoniczności molekuły, przy czym $\omega_e \gg |\omega_e x_e| \gg |\omega_e y_e| \gg |\omega_e z_e|$.

Rzeczywiste molekuły wykazują także oczywiste odstępstwa od przybliżonego modelu rotatora sztywnego. Równowagowa długość wiązania ulega bowiem zmianie wraz ze wzrostem energii rotacyjnej, co wynika z działania rosnącej siły odśrodkowej, jak i ze zmiany energii oscylacji jąder. W takim przypadku ruch oscylacyjny i rotacyjny nie są już dłużej rozdzielone, ale sprzęgają się wzajemnie. Term rotatora niesztywnego dla rotatora liniowego (którego przykładem są omawiane w tej pracy molekuły dwuatomowe) dla danego stanu oscylacyjnego wyraża się następująco:

$$F_v(J) = B_v(J)(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + H_v J^3(J+1)^3 + \cdots, \tag{3.2}$$

gdzie stałe rotacyjne wyższych rzędów $D_v, H_v, \ldots$ zdają sprawę z niesztywności rotatora, przy czym $B_v \gg |D_v| \gg |H_v|$. Liczba uwzględnionych poprawek zależy od ilości danych doświadczalnych oraz od dokładności ich wyznaczenia.

Stałe rotacyjne $B_v, D_v, H_v, \ldots$ zależą parametrycznie od wartości oscylacyjnej liczby kwantowej v:

$$B_v = B_e - \alpha_e\left(v+\frac{1}{2}\right) + \gamma_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 + \varepsilon_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^3 + \cdots, \\ D_v = D_e + \beta_e\left(v+\frac{1}{2}\right) + \delta_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 + \cdots, \\ H_v = H_e + \alpha_{He}\left(v+\frac{1}{2}\right) + \cdots \tag{3.3}$$

Kolejne stałe rozwinięć: $B_e, D_e, H_e, \ldots, \alpha_e, \gamma_e, \varepsilon_e, \ldots$, to tzw. *rotacyjne stałe równowagowe*. Wielkości $B_e, D_e, H_e, \ldots$ opisują ruch rotatora sztywnego, a parametry wyższych rzędów: $\alpha_e, \gamma_e, \varepsilon_e, \ldots$, odnoszą się do efektów sprzężeń między ruchem rotacyjnym a oscylacyjnym molekuły. Uwzględnienie oddziaływania między ruchem oscylacyjnym i rotacyjnym, zgodnie z opisem powyżej, prowadzi do następującego

wyrażenia na *term oscylatora rotującego*:

$$T_{vJ} = G(v) + F_v(J) = \omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 + \cdots \\ \ldots + B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \cdots \tag{3.4}$$

Wzór ten możemy z dobrym przybliżeniem zapisać w postaci szeregu potęgowego [104]:

$$T_{vJ} = \sum_{lj} Y_{lj}\left(v+\frac{1}{2}\right)^l J^j(J+1)^j, \tag{3.5}$$

gdzie:

$$\begin{array}{lll} Y_{00} & Y_{01} \approx \beta_e & Y_{02} \approx -D_e \quad \cdots \\ Y_{10} \approx \omega_e & Y_{11} \approx -\alpha_e & Y_{12} \approx -\beta_e \\ Y_{20} \approx -\omega_e x_e & Y_{21} \approx \gamma_e & Y_{22} \approx -\delta_e \\ Y_{30} \approx \omega_e y_e & Y_{31} \approx \varepsilon_e & Y_{32} \approx -\xi_e \\ \vdots & & \end{array} \tag{3.6}$$

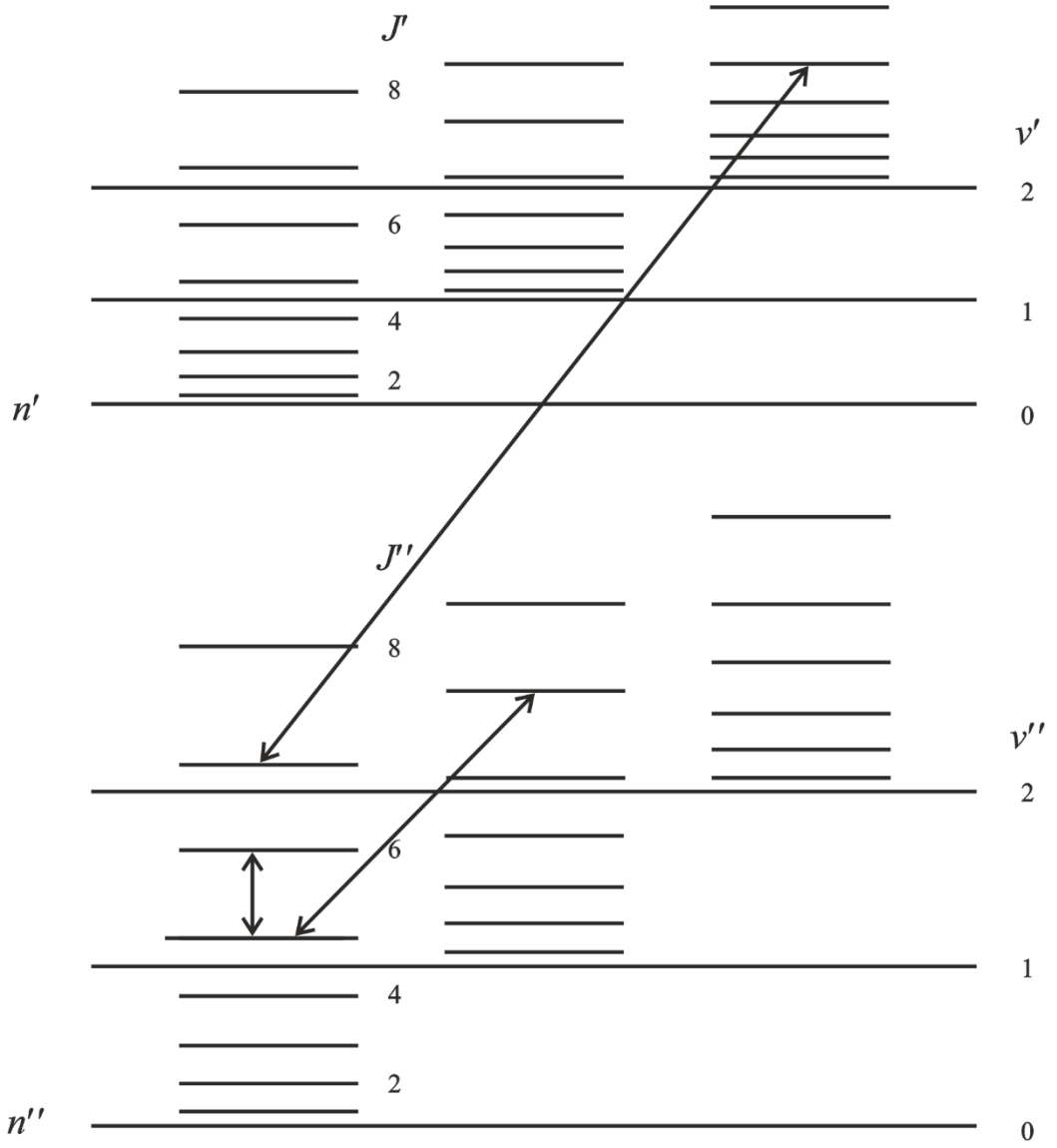
Przy czym Y_{00} jest poprawką na rotację do zerowej energii oscylatora anharmonicznego:

$$Y_{00} = \frac{B_e}{4} + \frac{\alpha_e\omega_e}{12B_e} + \frac{{\alpha_e}^2{\omega_e}^2}{144{B_e}^3} - \frac{\omega_e x_e}{4}. \tag{3.7}$$

ostatecznie stosując wzory (3.1) oraz (3.2) możemy energię termu cząsteczkowego (2.15) zapisać jako:

$$T = T_e + \omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 + \cdots \\ \ldots + B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \cdots \tag{3.8}$$

i przedstawić schematycznie tak jak to zaprezentowano na rys. 1.



Rys. 1. Układ termów oscylacyjnych (v) i rotacyjnych (J) w dwóch stanach elektronowych (n') i (n'') molekuły dwuatomowej. Na schemacie przedstawiono za pomocą coraz dłuższych strzałek, przykładowe przejścia promieniste odpowiednio rotacyjne, oscylacyjno-rotacyjne oraz elektronowo-oscylacyjno-rotacyjne.

4. Wpływ oddziaływań jednocząsteczkowych – przypadki sprzężeń Hunda

Przybliżenie Borna-Oppenheimera może okazać się zbyt daleko idące w przypadku wyższych stanów oscylacyjnych i rotacyjnych. Należy wówczas powrócić do przybliżenia adiabatycznego, uwzględniając efekty wynikające z pominiętych wcześniej oddziaływań pomiędzy ruchem jąder, a ruchem elektronów. Najprościej w tym celu zastosować model wektorowy molekuły, rozważając różne rodzaje sprzężeń pomiędzy występującymi w niej momentami pędu.

Orbitalne $\vec{l}_i$ i spinowe $\vec{s}_i$ momenty pędu poszczególnych elektronów z zewnętrznej, niezapełnionej powłoki tworzą odpowiednio wypadkowy orbitalny moment pędu $\vec{L}$ oraz wypadkowy spinowy moment pędu $\vec{S}$. Dodatkowo, istnieje moment pędu $\vec{R}$ związany z rotacją jąder. Wpływ spinu jąder, objawiający się w tzw. *nadsubtelnej strukturze* linii widmowych, pominę w moim opisie, ponieważ nie występuje on w analizowanych przeze mnie widmach. Wektory $\vec{L}$, $\vec{S}$ oraz $\vec{R}$ sumują się, tworząc całkowity moment pędu $\vec{J}$ cząsteczki. Istnieje kilka sposobów, w jaki mogą się one łączyć ze sobą. Można wyróżnić pięć przypadków sprzężenia momentów pędu, znanych jako przypadki *(a), (b), (c), (d) i (e) Hunda* [105–107]. Opiszę dwa spośród nich, z którymi spotkałam się w badanych przeze mnie systemach molekuły $^{12}C^{18}O$, a mianowicie przypadek *(a)* oraz *(b)*.

W obu omawianych przypadkach orbitalny moment pędu $\vec{L}$ jest skwantowany wzdłuż osi molekuły, wyróżnionej przez pole elektryczne. Taki kierunek wynika z osiowej symetrii pola elektrycznego, co jest konsekwencją liniowego ułożenia ładunków jądrowych w molekule dwuatomowej. Kwantowanie przestrzenne wektora $\vec{L}$ względem tej osi powoduje, w modelu wektorowym, precesję tego wektora wokół osi molekuły. Przy silnym oddziaływaniu wektora $\vec{L}$ z wyróżnionym kierunkiem prowadzi to do bardzo szybkiej precesji, przez co średnia wartość składowej prostopadłej tego wektora, nawet dla krótkiego odcinka czasu, wynosi zero. Wtedy druga składowa, zgodna z wyróżnionym kierunkiem, przejmuje sens fizyczny wektora wykonującego precesję. Rzut wektora $\vec{L}$ na oś molekuły oznaczamy przez $\vec{\Lambda}$ (analogicznie do symbolu $\vec{M}_L$ w fizyce atomowej), a związaną z nim liczbę kwantową oznaczamy także przez Λ. Może ona przyjmować wartości całkowite, zarówno dodatnie, jak i ujemne. Długość wektora $\vec{\Lambda}$

jest skwantowana:

$$\left|\vec{\Lambda}\right| = \Lambda\hbar, \tag{4.1}$$

gdzie liczba kwantowa Λ może przybierać wartości:

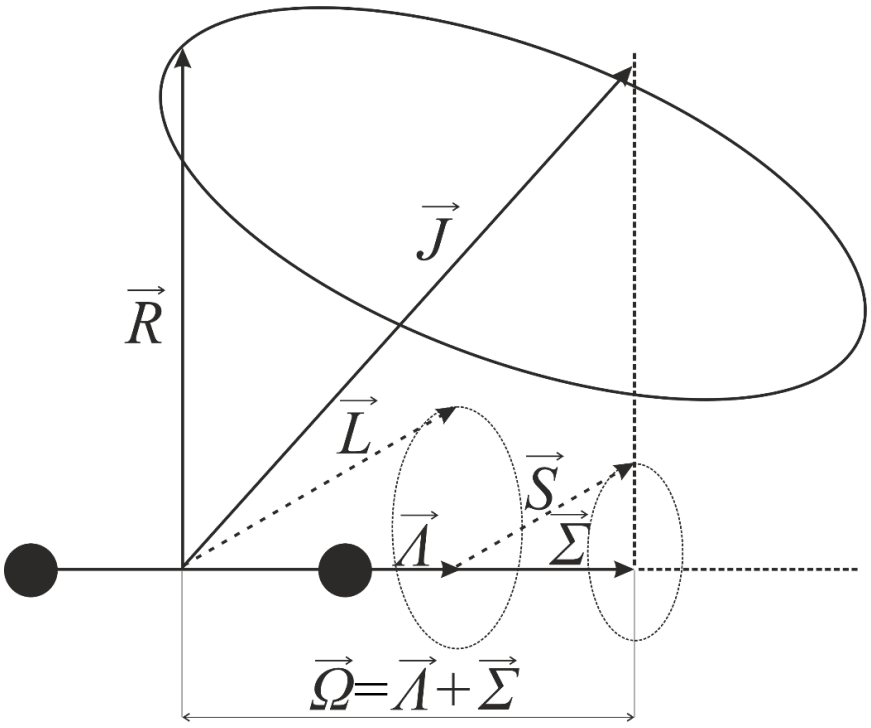
$$\Lambda = -L, -L+1, \ldots, 0, \ldots, L-1, L. \tag{4.2}$$

Opisany mechanizm kwantowania jest w zasadzie efektem Starka, który występuje pod wpływem wewnętrznego pola elektrycznego. Podobnie jak w fizyce atomowej, energia układu zależy tylko od wartości bezwzględnej liczby kwantowej Λ. Stany, w których $|\Lambda| \neq 0$ są podwójnie zdegenerowane.

Przypadek (a) Hunda.

Z wektorem orbitalnego momentu pędu $\vec{L}$ zawsze związany jest przeciwny moment magnetyczny $\vec{\mu}_L$. Moment ten precesuje razem z wektorem $\vec{L}$, co oznacza, że w świetle wcześniejszego rozumowania, jedynie składowa momentu magnetycznego $\vec{\mu}_L$, która jest zgodna z kierunkiem osi molekuły (dla $\Lambda \neq 0$), ma fizyczne znaczenie. Teraz więc, wypadkowy spin elektronowy $\vec{S}$, który nie oddziałuje z polem elektrycznym, ale reaguje na obecność pola magnetycznego, może być przestrzennie kwantowany wzdłuż kierunku osi molekuły i wykonywać precesję wokół niej.

Sposób sprzężenia wektorów momentów pędu w przypadku *(a) Hunda* ilustruje rys. 2.



Rys. 2. Graficzne przedstawienie sprzężenia wektorów momentów pędu w przypadku *(a)* Hunda.

Składowa $\vec{\Sigma}$ wektora $\vec{S}$ w kierunku osi molekuły ma długość równą:

$$\left|\vec{\Sigma}\right| = \Sigma\hbar, \tag{4.3}$$

gdzie liczba kwantowa Σ przyjmuje $2S+1$ wartości:

$$\Sigma = -S, -S+1, \ldots, 0, \ldots, S-1, S. \tag{4.4}$$

Ponieważ energia cząsteczki znacząco zależy od orientacji wektora $\vec{S}$ względem osi molekuły, stan elektronowy wykazuje multipletowość równą $2S+1$. W tym przypadku określony jest wektor całkowitego elektronowego momentu pędu $\vec{\Omega}$, który można zapisać jako:

$$\vec{\Omega} = \vec{\Lambda} + \vec{\Sigma} \tag{4.5}$$

Długość wektora $\vec{\Omega}$ wynosi:

$$\left|\vec{\Omega}\right| = \Omega\hbar, \tag{4.6}$$

gdzie

$$\Omega = \Lambda + \Sigma, \tag{4.7}$$

ponieważ wektory $\vec{\Lambda}$ i $\vec{\Sigma}$ są współliniowe.

Wektory całkowitego elektronowego momentu pędu $\vec{\Omega}$ oraz momentu pędu związany z rotacją $\vec{R}$ są do siebie prostopadłe i tworzą wektor całkowitego momentu pędu $\vec{J}$, który musi utrzymywać stały kierunek w przestrzeni. Aby to było możliwe, oś molekuły wykonuje *nutację* wokół kierunku wektora $\vec{J}$, z częstotliwością rotacji. Wektor $\vec{\Omega}$ można traktować jako składową wektora $\vec{J}$ wzdłuż osi cząsteczki, co oznacza, że liczba kwantowa J nie może przyjmować wartości mniejszych niż $|\Omega|$:

$$J = |\Omega|, |\Omega|+1, |\Omega|+2, \ldots. \tag{4.8}$$

Długość wektora momentu pędu związanego z rotacją jąder $\vec{R}$ nie da się przedstawić w postaci $\left|\vec{R}\right| = \sqrt{R(R+1)}\hbar$ ze względu na równoczesne całkowite lub połówkowe wartości liczb kwantowych J oraz Ω. W związku z tym, wektor $\vec{R}$ nie jest samodzielnym wektorem kwantowym. Możemy traktować go jako różnicę wektorów $\vec{J} - \vec{\Omega}$, której wartość jest określona przez następującą zależność:

$$\left|\vec{R}\right| = \sqrt{J(J+1) - \Omega^2}\hbar \tag{4.9}$$

Jeśli T_0 oznacza energię układu bez pola magnetycznego (dla $\vec{H}_\Lambda = 0$), to całkowite wyrażenie dla termu elektronowego w przypadku *(a)* Hunda można zapisać jako:

$$T = T_0 + A\Sigma\Lambda, \tag{4.10}$$

gdzie stała A charakteryzuje wielkość oddziaływania spin-orbita.

Przypadek (b) Hunda (rys. 3.) różni się od przypadku *(a)* tym, że wektor wypadkowego momentu pędu spinu orbitalnego $\vec{S}$ nie jest związany z osią międzyjądrową. Może to mieć miejsce z dwóch powodów:

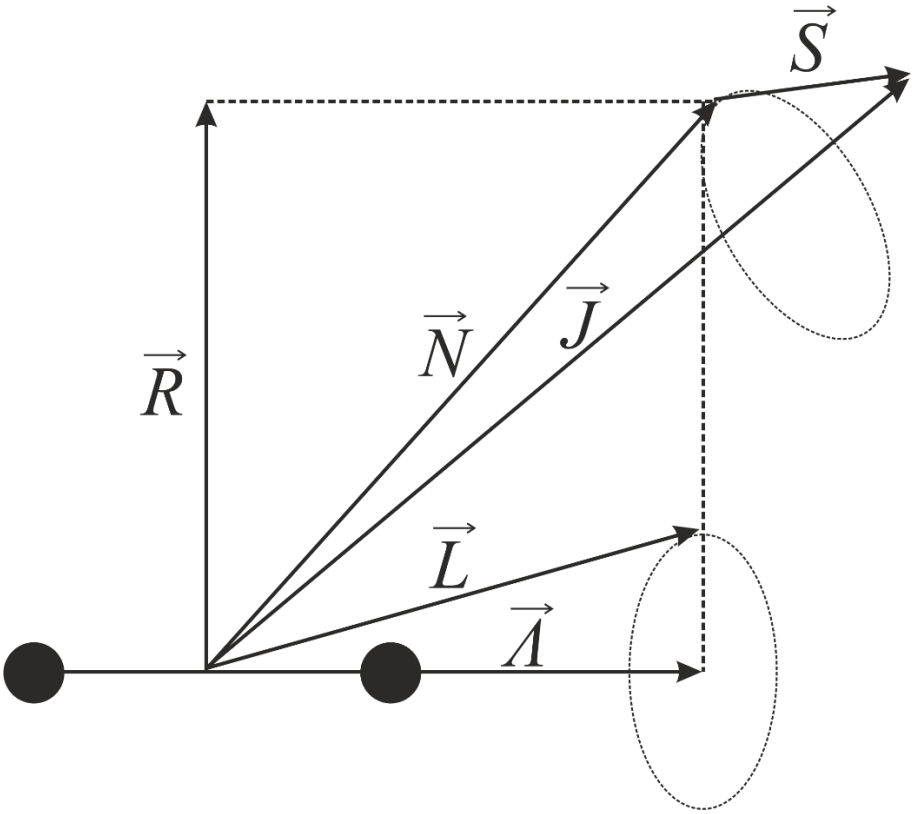
1) w przypadku stanów typu Σ, gdzie liczba kwantowa $\Lambda = 0$, nie istnieje składowa pola magnetycznego wzdłuż kierunku osi międzyjądrowej. W związku z tym nie ma powodu, by wektor $\vec{S}$ był związany z kierunkiem osi międzyjądrowej, co oznacza, że wszystkie stany typu Σ należą do przypadku *(b)* Hunda.
2) w stanach, dla których $\Lambda \neq 0$ pole magnetyczne może być zbyt słabe, aby związać wektor $\vec{S}$ z osią molekuły, zwłaszcza w przypadku silnej rotacji. Dlatego dla małych wartości liczby kwantowej rotacji J, stany te są bardziej zbliżone do przypadku *(a)*, podczas gdy wraz ze wzrostem J przechodzą poprzez tzw. *przypadki przejściowe*, aż do czystego przypadku *(b)* Hunda.

Gdy wektor $\vec{S}$ nie jest związany z osią cząsteczki, wektory $\vec{\Sigma}$ i $\vec{\Omega}$ nie są określone względem tej osi. Wówczas, jak pokazano na rys. 3, suma wektorów $\vec{\Lambda}$ oraz $\vec{R}$ tworzy wektor $\vec{N}$, który można zdefiniować jako *wektor wypadkowy wszystkich momentów pędu molekuły z wyjątkiem spinu*. Długość wektora $\vec{N}$ jest określona przez wyrażenie:

$$\left|\vec{N}\right| = \sqrt{N(N+1)}\hbar, \tag{4.11}$$

gdzie liczba kwantowa N może przyjmować wartości:

$$N = |\Lambda|, |\Lambda| + 1, |\Lambda| + 2, \ldots . \tag{4.12}$$



Rys. 3. Graficzne przedstawienie sprzężenia wektorów momentów pędu w przypadku *(b)* Hunda.

Dopiero na tym etapie wektor $\vec{N}$ sprzęga się z wektorem $\vec{S}$ (niezwiązanym z osią molekuły), który może znajdować się w dowolnym położeniu, co prowadzi do uzyskania całkowitego momentu pędu $\vec{J}$. Wektory $\vec{N}$ i $\vec{S}$ wykonują precesję wokół kierunku wektora $\vec{J}$, który jako jedyny zachowuje stały kierunek w przestrzeni. W tym przypadku liczba kwantowa J może przyjmować wartości:

$$J = N + S, \qquad N + S - 1, \qquad N + S - 2, \ldots, |N - S|. \tag{4.13}$$

Dla danego N spełniającego warunek $N \geq S$ liczba możliwych wartości J wynosi $2S+1$. Oznacza to, że poziom o określonym N ma $2S+1$ składowych. Połączenie wektora $\vec{S}$ z wektorem $\vec{N}$ nie jest zbyt silne, co sprawia, że te składowe leżą blisko siebie w skali energii. Struktura ta prowadzi do słabego rozszczepienia multipletowego poziomów rotacyjnych, określanych przez liczbę kwantową N.

Wektor rotacji można obecnie zapisać w następujący sposób:

$$\vec{R} = \vec{N} - \vec{\Lambda}, \tag{4.14}$$

a jego wartość określa następujące wyrażenie:

$$\left|\vec{R}\right| = \sqrt{N(N+1) - \Lambda^2}\hbar. \tag{4.15}$$

5. Klasyfikacja stanów elektronowych molekuł dwuatomowych

Ruch elektronów w cząsteczce dwuatomowej odbywa się w polu elektrycznym ładunków jąder, które to pole wykazuje symetrię osiową względem prostej przechodzącej przez oba jądra. W tym przypadku zachowany jest rzut orbitalnego momentu pędu $\vec{L}$ na ten kierunek. Dlatego też, wygodnie jest klasyfikować stany elektronowe cząsteczki według wartości bezwzględnej liczby kwantowej Λ, związanej z wektorem $\vec{\Lambda}$ za pomocą wzoru (4.1). Dla danej wartości L, zgodnie z równaniem (4.2), wielkość $|\Lambda|$ może przyjmować L+1 różnych wartości:

$$|\Lambda| = 0, 1, 2, 3, \dots, L, \tag{5.1}$$

co odpowiada oznaczeniom stanów elektronowych: $\Sigma^{(2)}$, Π, Δ, Φ, … . Stan Σ (dla którego $\Lambda = 0$) jest stanem pojedynczym, podczas gdy wszystkie pozostałe stany są dwukrotnie zdegenerowane. Degeneracja wynika z faktu, że dla danej wartości energii istnieją dwa stany różniące się zwrotem wektora $\vec{\Lambda}$, tzn. $\Lambda = \pm|\Lambda|$. W stanach elektronowych innych niż Σ, liczba kwantowa Λ może przyjmować dwie wartości, $\pm|\Lambda|$. W rezultacie, każdy stan Π, Δ, ... jest superpozycją dwóch składowych, które zazwyczaj są nieco przesunięte z powodu oddziaływań z innymi stanami elektronowymi. To zjawisko nazywane jest *podwojeniem Λ*.

Każdy stan elektronowy cząsteczki charakteryzuje się całkowitym spinem $\vec{S}$ wszystkich elektronów w cząsteczce. Energia cząsteczki zależy od orientacji tego wektora względem osi międzyjądrowej, co prowadzi do degeneracji poziomów energetycznych dla $S \neq 0$. Krotność tej degeneracji, nazywana *multipletowością*, wynosi 2S+1. Multipletowość stanu zaznacza się lewym górnym indeksem przy symbolu termu elektronowego (np. $^1\Pi$, $^3\Sigma^+$, $^3\Delta$).

Dla stanów należących do przypadku *(a)* Hunda określona jest liczba kwantowa Ω (patrz równanie (4.7)), która energetycznie rozróżnia składowe multipletu. Jej wartość jest zapisywana jako prawy, dolny indeks przy symbolu termu elektronowego (np. $^3\Pi_0$, $^3\Pi_1$, $^3\Pi_2$).

Do pełnego opisu i klasyfikacji stanów elektronowych, oprócz wcześniej wprowadzonych liczb kwantowych, konieczna jest analiza własności symetrii funkcji

[2] Warto pamiętać, że symbol Σ w kontekście termów elektronowych odnosi się do stanu, w którym $\Lambda = 0$ i nie powinien być mylony z oznaczeniem liczby kwantowej rzutu wektora wypadkowego spinu elektronów na oś międzyjądrową, który jest przedstawiony w równaniach (4.3) i (4.4).

falowej danego stanu. Dla cząsteczek dwuatomowych naturalną operacją symetrii jest odbicie względem dowolnej płaszczyzny zawierającej oś międzyjądrową. W wyniku tej operacji:

1) Dla niezdegenerowanych stanów Σ ($\Lambda = 0$), funkcja elektronowa może pozostać niezmieniona (parzystość dodatnia) lub zmieniać znak (parzystość ujemna). W pierwszym przypadku stany takie oznaczamy Σ^+, a w drugim przypadku Σ^-.
2) Dla zdegenerowanych stanów Π, Δ, Φ, … ($\Lambda \neq 0$), sytuacja jest bardziej skomplikowana. W tym przypadku funkcję elektronową danego stanu przedstawiamy jako kombinację liniową funkcji ψ_{el}^{+} i ψ_{el}^{-}, które odpowiednio zachowują lub zmieniają znak podczas operacji odbicia względem płaszczyzny zawierającej oś międzyjądrową. Oznaczenia są analogiczne jak dla stanów Σ, tj. Π^+, Π^-; Δ^+, Δ^-; itd. Należy jednak zauważyć, że energie tych par stanów zdegenerowanych są równe, więc takie ich rozróżnianie staje się zbędne.

Ogólnie, symbolika stanów elektronowych molekuł heterojądrowych jest więc następująca:

$$^{2S+1}|\Lambda|_{\Omega}^{+/-} \text{ – w przypadku } \textit{(a)} \text{ Hunda,} \tag{5.2}$$

$$^{2S+1}|\Lambda|^{+/-} \text{ – w przypadku } \textit{(b)} \text{ Hunda,} \tag{5.3}$$

przy czym parzystość + / − nazywana jest *parzystością całkowitą*.

Dodatkowo, stany elektronowe oznacza się najczęściej za pomocą liter alfabetu łacińskiego. Stan podstawowy oznaczany jest zazwyczaj literą X (np. $X^1\Sigma^+$ w molekule CO), a dla kolejnych stanów stosuje się najczęściej konwencję alfabetyczną A, B, C, … lub a, b, c, … . W niektórych przypadkach dodaje się także cyfry, na przykład w oznaczeniu stanu $3^2\Pi$ w molekule NO, gdzie cyfra „3” odnosi się do trzeciego stanu o tej samej symetrii.

Dla dwuatomowych molekuł homonuklearnych stosuje się nieco odmienne oznaczenia, ze względu na inną operację symetrii – odbicie funkcji elektronowej względem środka symetrii cząsteczki. Stanami parzystymi *g* (niem. *gerade*) nazywamy te, dla których funkcja elektronowa pozostaje niezmieniona, natomiast stanami nieparzystymi *u* (niem. *ungerade*) nazywamy te, dla których funkcja zmienia znak w wyniku tej operacji. Wskaźniki *g* i *u* zapisuje się jako prawy dolny indeks przy symbolu stanu, np. Σ_g, Σ_u, Π_g, Π_u.

6. Reguły wyboru dla przejść elektronowo-oscylacyjno-rotacyjnych. Zasada Franka-Condona

Przejścia pomiędzy termami stanu górnego i dolnego, opisanymi równaniem (1.8), odpowiadają poszczególnym liniom widma molekularnego. Jednak nie wszystkie takie przejścia są dozwolone. Uwzględniając symetrię funkcji falowych, można przewidzieć, że pewne rodzaje przejść będą zabronione lub będą miały bardzo niskie prawdopodobieństwo wystąpienia. W ten sposób możliwe jest wprowadzenie tzw. *reguł wyboru*.

Podstawowym warunkiem umożliwiającym przejście pomiędzy stanami $n'v'J'$ oraz $n''v''J''$, opisanymi funkcjami falowymi odpowiednio $\psi_{n'v'J'}$ oraz $\psi_{n''v''J''}$, jest istnienie niezerowego momentu dipolowego przejścia:

$$R^{n'v'J'}_{n''v''J''} = \int \psi^{*}_{n'v'J'}\, \vec{\mu}\, \psi_{n''v''J''} d\tau \neq 0, \tag{6.1}$$

gdzie $\vec{\mu}$ oznacza elektryczny moment dipolowy molekuły, a całkowanie odbywa się po całej przestrzeni konfiguracyjnej. Warunek ten, dotyczący niezerowego momentu dipolowego przejścia, odniesiony do funkcji falowych obu stanów biorących udział w przejściu i wyznacza zbiór reguł wyboru dla poszczególnych liczb kwantowych. W przypadku stanów należących do przypadków *(a)* oraz *(b) Hunda*, związanych z przejściami elektronowo-oscylacyjno-rotacyjnymi w molekule heteronuklearnej, reguły wyboru przyjmują następującą formę:

1. $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$,
2. $\Delta S = 0$: *dozwolone są przejścia między stanami o tej samej multipletowości,*
3. $\Delta J = 0, \pm 1$,
4. $\Delta\Omega = 0, \pm 1$,
5. $\Sigma^{+} \leftrightarrow \Sigma^{+}$ oraz $\Sigma^{-} \leftrightarrow \Sigma^{-}$: *dozwolone są przejścia pomiędzy stanami o tej samej parzystości całkowitej*,
6. $+ \leftrightarrow -$, $+ \nleftrightarrow +$, $- \nleftrightarrow -$: *dozwolone są przejścia pomiędzy stanami o różnej parzystości,*
7. $\Delta\Sigma = 0$ (tylko dla przypadku *(a)* Hunda),
8. $\Delta N = 0, \pm 1$ (tylko dla przypadku *(b)* Hunda), z wyłączeniem $\Delta N = 0$ dla przejść $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$.

(6.2)

Osłabienie którejkolwiek z reguł, szczególnie reguły 2 i 5, może nastąpić w wyniku wzrostu udziału oddziaływań opisanych w rozdziale 4. To zjawisko prowadzi do pojawienia się przejść, które są na ogół zabronione.

Dodatkowo, nawet jeśli pewne przejścia są dozwolone, to można je zaobserwować jedynie wówczas, gdy spełniają następujące warunki:

a) prawdopodobieństwo przejścia jest stosunkowo duże, co zależy od wartości całki z iloczynu funkcji falowych oscylacyjnych obu stanów, zwanej *całką nakrywania*:

$$q_{v'v''} = \left| \int \psi_{v'}^{*} \psi_{v''} dR \right|^2 \tag{6.3}$$

gdzie $\psi_{v'}$ i $\psi_{v''}$ są oscylacyjnymi funkcjami falowymi, odpowiednio dla stanu górnego i dolnego.

b) stan początkowy (górny przy emisji lub dolny przy absorpcji) jest wystarczająco obsadzony.

Wśród wyrażeń (6.2) nie istnieje ścisła reguła odnosząca się do zależności pomiędzy oscylacyjnymi liczbami kwantowymi stanu górnego v' oraz dolnego v'' przy przejściach elektronowo-oscylacyjno-rotacyjnych. W spektroskopii molekularnej kluczową rolę odgrywa jednak tzw. *zasada Francka-Condona*, która pozwala określić, które przejścia są związane z największym prawdopodobieństwem przejścia, a przez to największym natężeniem promieniowania w danym układzie pasm. Podstawą tej zasady jest klasyczne stwierdzenie sformułowane przez Francka [108], według którego *najbardziej prawdopodobne przejście to takie, podczas którego nie zmienia się pęd oscylujących jąder ani odległość między nimi*. Condon [109] wyjaśnił to zjawisko w kontekście mechaniki kwantowej. Doświadczenia całkowicie potwierdzają kwantowo-mechaniczne rozważania tych autorów, co prowadzi do wyrażenia na natężenia pasm emisyjnych, które interesują nas w tej pracy:

$$I_{n''v''J''}^{n'v'J'} = N_{n',v',J'} hc\nu A_{n''v''J''}^{n'v'J'}, \tag{6.4}$$

gdzie $N_{n',v',J'}$ oznacza liczbę molekuł znajdujących się w stanie górnym, $A_{n''v''J''}^{n'v'J'}$ jest prawdopodobieństwem przejścia wprowadzonym przez Einsteina dla emisji spontanicznej, tj. ułamkiem molekuł wykonujących w jednostce czasu przejście ze stanu początkowego $n'v'J'$ do stanu końcowego $n''v''J''$, J – rotacyjna liczba kwantowa, v – oscylacyjna liczba kwantowa, n – reprezentuje pozostałe liczby kwantowe danego stanu elektronowego, h – jest stałą Planca, c – prędkością światła w próżni, ν – liczbą

falową linii widmowej emitowanej podczas przejścia. Zgodnie z mechaniką kwantową $A^{n'v'J'}_{n''v''J''}$ jest powiązany z elementem macierzy R momentu dipolowego cząsteczki poprzez $q_{J'}$, co oznacza stopień degeneracji stanu początkowego.

Dla warstw (których grubość oznaczymy Δx), jeżeli ϱ jest gęstością padającego promieniowania o liczbie fali ν, to intensywność absorpcji, czyli energia pochłonięta w jednostce czasu przez padającą wiązkę o przekroju 1 cm^2, jest dana przez

$$I^{n'v'J'}_{n''v''J''} = N_{n''v''J''} hc\nu\varrho\Delta x B^{n'v'J'}_{n''v''J''}, \tag{6.5}$$

gdzie $N_{n''v''J''}$ jest liczbą molekuł na cm^3 w stanie początkowym $n''v''J''$ (w tym przypadku niższy stan energetyczny), natomiast $B^{n'v'J'}_{n''v''J''} = \frac{8\pi^3}{3h^2c}\frac{\sum\left|R^{n'v'J'}_{n''v''J''}\right|^2}{g_{J''}}$ oznacza prawdopodobieństwo przejścia Einsteina, gdzie $g_{J''}$ opisuje stopień degeneracji stanu początkowego, zaś $R^{n'v'J'}_{n''v''J''}$ jest momentem dipolowym przejścia.

Liczby falowe linii otrzymujemy jako różnicę termów stanów wyższego i niższego:

$$\sigma = T' - T'' = T'_e - T''_e + G'(v') - G''(v'') + F'_{vi}(J') - F''_{vj}(J'') \tag{6.6}$$

gdzie oznaczeniem *„prim”* opisane są termy stanów górnych, a *„bis”* – termy stanów dolnych przejścia spektralnego. Indeksy *i*, *j* = 1, 2, 3, ... , odpowiadają podstanom odpowiednich stanów elektronowych, kolejno górnego i dolnego. Jeżeli mamy do czynienia z określonym przejściem elektronowym, to wartość:

$$\sigma_e = T'_e - T''_e \tag{6.7}$$

jest ustalona i nazywana *początkiem układu pasm*. Przy zmieniających się pozostałych składnikach wyrażenia (6.6), otrzymujemy liczby falowe układu pasm, które posiadają swoje nazwy własne, nadawane najczęściej przez odkrywców. Liczby falowe

$$c_{v'v''} = \sigma_e + G'(v') - G''(v'') \tag{6.8}$$

odpowiadające nieistniejącym w rzeczywistości przejściom między stanami oscylacyjnymi bezrotacyjnymi są nazywane tzw. *zredukowanymi początkami pasm*. Termin *pasmo* odpowiada określonemu przejściu oscylacyjnemu $v' - v''$. Liczby falowe linii rotacyjnych należących do pasma można przedstawić wzorem:

$$\sigma = c_{v'v''} + F'_{vi}(J') - F''_{vj}(J'') \tag{6.9}$$

Jeżeli uwzględnimy regułę wyboru (6.2.3) i zastąpimy J'' przez *J*, to linie danego pasma podzielą się na trzy rodzaje gałęzi:

• *R* (gdy $\Delta J = +1$)

• Q (gdy $\Delta J = 0$)

• P (gdy $\Delta J = -1$)

Liczby falowe linii należących do tych gałęzi będą miały postać:

$$R_{ij}(J) = c_{v'v''} + F'_{vi}(J+1) - F''_{vj}(J), \tag{6.10}$$

$$Q_{ij}(J) = c_{v'v''} + F'_{vi}(J) - F''_{vj}(J), \tag{6.11}$$

$$P_{ij}(J) = c_{v'v''} + F'_{vi}(J-1) - F''_{vj}(J). \tag{6.12}$$

Ilość gałęzi obserwowanych w pasmach może być znaczna i zależy od multipletowości stanów. Ograniczona jest jednak regułami wyboru oraz właściwościami samego przejścia, które wyrażają się stosunkami natężeń poszczególnych gałęzi. Natężenia gałęzi w różnych typach przejść mogą być wyznaczone na podstawie wyrażeń podanych w monografii Kovácsa [95].

W trakcie szczegółowej analizy danych eksperymentalnych często wyznacza się rzeczywiste początki pasm, które określa się za pomocą następującej zależności:

$$\sigma_{v'v''} = c_{v'v''} + F'_{vi}(0) - F''_{vj}(0) \tag{6.13}$$

Tylko dla przejść typu $^1\Sigma$ – $^1\Sigma$ rzeczywiste początki pasm pokrywają się ze zredukowanymi wartościami, które są opisane wyrażeniem (6.8).

Szczególnym rodzajem widm są obserwowane w absorpcji, w rejonie średniej podczerwieni, *widma oscylacyjno-rotacyjne*. Są one wynikiem przejść między poziomami rotacyjnymi dwóch stanów oscylacyjnych podstawowego stanu elektronowego. Jeśli, jak w przypadku większości molekuł, stan ten jest stanem $^1\Sigma$, to w takim paśmie nie występuje gałąź Q, a gałęzie P i R są pojedyncze. Wzory (6.10) i (6.12) upraszczają się, gdyż można w nich pominąć wskaźniki i oraz j. Ponadto wartość σ_e we wzorze (6.8) wynosi zero, a rzeczywisty początek pasma jest równy zredukowanemu.

Ostatnim rodzajem widm molekularnych są *widma rotacyjne*, obserwowane na pograniczu mikrofal i podczerwieni. Są one wynikiem przejść między stanami rotacyjnymi danego stanu oscylacyjnego w stanie elektronowym podstawowym. Zawierają one tylko gałąź R, a początek pasma wynosi zero.

Przedstawiony w poprzednich rozdziałach niniejszej pracy model cząsteczki dwuatomowej jest wykorzystywany do obliczania termów rotacyjnych w określonym przypadku Hunda. Aby to osiągnąć, zastępuje się omówione wcześniej wielkości odpowiednimi operatorami, a następnie rozważa się całkowity hamiltonian molekuły, który omawiam w rozdziale 8.2.

7. Perturbacje

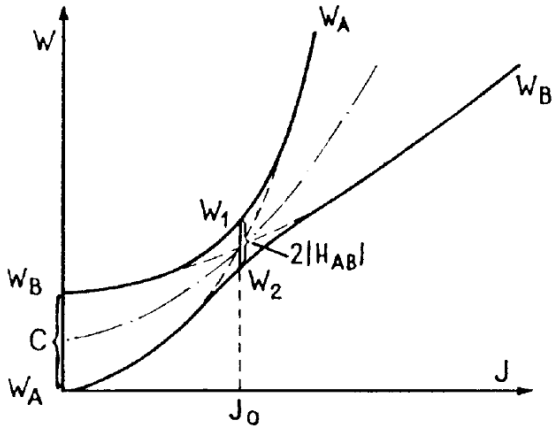
7.1. Czym są perturbacje

Najlepszą operacyjną definicją *perturbacji* jest po prostu *nieregularne zachowanie*. W sensie formalnym, perturbacjami nazywamy odchylenia liczby kwantowej dowolnej obserwabli od zmienności przewidywanej przez molekularny model strukturalny zerowego rzędu oparty na nierelatywistycznym przybliżeniu Borna-Oppenheimera. W związku z tym, następujące zjawiska można uznać za zaburzenia [84]:

a) lokalne perturbacje między stanami elektronowymi o różnej symetrii;
b) perturbacje między stanami o tej samej symetrii, traktowane przy użyciu dwóch różnych modeli zerowego rzędu (diabatycznego oraz adiabatycznego);
c) systematyczne oddziaływania między stanami bazowymi należącymi do tej samej oscylacyjnej liczby kwantowej jednego lub kilku stanów elektronowych (ewolucja pomiędzy przypadkami Hunda);
d) lokalne perturbacje pomiędzy podstanami należącymi do różnych poziomów oscylacyjnych tego samego stanu elektronowego;
e) odziaływania danego poziomu elektronowo-oscylacyjnego ze wszystkimi poziomami oscylacyjnymi o różnej symetrii (podwojenie Λ);
f) oddziaływanie między związanym poziomem oscylacyjno-rotacyjnym jednego stanu elektronowego, a kontinuum oscylacyjnym innego stanu elektronowego (tzw. *predysocjacja*);
g) interakcja między związanym poziomem oscylacyjno-rotacyjnym cząsteczki AB, a kontinuum elektronowym związanym z określonym poziomem rowibronicznym jonu rdzenia AB^+ (tzw. *autojonizacja*),

przy czym perturbacjami spektroskopowymi nazywamy zaburzenia tupu a) – e). Skutkami perturbacji są odstępstwa od oczekiwanego, regularnego przebiegu położeń jednej, kilku lub wielu kolejnych linii w gałęziach należących do poszczególnych pasm (tzw. przesunięcia) lub niespodziewane spadki ich intensywności. Perturbacjom spektroskopowym bardzo często towarzyszy powstanie w paśmie dodatkowych linii, nazywanych *ekstraliniami*, które są konsekwencją zmieszania się funkcji falowych oddziałujących ze sobą poziomów energetycznych stanów elektronowych biorących udział w tym procesie.

Nieregularności przebiegu położenia lub intensywności linii spektralnych wynikają z zaburzeń termów biorących udział w formowaniu tych linii. Perturbacja spektroskopowa termu jest spowodowana bliskim sąsiedztwem innego poziomu energetycznego, który należy do odmiennego (lub rzadko do tego samego) stanu elektronowego. Oddziaływanie pomiędzy tymi termami ma charakter odpychający, co skutkuje ich rozsunięciem. Zostało to zilustrowane na rys. 4:



Rys. 4. Linie ciągłe przedstawiają energie zaburzone, natomiast linie przerywane obrazują energie dla hipotetycznego przypadku braku oddziaływania pomiędzy dwoma stanami. Linia przerywana z kropkami przedstawia średnią arytmetyczną linii ciągłych (bez wpływu perturbacji) [95].

Kovacs [95] pokazał, że równanie będące wynikiem rachunku zaburzeń, opisujące perturbację między dwoma dyskretnymi stanami, oznaczonymi tutaj dla przykładu jako A i B, można sformułować w następującej postaci:

$$W_{1,2} = \frac{W_A+W_B}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{W_A-W_B}{2}\right)^2 + |H_{AB}|^2}, \tag{7.1.1}$$

gdzie W_A oraz W_B reprezentują niezaburzone energie w sensie spektroskopowym, natomiast H_{AB} stanowi element macierzy perturbacji, opisujący oddziaływania między rozważanymi stanami. Zapisanie równania (7.1.1) w postaci:

$$\begin{aligned} W_1 &= W_A + \frac{W_B-W_A}{2} + \sqrt{\left(\frac{W_A-W_B}{2}\right)^2 + |H_{AB}|^2}, \\ W_2 &= W_B - \frac{W_B-W_A}{2} - \sqrt{\left(\frac{W_A-W_B}{2}\right)^2 + |H_{AB}|^2}, \end{aligned} \tag{7.1.2}$$

prowadzi do oczywistego wniosku, że dwa wzajemnie oddziałujące stany ulegają przesunięciu na jednakową odległość w przeciwnych kierunkach (odpychanie). Różnica energii między stanem sperturbowanym (np. A) a tym samym stanem w przypadku braku czynnika zaburzającego wyraża się wzorem:

$$\Delta_{1A} = W_1 - W_A = \frac{W_B - W_A}{2} + \sqrt{\left(\frac{W_A - W_B}{2}\right)^2 + |H_{AB}|^2}$$
$$\Delta_{2A} = W_2 - W_A = \frac{W_B - W_A}{2} - \sqrt{\left(\frac{W_B - W_A}{2}\right)^2 + |H_{AB}|^2}, \quad (7.1.3)$$

Wartości te przedstawia się graficznie w zależności od liczby kwantowej J. Jeśli znane są wartości Δ_{1A} i Δ_{2A} dla tej samej liczby kwantowej (lub przynajmniej jedna z nich), wówczas element macierzowy H_{AB} można obliczyć na podstawie następującej prostej zależności:

$$|\Delta_{1A}||\Delta_{2A}| = |\Delta_{1A}||\Delta_{1A} + \delta| = |H_{AB}|^2, \quad (7.1.4a)$$

gdzie $\delta = W_A - W_B$ oznacza odległość między niezaburzonymi poziomami energetycznymi. Wielkość perturbacji charakteryzuje wartość Δ, która obowiązuje również w teoretycznym punkcie przecięcia w przybliżeniu niskiego rzędu (tj. wtedy, gdy $W_A = W_B$). W tym punkcie, przy uwzględnieniu wyższych rzędów przybliżenia, stany te będą się wzajemnie odpychać. Na podstawie równań (7.1.3) i (7.1.4a), wartość ta wynosi:

$$\Delta_{1A}(J_0) = -\Delta_{2A}(J_0) = |H_{AB}| \quad (7.1.4b)$$

Jeśli za układ niesperturbowany uznamy teoretyczny model cząsteczki opisany równaniem Schrödingera (1.1), który w przybliżeniu Borna-Oppenheimera jest separowalny, to zgodnie z teorią zaburzeń interakcja między poziomem energetycznym l, reprezentowanym funkcją własną ψ_l, a poziomem energetycznym k, opisywanym funkcją falową ψ_k, zajdzie jedynie wtedy, gdy spełniony będzie warunek opisany w poniższym wzorze:

$$H_{lk} = \int \psi_k^* \hat{H}^p \psi_l d\tau \neq 0 \quad (7.1.5)$$

Elementy H_{lk} są macierzowymi składnikami operatora perturbacji $\hat{H}^p$, który został pominięty przy separacji funkcji falowych. Oznacza to, że wielkość perturbacji zależy nie tylko od zbliżonych wartości energii oddziałujących stanów, ale także od charakteru ich funkcji własnych. Wiele poziomów rotacyjnych, zarówno w ramach tych samych, jak i różnych stanów elektronowych cząsteczek, ma zbliżone wartości energii, jednak w większości przypadków perturbacje między nimi nie występują, ponieważ macierzowe elementy H_{lk} są równe zeru. Z tego powodu muszą być spełnione specyficzne warunki, aby wyrażenia H_{lk} były różne od zera. Warunki te nazywane są *regułami wyboru dla perturbacji*. Zostały one po raz pierwszy sformułowane przez Kroniga [110], a następnie usystematyzowane przez Lefebvre-Brion i Fielda [84]:

I) Reguły uniwersalne (ścisłe):
1. Obydwa oddziałujące stany muszą mieć identyczną wartość liczby kwantowej całkowitego momentu pędu (czyli $\Delta J = 0$),
2. Stany te muszą charakteryzować się tą samą symetrią *e* lub *f*, a w przypadku cząsteczek homojądrowych – muszą być symetryczne (*g*) lub antysymetryczne (*u*).

II) Reguły przybliżone:
3. Liczba kwantowa wypadkowego spinu tych stanów musi być taka sama (czyli $\Delta S = 0$),
4. Liczba kwantowa rzutu całkowitego orbitalnego momentu pędu na oś łączącą jądra molekuły może zmieniać się jedynie o 0 lub ±1 (czyli $\Delta \Lambda = 0, \pm 1$),

(7.1.6)

Reguły 1 i 2 są ścisłe, czyli spełnione zawsze i bez wyjątków, przy czym dla przypadku *(b)* Hunda obowiązuje dodatkowo reguła $\Delta N = 0, \pm 1$. Reguła nr 3 ($\Delta S = 0$) jest spełniona jedynie w przybliżeniu, ponieważ wraz ze wzrostem rozszczepienia spinowego wzrasta prawdopodobieństwo interakcji między stanami o różnej multipletowości (podobnie jak w przypadku zakazanych przejść interkombinacyjnych). Z tego powodu od czasów Kovácsa [95] regułę tę formułuje się jako $\Delta S = 0, \pm 1$, a dla oddziaływań pomiędzy dipolami magnetycznymi stowarzyszonymi ze spinami dwóch różnych elektronów (typ spin-spin) ΔS wynosi dodatkowo ±2. Poza tym, w przypadku *(a)* Hunda, oprócz reguły 3 obowiązują również reguły $\Delta \Sigma = 0, \pm 1$ oraz $\Delta \Omega = 0, \pm 1$. Reguła nr 3 jest zatem istotna zarówno dla przypadku *(a)*, jak i *(b)* Hunda, a więc dotyczy również stanów przejściowych. Reguła nr 4 jest uzasadniona tylko wtedy, gdy można zdefiniować liczbę kwantową Λ, co ma miejsce w przypadku *(a)* lub *(b)* Hunda, i nie jest to reguła ścisła – dla oddziaływań o charakterze spin-spin dopuszcza się także $\Delta \Lambda = \pm 2$. Te reguły umożliwiają selekcję stanów, które mogą wchodzić ze sobą w interakcje. Stanowią one również pierwsze wskazówki dotyczące stanu zaburzającego.

7.2. Natura perturbacji spektroskopowych

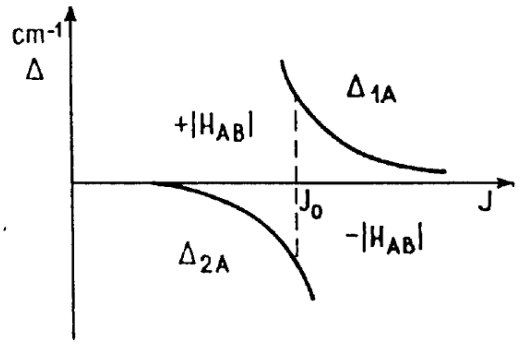
Natura perturbacji spektroskopowych przejawia się w zaniedbanych w nierelatywistycznym przybliżeniu Borna-Oppenheimera (model strukturalny zerowego rzędu), pozadiagonalnych elementach macierzowych hamiltonianu całkowitego pomiędzy niezsymetryzowanymi funkcjami bazowymi. Zostały one zebrane w pracy [84] i przedstawione w tabeli 2.

Mulliken [111] nazwał oddziaływania między stanami tego samego typu ($\Delta\Lambda = 0$) *homogenicznymi*, w odróżnieniu od oddziaływań *heterogenicznych*, które zachodzą przy $\Delta\Lambda = \pm 1$. Hougen [93] bardziej jednoznacznie opisał te dwa rodzaje oddziaływań. Stwierdził, że *perturbacje homogeniczne* to takie, które mogą wystąpić w nierotującej cząsteczce, czyli są wywołane przez część oscylacyjno-elektronową hamiltonianu $\widehat{H}^{ev}$, niezależną od rotacji. Ścisłymi regułami wyboru w przypadku oddziaływań homogenicznych są zatem $\Delta\Omega = 0$, $\Delta J = 0$ oraz $e \nleftrightarrow f$ dla niezerowych elementów macierzowych w odpowiedniej bazie, gdzie Λ, S, Σ, Ω są dobrymi liczbami kwantowymi. Reguły wyboru $\Delta S = 0$ oraz $\Delta\Lambda = 0$, $\Delta\Sigma = 0$ są w tym przypadku przybliżone. Z kolei *perturbacje heterogeniczne* pojawiają się wyłącznie w rotującej cząsteczce, co oznacza, że są powodowane przez część hamiltonianu $\widehat{H}^{rot}$ opisującą rotację jąder. W takim przypadku ścisłymi regułami wyboru są $\Delta\Omega = \pm 1$, $\Delta J = 0$ oraz $e \nleftrightarrow f$ dla niezerowych elementów macierzowych w odpowiedniej bazie, gdzie Λ, S, Σ, Ω oraz L są dobrymi liczbami kwantowymi.

Zaburzenia homogeniczne są niezależne od rotacyjnej liczby kwantowej J. Najczęściej ujawniają się one w wyniku oddziaływania spin-orbita, ale mogą także powstawać w wyniku interakcji konfiguracji elektronowych. W tym ostatnim przypadku zaburzenia te bywają bardzo silne i trudne do szczegółowego zidentyfikowania [112–114]. W przeciwieństwie do nich, zaburzenia heterogeniczne, są zależne od rotacyjnej liczby kwantowej J i pojawiają się na skutek zjawisk takich jak odsprzężenie orbitalnego lub spinowego momentu pędu od osi międzyjądrowej, co jest spowodowane rotacją. Zaburzenia te noszą nazwy odpowiednio $\widehat{\boldsymbol{L}}$*-uncoupling* i $\widehat{\boldsymbol{S}}$*-uncoupling*.

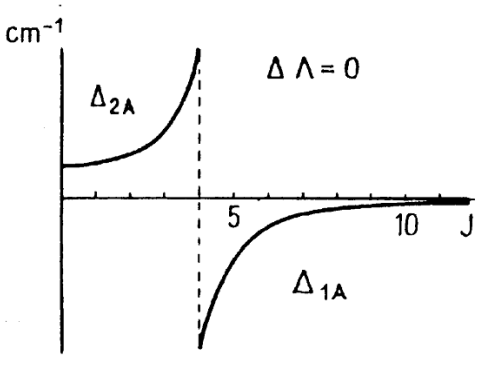
Zaburzenia w strukturze subtelnej pasm wynikają z perturbacji termów rotacyjnych jednego z dwóch stanów uczestniczących w przejściu. Zaburzenia te powinny również występować we wszystkich innych pasmach, które mają wspólny poziom zaburzony. Określa się je mianem *perturbacji rotacyjnych*. Zakres zaburzonego

obszaru jest wyraźnie uzależniony od odległości względnej między dwiema grupami poziomów rotacyjnych pochodzących z różnych poziomów oscylacyjnych, czyli pośrednio od wartości odpowiednich stałych B_v. Przesunięcia dwóch oddziałujących poziomów rotacyjnych są równe co do wartości, ale mają przeciwne znaki, a różnice między wartościami termów zaburzonych i niezaburzonych w zależności od rotacyjnej liczby kwantowej J wykazują charakterystyczny przebieg (rys. 5).

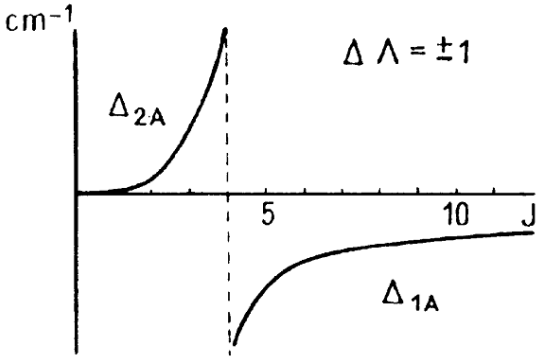


Rys. 5. Różnice pomiędzy energiami termów zaburzonych i niesperturbowanych w sąsiedztwie miejsca perturbacji, w funkcji rotacyjnej liczby kwantowej J [95].

Perturbacje homogeniczne pojawiają się w przybliżeniu, w którym zaniedbujemy oddziaływania między ruchem rotacyjnym a elektronowym. W związku z tym, dla tego typu zaburzeń, elementy macierzowe H_{lk} są w pierwszym przybliżeniu niezależne od rotacyjnej liczby kwantowej J, co oznacza, iż na przykład dla $J = 0$, elementy te nie muszą się zerować. Prowadzi to do charakterystycznych różnic między termami zaburzonymi, a niesperturbowanymi, jak pokazano na rysunku 6.



Rys. 6. Zachowanie się różnic wartości energii pomiędzy termami zaburzonymi, a niezaburzonymi w sąsiedztwie miejsca perturbacji, w funkcji rotacyjnej liczby kwantowej J, **dla przypadku oddziaływania typu homogenicznego** [95].



Rys. 7. Zachowanie się różnic wartości energii pomiędzy termami zaburzonymi, a niezaburzonymi w sąsiedztwie miejsca perturbacji, w funkcji rotacyjnej liczby kwantowej J, **dla przypadku oddziaływania typu heterogenicznego** [95].

Z kolei perturbacje heterogeniczne mogą występować tylko w wyniku oddziaływań między ruchem rotacyjnym i elektronowym. Elementy macierzowe H_{lk} są wówczas proporcjonalne do J [110]. W efekcie, wielkość zaburzenia typu heterogenicznego rośnie wraz ze wzrostem J oraz przyjmuje wartość zero dla $J = 0$, nawet jeśli dwa poziomy rotacyjne są bardzo blisko siebie, całka nakrywania oscylacyjnych funkcji własnych tych poziomów jest bardzo korzystna, a wszystkie reguły możliwości występowania perturbacji są spełnione. Zachowanie się różnic wartości energii pomiędzy termami zaburzonymi, a niezaburzonymi w sąsiedztwie miejsca perturbacji, w funkcji rotacyjnej liczby kwantowej J dla tego przypadku pokazano na rys. 7.

Każda z funkcji falowych poziomów sperturbowanych jest kombinacją funkcji własnych tych poziomów. Rezultatem tego zmieszania jest przyjęcie przez poziom perturbowany cech poziomu zaburzającego i vice-versa. Dlatego w przypadku silnego rezonansu energetycznego, nie jest możliwe jednoznaczne określenie, który z oddziałujących poziomów należy do danego poziomu niezaburzonego. Najważniejszą konsekwencją tego faktu jest pojawienie się ekstralinii w sperturbowanych gałęziach, które to linie zapożyczają swoją intensywność od linii, które byłyby regularne w przypadku braku zaburzenia.

Oprócz zaburzeń w strukturze rotacyjnej pasm, można również zaobserwować odstępstwa od regularnego przebiegu całych pasm. Oznacza to, że jeden lub więcej poziomów oscylacyjnych znajduje się w anormalnym położeniu. Są to tzw. *perturbacje oscylacyjne*. W regułach Kroniga (7.1.6) nie zostały nałożone żadne ograniczenia na liczbę kwantową oscylacji v któregokolwiek z dwóch oddziałujących stanów. Z tego powodu, analogicznie do reguły Francka-Condona, która obowiązuje dla przejść promienistych, w przypadku perturbacji wprowadzono następującą zasadę: *dwa poziomy oscylacyjne należące do dwóch różnych stanów elektronowych, leżące w przybliżeniu na tej samej wysokości, będą silnie wpływać na siebie tylko wtedy, gdy w podejściu klasycznym układ może przejść z jednego stanu do drugiego bez dużej zmiany pozycji i momentu pędu – tzn. jeśli poziomy oscylacyjne znajdują się w sąsiedztwie przecinania się krzywych potencjalnych dwóch stanów elektronowych* [115–117]. Zasadę tę nazwano *zasadą Francka-Condona dla perturbacji*.

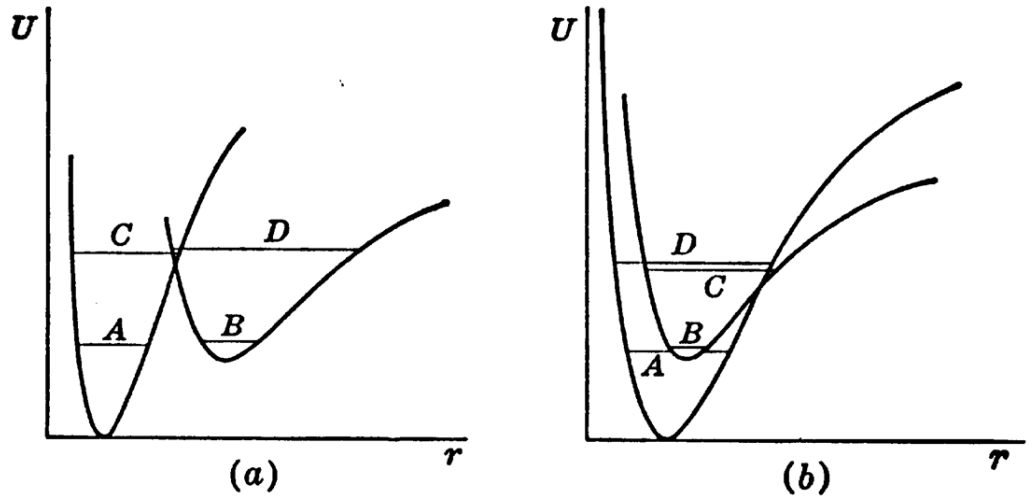
Kwantowy opis zasady Francka-Condona dla perturbacji zakłada, że elementy macierzowe H_{lk} w równaniu (7.1.5), określające wielkość zaburzenia, mogą być w pierwszym przybliżeniu rozdzielone na dwie części. Jedna z tych części będzie zależna od elektronowej i rotacyjnej funkcji własnej, natomiast druga będzie zależna od

oscylacyjnej funkcji własnej. Ta druga część może być zapisana w postaci

$$H_{lk}^{v} = \int (\psi_k^v)^* \left(\widehat{H}^p\right)^v \psi_l^v \, d\tau, \tag{7.2.1}$$

gdzie operator $\left(\widehat{H}^p\right)^v$ jest częścią oddziaływania energetycznego zależnego od odległości międzyjądrowej (reprezentuje oddziaływanie między ruchem oscylacyjnym i elektronowym). Zatem zgodnie z wyrażeniem (7.2.1) silna perturbacja między dwoma poziomami występuje tylko wtedy, gdy oscylacyjne funkcje własne ψ_l^v, ψ_k^v tych poziomów nakryją się w odpowiedni sposób. Oznacza to, że perturbacja będzie miała miejsce tylko wtedy, gdy istnieje taka odległość międzyjądrowa, dla której obie funkcje są jednocześnie różne od zera. Wzajemne położenie krzywych potencjalnych, które wyjaśniają regułę Francka-Condona dla perturbacji, zostało przedstawione na rysunku 8.

Szereg dokładnych rozważań nad zaburzeniami oscylacyjnymi [118–120] wskazuje, że jedną z przyczyn ich występowania są *perturbacje rotacyjne* poziomów o niskich wartościach *J*, które powodują przesunięcie głowic pasm. Takie jednoczesne



Rys. 8. Krzywe potencjalne wyjaśniające regułę Francka-Condona dla perturbacji. Dla poziomów A i B na rys. (a) funkcje własne występujące w równaniu (7.2.1) praktycznie nie nakładają się, co oznacza, że wyrażenie (7.2.1) jest bliskie zera; nie ujawnia się zatem perturbacja (nawet jeśli poziomy leżą blisko siebie). Podobna sytuacja występuje dla poziomów A i B na rysunku (b), choć w mniejszym stopniu, ponieważ oscylacyjne funkcje własne pomiędzy punktami zwrotnymi nie są zerowe (w takim przypadku, dla odpowiedniej bliskości energetycznej, mogą stać się zauważalne słabe zaburzenia rotacyjne). Natomiast dla poziomów C i D w sąsiedztwie punktu przecinania się krzywych potencjalnych [rys. (a) i (b)] pojawiają się wzajemne nałożenia funkcji własnych dając dużą wartość wyrażenia (7.2.1). Jeśli, dodatkowo spełnione są reguły perturbacji (7.1.6), wówczas może pojawić się bardzo silna perturbacja pomiędzy tymi poziomami, nawet jeśli nie jest zbyt dokładnie spełniony warunek ich bliskości [96].

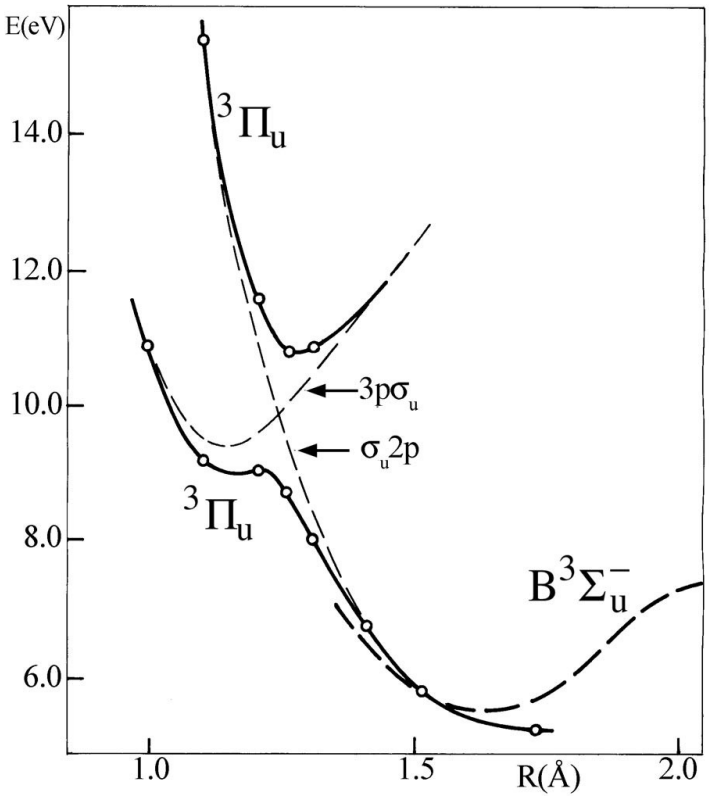
występowanie perturbacji oscylacyjnej i rotacyjnej (które nie są diametralnie różne) wprowadza poważne trudności w analizie stanów energetycznych biorących udział w formowaniu widm molekularnych. Ponieważ nie istnieją ścisłe reguły wyboru dla oscylacyjnej liczby kwantowej *v*, a reguła Francka-Condona dla perturbacji nie jest

rygorystyczna, w związku z tym zaburzenia oscylacyjne nie zawsze dają się przedstawić graficznie w tak prosty sposób jak perturbacje rotacyjne (rys. 5–7). Ten fakt dodatkowo komplikuje rozpoznanie stanów perturbujących. Warto przypomnieć, że dla perturbacji homogenicznych elementy macierzowe są niezależne od J, przez co nie zerują się dla $J = 0$. Ponieważ podobna sytuacja pojawia się w przypadku zaburzania poziomów oscylacyjnych, dlatego perturbacje homogeniczne nazywane są czasami *oscylacyjnymi* [121,122].

Oscylacyjne funkcje własne w rejonie silnej perturbacji (oscylacyjnej lub rotacyjnej) są kombinacją niezaburzonych funkcji własnych. Każda niesperturbowana oscylacyjna funkcja własna ma dwa wyraźne maksima, które znajdują się blisko klasycznych punktów zawracania. Ponieważ dla silnych perturbacji prawostronne lub lewostronne punkty zwrotne leżą blisko siebie, zaburzone funkcje własne będą miały trzy wyraźne maksima, które nie mają klasycznego odpowiednika. Te trzy maksima odpowiadają ruchowi oscylacyjnemu i są efektem mieszania stanów. Taki typ oscylacyjnych funkcji własnych jest prostym wyrażeniem faktu, że poziom oscylacyjny należy do obu stanów elektronowych jednocześnie – nie jest możliwe jednoznaczne przypisanie poziomu oscylacyjnego do jednego z oddziałujących stanów elektronowych. Ten wynik odzwierciedla naturę perturbacji – poziomy oscylacyjne mieszają się w wyniku silnych oddziaływań między poziomami elektronowymi, co prowadzi do zmiany kształtu funkcji własnych w porównaniu do stanu niezaburzonego.

Na koniec rozważmy tzw. *perturbacje elektronowe*. Wzajemne oddziaływanie stanów elektronowych z tą samą liczbą kwantową Λ i tymi samymi cechami symetrii (takie stany nazywane są tego samego rodzaju) występuje nawet w przypadku nierotującej i nieoscylującej molekuły (gdzie rozpatrujemy tylko ruch elektronowy). Dla tego typu oddziaływania istnieje reguła wyboru, znana jako *zasada odpychania*, którą po raz pierwszy sformułowali Neumann i Wigner [123]. Zasada ta brzmi: *dla nieskończenie wolnej zmiany odległości międzyjądrowej, dwa stany elektronowe tego samego rodzaju nie mogą przecinać się wzajemnie (odpychają się).* Ponieważ krzywa potencjalna jest zdefiniowana jako krzywa reprezentująca energię stanu elektronowego przy ustalonej odległości międzyjądrowej w każdym punkcie, powyższą regułę można zapisać w następujący sposób*: krzywe potencjalne dwóch stanów elektronowych tego samego rodzaju nie mogą przecinać się wzajemnie.* W praktyce, często zdarza się, że w przybliżeniu niskiego rzędu dwie krzywe potencjalne tych stanów mają punkty wspólne. Ze względu jednak na zasadę odpychania, w wyższym przybliżeniu (po

uwzględnieniu perturbacji) krzywe te nie mogą się przecinać i w rezultacie unikają się adiabatycznie. Jeden z rodzajów takiego odpychania się krzywych potencjalnych w pobliżu miejsca perturbacji przedstawiono na rysunku 9.



Rys. 9. Komplementarne stany rydbergowskie $^3\Pi_u$ molekuły tlenu, powstające z konfiguracji z rdzeniem $\pi_u^4\pi_g$ i orbitalem zewnętrznym typu σ_u. Linie ciągłe przedstawiają krzywą potencjału adiabatycznego obliczonego przez Buenkera i Peyerimhoffa [124]. Dolna krzywa odpowiada stanowi o charakterze rydbergowskim, którego zewnętrzny orbital ewoluuje od orbitalu Rydberga $3p\sigma_u$ przy małych odległościach międzyjądrowych R do orbitalu antywiążącego $\sigma_u 2p$ dla dużych R. Górna krzywa przedstawia stan komplementarny związany z orbitalem zewnętrznym, który dla małych R ma charakter $\sigma_u 2p$, a dla dużych R ma charakter $3p\sigma_u$. Linie przerywane ilustrują stany diabatyczne, które uzyskano by, gdyby orbital zewnętrzny był niezmienny w trakcie zmiany R [84].

Musimy w tym miejscu zauważyć, że w przypadku silnego oddziaływania dwóch stanów elektronowych tego samego rodzaju, koncepcja krzywych potencjalnych staje się problematyczna. Bazuje ona bowiem na założeniu, że ruch elektronowy jest znacznie szybszy od ruchu jąder, co umożliwia ich separację, jak opisano w rozdziale 1 niniejszej pracy. Jednakże ta separacja nie istnieje już dłużej w pobliżu perturbacji krzywych potencjalnych, ponieważ w takim rejonie elektronowe funkcje własne stają się mieszaniną dwóch niezaburzonych funkcji falowych oddziałujących stanów. Funkcje te zmieniają się jedna w drugą w czasie $h/\Delta E$, gdzie ΔE jest przesunięciem spowodowanym przez perturbację [96].

Oznacza to, że przybliżenie adiabatyczne może nie być spełnione, gdy powierzchnie energii potencjalnej dwóch stanów elektronowych n i n' zbliżają się do siebie. W takim

przypadku ruch jąder może prowadzić do przejścia elektronów ze stanu n do n'. Dodatkowo, przybliżenie Borna-Oppenheimera staje się mniej dokładne, zwłaszcza w molekułach zawierających atomy lekkich pierwiastków, takich jak wodór. W skrajnych przypadkach konieczne staje się posługiwanie równaniem Schrödingera (1.1) bez żadnych uproszczeń, co uniemożliwia separację ruchu elektronów i jąder, a w konsekwencji traci sens pojęcie krzywych potencjalnych [125].

Perturbacje mogą stanowić niezwykle użyteczne źródło cennych informacji o stanach i poziomach powodujących zaburzenia, które w innych okolicznościach mogłyby być trudne do uzyskania. Niemniej jednak, aby obserwowane zaburzenia spełniły taką doniosłą rolę, a nie tylko stanowiły poważną przeszkodę w dokładnej analizie widma, należy przeprowadzić precyzyjną analizę deperturbacyjną z ich udziałem.

7.3. Deperturbacja struktur energetycznych

Analiza linii perturbowanych jest szczególnie trudna z powodu braku typowego wzorca spektralnego i relatywnie niskiej intensywności zaburzonych linii. Niemniej znaczny wysiłek badawczy opisany w niniejszej dysertacji został skierowany właśnie w kierunku analizy deperturbacyjnej, ponieważ właśnie zaburzone linie zawierają zwykle największą ilość informacji o strukturze energetycznej molekuły.

Głównym celem przeprowadzonej deperturbacji nie było zabieganie o bardzo precyzyjne stałe molekularne, lecz o:

– dokładne dopasowanie liczby falowej (często także względnych intensywności) obserwowanych linii spektralnych,

– sprawdzenie i potwierdzenie poprawnej interpretacji linii,

– ocena kompletności analizy,

– dowody na naturę mechanizmu perturbacji,

– uzasadnione statystycznie określenie wartości parametrów perturbacji i ich niepewności.

Celem obliczeń deperturbacyjnych nie jest jedynie stworzenie modelu fenomenologicznego, który odtwarza zadany zestaw częstotliwości (i/lub natężeń) linii widmowych. Prawdziwym celem jest zbudowanie fizycznego modelu, wyrażonego ostatecznie w postaci krzywych energii potencjalnej oraz zależnych od odległości międzyjądrowej parametrów oddziaływań. Model taki nie tylko pozwala na odtworzenie wszystkich danych widmowych, na podstawie których wyznaczono parametry modelu, ale również umożliwia przewidywanie dodatkowych właściwości obserwowanych poziomów oraz charakterystyk poziomów jeszcze niezaobserowanych. Zauważmy jednocześnie, że konstruowanie doświadczalnej krzywej potencjalnej nie jest fizycznie uzasadnione przy zbyt małej liczbie poznanych poziomów oscylacyjnych wypełniających jej obszar, tak jak to miało miejsce w ramach obecnej pracy.

Istnieją dwa aspekty procesu deperturbacji: z jednej strony jest to model hamiltonianu, a z drugiej strony częściowo zinterpretowane i przeanalizowane widmo. Operator hamiltonianu molekularnego musi być skonstruowany w taki sposób, aby z nieskończonej liczby stanów związanych i kontinuów molekularnych, nacisk kładziony był na skończony podzbiór poziomów próbkowanych w analizowanym widmie. Konstruuje się w tym celu model obliczeniowy, w którym nieznane informacje dotyczące odpowiednich stanów są reprezentowane przez zestaw regulowanych (tzw.

„fitowanych") parametrów, które mogą być systematycznie zmieniane, aż do uzyskania satysfakcjonującej zgodności pomiędzy obliczonymi i obserwowanymi własnościami.

Wybór modelu obliczeniowego zależy częściowo od osobistych preferencji, np. diagonalizacja macierzy w kontraście do numerycznego całkowania cząstkowych równań różniczkowych; potencjały adiabatyczne w przeciwieństwie do diabatycznych; przypadki sprzężenia Hunda. Jednak o konkretnym kształcie modelu decyduje charakter, jakość i kompletność dostępnych danych widmowych. Oznacza to, że przed skonstruowaniem modelu deperturbacyjnego i rozpoczęciem właściwego dopasowywania, konieczne jest wykonanie znaczącej i nieraz bardzo czasochłonnej pracy z surowymi widmami. Ich fragmenty muszą zostać częściowo zidentyfikowane, a uzyskane z nich dane zredukowane do fenomenologicznych efektywnych stałych molekularnych. Tradycyjne metody na zasadzie „prób i błędów" oraz procedury graficzne są niezwykle przydatne na tym początkowym etapie.

Gdy linie są już uporządkowane w gałęzie, a gałęzie w podpasma, modele obliczeniowe zaczynają być użyteczne, sugerując możliwą tożsamość niezidentyfikowanych struktur i współzależności pomiędzy częściowo zidentyfikowanymi cechami widma. Składanie podpasm w układy multipletowe, poziomów oscylacyjnych w stany elektronowe, a stanów elektronowych w konfiguracje lub serie Rydberga, często wymaga zastosowania kolejnych, coraz bardziej złożonych i rozbudowanych modeli deperturbacyjnych. Na każdym etapie parametry uzyskane z częściowego modelu deperturbacyjnego służą jako początkowe oszacowania parametrów dla bardziej globalnego i kompletnego modelu deperturbacji.

Metody deperturbacji oscylują od nieadiabatycznych rozwiązań pełnego równania Schrödingera do prostoliniowych wykresów wielkości wyprowadzonych z obserwowanych poziomów energii. Do najbardziej popularnych metod należą: (1) obliczenia wariacyjne, w których albo bezwzględna energia (obliczenia *ab initio*), albo suma kwadratów odchyleń między obserwowanymi a obliczonymi energiami (dopasowanie metodą najmniejszych kwadratów) jest minimalizowana w procedurze obliczeniowej w skończonym zbiorze bazowym; (2) teoria zaburzeń, w której dokładny hamiltonian jest zastępowany przybliżonym, przy czym do zastąpienia nieskończonej reprezentacji zbioru bazowego hamiltonianu przybliżonego hamiltonianem efektywnym o skończonym wymiarze używa się tzw. „kontaktowej" transformacji Van Vlecka; (3) numeryczne rozwiązanie układu sprzężonych równań różniczkowych. W ramach dysertacji wykonałam analizę deperturbacyjną poziomów $A^1\Pi(v = 1–3)$ w izotopologu

$^{12}C^{18}O$ z wykorzystaniem programu PGOPHER [126], który bazuje na metodzie nr (2). Metoda ta, szczegółowo opisana przez H. Lefebvre-Brion i R. W. Fielda [84] oraz C. Westerna [91], jest szeroko stosowana w spektroskopii molekularnej do analizy złożonych układów, tam gdzie ogólne metody, takie jak rachunek zaburzeń, nie są wystarczająco precyzyjne. Poprawna analiza deperturbacyjna prowadzi często do nowej, poprawnej interpretacji kilku analizowanych poziomów jednocześnie, testując w ten sposób konsekwencje błędnej interpretacji kolejnego poziomu dokonanej za pomocą zwykłej ekstrapolacji. W wielu przypadkach wiarygodne interpretacje linii są ważniejsze niż stałe molekularne, które te linie odtwarzają. Analiza deperturbacyjna dostarcza jednolitego wyjaśnienia wzorców i czasów życia poziomów, intensywności przejść, szerokości linii oraz systematycznych zmian elementów macierzowych sprzężenia w zależności od liczb kwantowych. Ostatecznie, jakość rachunku deperturbacyjnego potwierdza wiarygodność modelu i zmniejsza znacząco możliwość błędnych interpretacji linii w widmach spektralnych.

8. Hamiltonian efektywny molekuły dwuatomowej

8.1. Macierzowa postać hamiltonianu

Aby określić wartości energii układu kwantowego, takiego jak molekuła, konieczne jest rozwiązanie równania Schrödingera. W notacji braketowej Diraca, będzie ono przedstawione w następującej formie:

$$\widehat{H}|\psi_i\rangle = E_i|\psi_i\rangle \tag{8.1.1}$$

Jeśli hamiltonian $\widehat{H}$ jest bardzo skomplikowany, co często ma miejsce w przypadku cząsteczki dwuatomowej, wówczas nie jest możliwe rozdzielenie zmiennych w równaniu (8.1.1). W rezultacie, nie istnieje rozwiązanie w formie skończonej (ścisłej). W związku z tym, aby uzyskać przybliżone wyniki, stosuje się rachunek zaburzeń. Wybieramy więc hamiltonian niezaburzony (zerowego przybliżenia $\widehat{H}_0$), który odpowiada uproszczonemu układowi kwantowemu, dla którego znane są rozwiązania w formie układu funkcji własnych φ_j.

Jeśli funkcje φ_j tworzą układ zupełny funkcji ortonormalnych zdefiniowanych na tym samym przedziale zmiennych co funkcja własna ψ_i, wówczas można ją wyrazić jako liniową kombinację:

$$\psi_i = \sum_j a_{ij}\varphi_i \tag{8.1.2}$$

lub w notacji Diraca:

$$|\psi_i\rangle = \sum_j |\varphi_j\rangle\langle\varphi_j|\psi_i\rangle. \tag{8.1.3}$$

Taki zapis odpowiada rozkładowi wektora stanu $|\psi_i\rangle$ na jego składowe $\langle\varphi_j|\psi_i\rangle$ w kierunkach określonych przez wektory bazy $\langle\varphi_j|$. Wzór ten uzyskuje się, wykonując działanie operatorem jednostkowym $\sum_j|\varphi_j\rangle\langle\varphi_j|$ na wektor stanu $|\psi_i\rangle$. Podstawiając do równania (8.1.1) rozłożony na składowe, zgodnie z równaniem (8.1.3), wektor stanu $|\psi_i\rangle$ otrzymujemy:

$$\sum_j \widehat{H}|\varphi_j\rangle\langle\varphi_j|\,\psi_i\rangle = E_i\sum_j|\varphi_j\rangle\langle\varphi_j|\,\psi_i\rangle \tag{8.1.4}$$

Aby przekształcić równanie Schrödingera na formę macierzową, mnożymy lewostronnie obie jego strony przez $|\varphi_k\rangle$ dla k = 1, 2, 3, ... , otrzymując:

$$\sum_j \langle\varphi_k|\,\hat{H}|\varphi_j\rangle\langle\varphi_j|\psi_i\rangle = E_i \sum_j \langle\varphi_k|\varphi_j\rangle\langle\varphi_j|\psi_i\rangle \tag{8.1.5}$$

k=1,2,3, …,

Następnie przekształcamy to wyrażenie do postaci:

$$\sum_j \left[\langle\varphi_k|\hat{H}|\varphi_j\rangle - E_i\langle\varphi_k|\varphi_j\rangle\right]\ \langle\varphi_j|\psi_i\rangle = 0 \tag{8.1.6}$$

k=1,2,3, …,

Uwzględniając ortonormalność wektorów bazowych $|\varphi_k\rangle$, gdzie $\delta_{kj} = \langle\varphi_k|\varphi_j\rangle$ oznacza deltę Kroneckera, równanie (8.1.6) można zapisać w równoważnej formie macierzowej:

$$\begin{bmatrix} \langle\varphi_1|\hat{H}|\varphi_1\rangle - E_i & \langle\varphi_1|\hat{H}|\varphi_2\rangle & \ldots \\ \langle\varphi_2|\hat{H}|\varphi_1\rangle & \langle\varphi_2|\hat{H}|\varphi_2\rangle - E_i & \ldots \\ \vdots & \vdots & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \langle\varphi_1|\varphi_i\rangle \\ \varphi_2|\varphi_i\rangle \\ \vdots \end{bmatrix} = 0 \tag{8.1.7}$$

Warunkiem istnienia niebanalnego rozwiązania układu (8.1.7), przedstawionego jako zestaw współrzędnych $\langle\varphi_1|\psi_i\rangle$, $\langle\varphi_{21}|\psi_i\rangle$, ... , które tworzą wektor własny $\langle\varphi_k|\psi_i\rangle$, jest to, aby wyznacznik tej macierzy wynosił zero:

$$\det\begin{bmatrix} \langle\varphi_1|\hat{H}|\varphi_1\rangle - E_i & \langle\varphi_1|\hat{H}|\varphi_2\rangle & \ldots \\ \langle\varphi_2|\hat{H}|\varphi_1\rangle & \langle\varphi_2|\hat{H}|\varphi_2\rangle - E_i & \ldots \\ \vdots & \vdots & \end{bmatrix} = 0 \tag{8.1.8}$$

Powyższe wyrażenie nazywane jest równaniem wiekowym. Wartości E_i, dla których równanie to jest spełnione, są wartościami własnymi macierzy:

$$\boldsymbol{H} = \begin{bmatrix} \langle\varphi_1|\hat{H}|\varphi_1\rangle & \langle\varphi_1|\hat{H}|\varphi_2\rangle & \ldots \\ \langle\varphi_2|\hat{H}|\varphi_1\rangle & \langle\varphi_2|\hat{H}|\varphi_2\rangle & \ldots \\ \vdots & \vdots & \end{bmatrix} \tag{8.1.9}$$

Każdej wartości własnej E_i (i = *1, 2, 3, ...*) odpowiada wektor własny $\langle\varphi_k|\psi_i\rangle$. Dzięki temu wektorowi, stosując zależność (8.1.2), można wyznaczyć wektory stanu $|\psi_i\rangle$ hamiltonianu ogólniejszego. W efekcie, problem poszukiwania wartości własnych i funkcji własnych operatora $\hat{H}$ w równaniu Schrödingera (8.1.1) sprowadza się do określania wartości własnych oraz wektorów własnych macierzy $\boldsymbol{H}$. Kształt tej macierzy zależy od wyboru bazy $|\varphi_j\rangle$. Jeśli jako bazę przyjmiemy funkcje $|\psi_i\rangle$, które są funkcjami własnymi operatora $\hat{H}$, wówczas macierz $\boldsymbol{H}$ staje się diagonalna, gdyż:

$$\langle\psi_k|\hat{H}|\psi_i\rangle = E_i\delta_{ki} \tag{8.1.10}$$

W takiej sytuacji mówimy, że operator $\hat{H}$ jest diagonalny względem bazy $|\psi_i\rangle$, lub w tej reprezentacji. Reprezentacja ta może być określona zarówno przez zespół wektorów bazy, jak i przez nazwę operatora, jeśli wektory $\langle\varphi_j|$ są jego wektorami stanu. Szukanie

elementów diagonalnych macierzy $\boldsymbol{H}$ to poszukiwanie reprezentacji, w której operator $\hat{H}$ jest diagonalny.

W praktyce zbiór wektorów bazowych jest często nieskończony, a w obliczeniach przybliżonych stosuje się bazę niepełną, czyli zbiór funkcji, który nie tworzy pełnego układu. Odpowiada to ograniczeniu wymiaru przestrzeni, w której obliczane są przybliżone wektory stanu. Takie postępowanie jest uzasadnione, gdy składowe rzutów wektorów stanu na pominięte kierunki są znikome.

8.2. Całkowity hamiltonian efektywny

Całkowity hamiltonian efektywny dla cząsteczki dwuatomowej, w przypadku braku zewnętrznego pola elektromagnetycznego oraz przy pominięciu oddziaływania spinu jądrowego, można wyrazić w następującej formie:

$$\hat{H} = \hat{H}^{ev} + \hat{H}^{rot} + \hat{H}^{fs} \tag{8.2.1}$$

gdzie:

- $\hat{H}^{ev}$ jest częścią elektronowo-oscylacyjną hamiltonianu, która nie zależy od rotacji. W przybliżeniu Borna-Oppenheimera odpowiada ona poziomom oscylacyjnym T_v w obrębie kolejnych stanów elektronowych.
- $\hat{H}^{rot}$ jest częścią hamiltonianu opisującą rotację jąder. Ta część w swojej jawnej formie jest przedstawiona w następujący sposób:

$$\hat{H}^{rot} = B(R)\hat{R}^2, \quad \text{lub} \quad \hat{H}^{rot} = \frac{h}{8\Pi^2\mu R^2}\left(\hat{R}_x^2 + \hat{R}_y^2\right), \tag{8.2.2}$$

gdzie: *B(R)* jest radialnym składnikiem operatora energii rotacyjnej, μ jest masą zredukowaną cząsteczki; *R* – odległością międzyjądrową.

- $\hat{H}^{fs}$ opisuje trzy typy oddziaływań:

$$\hat{H}^{fs} = \hat{H}^{so} + \hat{H}^{sr} + \hat{H}^{ss}, \tag{8.2.3}$$

gdzie:

$\hat{H}^{so}$ – to oddziaływanie między orbitalnym, a spinowym ruchem elektronów, które szerzej będzie opisane w Załączniku C, a które w dużym przybliżeniu można opisać wzorem:

$$\hat{H}^{so} = A(R)\hat{\boldsymbol{L}} \cdot \hat{\boldsymbol{S}}, \tag{8.2.4}$$

gdzie *A(R)* jest składnikiem radialnym operatora sprzężenia spin-orbita.

Natomiast drugi typ oddziaływań, oznaczony jako $\hat{H}^{sr}$, dotyczy interakcji pomiędzy ruchem rotacyjnym jąder, a spinem elektronów:

$$\hat{H}^{sr} = \gamma(R)\hat{\boldsymbol{R}} \cdot \hat{\boldsymbol{S}}, \tag{8.2.5}$$

gdzie $\gamma(R)$ jest częścią radialną operatora spin-rotacja.

Ostatnim typem jest oddziaływanie spin-spin:

$$\hat{H}^{ss} = \lambda(R)\left(3\hat{S}_z^2 - \hat{\boldsymbol{S}}^2\right), \tag{8.2.6}$$

gdzie $\lambda(R)$ jest radialnym składnikiem operatora sprzężenia spin-spin.

Za funkcje bazowe do skonstruowania macierzy hamiltonianu przyjmujemy

funkcje własne operatora $\widehat{H}^{ev}$ energii elektronowo-oscylacyjnej w przypadku *(a)* Hunda, pomnożone przez funkcje własne operatora momentu pędu $\hat{\boldsymbol{J}}^2$.

W przybliżeniu Borna-Oppenheimera można je zapisać następująco:

$$|n\Lambda S\Sigma v\rangle|\Omega J M_J\rangle = |n\Lambda\rangle|S\Sigma\rangle|v\rangle|\Omega J M_J\rangle,$$

oraz (8.2.7)

$$|n\Lambda S\Sigma v\rangle|\Omega J M_J\rangle = |\varphi_j\rangle.$$

W dalszym postępowaniu będziemy rozważać elementy o kształcie:

$$\langle n\Lambda S\Sigma v\Omega J M_J|\widehat{H}|n'\Lambda' S'\Sigma' v'\Omega' J' M_J'\rangle. \quad (8.2.8)$$

Ponieważ jednak całkowity moment pędu $\vec{J}$ pozostaje stały w nieobecności zewnętrznych pól, a operator $\hat{\boldsymbol{J}}^2$ komutuje z całkowitym hamiltonianem $\widehat{H}$ więc niezerowe są jedynie elementy z $J' = J$ oraz $M_J{}' = M_J$. W związku z tym, w dalszych rozważaniach będziemy analizować elementy macierzowe hamiltonianu o postaci:

$$\langle n\Lambda S\Sigma v\Omega J M_J|\widehat{H}|n'\Lambda' S'\Sigma' v'\Omega' J M_J\rangle. \quad (8.2.9)$$

Macierz $\boldsymbol{H}$ hamiltonianu $\widehat{H}$ opisana równaniem (8.1.9), dzięki swojej strukturze rozpada się na osobne macierze $\boldsymbol{H_J}$ dla poszczególnych wartości *J*. Każda z tych macierzy jest nieskończenie wielka i w przyjętej bazie ma strukturę blokową. Struktura macierzy $\boldsymbol{H_J}$ składa się z bloków macierzy, gdzie każdy blok odpowiada konkretnemu poziomowi elektronowo-oscylacyjnemu cząsteczki. Wewnątrz bloku znajdują się elementy odpowiadające dwóm wartościom Λ (tj.$\pm|\Lambda|$) oraz różnym wartościom Σ. Blok jest 2(2*S*+1)-krotnie zdegenerowany ze względu na znak Λ oraz Σ (w przypadku stanów typu Σ, gdzie Λ = 0, degeneracja wynosi 2*S*+1) i ma jedną wartość energii T_{nv}. Diagonalne elementy macierzy $\boldsymbol{H_J}$ opisują energię w zerowym przybliżeniu, wynikającą z oddziaływań oscylacyjno-elektronowych i rotacyjnych. Na elementy niediagonalne składają się różne oddziaływania (np. spin-orbita, spin-spin, rotacyjno-elektronowe), które powodują pojawienie się elementów niediagonalnych, które łączą stany oscylacyjne i elektronowe. Uwzględnienie tych składników jest kluczowe dla poprawnego opisu molekuły, ponieważ pozwala wziąć pod uwagę efekty sprzężeń i oddziaływań wykraczających poza zerowe przybliżenie.

Opisana macierz $\boldsymbol{H_J}$ zwiększa swój rozmiar wraz ze wzrostem liczby stanów elektronowo-oscylacyjnych uwzględnianych przy jej tworzeniu. Zamiast diagonalizować tak dużą, nieskończoną macierz, stosuje się następujące podejście uproszczone:

1) <u>Wyodrębnienie bloku zdegenerowanego.</u>

Wybiera się interesujący nas stan elektronowo-oscylacyjny oznaczony jako *nv*,

reprezentowany przez blok macierzy odpowiadający degeneracji tego stanu.

- Energia tego stanu w zerowym przybliżeniu wynosi T_{nv}
- Blok ma wymiar $2(2S+1)$ dla stanów z $|\Lambda| > 0$ lub $(2S+1)$ dla stanów typu Σ ($\Lambda = 0$).

2) Uwzględnienie oddziaływań z innymi blokami.

Oddziaływania z pozostałymi stanami elektronowo-oscylacyjnymi są traktowane przy pomocy rachunku zaburzeń dla stanów zdegenerowanych. Dzięki temu możliwe jest efektywne uwzględnienie wpływu tych stanów bez konieczności budowania i diagonalizowania całej macierzy.

3) Diagonalizacja zredukowanego bloku.

Blok degenerowany $2(2S+1)$ lub $(2S+1)$, ze zmodyfikowanymi elementami macierzowymi, może być następnie poddany zwykłej diagonalizacji. Pozwala to na wyznaczenie poziomów energetycznych oraz odpowiednich funkcji własnych w sposób bardziej praktyczny i mniej kosztowny jeśli chodzi o moc obliczeniową.

Opisane powyższe postępowanie jest konieczne, ponieważ nie znamy wszystkich stanów drobiny potrzebnych do skonstruowania całej macierzy $\boldsymbol{H_J}$, a także ze względu na jej nieskończone rozmiary.

Przy naszym wyborze funkcji bazowych, hamiltonian (8.2.1) można zapisać w następującej formie:

$$\hat{H} = \hat{H}^{ev} + \hat{h}, \tag{8.2.10}$$

gdzie $\hat{h}$ jest traktowane jako zaburzenie:

$$\hat{h} = \hat{H}^{rot} + \hat{H}^{so} + \hat{H}^{sr} + \hat{H}^{ss} \tag{8.2.11}$$

Rachunek zaburzeń dla stanów zdegenerowanych umożliwia wyliczenie poprawek do elementów macierzy bloków, które wynikają z oddziaływań z innymi blokami.

$$H^{(1)}_{Jij} = \langle i|\hat{h}|j\rangle \tag{8.2.12}$$

$$H^{(2)}_{Jij} = \sum_{\alpha} \frac{\langle i|\hat{h}|\alpha\rangle\langle\alpha|\hat{h}|j\rangle}{E_i - E_\alpha} \tag{8.2.13}$$

Powyższe wzory (8.2.12) oraz (8.2.13) opisujące dwa pierwsze przybliżenia mają taką samą postać we wszystkich znanych schematach rachunku zaburzeń. Różnice zaczynają się dopiero w wyższych przybliżeniach. Zerowe przybliżenie, do którego mamy dodać te poprawki, ma postać:

$$H^{(0)}_{Jij} = E_0 \cdot \delta_{ij} \tag{8.2.14}$$

Wskaźniki i oraz j we wzorze (8.2.14) numerują odpowiednio wiersze oraz kolumny

w odniesieniu do wybranego bloku dotyczącego stanu *nv*. Zatem powinny mieć różne wartości liczby kwantowej Σ ($2S+1$ wartości od $-S$ do S zarówno dla $+\Lambda$ jak i $-\Lambda$). Wskaźnik α numeruje pozostałe wiersze i kolumny macierzy hamiltonianu, które obejmują pozostałe stany oscylacyjne $u \neq v$ wybranego stanu elektronowego n, a ponadto wartości u_1 stanu n_1, wartości u_2 stanu n_2, ... (wszystkie te stany będą zdegenerowane ze względu na Σ oraz $\pm\Lambda$).

Operator zaburzenia $\hat{h}$ może być rozdzielony na dwa składniki:

$$\hat{h} = \hat{h}_{(a)} + \hat{h}_{(b)}, \tag{8.2.15}$$

przy czym operator

$$\hat{h}_{(a)} = B(R)\hat{O}_{(a)}^{rot} + A(R)\hat{O}_{(a)}^{so} + \gamma(R)\hat{O}_{(a)}^{sr} + \lambda(R)\hat{O}_{(a)}^{ss}, \tag{8.2.16}$$

jest diagonalny względem liczby kwantowej Λ. Natomiast operator

$$\hat{h}_{(b)} = B(R)\hat{O}_{(b)}^{rot} + A(R)\hat{O}_{(b)}^{so} + \gamma(R)\hat{O}_{(b)}^{sr}, \tag{8.2.17}$$

nie jest diagonalny względem liczby kwantowej Λ.

Operatory pojawiające się w wzorach można zapisać w formie jawnej:

$$\hat{O}_{(a)}^{rot} = \hat{\boldsymbol{J}}^2 + \hat{\boldsymbol{S}}^2 - \hat{J}_Z^2 - \hat{S}_Z^2 - (\hat{J}^+\hat{S}_- + \hat{J}^-\hat{S}_+), \tag{8.2.18}$$

$$\hat{O}_{(a)}^{so} = \hat{L}_Z\hat{S}_{Z,} \tag{8.2.19}$$

$$\hat{O}_{(a)}^{sr} = \hat{S}_Z^2 - \hat{\boldsymbol{S}}^2 + \frac{1}{2}(\hat{J}^+\hat{S}_- + \hat{J}^-\hat{S}_+), \tag{8.2.20}$$

$$\hat{O}_{(a)}^{ss} = 3\hat{S}_Z^2 - \hat{\boldsymbol{S}}^2, \tag{8.2.21}$$

$$\hat{O}_{(b)}^{rot} = \hat{L}_+\hat{S}_- + \hat{L}_-\hat{S}_+ - \left(\hat{J}^+\hat{L}_- + \hat{J}^-\hat{L}_+\right) \tag{8.2.22}$$

$$\hat{O}_{(b)}^{so} = \frac{1}{2}\left(\hat{L}_+\hat{S}_- + \hat{L}_-\hat{S}_+\right), \tag{8.2.23}$$

$$\hat{O}_{(b)}^{sr} = -\frac{1}{2}\left(\hat{L}_+\hat{S}_- + \hat{L}_-\hat{S}_+\right). \tag{8.2.24}$$

Zgodnie ze wzorem (8.2.12), przy obliczaniu pierwszego przybliżenia uwzględniamy jedynie funkcje własne stanów w obrębie wybranego bloku, co sprawia, że elementy operatorów związane z innymi składnikami $\hat{h}_{(b)}$ zerują się. Natomiast w drugim przybliżeniu, zgodnie z równaniem (8.2.13), rozpatrując odosobniony stan elektronowy, najpierw sumujemy po tych składnikach α, które należą do tego samego stanu elektronowego $n\Lambda v$ ($u \neq v$). Zatem uwzględniamy część operatora $\hat{h}_{(a)}$, która jest diagonalna względem liczby kwantowej Λ. Część $\hat{h}_{(b)}$, która nie jest diagonalna względem liczby kwantowej Λ, odpowiada za oddziaływanie rozważanego stanu z innymi stanami. To oddziaływanie eliminuje degenerację stanów, prowadząc do

rozszczepienia składowych Λ, co jest zjawiskiem znanym jako *podwojenie* Λ. Elementy części zaburzenia $\hat{h}_{(b)}$ można obliczyć tylko na podstawie funkcji zsymetryzowanych. Macierz składająca się z tych elementów uwzględnia sumaryczne oddziaływanie wszystkich pozostałych, wystarczająco oddalonych stanów elektronowych na nasz wybrany stan i powinna zostać dodana do macierzy obliczonej w ramach przybliżenia stanu odosobnionego.

Należy zauważyć, że dla stanu z wartością liczby kwantowej $\Lambda \neq 0$ są możliwe dwie funkcje własne bazowe, zapisane na podstawie zależności (8.2.7):

$$\left|+\varphi_j\right\rangle \equiv \left|n, (L), \Lambda\ , v, S, \Sigma, \Omega, J, M_J\ \right\rangle, \tag{8.2.25}$$

oraz

$$\left|-\varphi_j\right\rangle \equiv \left|n, (L), -\Lambda\ , v, S, -\Sigma, -\Omega, J, M_J\ \right\rangle. \tag{8.2.26}$$

Ważną cechą kwantowych stanów molekularnych jest ich zachowanie przy operacji odbicia w płaszczyźnie *xz*, która jest jedną z płaszczyzn, w której znajduje się oś międzyjądrowa w układzie współrzędnych kartezjańskich związanych z molekułą. Operację odbicia reprezentuje operator $\hat{\sigma}_v \equiv \hat{\sigma}_{xz}$. Ta operacja jest równoważna inwersji współrzędnych wszystkich cząsteczek w układzie laboratoryjnym. Jeśli funkcja własna danego stanu pozostaje niezmieniona po zastosowaniu operatora $\hat{\sigma}_v$, to nazywamy ją funkcją parzystą, a odpowiadający jej stan określamy mianem dodatniego (+). Natomiast jeśli funkcja zmienia znak, jest funkcją nieparzystą, a stan opisany tą funkcją nazywamy stanem ujemnym (−).

Należy zaznaczyć, że wybrane przez nas funkcje bazowe $\left|\varphi_j\right\rangle$ przechodzą w inne funkcje podczas tej operacji:

$$\hat{\sigma}_v\left|+\varphi_j\right\rangle = (-1)^{\chi-S+J}\left|-\varphi_j\right\rangle, \tag{8.2.27}$$

$$\hat{\sigma}_v\left|-\varphi_j\right\rangle = (-1)^{\chi-S+J}\left|+\varphi_j\right\rangle, \tag{8.2.28}$$

gdzie χ zależy od wyboru czynnika fazowego. Funkcje $\left|\varphi_j\right\rangle$ nie zachowują się ani jak parzyste, ani jak nieparzyste, dlatego nie nadają się do opisu stanów molekuły. Jednakże ich odpowiednie kombinacje liniowe

$$\left|\varphi_j^+\right\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left|+\varphi_j\right\rangle + \left|-\varphi_j\right\rangle\right), \tag{8.2.29}$$

$$\left|\varphi_j^-\right\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left|+\varphi_j\right\rangle - \left|-\varphi_j\right\rangle\right), \tag{8.2.30}$$

prezentują już zdefiniowaną symetrię:

$$\hat{\sigma}_v\left|\varphi_j^+\right\rangle = +(-1)^{\chi-S+J}\left|\varphi_j^+\right\rangle, \tag{8.2.31}$$

$$\hat{\sigma}_v\left|\varphi_j^-\right\rangle = -(-1)^{\chi-S+J}\left|\varphi_j^-\right\rangle, \tag{8.2.32}$$

w związku z tym, elementy macierzy przekształconego hamiltonianu molekuły należy ostatecznie obliczyć na bazie funkcji zsymetryzowanych. Zwykle jednak, dla wygody, w pierwszej kolejności oblicza się te elementy na bazie funkcji niezsymetryzowanych, a następnie, w razie potrzeby, tworzy się odpowiednie kombinacje.

Zauważmy, że równania (8.2.31) oraz (8.2.32) można traktować jako równania dla wartości własnych i funkcji własnych operatora $\hat{\sigma}_v$. Z tych równań wynika, że wartości własne mają postać $* (-1)^{\chi-S+J}$ a funkcjami własnymi są $\left|\varphi_j^*\right\rangle$ (gdzie „$*$” oznacza „+” lub „−” co definiuje odpowiednią symetrię). Funkcje te, będące kombinacjami liniowymi funkcji $\left|+\varphi_j\right\rangle$ i $\left|-\varphi_j\right\rangle$, są jednocześnie funkcjami własnymi operatora Hamiltona.

Zastosowanie funkcji bazowych zsymetryzowanych prowadzi do rozkładu całej macierzy Hamiltona $\widehat{H}$ na dwie niezależne części, które nie oddziałują ze sobą (nie ma elementów mieszanych). Zgodnie z sugestią Browna i innych [127], termy należące do tych części będziemy oznaczać symbolami *e* oraz *f*. Definicja tych dwóch rodzajów termów jest następująca:

- poziomy o parzystości określonej znakiem wyrażenia $+(-1)^J$ nazywamy poziomami *e*,
- poziomy o parzystości określonej znakiem wyrażenia $-(1)^J$ nazywamy poziomami *f*.

Powyższe oznaczenie zastąpiło konwencję *c* oraz *d* wprowadzone wcześniej przez Herzberga [96] i jest ono konsekwentne dla wszystkich termów molekuły. Dzięki temu znacząco upraszcza opis perturbacji.

8.3. Hamiltonian efektywny Browna

Do analizy danych doświadczalnych w niniejszej pracy zastosowano efektywny hamiltonian Browna, którego kluczowe założenia omówimy na podstawie pracy Brown i in. [92]. Hamiltonian ten ma charakter empiryczny, co oznacza, że pozwala, poprzez dopasowanie modelu do wyników eksperymentalnych, wyznaczyć empiryczne parametry efektywne. Parametry te powiązane są z fundamentalnymi wielkościami opisującymi strukturę poziomów energetycznych. Możliwość dopasowania (*fitowania*) modelu do danych eksperymentalnych stanowi istotną przewagę tego podejścia nad omówionym w poprzednim rozdziale modelem *unique perturber approximation*, gdzie zaprezentowano hamiltonian molekuły dwuatomowej oraz omówiono sposób przybliżonego rozwiązywania równania Schrödingera i wyznaczania elementów macierzowych danego stanu elektronowego. W metodzie Browna rachunek zaburzeń ograniczony do wyrazów drugiego rzędu zastępuje się dokładnym, numerycznym opisem efektów zaburzeń dla pojedynczego stanu. Hamiltonian ten jest szczególnie skuteczny w opisie stanów w przypadku *(a)* Hunda oraz pośrednich między przypadkami *(a)* i *(b)* Hunda. Jego wyprowadzenie dla danego stanu opiera się na następujących założeniach:

- analizowany stan jest dobrze odseparowany od innych stanów (przybliżenie stanu odosobnionego),
- sprzężenie spin-orbita jest na tyle słabe, że może być traktowane jako zaburzenie.

Dla molekuł dwuatomowych, w nieobecności pól zewnętrznych oraz przy pominięciu spinowego momentu pędu jąder, przyjmuje się następującą przybliżoną postać hamiltonianu:

$$\hat{H} = \hat{H}^{el} + \frac{1}{2\mu}\hat{P}_R^2 + hcB(R)\left(\hat{\boldsymbol{N}} - \hat{\boldsymbol{L}}\right)^2 + \frac{1}{2M}\hat{P}^2 + \\ + \hat{H}_{(e)}^{so} + \hat{H}_{(n)}^{so} + \hat{H}_{(s)}^{ss} + \hat{H}_{(t)}^{ss}, \tag{8.3.1}$$

gdzie:

$\hat{H}^{el}$ – energia kinetyczna elektronów oraz całkowita energia oddziaływania kulombowskiego,

$\frac{1}{2\mu}\hat{P}_R^2$ – energia kinetyczna oscylacji,

$hcB(R)\left(\hat{\boldsymbol{N}} - \hat{\boldsymbol{L}}\right)^2$ – energia rotacyjna,

$\frac{1}{2M}\hat{P}^2$ – energia „polaryzacji masy” zawierająca całkowity pęd elektronów $\vec{P} = \sum_i \vec{p}_i$,

$\widehat{H}_{(e)}^{so}$ *i* $\widehat{H}_{(n)}^{so}$ – to operatory oddziaływania spin-orbita, odpowiednio: elektronowy i jądrowy,

$\widehat{H}_{(s)}^{ss}$ *i* $\widehat{H}_{(t)}^{ss}$ – opisuje odpowiednio skalarną i tensorową część elektronowego oddziaływania typu spin-spin.

Wielkości występujące w równaniu (8.3.1) można zinterpretować w następujący sposób:

μ, M – są odpowiednio zredukowaną i całkowitą masą jąder,

$B(R)$ – część radialna operatora rotacji, równa $B(R) = \frac{\hbar^2}{2hc\mu R^2}$,

$\widehat{\boldsymbol{L}}$ – to operator elektronowego orbitalnego momentu pędu względem środka masy jąder, $\widehat{\boldsymbol{N}} = \widehat{\boldsymbol{J}} - \widehat{\boldsymbol{S}}$, gdzie $\widehat{\boldsymbol{J}}$ jest operatorem całkowitego momentu pędu, natomiast $\widehat{\boldsymbol{S}}$ jest operatorem wypadkowego spinu elektronów.

Cztery ostatnie człony hamiltonianu mają następującą jawną postać:

$$\widehat{H}_{(e)}^{so} = \frac{\hbar e^2 g_e}{16\Pi\varepsilon_0 m_e^2 c^2} \sum_i \hat{s}_i \cdot \cdot \left\{ \sum_\alpha Z_\alpha R_{i\alpha}^{-3} \left(\vec{R}_i - \vec{R}_\alpha\right) \times \vec{p}_i - \sum_{j \neq i} R_{ij}^{-3} \left(\vec{R}_i - \vec{R}_j\right) \times \left(\vec{p}_i - 2\vec{p}_j\right) \right\}, \tag{8.3.2}$$

$$\widehat{H}_{(n)}^{so} = -\frac{\hbar e^2 g_e}{8\Pi\varepsilon_0 m_e c^2} \sum_i \hat{s}_i \cdot \cdot \left\{ \sum_\alpha Z_\alpha M_\alpha^{-1} R_{i\alpha}^{-3} \left(\vec{R}_i - \vec{R}_\alpha\right) \times \vec{p}_\alpha \right\}, \tag{8.3.3}$$

$$\widehat{H}_{(s)}^{ss} = -\frac{\hbar^2 e^2 g_e^2}{6\varepsilon_0 m_e^2 c^2} \sum_{i<j} \left(\hat{s}_i \cdot \hat{s}_j\right) \delta\left(\vec{R}_{ij}\right), \tag{8.3.4}$$

$$\widehat{H}_{(t)}^{ss} = \frac{\hbar^2 e^2 g_e^2}{16\Pi\varepsilon_0 m_e^2 c^2} \sum_{i<j} \left[\hat{s}_i \cdot \hat{s}_j - 3\left(\hat{s}_i \cdot \vec{R}_{ij}\right)\left(\hat{s}_j \cdot \vec{R}_{ij}\right) R_{ij}^{-2}\right] \times \times \left[R_{ij}^{-3} - \frac{4\Pi}{3}\delta\left(\vec{R}_{ij}\right)\right], \tag{8.3.5}$$

gdzie indeksy *i* oraz *j* odnoszą się do elektronów, zaś α do jąder.

Aby efektywny hamiltonian $\widehat{H}$ mógł w sposób zadowalający opisywać strukturę rotacyjną i spinową wyodrębnionego stanu oscylacyjnego, poddaje się go szeregowi

transformacji kontaktowych [128]. W wyniku tych przekształceń, hamiltonian zostaje uproszczony tak, aby nie zawierał pozadiagonalnych elementów macierzowych związanych z oddziaływaniami między różnymi stanami oscylacyjnymi. Transformacja kontaktowa w obszarze rotacyjnym usuwa nieistotne wyrażenia, które mogłyby wprowadzać nieokreśloność do wyznaczania pewnych parametrów molekularnych.

Pierwszym etapem jest przeprowadzenie tzw. *elektronowej transformacji kontaktowej*, której celem jest rozłączenie (odsprzężenie) różnych stanów elektronowych. Transformacja ta znajduje zastosowanie w przypadku molekuł, w których elementy macierzowe oddziaływania spin-orbita są stosunkowo małe w porównaniu z odległościami energetycznymi między stanami elektronowymi. Dogodnym punktem wyjścia w takich przypadkach jest określenie elektronowych wektorów stanu w przypadku *(a)* Hunda $|n\Lambda(S)\Sigma; R\rangle$. Są one uzyskiwane przez rozwiązanie elektronowego równania Schrödingera:

$$\widehat{H}^{el}\,|n\Lambda(S)\Sigma; R\rangle = V_n(R)|n\Lambda(S)\Sigma; R\rangle \tag{8.3.6}$$

jako funkcji odległości międzyjądrowej R. W powyższym zapisie indeks n jest symbolem oznaczającym konkretny stan elektronowy. We wszystkich stanach, dla których $\Lambda = \pm|\Lambda|$, ma miejsce degeneracja składowych orbitalnych dla $\Lambda \neq 0$.

Hamiltonian $\widehat{H}$, otrzymany w wyniku elektronowej transformacji kontaktowej, jest pozbawiony wyrażeń pozadiagonalnych w zakresie n, czyli w odniesieniu do różnych stanów elektronowych. Jednocześnie wartości własne pierwotnego hamiltonianu $\widehat{H}$ pozostają niezmienione. Warto zauważyć, że elementy macierzowe hamiltonianu $\widehat{H}$ są operatorami w przestrzeni obejmującej oscylacyjne i rotacyjne stopnie swobody molekuły. Elementy przetransformowanego hamiltonianu $\widehat{H}'$, przy założeniu dokładności do wyrazów drugiego rzędu, mają następującą postać:

$$\langle n\Lambda(S)\Sigma; R\big|\widehat{H}'\big|n'\Lambda'(S')\Sigma'; R\rangle == \delta_{nm'}(\delta_{SS'})\big\{\langle n\Lambda(S)\Sigma; R\big|\widehat{H}\big|n\Lambda'(S)\Sigma'; R\rangle\big\} + \\ + \sum_{n''\neq n,\,\Lambda'',\,\Sigma''} \frac{\langle n\Lambda(S)\Sigma; R\big|\widehat{H}\big|n''\Lambda''(S'')\Sigma''; R\rangle\langle n''\Lambda''(S'')\Sigma''; R\big|\widehat{H}\big|n\Lambda'(S)\Sigma'; R\rangle}{[V_n(R) - V_{n''}(R)]} \tag{8.3.7}$$

Warunkiem słuszności tego przybliżenia jest to, aby dla wszystkich $\Lambda, \Sigma, \Lambda''$ oraz Σ'' przy $n\neq n''$ spełniony był następujący warunek:

$$\big|\langle n\Lambda(S)\Sigma; R\big|\widehat{H}\big|n''\Lambda''(S'')\Sigma''; R\rangle\big| \ll |V_n(R) - V_{n''}(R)| \tag{8.3.8}$$

W przypadku, gdy ta relacja nie zachodzi, to należy zastosować inny przypadek sprzężenia w przybliżeniu zerowego rzędu. Użycie operatora hamiltonianu efektywnego

$\widehat{H}_n$ dla n-tego stanu elektronowego jest zazwyczaj znacznie bardziej przejrzyste i precyzyjne niż tradycyjne wyliczanie elementów macierzowych. Operator ten działa w przestrzeni składowych Λ oraz Σ dla danego n, a także w przestrzeni oscylacyjnych i rotacyjnych stopni swobody. Hamiltonian efektywny jest operatorem równoważnym, zdefiniowanym w taki sposób, że jego elementy macierzowe są równe elementom macierzowym pierwotnego operatora $\widehat{H}'$:

$$\langle \Lambda S\Sigma \left| \widehat{H}_n \right| \Lambda' S\Sigma' \rangle = \langle n\Lambda(S)\Sigma; R \left| \widehat{H}' \right| n'\Lambda'(S)\Sigma'; R \rangle \tag{8.3.9}$$

W przypadku zastosowania równań (8.3.7) i (8.3.9) zachowane są zasadniczo wszystkie diagonalne elementy macierzowe operatora Hamiltona $\widehat{H}$. Spośród elementów niediagonalnych do obliczeń włączono jedynie te, które są stosunkowo duże i powodują łatwo obserwowalne efekty. W związku z tym uwzględniono elementy macierzowe, które należą do wyrażeń:

$$-2hcB(R)(\hat{N}_x\hat{L}_x + \hat{N}_y\hat{L}_y), \tag{8.3.10}$$

oraz do operatora $\widehat{H}_{(e)}^{so}$.

Stosując powyższe przybliżenia, otrzymujemy wyrażenie obliczone dla operatora $\widehat{H}_n$:

$$\begin{aligned}\widehat{H}_n = {} & V_n(R) + V_n^{(ad)}(R) + V_n^{(s)}(R) + \frac{1}{2\mu}\hat{P}_R^2 + hcB_n(R)\widehat{\boldsymbol{N}}^{\boldsymbol{2}} + \\ & + hcA_n(R)\hat{L}_{(z)}\hat{S}_{(z)} + hc\gamma_n(R)\widehat{\boldsymbol{N}}\cdot\widehat{\boldsymbol{S}} + \\ & + 2hc\lambda_n(R)\left(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}\hat{S}^2\right) + \\ & + \frac{hc}{2}\{-o_n(R)\left(\hat{\Lambda}_+^2\hat{S}_-^2 + \hat{\Lambda}_-^2\hat{S}_+^2\right) + \\ & + p_n(R)\left(\hat{\Lambda}_+^2\hat{S}_-\hat{N}_+ + \hat{\Lambda}_-^2\hat{S}_+\hat{N}_+\right) - \\ & - q_n(R)\left(\hat{\Lambda}_+^2\hat{N}_-^2 + \hat{\Lambda}_-^2\hat{N}_+^2\right)\}\end{aligned} \tag{8.3.11}$$

Wyrażenia opisujące parametry radialne w efektywnym hamiltonianie dla stanu elektronowego n , wraz z ich zależnościami izotopowymi, zamieszczono w Załączniku A. Zgodnie z obowiązującą obecnie konwencją IUPAC [97], efektywny hamiltonian powinno się przedstawiać za pomocą wyrażeń wykorzystujących operator całkowitego momentu pędu molekuły bez spinu elektronów (i bez spinu jąder) $\widehat{\boldsymbol{N}}$. Choć $\widehat{\boldsymbol{R}}$ pojawia się w podstawowej postaci operatora (8.3.1), jako $\left(\widehat{\boldsymbol{N}} - \widehat{\boldsymbol{L}}\right)$, jego stosowanie w efektywnym hamiltonianie okazuje się mało praktyczne. Wynika to z faktu, że operator $\widehat{\boldsymbol{R}}$ ma elementy macierzowe (wynikające z oddziaływania $\widehat{\boldsymbol{L}}$), które łączą różne stany elektronowe, dlatego nie jest blokowo diagonalnym względem tych stanów. W praktyce, przy użyciu

$\widehat{\boldsymbol{R}}$, niewygodne elementy macierzowe często się ignoruje, co prowadzi do uproszczeń w rachunkach. Na przykład diagonalne elementy macierzowe $\langle\widehat{\boldsymbol{R}}^2\rangle$, które pochodzą od $\langle\hat{\boldsymbol{L}}^2\rangle$, bywają arbitralnie pomijane, mimo że w niektórych przypadkach mogą mieć istotne wartości. W efektywnym hamiltonianie Browna (8.3.1), problem ten rozwiązano, zastępując $B(R)\widehat{\boldsymbol{R}}^{\boldsymbol{2}}$ przez $B(R)\left(\widehat{\boldsymbol{N}}^{\boldsymbol{2}} - \widehat{\boldsymbol{N}}\cdot\hat{\boldsymbol{L}} - \hat{\boldsymbol{L}}\cdot\widehat{\boldsymbol{N}} + \hat{\boldsymbol{L}}^{\boldsymbol{2}}\right)$. Takie podejście pozwala na niezależne traktowanie różnych wyrażeń w ramach rachunku zaburzeń, ponieważ $B(R)$ oraz $\widehat{\boldsymbol{N}}$ działają wyłącznie wewnątrz danego stanu elektronowego. Dane otrzymane w wyniku zastosowania w hamiltonianie operatora $\widehat{\boldsymbol{N}}$, różnią się w stosunku do tych, które zostały uzyskane w oparciu o operator $\widehat{\boldsymbol{R}}$ głównie dla wartości położenia poziomu oscylacyjnego T_v o czynnik $B\Lambda^2$ oraz dla stałej rotacji B o czynnik $2D\Lambda^2$. W mojej pracy posługuję się efektywnym hamiltonianem Browna opisanym za pomocą operatora $\widehat{\boldsymbol{N}}$.

Składniki $V_n^{(ad,s)}(R)$ oraz $B_n^{(2)}(R)$ równania (8.3.11) są wprawdzie małe, ale muszą być uwzględnione przy testowaniu wpływu subtelnej struktury elektronowej na efekty izotopowe [129]. W innych wyrażeniach składniki drugiego rzędu mogą okazać się równie istotne, a czasem nawet ważniejsze niż składniki pierwszego rzędu. Nie oznacza to jednak naruszenia warunku (8.3.8). W równaniu (8.3.11) wyrażenia ujęte w nawiasy klamrowe są niediagonalne względem Λ, co prowadzi do znanego *efektu podwojenia* Λ. Dla stanów typu Π zawierają one operatory $\hat{\Lambda}_{\pm}^2$, które zdefiniowane są w sposób następujący:

$$\hat{\Lambda}_{\pm}^2|n\Lambda = \mp 1\rangle = |n\Lambda = \pm 1\rangle\langle n\Lambda = \pm 1|\hat{\sigma}_{xz}|n\Lambda = \\ = \mp 1\rangle, \tag{8.3.12a}$$

$$\hat{\Lambda}_{\pm}^2|n\Lambda\rangle = 0, \qquad \Lambda \neq \mp 1. \tag{8.3.12b}$$

Wprowadzenie elementu macierzowego operatora symetrii $\hat{\sigma}_{xz}$ czyni definicję (8.3.12ab) zależną od wyboru czynników fazowych elektronowych funkcji falowych. To powoduje, że relacje dla efektów podwojenia Λ są łatwiejsze do oznaczenia i analizy.

Parametry struktury subtelnej, opisane w dodatku A, mogą zawierać składniki zarówno pierwszego, jak i drugiego rzędu. Niemniej, w niektórych przypadkach część pierwszego rzędu znika. Podział parametrów na te dwie części wynika głównie z założeń matematycznych i ma znaczenie w obliczeniach *ab initio*. Z kolei podczas dopasowywania parametrów hamiltonianu do linii widmowych korzysta się z nierozdzielonych stałych, które uwzględniają całościowy efekt. Takie podejście jest bardziej praktyczne w analizie eksperymentalnej, gdzie szczegółowe rozdzielenie

składników nie jest konieczne.

Drugim etapem procedury jest tzw. *oscylacyjna transformacja kontaktowa*. Po usunięciu składników sprzęgających różne stany elektronowe, można rozpocząć rozpatrywanie ruchu dla poszczególnych stopni swobody w ramach każdego stanu elektronowego. W szczególności analizuje się oscylacyjny stopień swobody, który najczęściej odpowiada za największe rozdzielenie energii w ramach danego stanu elektronowego. Przeprowadzenie transformacji kontaktowej umożliwia odsprzężenie różnych poziomów oscylacyjnych, co upraszcza opis układu. Efektem tego procesu jest efektywny hamiltonian, który opisuje oscylacyjne stopnie swobody w wybranym stanie elektronowym, co stanowi kluczowy krok w dalszej analizie układu.

Dla przybliżenia zerowego rzędu zagadnienia oscylacyjnego rozwiązujemy równanie oscylatora anharmonicznego:

$$\left\{V_n(R) + \frac{1}{2\mu}\hat{P}_R^2\right\}|n\Lambda\rangle = hc\left\{T_{ne} + G_{nv}^{(0)}\right\}|n\Lambda\rangle \tag{8.3.13}$$

gdzie $|nv\rangle$ jest radialnym wektorem własnym zależnym od oscylacyjnej liczby kwantowej *v* dla danego stanu elektronowego oznaczonego indeksem *n*. Zakłada się tutaj, że potencjał krzywej energii potencjalnej $V_n(R)$ osiąga swoje minimum $V_n(R_{ne}) = hcT_{ne}$ przy równowagowej długości wiązania R_{ne}, a wartość termu oscylacyjnego zerowego rzędu odnoszącego się do tego minimum, wynosi $G_{nv}^{(0)}$. Przybliżenie zerowego rzędu można ulepszyć przez uwzględnienie korekt wyrażonych jako $V_n^{(ad)}(R)$ oraz $V_n^{(s)}(R)$ do $V_n(R)$. Równanie (8.3.13) w tej formie ma istotną zaletę: potencjał $V_n(R)$ zachowuje niezmienniczość izotopową. Oznacza to, że w przypadku cięższych molekuł wyrażenia spinowe $V_n^{(s)}(R)$ mogą być wprowadzone bez naruszania inwariantu izotopowego. Dla lżejszych molekuł szczególnie interesujące jest rozwinięcie hamiltonianu w wielomian potęgowy zależny od spinowych elementów macierzowych. Jest to realizowane poprzez eliminację wyrażeń spinowych w przybliżeniu zerowego rzędu energii oscylacyjnych.

Operator znajdujący się po lewej stronie równania (8.3.13) jest traktowany jako hamiltonian oscylacyjny w przybliżeniu zerowego rzędu. Natomiast pozostałe składniki równania (8.3.11) interpretowane są jako zaburzenia. Podobnie jak w przypadku analizy problemu elektronowego, ograniczamy się do obliczania poprawek pierwszego i drugiego rzędu. Korzystamy przy tym z równania analogicznego do (8.3.7) i definiujemy efektywny hamiltonian $\widehat{H}_{nv}$ dla oscylacyjnego stanu *nv*, opierając się na analogii do równania (8.3.9). Warto jednak zauważyć, że takie podejście jest dobrze określone tylko

wtedy, gdy elementy macierzowe odpowiadające zaburzeniom są małe w porównaniu z odległościami oscylacyjnymi. Warunek ten nie jest spełniony dla stanów luźno związanych, gdzie wpływ zaburzeń może być porównywalny z odległościami energetycznymi, co prowadzi do trudności w stosowaniu tego przybliżenia.

Składnik zaburzenia pierwszego rzędu można uzyskać, zastępując każdą funkcję *X(R)* jej anharmoniczną wartością oczekiwaną, zgodnie z równaniem:

$$X_{nv} = \langle nv|X_n(R)|nv\rangle = X_{ne} + \\ +(B_{ne}/\omega_{ne})(X''_{ne} - 3a_{1n}X'_{ne})\left(v+\frac{1}{2}\right) + \cdots, \tag{8.3.14}$$

gdzie $X = V^{(ad)}, V^{(s)}$, *B, A, γ, λ, o, p* lub *q*. To rozwinięcie wielomianowe względem argumentu $\left(v+\frac{1}{2}\right)$ wynika z zastosowania rachunku zaburzeń do oscylatora anharmonicznego. Indeks *ne* oznacza wartość w równowagowej odległości R_{ne} a pochodne X'_{ne}, X''_{ne} są definiowane zgodnie z wyrażeniem:

$$X'_{ne} = \frac{dX_n(R)}{d\xi}\Big|_{R_{ne}}, \qquad X''_{ne} = \frac{d^2X_n(R)}{d\xi^2}\Big|_{R_{ne}}, \ldots \tag{8.3.15}$$

gdzie $\xi = (R - R_{ne})/R_{ne}$. Anharmoniczne stałe potencjału a_{1n}, a_{2n}, ..., są współczynnikami równania Dunhama [104], które opisuje potencjał w formie rozwinięcia potęgowego:

$$V_n(R) = \left(\frac{hc\omega_{ne}^2}{4B_{ne}}\right)\xi^2(1 + a_{1n}\xi + a_{2n}\xi^2 + a_{3n}\xi^3 + \ldots). \tag{8.3.16}$$

Składniki zaburzenia drugiego rzędu w równaniu (8.3.11) są liczne i wymagają odpowiedniej selekcji, ponieważ w większości przypadków wnoszą jedynie drobne modyfikacje do równań opisujących model struktury subtelnej. W efekcie, ich wpływ jest trudny do odróżnienia od efektów wynikających ze składników pierwszego rzędu. Łatwiejszymi natomiast do zaobserwowania modyfikacjami spowodowanymi przez wyrażenia drugiego rzędu są efekty odśrodkowe, które pojawiają się w pozadiagonalnych elementach macierzowych radialnej części operatora $B_n(R)$. Dzieje się tak, ponieważ $B_n(R)$ wykazuje silną zależność od *R*, jak również często mogą być obserwowane poziomy energetyczne ze względnie wysoką wartością liczby kwantowej *N* (lub *J*, stosownie do sytuacji). Z tego powodu w analizie ograniczamy się do wyrażeń, które obejmują elementy macierzowe operatora $B_n(R)$.

Efekt drugiego rzędu pochodzący od funkcji mieszanej $B_n(R)$ z $B_n(R)$, wnosi parametr

$$D_{nv} = \sum_{v'}{}' \frac{\langle nv|B_n(R)|nv'\rangle\langle nv'|B_n(R)|nv\rangle}{G_{nv}^{(0)} - G_{nv'}^{(0)}}$$

$$D_{nv} = \frac{4B_{ne}^3}{\omega_{ne}^2} + \left(\frac{6B_{ne}^4}{\omega_{ne}^3}\right)(19 + 18a_{1n} + 9a_{1n}^2 - \\ -8a_{2n})\left(v + \frac{1}{2}\right) + \cdots \tag{8.3.17}$$

zaś wyraz mieszany pomiędzy $B_n(R)$, a funkcją $X_n(R)$, daje:

$$X_{nDv} = \sum_{v'}{}' \frac{\{\langle nv|B_n(R)|nv'\rangle\langle nv'|X_n(R)|nv\rangle + \langle nv|X_n(R)|nv'\rangle\langle nv'|B_n(R)|nv\rangle\}}{G_{nv}^{(0)} - G_{nv'}^{(0)}} =$$

$$= \left(\frac{4B_{ne}^2}{\omega_{ne}^2}\right)X'_{ne} + \left(\frac{2B_{ne}^3}{\omega_{ne}^3}\right)\{2X'''_{ne} - 3(1 + 3a_{1n})X''_{ne} + 3(8 + 9a_{1n} + 9a_{1n}^2 - 8a_{2n})X'_{ne}\} \times \\ \cdots \times \left(v + \frac{1}{2}\right) + \cdots . \tag{8.3.18}$$

Rozwinięcie w wielomian potęgowy argumentu $\left(v + \frac{1}{2}\right)$ stało się możliwe dzięki zastosowaniu rachunku zaburzeń w kontekście oscylatora anharmonicznego.

W wyniku przeprowadzonych transformacji kontaktowych uzyskuje się ostateczny hamiltonian efektywny, opisujący strukturę rotacyjno-spinową stanu elektronowo-oscylacyjnego *nv*:

$$\frac{H_{nv}}{hc} = T_{ne} + G_{nv} + B_{nv}\widehat{\boldsymbol{N}}^2 - D_{nv}\widehat{\boldsymbol{N}}^4 + H_{nv}\widehat{\boldsymbol{N}}^6 + \\ + \frac{1}{2}\left[A_{nv} + A_{nD_v}\widehat{\boldsymbol{N}}^2, \hat{L}_z\hat{S}_z\right]_+ + \left(\gamma_{nv} + \gamma_{nD_v}\widehat{\boldsymbol{N}}^2\right)\widehat{\boldsymbol{N}}\cdot\widehat{\boldsymbol{S}} + \\ + \left[\lambda_{nv} + \lambda_{nD_v}\widehat{\boldsymbol{N}}^2, \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}\widehat{\boldsymbol{S}}^2\right]_+ - \\ - \frac{1}{4}\left[o_{nv} + o_{nD_v}\widehat{\boldsymbol{N}}^2, \widehat{\Lambda}_+^2\hat{S}_-^2 + \widehat{\Lambda}_-^2\hat{S}_+^2\right]_+ + \\ + \frac{1}{4}\left[p_{nv} + p_{nD_v}\widehat{\boldsymbol{N}}^2, \widehat{\Lambda}_+^2\hat{S}_-\widehat{N}_- + \widehat{\Lambda}_-^2\hat{S}_+\widehat{N}_+\right]_+ - \\ - \frac{1}{2}\left(q_{nv} + q_{nD_v}\widehat{\boldsymbol{N}}^2\right)\left(\widehat{\Lambda}_+^2\widehat{N}_-^2 + \widehat{\Lambda}_-^2\widehat{N}_+^2\right), \tag{8.3.19}$$

gdzie symbole [,]$_+$ oznaczają antykomutatory. W równaniu tym zastosowano następujące oznaczenia:

$$G_{nv} = G_{nv}^{(0)} + V_{nv}^{(ad)} + V_{nv}^{(s)}, \tag{8.3.20}$$

$$B_{nv} = \langle nv|B_n(R)|nv\rangle + V_{nD_v}^{(ad)} + V_{nD_v}^{(s)}, \tag{8.3.21}$$

natomiast inne parametry są dane równaniami (8.3.14), (8.3.17), oraz (8.3.18). Wartości B_{nv} w równaniu (8.3.21) ulegają niewielkim modyfikacjom w porównaniu z podstawowym wyrażeniem (8.3.14) poprzez dodanie małej poprawki $V_{nD_v}^{(ad,s)}$.

Wyrażenia te, tak jak $B_n^{(2)}(R)$ występują jedynie w elektronowych przyczynkach do efektów izotopowych w B_{nv}, gdzie są one odpowiedzialne za adiabatyczną zmianę długości wiązania.

Nie zawsze wszystkie parametry równania (8.3.19) można jednoznacznie wyznaczyć na podstawie analizy widma molekularnego. W przypadku wystąpienia nieoznaczoności często stosuje się analizę porównawczą, wykorzystując dane uzyskane dla różnych izotopów tej samej molekuły. Parametry takie jak X_{nv} oraz X_{nD_v} (w równaniu 8.3.19) nie wykazują prostych zależności izotopowych, w przeciwieństwie do współczynników występujących w rozwinięciach (8.3.14) i (8.3.18), które zależą od potęg $\left(v+\frac{1}{2}\right)$. Przeliczniki izotopowe dla wartości $X_e, X_e', X_e'', \ldots$ są takie same jak pomiędzy $X(R)$ co podano w dodatku A. Na przykład, stosunek B_e/ω_e jest proporcjonalny do $\mu^{-1/2}$, co pozwala łatwo wyznaczyć zależności izotopowe dla współczynników pojawiających się w wyrażeniach dla X_{nv} oraz X_{nD_v}. Jeśli $X(R)$ jest proporcjonalne do $\mu^{\rho(X)}$, to funkcja $\mu^{-\rho(X)}X_{nv}$ pozostaje niezmienna izotopowo i zależy od wyrażenia $\mu^{-1/2}(v+\frac{1}{2})$. Analogicznie, zależność $\mu^{-\rho(X)+1}X_{nD_v}$ również wykazuje niezmienność izotopową. Należy jednak pamiętać, że powyższe relacje izotopowe są poprawne tylko wtedy, gdy w wyrażeniach zawierających współczynnik κ przybliżenia Borna-Oppenheimera można pominąć wkłady od wyrazów rzędu κ^4, gdzie $\kappa^4=m/M_N$ (m – masa elektronu, M_N – masa *N-tego* jądra) [98].

Dalsze rozważania koncentrują się na zastosowaniu końcowego efektywnego hamiltonianu, przedstawionego wzorem (8.3.19), w celu analizy struktury widmowej molekuł dwuatomowych. Jeżeli wartości parametrów dla stanu elektronowo-oscylacyjnego stanu *nv* są znane *a priori*, to hamiltonian efektywny (8.3.19) może posłużyć do obliczania energii poziomów rotacyjno-spinowych. Proces ten wymaga obliczenia elementów macierzowych z odpowiednimi funkcjami bazowymi oraz przeprowadzenia numerycznej diagonalizacji podmacierzy dla każdej wartości liczby kwantowej *J*. W praktyce jednak, wyrażenie (8.3.19) pełni zazwyczaj rolę empirycznego hamiltonianu, w którym parametry są wyznaczane w wyniku optymalizacji dopasowania pomiędzy widmem obliczonym, a obserwowanym. W takim odwrotnym podejściu prawdopodobieństwo nieokreśloności wzrasta, ponieważ różne składniki wyrażenia (8.3.19) mogą czynić niezauważalne wkłady do wartości własnych, w bardzo podobny sposób jak np. składniki $A^{(1)}(R)$ oraz $A^{(2)}(R)$ czyniły niezauważalny wkład do

hamiltonianu efektywnego (8.3.11). Takie nieoznaczoności są z reguły bardziej natury teoretycznej, związane z niejednoznacznością rozwiązań układów równań, choć mogą również wynikać z ograniczeń eksperymentalnych, takich jak niewystarczająca ilość danych. Opisane nieokreśloności objawiają się poprzez silną korelację pomiędzy niektórymi parametrami. Taka korelacja oznacza, że wartości tych parametrów są wzajemnie powiązane w sposób utrudniający ich jednoznaczne wyznaczenie. Najczęstszym praktycznym rozwiązaniem problemu nieokreśloności jest ustalenie wartości wybranych stałych do wartości obliczonych w oparciu o dane z innych izotopologów lub – jeśli takowe nie są znane – na zero. Takie postępowanie wpływa na obliczenia pozostałych parametrów i modyfikuje ich wartości. Warto zaznaczyć, że jeśli nieokreśloność zostanie zidentyfikowana, jest możliwe rozdzielenie wyrażeń przez połączenie danych z różnych izotopów, używając relacji izotopowych przedstawionych w rozdziale 9.

Elementy macierzowe hamiltonianu efektywnego obliczone na bazie funkcji zsymetryzowanych w przypadku *(a)* Hunda dla analizowanego w niniejszej dysertacji stanu $A^1\Pi$, zaczerpnięto z prac [130,131] i podano w tabeli 3. Kompletne zsymetryzowane elementy macierzowe wszystkich stanów podano w Załączniku B. Znaczenie parametrów molekularnych użytych w tych elementach jest następujące:

T – term elektronowo-oscylacyjny,

B, D, H – stałe rotacyjne,

A – stała sprzężenia spin-orbita,

A_D – poprawka na zniekształcenie odśrodkowe do stałej A,

γ – stała oddziaływania spin-rotacja,

λ – stała sprzężenia spin-spin,

λ_D – poprawka na zniekształcenie odśrodkowe do stałej λ,

o, p, q – stałe podwojenia Λ,

η – pozadiagonalny parametr oddziaływania spin-orbita,

ζ – pozadiagonalny parametr oddziaływania elektron-rotacja (typu $\hat{\boldsymbol{L}}$-uncoupling),

ϵ - pozadiagonalny parametr oddziaływania spin-spin.

8.4. Wyznaczanie parametrów molekularnych

Zastosowanie hamiltonianu efektywnego do wyznaczania parametrów molekularnych opiera się na optymalizacji zgodności między wartościami teoretycznymi a eksperymentalnymi. W praktyce najczęściej korzysta się z metody najmniejszych kwadratów. Analizę zastosowania tej metody do danych spektroskopowych przeprowadzimy, bazując na monografii Albrittona i współautorów [132].

Niezależne wyniki n pomiarów uzyskane w eksperymencie można zapisać w formie macierzy kolumnowej

$$\boldsymbol{y} = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{pmatrix}. \tag{8.4.1}$$

Pomiary te, przy pomocy odpowiedniego modelu, będą przedstawione przez m nieznanych parametrów

$$\boldsymbol{\beta} = \begin{pmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \vdots \\ \beta_m \end{pmatrix}, \tag{8.4.2}$$

gdzie $m < n$.

Model teoretyczny jest przedstawiany za pomocą macierzy o wymiarach $m \times n$:

$$\boldsymbol{X} = \begin{pmatrix} \frac{\partial y_1}{\partial \beta_1} & \frac{\partial y_1}{\partial \beta_2} & \cdots & \frac{\partial y_1}{\partial \beta_m} \\ \frac{\partial y_2}{\partial \beta_1} & \frac{\partial y_2}{\partial \beta_2} & \cdots & \frac{\partial y_2}{\partial \beta_m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial y_n}{\partial \beta_1} & \frac{\partial y_n}{\partial \beta_2} & \cdots & \frac{\partial y_n}{\partial \beta_m} \end{pmatrix}. \tag{8.4.3}$$

Model może być *liniowy*, co oznacza, że parametry β występują w nim w pierwszej potędze, a macierz $\boldsymbol{X}$ nie zależy od tych parametrów. W przypadku *modelu nieliniowego* elementy macierzy $\boldsymbol{X}$ wykazują pewien stopień zależności od wartości parametrów β.

Naszym zadaniem jest znalezienie optymalnych wartości oszacowanych $\tilde{\beta}$ dla wartości parametrów β. Optymalne parametry to takie, które spełniają warunki metody najmniejszych kwadratów. Nazwa tej metody pochodzi od specyficznego warunku, który nakładamy na wektor różnic ($\boldsymbol{\varepsilon}$) pomiędzy wartościami obserwowanymi ($\boldsymbol{y}$) a wartościami obliczonymi ($\boldsymbol{X\beta}$). Różnice te są wyznaczane w układzie n równań

liniowych niejednorodnych z *m* niewiadomymi:

$$\boldsymbol{X\beta} + \boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{y}. \tag{8.4.4}$$

Warunkiem tym w naszym przypadku jest to, by suma kwadratów odchyleń

$$S = \sum_{k=1}^{m} \varepsilon_k^2 = \boldsymbol{\varepsilon^T \varepsilon} \tag{8.4.5}$$

była minimalna (indeks „*T*" oznacza macierz transponowaną). Mówimy wówczas, że układ (8.4.4) rozwiązujemy *metodą najmniejszych kwadratów* lub że *metodą najmniejszych kwadratów wyznaczamy parametry β.*

Jeżeli pomiary charakteryzują się różną dokładnością (na przykład z powodu częściowego lub całkowitego nakładania się niektórych linii spektralnych, czyli tzw. *blendowania*) to możemy przypisać im różne wagi. Wagi te powinny być określone z dokładnością do dowolnego stałego współczynnika, co oznacza, że istotne są ich względne stosunki, a nie bezwzględne wartości. Macierz wag $\boldsymbol{W}$ jest macierzą diagonalną, kwadratową, stopnia *n*:

$$\boldsymbol{W} = \begin{pmatrix} w_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & w_2 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & w_n \end{pmatrix} \tag{8.4.6}$$

W najprostszej sytuacji, gdy wszystkie pomiary są wykonywane w podobnych warunkach i charakteryzują się taką samą dokładnością, elementy macierzy $\boldsymbol{W}$ leżące na głównej przekątnej przyjmują jednakową wartość. Choć wartość ta jest trudna do określenia *a priori*, nie ma ona wpływu na wyznaczanie szacowanych wartości $\tilde{\beta}$. W przypadku jednakowych wag, gdy nie znamy tej wartości, przyjmuje się ją równą jeden. Taki wybór sprawia, że macierz $\boldsymbol{W}$ staje się macierzą jednostkową, a cały rachunek sprowadza się do przypadku nieważonego.

W modelu liniowym wartości szacowane $\tilde{\beta}$ znajdujemy rozwiązując układ *m* równań liniowych z *m* niewiadomymi:

$$\boldsymbol{X^T X\tilde{\beta}} = \boldsymbol{X^T y}. \tag{8.4.7}$$

Znając parametry modelu możemy wyliczyć wektor odchyleń modelu teoretycznego od wyników doświadczalnych

$$\boldsymbol{\Delta_y} = \boldsymbol{y} - \boldsymbol{X\tilde{\beta}}. \tag{8.4.8}$$

Elementy tego wektora, będące różnicami pomiędzy wartościami pomiarowymi ($\boldsymbol{y}$) a wartościami teoretycznymi ($\boldsymbol{X\tilde{\beta}}$), powinny charakteryzować się rozkładem normalnym o wartości oczekiwanej równej zero oraz wariancji zbliżonej do kwadratu niepewności

tej metody pomiarowej. Odstępstwa od tego rozkładu mogą świadczyć o nieadekwatności modelu, obecności błędów systematycznych lub silnych korelacji, a także wystąpieniu błędu grubego w jednym z pomiarów. Szczegółowa analiza odchyleń jest kluczowa dla właściwej oceny modelu oraz precyzyjnego oszacowania jego parametrów $\tilde{\beta}$.

W modelu nieliniowym postępowanie jest nieco inne. Na początku należy oszacować przybliżone wartości początkowe parametrów β, które oznaczymy przez β_0. Następnie, mając te wartości, możemy obliczyć macierz $\boldsymbol{X}(\beta_0)$ i wyznaczyć poprawki $\Delta\beta_1$ do stałych, tj. macierz kolumnową, którą należy dodać do macierzy $\boldsymbol{\beta_0}$, aby uzyskać zaktualizowaną macierz $\boldsymbol{\beta_1}$:

$$\boldsymbol{\beta_1} = \boldsymbol{\beta_0} + \Delta\boldsymbol{\beta_1} \tag{8.4.9}$$

Elementy macierzy kolumnowej $\Delta\boldsymbol{\beta_1}$, uzyskuje się z rozwiązania układu równań podobnego do wyrażenia (8.4.7)

$$\boldsymbol{X^T X}\Delta\beta_1 = \boldsymbol{X^T \Delta y_0}, \tag{8.4.10}$$

gdzie

$$\boldsymbol{\Delta y_0} = \boldsymbol{y} - \boldsymbol{X}\beta_0. \tag{8.4.11}$$

Jednak $\boldsymbol{\beta_1}$ nie jest ostateczną macierzą. W kolejnym kroku należy obliczyć $\boldsymbol{X}(\beta_1)$ oraz wyznaczyć poprawki $\Delta\boldsymbol{\beta_2}$, a następnie obliczyć $\boldsymbol{\beta_2}$, i tak dalej. Jest to proces iteracyjny, oparty na ogólnych wzorach

$$\boldsymbol{X^T}(\beta_{i-1})\boldsymbol{X}(\beta_{i-1})\Delta\beta_i = \boldsymbol{X^T}(\beta_{i-1})\boldsymbol{\Delta y}_{i-1}, \tag{8.4.12}$$

gdzie

$$\boldsymbol{\Delta y}_{i-1} = \boldsymbol{y} - \boldsymbol{X}(\beta_{i-1})\beta_{i-1}, \tag{8.4.13}$$

oraz

$$\beta_i = \beta_{i-1} + \Delta\beta_i. \tag{8.4.14}$$

Założyliśmy, że proces iteracyjny jest zbieżny, co oznacza, że ciąg poprawek $\Delta\beta_1$, $\Delta\beta_2$, $\Delta\beta_3$, ... , $\Delta\beta_i$ maleje. Zbieżność szeregu jest zazwyczaj możliwa do uzyskania tylko wtedy, gdy początkowe wartości parametrów β_0 nie odbiegają zbytnio od wartości rzeczywistych $\tilde{\beta}$, a także gdy model jest dobrze określony i nie występują istotne korelacje między parametrami (co może być wynikiem źle zdefiniowanego modelu). Oznacza to, że przed rozpoczęciem obliczeń powinniśmy dobrze znać wartości rzeczywiste parametrów, co znacząco utrudnia stosowanie tej metody. Dopiero wprowadzenie tłumienia przez Levenberga i Marquardta [133], a także w nieco odmiennej wersji przez Papouška i Plivę [134], sprawiło, że metoda ta stała się znacznie bardziej praktyczna i wygodna w użyciu.

Aby wyznaczyć odchylenia standardowe oszacowanych parametrów $\tilde{\beta}$, konieczna jest znajomość wariancji pomiarów przy $f = n - m$ stopniach swobody, której wartość można obliczyć ze wzoru

$$\tilde{\sigma}^2 = (n-m)^{-1}\boldsymbol{\Delta y^T \Delta y} \tag{8.4.15}$$

Do oceny dokładności pomiarów wykorzystuje się odchylenie standardowe pomiarów $\sigma = \sqrt{\tilde{\sigma}^2}$, którego wartość powinna być zbliżona do niepewności związanej z metodą pomiarową.

Definiując macierz dyspersji jako:

$$\boldsymbol{V} = (\boldsymbol{X^T X})^{-1}, \tag{8.4.16}$$

można opisać macierz kowariancji $\boldsymbol{\Theta}$ wektora $\tilde{\beta}$ jako

$$\widetilde{\boldsymbol{\Theta}} = \tilde{\sigma}^2\, \boldsymbol{V}. \tag{8.4.17}$$

Elementy diagonalne tej macierzy odpowiadają wariancji poszczególnych parametrów wchodzących w skład wektora $\tilde{\beta}$, natomiast pierwiastki z tych wariancji stanowią odchylenia standardowe $\delta\tilde{\beta}_i$ dla poszczególnych parametrów:

$$\delta\tilde{\beta}_i = \sqrt{\widetilde{\Theta}_{ii}}, \qquad i = 1, 2, \cdots, m. \tag{8.4.18}$$

Do oceny współzależności parametrów modelu służy macierz korelacji $\boldsymbol{C}$ o elementach

$$C_{ij} = \frac{\widetilde{\Theta}_{ij}}{\sqrt{\widetilde{\Theta}_{ii}\widetilde{\Theta}_{ij}}}, \tag{8.4.19}$$

lub macierz swobody $\boldsymbol{F}$ [135], której elementy pozadiagonalne są następującej postaci:

$$F_{ij} = \sqrt{1 - C_{ij}^2}\,, \qquad i \neq j, \qquad i, j = 1,2, \ldots, m \tag{8.4.20}$$

zaś elementy diagonalne można wyrazić następująco:

$$F_{ii} = \frac{1}{\sqrt{(C_{ii})^{-1}}}, \qquad i = 1, 2, \ldots, m. \tag{8.4.21}$$

W przypadku dużej współzależności (silnej korelacji) między stałymi β_i oraz β_j, element C_{ij} jest bliski jedności, natomiast elementy F_{ij}, F_{ii} oraz F_{jj} są bliskie zeru.

Wartości mierzone ($\boldsymbol{y}$) odpowiadają w spektroskopii różnicom między wartościami termów. Termy te mogą być opisane modelem liniowym tylko w przypadku stanów singletowych. Wszystkie pozostałe termy są rozwiązaniami równań wiekowych, których macierze zależą od parametrów β. Dlatego, aby obliczyć elementy macierzy $\boldsymbol{X}$, konieczne jest obliczenie pochodnych termów względem parametrów równania

wiekowego [136]:

$$\frac{\partial F_i}{\partial \beta_r} = S^{(i)T} \ \frac{\partial H}{\partial \beta_r} = S^{(i)}\,, \ \ r = 1, 2, \ldots, m \tag{8.4.22}$$

gdzie $S^{(i)}$ jest unormowanym wektorem własnym odpowiadającym wartości własnej F_i macierzy hamiltonianu H, natomiast $\frac{\partial H}{\partial \beta_r}$ jest macierzą o tym samym stopniu co macierz $\boldsymbol{H}$, której elementy są następujące:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \beta_r}\right)_{kj} = \frac{\partial H_{kj}}{\partial \beta_r}. \tag{8.4.23}$$

Konieczna do wyznaczenia danego elementu macierzy $\boldsymbol{X}$, pochodna różnicy termów względem stałej β_r jest równa różnicy pochodnych poszczególnych termów względem tego parametru. Dopasowując w ten sposób odpowiednie różnice wartości własnych hamiltonianu dla stanu górnego i dolnego do liczb falowych danego pasma, uzyskuje się parametry molekularne obu kombinujących stanów.

Dość powszechna konieczność zastosowania różnych modeli teoretycznych dla stanu górnego i dolnego jest związana z problemem dopasowywania (tzw. *fitowania*) modelu do liczb falowych przejść pomiędzy stanem górnym i dolnym. Taka sytuacja jest zwykle opisywana wyrażeniami dla liczb falowych v_i *i-tej* linii, za pomocą wartości termów stanu górnego T'_k oraz dolnego T''_j:

$$v_i = T'_k - T''_j, \tag{8.4.24}$$

gdzie indeks *i* oznacza indywidualną linię spektralną, *j=j(i)* oraz *k=k(i)* odnoszą się do grup liczb kwantowych stanu dolnego oraz górnego, odpowiednio. Ponieważ poziom dolny *j* oraz górny *k* należą do dwóch różnych stanów, często konieczne jest wprowadzenie odmiennych modeli teoretycznych dla tych stanów.

W sprzyjających warunkach istnieją dobre modele dla obu stanów, co umożliwia równoczesne rozwiązanie dla optymalnych wartości obu grup parametrów $\boldsymbol{p_1}$ oraz $\boldsymbol{p_2}$ dla stanu dolnego i górnego, odpowiednio. Często jednak zdarza się, że dobry model $T''_j(\boldsymbol{p_1})$ istnieje tylko dla jednego stanu, podczas gdy model $T'_k(\boldsymbol{p_2})$ dla drugiego stanu ma dużo gorszą (nieporównywalną) dokładność np. ze względu na występujące w nim, niezidentyfikowane perturbacje. W takich okolicznościach pożądane jest zwykle rozliczanie różnic kombinacyjnych stanu dolnego (różnic między liniami *i* oraz i' ze wspólnym poziomem górnym *k(i) = k(i')*, aby obliczyć optymalne wartości grupy parametrów $\boldsymbol{p_1}$ dla stanu dolnego. Następnie obliczone wartości termów stanu dolnego $T''_j(\boldsymbol{p_1})$ są dodawane do obserwowanych liczb falowych, aby uzyskać wartości termów

stanu górnego

$$T'_k = v_i + T''_j(\boldsymbol{p_1}). \tag{8.4.25}$$

Dowolnie zaproponowany model dla stanu górnego może zostać następnie zoptymalizowany poprzez rozliczanie wartości tych termów.

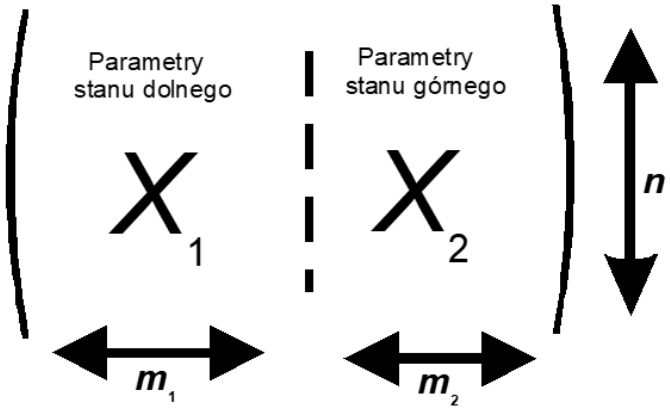
Z powyższych względów Curl i Dane [137] zaproponowali odmienne podejście przy wyznaczaniu parametrów metodą najmniejszych kwadratów. Następnie Watson [138] usystematyzował ich koncepcję i dopracował szczególnie istotne zagadnienie osobnego wyznaczania dwóch grup parametrów. Powstała w ten sposób metoda, którą nazwano *metodą Curla-Dane'a-Watsona* lub w szczególnym przypadku – *metodą jednoczesnego wyznaczania stałych i termów*. Zakłada ona, że parametry wyznaczone w metodzie najmniejszych kwadratów możemy podzielić na dwie grupy, zawierające odpowiednio m_1 oraz m_2 parametrów, które chcemy obliczać niezależnie od siebie (przy czym $m_1 + m_2 = m$). Na przykład w spektroskopii molekularnej, przy obliczaniu pojedynczego pasma, możemy chcieć oddzielić parametry stanu dolnego od parametrów stanu górnego. Wówczas układ wyjściowy

$$\boldsymbol{X}\beta = \boldsymbol{y} \tag{8.4.26}$$

może być zapisany w postaci:

$$\boldsymbol{X_1}\beta_1 + \boldsymbol{X_2}\beta_2 = \boldsymbol{y}, \tag{8.4.27}$$

gdzie $\beta_1 = \boldsymbol{p_1} - \boldsymbol{p_1^0}, \beta_2 = \boldsymbol{p_2} - \boldsymbol{p_2^0}$ oznaczają macierze zawierające dwie grupy wyznaczanych parametrów $\boldsymbol{p_1}$ i $\boldsymbol{p_2}$ w liczbie m_1 oraz m_2 odpowiednio (przy czym $m<n$, a przybliżone wartości grup parametrów $\boldsymbol{p_1^0}$ i $\boldsymbol{p_2^0}$ są znane [132], natomiast $\boldsymbol{y}$ to macierz kolumnowa zawierająca n pomiarów $\{(\boldsymbol{y})_i = \sigma_i - \sigma_i^0\}$. Macierze $(\boldsymbol{X_1})_{ir} = -\partial T''_{j(i)}/\partial \boldsymbol{p_{1r}}$ o rozmiarze $n \times m_1$ oraz $(\boldsymbol{X_2})_{is} = \partial T'_{k(i)}/\partial \boldsymbol{p_{2s}}$ o rozmiarach $n \times m_2$ powstają w wyniku pionowego podziału modelu $\boldsymbol{X}$, przy czym każda z tych macierzy zależy wyłącznie od parametrów jednej grupy.



Dla uproszczenia rozważmy teraz nieważoną metodę najmniejszych kwadratów, dla której równanie normalne pochodzące z równania (7.4.27) przyjmuje postać układu

$$\begin{cases} \boldsymbol{B}_{11}\beta_1 + \boldsymbol{B}_{12}\beta_2 = \boldsymbol{c}_1 \\ \boldsymbol{B}_{21}\beta_1 + \boldsymbol{B}_{22}\beta_2 = \boldsymbol{c}_2 \end{cases}, \tag{8.4.28}$$

gdzie

$$\boldsymbol{B_{mn}} = (\boldsymbol{X_m})^{\boldsymbol{T}}\boldsymbol{X_n} = (\boldsymbol{B_{nm}})^{\boldsymbol{T}}, \tag{8.4.29}$$

$$\boldsymbol{c_m} = (\boldsymbol{X_m})^{\boldsymbol{T}}\boldsymbol{y}. \tag{8.4.30}$$

Rozwiązaniami tych równań są parametry molekularne

$$\beta_1 = (\boldsymbol{B}^{-1})_{11}\boldsymbol{c}_1 + (\boldsymbol{B}^{-1})_{12}\boldsymbol{c}_2, \tag{8.4.31}$$

$$\beta_2 = (\boldsymbol{B}^{-1})_{21}\boldsymbol{c}_1 + (\boldsymbol{B}^{-1})_{22}\boldsymbol{c}_2. \tag{8.4.32}$$

Ich macierz wariancji – kowariancji ma postać:

$$\widetilde{\Theta} = \tilde{\sigma}^2\, \boldsymbol{B}^{-1}, \tag{8.4.33}$$

przy czym szacowana wariancja pomiarów przy $f = n - m_1 - m_2$ stopniach swobody wynosi:

$$\tilde{\sigma}^2 = \frac{(\boldsymbol{y} - \boldsymbol{X}_1\beta_1 - \boldsymbol{X}_2\beta_2)^{\boldsymbol{T}}(\boldsymbol{y} - \boldsymbol{X}_1\beta_1 - \boldsymbol{X}_2\beta_2)}{\boldsymbol{n} - \boldsymbol{m}_1 - \boldsymbol{m}_2} \tag{8.4.34}$$

Dla n linii spektralnych, m_1 parametrów stanu dolnego oraz m_2 parametrów stanu górnego, macierz wariancji – kowariancji $\widetilde{\Theta}$ może być podzielona w taki sam sposób jak macierz $\boldsymbol{B}$.

Po dokonaniu separacji parametrów molekularnych stanu górnego i dolnego [138], układ równań (8.4.28) można zastąpić dwoma osobnymi układami równań normalnych, w których parametry β_1 oraz β_2 są rzeczywiście oddzielone:

$$\boldsymbol{B}''_{11}\beta_1 = \boldsymbol{c}'_1 \tag{8.4.35}$$

$$\boldsymbol{B}''_{22}\beta_2 = \boldsymbol{c}'_2 \tag{8.4.36}$$

gdzie

$$\begin{aligned} \boldsymbol{B}''_{11} &= \boldsymbol{B}_{11} - \boldsymbol{B}_{12}(\boldsymbol{B}_{22})^{-1}\boldsymbol{B}_{21}, \\ \boldsymbol{B}''_{22} &= \boldsymbol{B}_{22} - \boldsymbol{B}_{21}(\boldsymbol{B}_{11})^{-1}\boldsymbol{B}_{12}, \end{aligned} \tag{8.4.37}$$

$$\begin{aligned} \boldsymbol{c}'_1 &= \boldsymbol{c}_1 - \boldsymbol{B}_{12}(\boldsymbol{B}_{22})^{-1}\boldsymbol{c}_2, \\ \boldsymbol{c}'_2 &= \boldsymbol{c}_2 - \boldsymbol{B}_{21}(\boldsymbol{B}_{11})^{-1}\boldsymbol{c}_1. \end{aligned} \tag{8.4.38}$$

W rozwiązaniu równań (8.4.35) oraz (8.4.36) otrzymujemy dwa niezależne komplety parametrów:

$$\beta_1 = (\boldsymbol{B}''_{11})^{-1}\boldsymbol{c}'_1, \tag{8.4.39}$$

$$\beta_2 = (\boldsymbol{B}''_{22})^{-1}\boldsymbol{c}'_2, \tag{8.4.40}$$

dla których macierze wariancji – kowariancji są odpowiednio równe:

$$\widetilde{\boldsymbol{\Theta}}_{11} = \widetilde{\boldsymbol{\sigma}}^2 (\boldsymbol{B}''_{11})^{-1}, \tag{8.4.41}$$

$$\widetilde{\boldsymbol{\Theta}}_{22} = \widetilde{\boldsymbol{\sigma}}^2 (\boldsymbol{B}''_{22})^{-1}, \tag{8.4.42}$$

gdzie wariancja pomiarów $\widetilde{\boldsymbol{\sigma}}^2$ jest dana równaniem (8.4.34). Można wykazać, że macierze $\widetilde{\boldsymbol{\Theta}}_{11}$ i $\widetilde{\boldsymbol{\Theta}}_{22}$ są po prostu blokami diagonalnymi wyciętymi z macierzy wariancji – kowariancji $\widetilde{\boldsymbol{\Theta}}$, którą uzyskalibyśmy przy zastosowaniu klasycznego podejścia. W związku z tym błędy standardowe wyliczone dla parametrów podzielonych na dwie grupy są identyczne z błędami obliczonymi klasyczną metodą najmniejszych kwadratów. Obie metody są zatem w pełni równoważne.

Szczególną sytuację mamy, gdy w jednym ze stanów – zamiast odpowiedniego hamiltonianu stanu odosobnionego – użyjemy jedynie termów. W takim przypadku poszukiwanymi parametrami będą wartości tych termów. Z powodu liniowej zależności liczb falowych od ich wartości (model liniowy), możemy przyjąć, że $\boldsymbol{p}_2^0 = \boldsymbol{0}$ tak, że $\beta_2 = \boldsymbol{p}_2$ będzie grupą wartości termów stanu górnego.

Rozważmy teraz przypadek, gdy w stanie górnym poszukujemy termów, a w dolnym mamy hamiltonian stanu odosobnionego, tak jak to miało miejsce w niniejszej pracy dla systemów $^{12}C^{18}O$ $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$ oraz $C^1\Sigma^+ - A^1\Pi$. W tej sytuacji macierz $\boldsymbol{X_2}$ stanu górnego przyjmuje bardzo prostą postać, ponieważ wszystkie jej elementy w tym przypadku mają wartości tylko 0 lub 1:

$$(\boldsymbol{X}_2)_{\boldsymbol{ik'}} = \boldsymbol{\delta}_{\boldsymbol{k',k(i)}}, \tag{8.4.43}$$

gdzie *k(i)* oznacza poziom górny *i-tej* linii. Ponieważ macierz $\boldsymbol{X_2}$ ma znaczne rozmiary, aby uniknąć operacji na tak dużej macierzy (szczególnie inwersji), możemy wykorzystać jej szczególne własności i od razu obliczyć elementy macierzy $\boldsymbol{B}_{22}$:

$$(\boldsymbol{B}_{22})_{kk'} = \sum_i \delta_{k,k(i)}\, \delta_{k',k(i)} = \delta_{k,k'} n_{k'}, \tag{8.4.44}$$

gdzie n_k jest liczbą linii związanych z górnym poziomem *k.* Rezultat (8.4.44) wynika z faktu, że *i-te* wyrażenie sumy nie jest zerem tylko wtedy, gdy *k* oraz *k'* odnoszą się do poziomu górnego *i-tej* linii (dla każdej takiej linii występuje ten sam term). Z tego powodu macierz $\boldsymbol{B}_{22}$ możemy inwertować:

$$((\boldsymbol{B}_{22})^{-1})_{kk'} = \delta_{k,k'} \frac{1}{n_k}, \tag{8.4.45}$$

zatem nie jest potrzebne skomplikowane, numeryczne odwracanie tej macierzy. Elementy macierzy $\boldsymbol{B}_{21}$ oraz wektor $\boldsymbol{c}_2$ są w tej metodzie dane przez

$$(\boldsymbol{B}_{21})_{kr} = \sum_i \delta_{k,k(i)} \frac{\partial \sigma_i}{\partial \boldsymbol{p_{1r}}}, \tag{8.4.46}$$

gdzie $(\boldsymbol{B}_{21})_{kr} = \sum_i \delta_{k,k(i)} \frac{\partial \sigma_i}{\partial \boldsymbol{p_{1r}}}$ (*suma* $\frac{\partial \sigma_i}{\partial \boldsymbol{p_{1r}}}$ *dla linii z poziomem górnym k*),

$(\boldsymbol{c}_2)_k$ jest sumą y_i dla linii związanych z poziomem górnym *k*.

Jeżeli teraz pogrupujemy liczby falowe linii widmowych, występujące w wektorze $\boldsymbol{c}$, według termów górnych wchodzących w dane przejście, to otrzymamy liczbę grup przejść równą liczbie termów górnych m_2 (w każdej grupie przejścia mają wspólny term górny). Kwadratowa macierz $\boldsymbol{B}_{22}$ jest macierzą diagonalną o rozmiarach $m_2 \times m_2$, a na głównej przekątnej znajdują się liczby całkowite odpowiadające ilościom przejść w każdej grupie. Macierz $\boldsymbol{B}_{21}$ o rozmiarach $m_2 \times m_1$ ma wiersze będące sumą wierszy macierzy $\boldsymbol{X}_2$, które odpowiadają tym samym termom górnym. Z kolei wektor $\boldsymbol{c}_2$ ma wyrazy równe sumom wyrazów odpowiadających tym samym termom górnym. Macierz wariancji – kowariancji wartości termów stanu górnego jest dana następującym wyrażeniem:

$$\begin{aligned} \widetilde{\boldsymbol{\Theta}}_{22} &= \widetilde{\boldsymbol{\sigma}}^2 (\boldsymbol{B}^{-1})_{22} = \widetilde{\boldsymbol{\sigma}}^2 [(\boldsymbol{B}_{22})^{-1} + \\ &+ (\boldsymbol{B}_{22})^{-1} \boldsymbol{B}_{21} (\boldsymbol{B}_{11}^{-1}) \boldsymbol{B}_{12} (\boldsymbol{B}_{22})^{-1}] = \\ &= \widetilde{\boldsymbol{\sigma}}^2 (\boldsymbol{B}_{22})^{-1} + (\boldsymbol{B}_{22})^{-1} \boldsymbol{B}_{21} \widetilde{\boldsymbol{\Theta}}_{11} \boldsymbol{B}_{12} (\boldsymbol{B}_{22})^{-1} \end{aligned} \tag{8.4.47}$$

Równanie to składa się z dwóch części. Pierwsza z nich, na podstawie równania (8.4.45), jest diagonalna i reprezentuje zwykłą wariancję średniej kilku oszacowań. Druga część przedstawia propagację niepewności parametrów stanu dolnego. Element $\widetilde{\boldsymbol{\Theta}}_{22}$ może być wyrażony jako:

$$\left(\widetilde{\boldsymbol{\Theta}}_{22}\right)_{kk'} = \delta_{k,k'} \frac{\widetilde{\boldsymbol{\sigma}}^2}{n_k} + \sum_{rr'} \overline{D}_{kr} \overline{D}_{k'r'} \left(\widetilde{\boldsymbol{\Theta}}_{11}\right)_{rr'}, \tag{8.4.48}$$

gdzie $\overline{D}_{kr}$ jest średnią pochodnej $\frac{\partial v_i}{\partial p_{1r}}$ dla *i-tej* linii z liczbą kwantową *k* oznaczającą poziom górny.

Podział parametrów molekularnych na dwie grupy znacznie upraszcza rachunki, szczególnie w przypadkach, gdy w jednej z grup występuje bardzo dużo parametrów w modelu liniowym (np. same termy jednego ze stanów molekularnych) lub gdy w jednym ze stanów występują perturbacje o niezidentyfikowanej naturze bądź pochodzeniu (tak jak to ma miejsce w obecnej pracy). Rozdzielenie parametrów stanu górnego i dolnego umożliwia dodatkowo ich osobne łączenie z wynikami innych obliczeń, czego można dokonać przy użyciu procedur opracowanych przez Albrittona i in. [132,133] oraz Coxona [139].

9. Efekt izotopowy

Zmiana dowolnego izotopu w molekule, która to powoduje modyfikację jej masy zredukowanej, wpływa na wszystkie typy termów danej cząsteczki. Najprostsze relacje dotyczą tzw. parametrów równowagowych, które pojawiają się w rozwinięciach stałych molekularnych jako wielomiany potęgowe argumentu $\left(v+\frac{1}{2}\right)$. Przyjmując standardowe oznaczenia współczynników dla kolejnych potęg $\left(v+\frac{1}{2}\right)$, otrzymujemy następujące rozwinięcia stałych molekularnych:

$$
\begin{aligned}
B_v &= B_e - \alpha_e\left(v+\frac{1}{2}\right) + \gamma_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 + \ldots, \\
D_v &= D_e + \beta_e\left(v+\frac{1}{2}\right) + \delta_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 + \ldots, \\
H_v &= H_e + \alpha_{H_e}\left(v+\frac{1}{2}\right) + \beta_{H_e}\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 + \ldots, \\
A_v &= A_e + \alpha_{A_e}\left(v+\frac{1}{2}\right) + \beta_{A_e}\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 + \ldots, \\
A_{D_v} &= A_{D_e} + \alpha_{A_{D_e}}\left(v+\frac{1}{2}\right) + \beta_{A_{D_e}}\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 + \ldots, \\
\gamma_v &= \gamma_e + \alpha_{\gamma_e}\left(v+\frac{1}{2}\right) + \beta_{\gamma_e}\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 + \ldots, \\
\lambda_v &= \lambda_e + \alpha_{\lambda_e}\left(v+\frac{1}{2}\right) + \beta_{\lambda_e}\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 + \ldots, \\
\lambda_{D_v} &= \lambda_{D_e} + \alpha_{\lambda_{D_e}}\left(v+\frac{1}{2}\right) + \beta_{\lambda_{D_e}}\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 + \ldots, \\
o_v &= o_e + \alpha_{o_e}\left(v+\frac{1}{2}\right) + \beta_{o_e}\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 + \ldots, \\
p_v &= p_e + \alpha_{p_e}\left(v+\frac{1}{2}\right) + \beta_{p_e}\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 + \ldots, \\
q_v &= q_e + \alpha_{q_e}\left(v+\frac{1}{2}\right) + \beta_{q_e}\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 + \ldots, \\
G_v &= \omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^3 + \ldots,
\end{aligned}
\tag{9.1}
$$

Jeśli znamy stałe równowagowe dla molekuły zwyczajnej, możliwe jest wyznaczenie parametrów równowagowych dla dowolnego jej izotopologu. Oznaczając przez μ^i zredukowaną masę jąder w izotopologu danej molekuły oraz wprowadzając odpowiedni parametr

$$\rho = \sqrt{\frac{\mu}{\mu^i}}, \tag{9.2}$$

otrzymujemy następujące zależności:

$$\begin{array}{lll}
B_e^i = \rho^2 B_e & D_e^i = \rho^4 D_e & H_e^i = \rho^6 H_e \\
\alpha_e^i = \rho^3 \alpha_e & \beta_e^i = \rho^5 \beta_e & \alpha_{He}^i = \rho^7 \alpha_{He} \\
\gamma_e^i = \rho^4 \gamma_e & \delta_e^i = \rho^6 \delta_e & \vdots \\
\vdots & \vdots & \\
A_e^i = A_e & A_{D_e}^i = \rho^2 A_{D_e} & \gamma_e^i = \rho^2 \gamma_e \\
\alpha_{A_e}^i = \rho \alpha_{A_e} & \alpha_{A_{D_e}}^i = \rho^3 \alpha_{A_{D_e}} & \alpha_{\gamma_e}^i = \rho^3 \alpha_{\gamma_e} \\
\beta_{A_e}^i = \rho^2 \beta_{A_e} & \vdots & \vdots \\
\vdots & & \\
\lambda_e^i = \lambda_e & \lambda_{D_e}^i = \rho^2 \lambda_{D_e} & o_e^i = o_e \\
\alpha_{\lambda_e}^i = \rho \alpha_{\lambda_e} & \alpha_{\lambda_{D_e}}^i = \rho^3 \alpha_{\lambda_{D_e}} & \alpha_{o_e}^i = \rho \alpha_{o_e} \\
\vdots & \vdots & \vdots \\
p_e^i = \rho^2 p_e & q_e^i = \rho^4 q_e & \omega_e^i = \rho \omega_e \\
\alpha_{p_e}^i = \rho^3 \alpha_{p_e} & \alpha_{q_e}^i = \rho^5 \alpha_{q_e} & \omega_e x_e^i = \rho^2 \omega_e x_e \\
\vdots & \vdots & \omega_e y_e^i = \rho^3 \omega_e y_e, \\
 & & \vdots
\end{array} \tag{9.3}$$

gdzie górnym indeksem „*i*" oznaczono parametry izotopologu.

Zmiana masy atomów ma bardzo niewielki wpływ na strukturę termów elektronowych, co określa się jako *elektronowy efekt izotopowy*. W przypadku większości cząsteczek, z wyjątkiem najlżejszych, efekt ten nie przekracza wartości 1 cm^{-1}. Jego przyczyną są zmiany w objętości jąder, odstępstw od przybliżenia Borna-Oppenheimera, a także izotopowej różnicy w wyrażeniu Y_{00} Dunhama, które odnosi się do poprawki na rotację do zerowej energii oscylatora anharmonicznego (patrz wzór (3.7)). Mając dane wartości ν_e dla molekuły podstawowej oraz ν_e^i dla jej konkretnego izotopologu, można obliczyć tzw. *elektronowe przesunięcie izotopowe* dla danego stanu elektronowego w tym izotopologu. Szczegółowa metoda wyznaczania została opisana w pracy Bunkera [140], a przesunięcie to zostało zdefiniowane za pomocą następującego wyrażenia:

$$\Delta\nu_e = \nu_e^i - \Delta Y_{00}^i - (\nu_e - \Delta Y_{00}) \tag{9.4}$$

gdzie ΔY_{00} oznacza różnicę parametrów korekcyjnych do minimum energii potencjalnej stanu górnego i dolnego.

II. CZĘŚĆ SZCZEGÓŁOWA

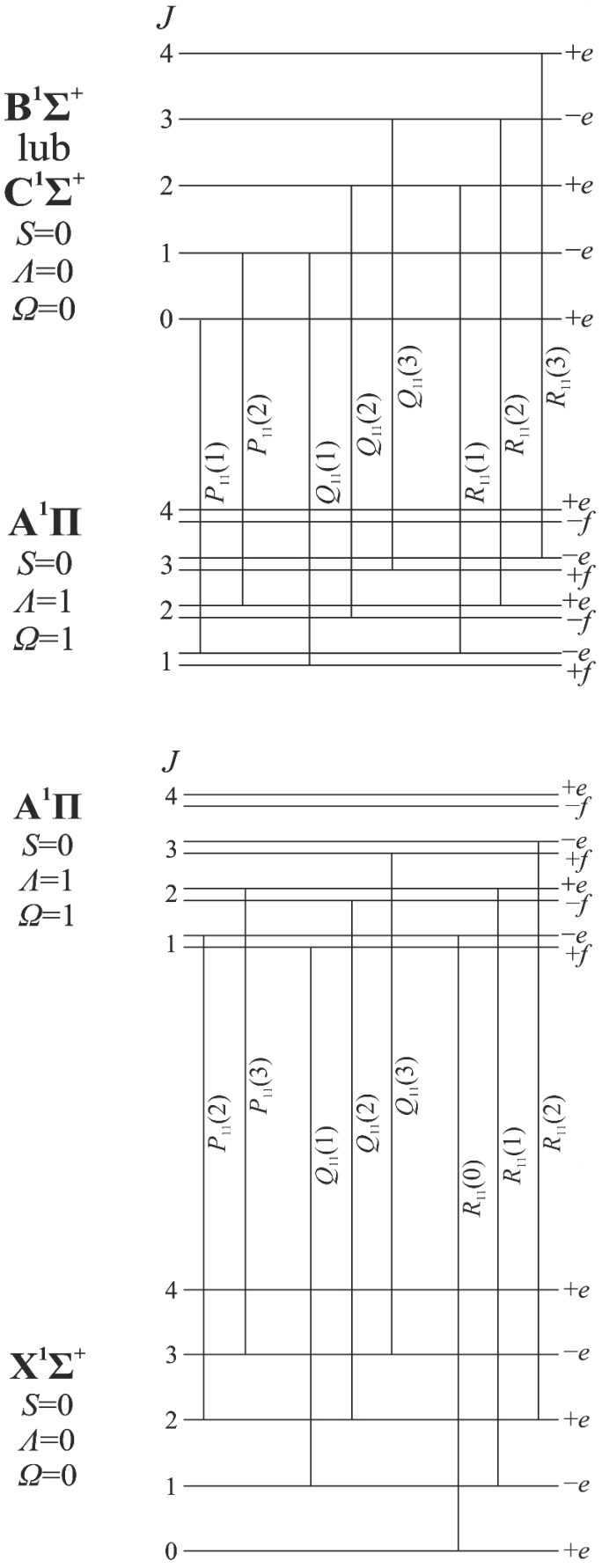
10. Charakterystyka zaobserwowanych przejść

W ramach niniejszej pracy zaobserwowano głównie pasma przejść pomiędzy elektronowymi stanami singletowymi ($B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$, $C^1\Sigma^+ - A^1\Pi$, $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ oraz $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ i $C^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$), a także 75 ekstralinii powstających w wyniku perturbacji jednocząsteczkowych z udziałem stanu $A^1\Pi$ i bardzo często łamiących z tego powodu regułę wyboru $\Delta S = 0$. W niniejszym rozdziale scharakteryzuję przejścia tworzące pasma głównych systemów CO zaobserwowanych w tej pracy, a więc $^1\Sigma^+ \leftrightarrow {}^1\Pi$ oraz $^1\Sigma^+ \leftrightarrow {}^1\Sigma^+$.

10.1. Przejście $^1\Sigma^+ - {}^1\Pi$

Przejścia pomiędzy stanami $B^1\Sigma^+$, $C^1\Sigma^+$ oraz $A^1\Pi$ tworzą odpowiednio pasma systemu Angströma ($B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$), Herzberga ($C^1\Sigma^+ - A^1\Pi$) i Układu Czwartego Dodatniego ($A^1\Pi - X^1\Sigma^+$). Stan $^1\Sigma^+$ dla molekuły dwuatomowej wyróżnia się tym, że jego parzyste poziomy są dodatnie, a nieparzyste ujemne. W stanie $^1\Pi$, ze względu na niezerowy rzut orbitalnego momentu pędu na oś cząsteczki, występuje podwójna degeneracja poziomów energetycznych przy zerowej rotacji. Z tego powodu powstają dwie składowe podwojenia Λ: $F_e(J)$ i $F_f(J)$, których degeneracja zostaje na ogół usunięta poprzez oddziaływania z odległymi stanami elektronowymi (najczęściej typu Σ) lub na skutek lokalnych perturbacji. Oba typy stanów są singletowe, ponieważ wypadkowy spin wszystkich elektronów wynosi $S = 0$, a więc nie obserwuje się w nich rozszczepienia spinowego, a także nie ma w nich rozróżnienia na przypadki Hunda.

Ze względu na to, iż dopuszczalna, minimalna wartość rotacyjnej liczby kwantowej (J_{min}) spełnia zależność $J_{min} = |\Lambda|$, dlatego wynosi ona 1 oraz 0, odpowiednio w przypadku stanu typu $^1\Pi$ oraz $^1\Sigma^+$. W przejściu $^1\Sigma^+ - {}^1\Pi$ powstają trzy gałęzie: P_{11ee}, Q_{11ef} i R_{11ee}. Kombinacja składowych „*e*" stanu górnego ze składowymi „*f*" stanu dolnego w przypadku $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$ i $C^1\Sigma^+ - A^1\Pi$ tworzy gałąź Q_{11ef}, natomiast w paśmie $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ gałąź Q_{11fe} powstaje na skutek przejść pomiędzy „*f*" stanu górnego, a składowymi „*e*" stanu dolnego. Przejścia pomiędzy składowymi „*e*" w obu przypadkach są przyczyną powstawania gałęzi P_{11ee} i R_{11ee}. Schemat przejścia typu $^1\Sigma^+ - {}^1\Pi$ na przykładzie pasma $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$ lub $C^1\Sigma^+ - A^1\Pi$ oraz $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ zaprezentowano na rys. 10.

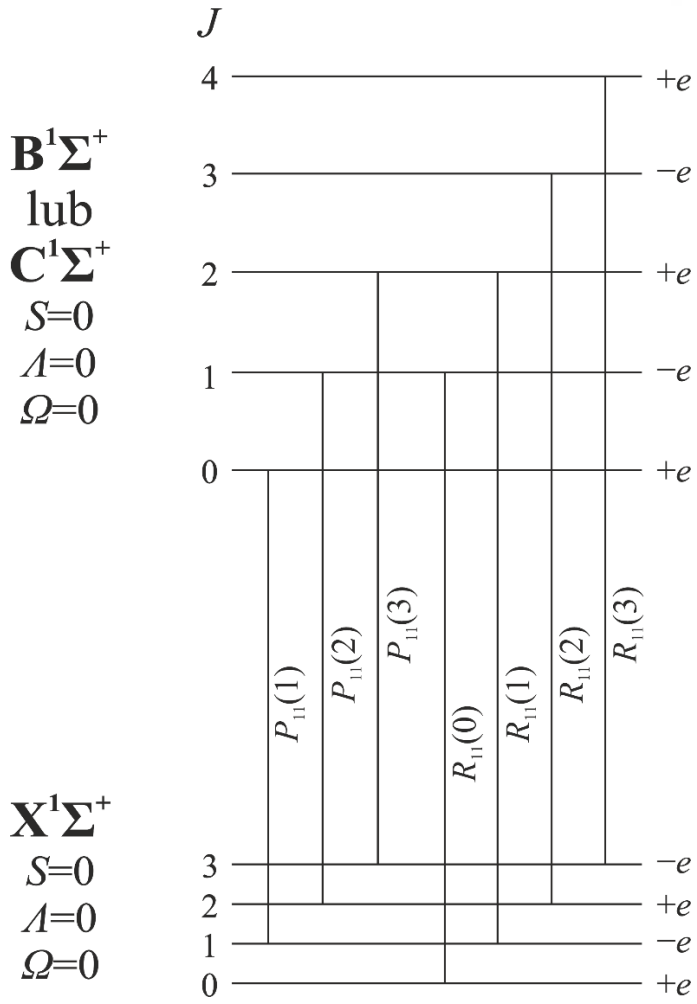


Rys. 10. Schemat przejścia $^1\Sigma^+ - {}^1\Pi$ na przykładzie systemu $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$ lub $C^1\Sigma^+ - A^1\Pi$ oraz systemu $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$.

10.2. Przejście $^1\Sigma^+ - {}^1\Sigma^+$

Przejście $^1\Sigma^+ - {}^1\Sigma^+$ charakteryzuje się tym, że stan zarówno dolny jak i górny jest tego samego typu, w którym poziomy z parzystym całkowitym momentem pędu (scharakteryzowanym rotacyjną liczbą kwantową J) są dodatnie, a z nieparzystym – ujemne. Ponadto ze względu na zerowy rzut orbitalnego momentu pędu ($\Lambda = 0$) na oś cząsteczki nie występuje podwojenie Λ, dlatego $J_{min} = 0$. W tego typu przejściach powstają tylko gałęzie P_{11ee} i R_{11ee} z udziałem wyłącznie składowych „*e*". Stany te są singletowe, a także nie ma w nich rozróżnienia na przypadki Hunda, ponieważ wypadkowy spin wszystkich elektronów wynosi $S = 0$. W tym systemie nie powstaje gałąź Q, ze względu na regułę wyboru (6.2.6) dla przejść dipolowych.

Schemat przejścia typu $^1\Sigma^+ - {}^1\Sigma^+$ na przykładzie $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ lub $C^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ przedstawiono na rys. 11.



Rys. 11. Schemat przejścia $^1\Sigma^+ - {}^1\Sigma^+$ na przykładzie systemów $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ lub $C^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$.

11. Rejestracja i pomiar widm

11.1. Fourierowska spektroskopia emisyjna VIS-FT (Uniwersytet Rzeszowski)

11.1.1. Źródło widm

Widmo emisyjne pasm $B^1\Sigma^+ – A^1\Pi(0, 1), (1, 1), (0, 2), (0, 3)$ oraz $C^1\Sigma^+ – A^1\Pi(0, 1), (0, 2), (0, 3)$ molekuły $^{12}C^{18}O$ otrzymano przy użyciu chłodzonej powietrzem lampy z katodą wnękową (ang. Hollow-Cathode, HC, lamp) wypełnioną drążoną wkładką grafitową. Lampę napełniono izotopowo wzbogaconą mieszaniną spektralnie czystego gazu $^{18}O_2$ (98,1%) oraz $^{16}O_2$ (1,9%). Lampa HC została zaprojektowana i wykonana w Zakładzie Badań Materiałowych i Spektroskopowych Uniwersytetu Rzeszowskiego. Składa się z płaszcza szklanego, dwóch elektrod chromoniklowych – anody w kształcie pierścienia, katody z wkładką grafitową ^{12}C z wydrążeniem o średnicy równej 5 mm oraz okienka kwarcowego o wysokiej transmitancji widmowej w rejonie UV-Vis. Konstrukcję lampy przedstawiono na rys. 12, natomiast wymiary elektrod prezentuje rys. 13.

Anodę i katodę poddano procesowi wyżarzania, aby uniknąć wnikania do plazmy niepożądanych substancji, których widma mogłyby zakłócić analizę badanych systemów. W tym celu lampę napełniono rozrzedzonym helem (ok. 6,7 hPa) i przepuszczano przez nią prąd o natężeniu 130–140 mA przez około 3 minuty, co spowodowało rozgrzanie elektrod w warunkach próżni do temperatury około 1100–1200 ^oC i wyrzucenie zanieczyszczeń znajdujących się w elektrodach do wnętrza lampy. Lampa musiała być cały czas intensywnie chłodzona, aby uniknąć rozszczelnienia elementów na granicy szkło kwarcowe – szkło simax oraz szkło simax – metal doprowadzający prąd do elektrody, które są łączone naturalną żywicą organiczną (tzw. piceiną). Po zakończeniu wygrzewania elektrod odpompowywano całą lotną zawartość wnętrza lampy, a więc hel wraz z uwolnionymi do niego zanieczyszczeniami.

Kolejny etap przygotowania lampy spektralnej trwał około 3 miesiące, kiedy to poddana została działaniu wysokiej próżni pod ciśnieniem dynamicznym poniżej $1{,}3 \cdot 10^{-5}$ hPa za pomocą pompy turbomolekularnej (TURBOLAB 80 Full DN 63 ISO-K, ITR90 DN 25KF) (rys. 14), co odpowiadało ciśnieniu statycznemu ok. $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ hPa w przerwach pomiędzy aktywnością układu próżniowego. Następnym krokiem było wypełnienie wnętrza lampy czystym spektralnie tlenem cząsteczkowym $^{18}O_2$ (Sigma-Aldrich 98,1% $^{18}O_2$) pod ciśnieniem statycznym ~ 3 hPa. Do elektrod przyłożono stałe napięcie prądu

elektrycznego 780 V, w wyniku czego przez gaz przepływał prąd o natężeniu 54 mA. Podczas tego procesu cząsteczki $^{18}O_2$ łączyły się z atomami ^{12}C wybitymi z wnętrza otworu wydrążonego we wkładce grafitowej, tworząc w ten sposób wzbudzone cząsteczki $^{12}C^{18}O$ w fazie gazowej w obszarze plazmy wewnątrzkatodowej.

11.1.2. Rejestracja widm

Widma pasm molekuły $^{12}C^{18}O$ zarejestrowano za pomocą 1,71-metrowego spektrometru Brukera (IFS 125-HR) pracującego w warunkach wysokiej próżni ($p < 0,01$ hPa) zainstalowanego na Uniwersytecie Rzeszowskim (rys. 15). Urządzenie to działa w oparciu o zmodyfikowany interferometr Michelsona. Światło emitowane podczas wyładowania jarzeniowego lampy typu HC jest skupiane poprzez płasko-wypukłą soczewkę kwarcową na aperturze wejściowej urządzenia o odpowiednio dobranej średnicy. Następnie wiązka światła jest kierowana poprzez cztery zwierciadła na beamsplitter kwarcowy (zwierciadło półprzepuszczalne), który rozdziela padającą wiązkę. Jedna część wiązki pada na zwierciadło nieruchome, a druga na ruchome, które znajduje się na szynie o długości 1,71 m. Po powrocie wiązki odbitej od zwierciadła ruchomego, następuje ich interferencja i rejestracja na detektorze, którym jest fotopowielacz całkujący. Rejestruje on zmiany w wypadkowej wiązce świetlnej, co pozwala na utworzenie przez program komputerowy Bruker OPUS [141] widma w domenie czasowej zwanego interferogramem. Wykorzystując odwrotną transformatę Fouriera, interferogram jest przekształcany na widmo w domenie częstotliwości, a następnie w domenie liczb falowych. Badane pasma zarejestrowano w wyniku akwizycji 128 skanów, przeprowadzonej z rozdzielczością instrumentalną 0,018 cm^{-1} przy aperturze wejściowej równej 1 mm. Pasma zarejestrowano w rejonie 17 800–26 100 cm^{-1}. Ich widma zaprezentowano na rysunkach 16–22, gdzie pokazano również ich symulacje uzyskane za pomocą programu PGOPHER [126].

11.1.3. Kalibracja widm

Kalibrację osi częstotliwości przeprowadzono za pomocą linii He-Ne (o długości fali 633 nm) pochodzącej od stabilizowanego częstotliwościowo (± $3{,}3 \cdot 10^{-5}$ cm^{-1}/h) lasera używanego do pomiaru położenia ruchomego zwierciadła w zmodyfikowanym interferometrze Michelsona. Położenie tej linii zostało uprzednio wykalibrowane przez zespół techniczny firmy Bruker metodą opisaną w [142,143] z wykorzystaniem spektroskopii absorpcyjnej (lampy ksenonowej o widmie ciągłym, okienka apertury wejściowej CaF_2, beamsplittera CaF_2 oraz detektora InSb chłodzonego ciekłym azotem). Niepewność (jedno odchylenie standardowe) kalibracji osi częstotliwości oszacowano na 0,004 cm^{-1}.

11.1.4. Pomiar widm

Położenia linii molekularnych wyznaczono dopasowując profil Voigta do doświadczalnych konturów linii spektralnych metodą Levenberga-Marquardta [133,144] za pomocą komercyjnego oprogramowania Bruker – OPUS 8.5 [141]. Aby zwiększyć dokładność, każdy kontur widmowy mierzono indywidualnie. Niepewność dopasowania profilu obliczono za pomocą formuły podanej przez Braulta [145]:

$$u(\sigma) = \frac{k}{\sqrt{N_w}} \frac{\mathrm{FWHM}}{\mathrm{SNR}}, \tag{11.1.4.1}$$

gdzie:

k – stała zależna od algorytmu i modelu użytego do dopasowania kształtu linii (wartość k dla profilu Voigta mieści się w przedziale od 0,75 do 1; przyjęto $k = 1$ dla wszystkich linii, aby uniknąć niedoszacowania niepewności pomiarowej),

N_w – liczba statystycznie niezależnych punktów znajdujących się powyżej szerokości połówkowej linii tj. liczba punktów (N) powyżej połowy maksymalnego natężenia konturu linii podzielona przez współczynnik wypełnienia zerami (ang. *Zero-Filling Factor: ZFF*) interferogramu przed transformatą Fouriera,

FWHM (ang. *Full-Width-at-Half-Maximum*) – szerokość połówkowa (w tym przypadku jest to pełna szerokość w połowie maksimum),

SNR – stosunek sygnału do szumu (ang. *Signal-to-Noise Ratio*).

W przypadku linii blendowanych wyznaczono niepewność rozszerzoną ze współczynnikiem 2.

Ostatecznie SNR zbadanych pasm wyniósł 80:1, 8:1, 90:1 oraz 80:1 w pasmach odpowiednio $B^1\Sigma^+ – A^1\Pi(0, 1)$, (1, 1), (0, 2,) oraz (0, 3), a także 10:1, 20:1 oraz 20:1 w pasmach odpowiednio $C^1\Sigma^+ – A^1\Pi(0, 1)$, (0, 2) oraz (0, 3). Absolutną dokładność pomiaru położenia linii oszacowano na 0,005 cm^{-1}, 0,008 cm^{-1}, 0,006 cm^{-1} oraz 0,005 cm^{-1} dla pasm odpowiednio $B^1\Sigma^+ – A^1\Pi(0, 1)$, (1, 1), (0, 2), (0, 3) oraz 0,01 cm^{-1}, 0,01 cm^{-1} oraz 0,007 cm^{-1} dla pasm odpowiednio $C^1\Sigma^+ – A^1\Pi(0, 1)$, (0, 2) oraz (0, 3). Szerokość połówkowa linii wyniosła 0,1 cm^{-1}, przy czym udział profilu Gaussa w wypadkowym konturze linii wyniósł średnio 94 %. Otrzymane liczby falowe pasm $B^1\Sigma^+ – A^1\Pi(0 ,1)$, (1, 1), (0, 2), (0, 3) oraz $C^1\Sigma^+ – A^1\Pi(0, 1)$, (0, 2), (0, 3) umieszczono w tabelach 4–10. Z kolei liczby falowe ekstralinii powstające w wyniku przejść z poziomów $B^1\Sigma^+(v = 0)$ i $C^1\Sigma^+(v = 0)$ do perturbentów poziomu $A^1\Pi(v = 1–3)$, tj. $a'^3\Sigma^+$, $e^3\Sigma^–$, $d^3\Delta$, $I^1\Sigma^–$ oraz $D^1\Delta$, przedstawiono w tabelach 11–13.

Temperatura plazmy wewnątrzkatodowej została oszacowana na 1100(50) K na podstawie rozkładu obwiedni pików linii rotacyjnych badanych pasm. Taka temperatura pozwoliła na obsadzenie wysoko położonych poziomów rowibronicznych – aż do $J_{max} = 40$, 22, 39 i 40 w przejściach $B^1\Sigma^+ – A^1\Pi(0, 1)$, (1, 1), (0, 2), (0, 3), oraz $J_{max} = 31$, 35 i 34 w pasmach $C^1\Sigma^+ – A^1\Pi(0, 1)$, (0, 2), (0, 3). Widma systemów molekuły $^{12}C^{16}O$, powstające w plazmie katodowej, zostały zinterpretowane i wzięte pod uwagę jako zanieczyszczenia w analizach badanych pasm.

11.2. Fourierowska spektroskopia absorpcyjna VUV-FT (synchrotron Soleil, St. Aubin, Francja)

11.2.1. Źródło widm

Źródłem widm był komercyjnie zakupiony gaz $^{12}C^{18}O$ (Sigma-Aldrich), czysty spektralnie (zawierający 99,9% atomów ^{12}C i 98% atomów $^{18}O_2$). Gaz ten znajdował się w stalowej butli o pojemności 2 litrów, pod ciśnieniem 8 atm, wyposażonej w podwójny zawór (z manometrem): a) typu on/off oraz b) reduktor umożliwiający wprowadzenie gazu pod zadanym ciśnieniem.

Gaz molekularny w warunkach dynamicznych przepływał przez komorę absorpcyjną – otwartą, bezokienkową i wysokotemperaturową (o długości 40 cm lub 20 cm) bądź okienkową MgF_2 (o długości 9 cm), – pod zadanym ciśnieniem (z układem zaworów wejściowych i wyjściowych). W efekcie prześwietlania gazu ciągłym promieniowaniem synchrotronowym uzyskiwane było widmo absorpcyjne badanego gazu $^{12}C^{18}O$ oraz znacznie mniej intensywne widma $^{12}C^{16}O$.

Bezokienkowa komora absorpcyjna, przez którą przepływał wzbogacony izotopowo gaz $^{12}C^{18}O$ była ogrzewana za pomocą komercyjnego elementu Thermocoax [146]. Regulacja temperatury odbywała się w oparciu o sygnał z termopary podłączonej na jednym końcu ogniwa. Maksymalna osiągnięta w ten sposób temperatura wyniosła ~ 900 K [146]. Przepływ gazu był sterowany za pomocą zaworu iglicowego regulującego gęstość kolumnową CO.

W przypadku rejestracji pasm $A^1\Pi - X^1\Sigma^+(1, 0)$, $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+(0, 0)$, $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+(1, 0)$ oraz $C^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+(1, 0)$ badany gaz $^{12}C^{18}O$ był zanieczyszczony innymi izotopologami w ilości 1% $^{12}C^{16}O$, 0,4% $^{12}C^{17}O$ oraz 0,1% $^{13}C^{16}O$. Natomiast podczas pomiaru pasm $A^1\Pi - X^1\Sigma^+(2, 0)$ oraz $A^1\Pi - X^1\Sigma^+(3, 0)$ były to ilości 1% $^{12}C^{16}O$ oraz 0,5% dla pozostałych izotopologów.

11.2.2. Rejestracja widm

Widma absorpcyjne w zakresie próżniowego ultafioletu, zawierające pasma fotoabsorbcji $A^1\Pi(v = 1, 2, 3) \leftarrow X^1\Sigma^+(v = 0)$, $B^1\Sigma^+(v = 0, 1) \leftarrow X^1\Sigma^+(v = 0)$ oraz $C^1\Sigma^+(v = 0) \leftarrow X^1\Sigma^+(v = 0)$ molekuły $^{12}C^{18}O$ zarejestrowano za pomocą spektrometru VUV-FT zainstalowanego jako stacja końcowa o nazwie DESIRS (fr. *Dichroïsme Et Spectroscopie par Interaction avec le Rayonnement Synchrotron*) na odnodze wiązki w synchrotronie SOLEIL (St. Aubin, Francja) (rys. 23).

Do podziału czoła fali w spektrometrze VUV-FT synchotronu SOLEIL zastosowano zwierciadła Fresnela, ponieważ dla fal o długościach krótszych niż 140 nm nie jest możliwe zastosowanie klasycznego beamsplittera optycznego (rys. 23). Zakres spektralny urządzenia to 40 000–25 0000 cm^{-1} (250–40 nm). Spektrometr jest zainstalowany w odnodze pierścienia akumulacyjnego synchrotronu o energii 2,75 GeV. Gdy elektrony, krążąc w pierścieniu akumulacyjnym o długości ok. 354 m, przechodzą przez undulator, ich tor ruchu podlega okresowemu odchylaniu pod wpływem zmiennego pola magnetycznego, co prowadzi do emisji promieniowania synchrotronowego o określonych właściwościach widmowych. Podczas rejestracji rejonów widmowych systemu $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ w izotopologu $^{12}C^{18}O$, szerokość spektralna tak powstałej wiązki wynosiła ok. 5 nm. Maksymalna rozdzielczość spektrometru VUV-FT wynosi 10^6. Więcej informacji na temat linii DESIRS można znaleźć w pracach [147–149].

Wszystkie widma absorpcyjne $^{12}C^{18}O$ zostały zarejestrowane w rejonie próżniowego ultrafioletu 91 750–69 000 cm^{-1}. Pasmo $A^1\Pi(v = 1) \leftarrow X^1\Sigma^+(v = 0)$ zostało uzyskane z wykorzystaniem okienkowej komory absorpcyjnej MgF_2 o długości 9 cm ustawionej na drodze wiązki synchrotronowej. Przez komorę przepływał gaz $^{12}C^{18}O$ pod ciśnieniem 0,15 hPa i temperaturze 293 K co odpowiada zmierzonej gęstości kolumnowej wynoszącej $3 \cdot 10^{16}$ cm^{-2}.

Do rejestracji pasm $B^1\Sigma^+(v = 0, 1) \leftarrow X^1\Sigma^+(v = 0)$ oraz $C^1\Sigma^+(v = 0) \leftarrow X^1\Sigma^+(v = 0)$, czyli rejonu o znacznie krótszych długościach fal, zastosowano bezokienkową komorę absorpcyjną o długości 40 cm i wymiarach 7,5 × 4,5 mm, przez którą przepływał gaz $^{12}C^{18}O$ pod ciśnieniem 0,0054–0,046 hPa. Dla każdego pasma wykonano wielokrotne rejestracje przy gęstości kolumnowej od $2 \cdot 10^{14}$ do $6 \cdot 10^{16}$ cm^{-2} i temperaturze 293 lub 900 K, w celu uzyskania widm, w których w różnym stopniu obsadzone zostały zarówno nisko, jak i wysoko wzbudzone poziomy rotacyjne.

Rejestrację pasma $A^1\Pi - X^1\Sigma^+(2, 0)$ wykonano za pomocą bezokienkowej

komory o długości 20 cm w kształcie litery T, przez którą przepływał gaz $^{12}C^{18}O$ pod ciśnieniem 0,03 i 0,4 hPa, co odpowiada zmierzonym gęstościom kolumnowym $4 \cdot 10^{14}$ i $8 \cdot 10^{15}$ cm^{-2} odpowiednio. Temperatura gazu molekularnego wewnątrz komory wynosiła 850 K. Dodatkowo, rejestracje pasma $A^1\Pi - X^1\Sigma^+(2, 0)$ przeprowadzono również przy użyciu komory absorpcyjnej z okienkiem MgF_2, przez którą przepływał gaz $^{12}C^{18}O$ pod ciśnieniem 400 hPa (duża gęstość kolumnowa) w temperaturze pokojowej, umożliwiając tym samym pomiar bardzo na ogół słabych, dodatkowych linii spektralnych.

Widma pasma $A^1\Pi - X^1\Sigma^+(3, 0)$ zarejestrowano przy użyciu 40 cm bezokienkowej komory absorpcyjnej przy dwóch różnych ciśnieniach mieszaniny gazu $^{12}C^{18}O$: 0,033 i 0,43 hPa. Otrzymywanie widm przeprowadzono w temperaturze 596 K co odpowiada zmierzonym gęstościom kolumnowym wynoszącym $4 \cdot 10^{14}$ i $8 \cdot 10^{15}$ cm^{-2} aż do $J_{max} = 34$ i 54 odpowiednio.

Wszystkie zarejestrowane widma wraz z ich symulacją sporządzoną na podstawie finalnej analizy deperturbacyjnej za pomocą programu PGOPHER [126] oraz ekstralinie zaobserwowane we wszystkich otrzymanych pasmach pokazane są na rysunkach 24–26.

11.2.3. Pomiar widm

Widma rejestrowane za pomocą spektrometru Fouriera zainstalowanego jako końcowa stacja gałęzi DESIRS synchrotronu SOLEIL, dają w wyniku wartości intensywności w funkcji położenia (wartości względne) ruchomego zwierciadła Fresnela. Konwersję tak otrzymanych widm na widma będące funkcją częstotliwości przeprowadzono w oparciu o doświadczalnie zweryfikowany czynnik interpolacyjny *f* oraz odstęp pomiędzy najbliższymi punktami pomiarowymi bieżącego widma, czyli po interpolacji z widma oryginalnego (*ds* [cm^{-1}]), gdzie *f*·*ds* jest interwałem pomiędzy najbliższymi punktami pomiarowymi widma pierwotnego. Procedura ta została szczegółowo opisana w publikacjach [147–149].

Kalibracja osi częstotliwości pasma $A^1\Pi(v = 1) \leftarrow X^1\Sigma^+(v = 0)$ została dokonana za pomocą najlepszych linii analogicznego pasma molekuły $^{12}C^{16}O$ pomierzonych przez Niu i in. [150]. Natomiast kalibracja osi częstotliwości wszystkich pozostałych, zmierzonych w tej pracy pasm, została przeprowadzona za pomocą bardzo dokładnej linii 68 045 cm^{-1} atomu ksenonu Xe (przejście $5p^6 – 5p^58s^2$ [3/2]), pomierzonej przez Dreissen i in. [151]. Linia atomowa Xe pojawia się w naszych widmach ze względu na wykorzystanie dodatkowej komory z gazowym filtrem Xe, umieszczonej przed próbką i służącej do usuwania wyższych harmonicznych generowanych przez undulator synchrotronu. Dreissen i in. [151] badali co prawda jedynie jeden z izotopów atomu ksenonu, a mianowicie ^{132}Xe, lecz wcześniejszy pomiar określający rozszczepienie izotopowe linii Xe [152] wskazuje, że błąd generowany przez użycie jednego tylko izotopu (^{132}Xe) jako wzorca do kalibracji naszych widm eksperymentalnych, zamiast linii pochodzącej z widma mieszaniny o naturalnej zawartości izotopowej pierwiastka Xe, wynosi około 0,002 cm^{-1}, czyli jest nieistotny w granicach dokładności naszych pomiarów. Porównanie kalibracji częstotliwości opartej na Xe ze znanymi nakładającymi się liniami $^{12}C^{16}O$ $B(0) \leftarrow X(0)$ [12] pokazuje zgodność w granicach 0,01 cm^{-1}. Niepewność kalibracji została oszacowana na 0,007 cm^{-1} w paśmie $A^1\Pi – X^1\Sigma^+$(1, 0), 0,01 cm^{-1} w pasmach $B^1\Sigma^+ – X^1\Sigma^+$ (0, 0), $B^1\Sigma^+ – X^1\Sigma^+$(1, 0) oraz $C^1\Sigma^+ – X^1\Sigma^+$ (0, 0). W przypadku pasm $A^1\Pi – X^1\Sigma^+$(2, 0) oraz $A^1\Pi – X^1\Sigma^+$(3, 0) wartość ta wyniosła 0,03 cm^{-1}.

Po kalibracji osi częstotliwości, wszystkie widma poddano inwersji. Następnie przeprowadzono linearyzację linii bazowej dla pasm $A^1\Pi – X^1\Sigma^+$(2, 0) oraz $A^1\Pi – X^1\Sigma^+$(3, 0) [153]. W przypadku $A^1\Pi – X^1\Sigma^+$(3, 0) dodatkowo zastosowano

procedurę wypełniania zerami punktów pomiarowych w transformacie Fouriera ze współczynnikiem wypełnienia równym 4 [141]. Dopasowanie teoretycznego profilu Voigta do doświadczalnych konturów linii widmowych przeprowadzono metodą Levenberga-Marquardta [133,144]. Niepewność dopasowania profilu obliczono za pomocą formuły (11.1.4.1). W przypadku linii blendowanych przyjęto niepewność rozszerzoną ze współczynnikiem 2. W celu zwiększenia dokładności, nie wykonywano pomiarów automatycznych całego widma, ale każdy kontur widmowy mierzono indywidualnie. Całkowitą niepewność linii wyznaczono jako kombinację niepewności przypadkowej wynikającej z dopasowania kształtu teoretycznego do badanej linii widmowej oraz z niepewności systematycznej pochodzącej od kalibracji osi częstotliwości zgodnie ze wzorem

$$u_{całk.}\sqrt{u(\sigma)^2 + u(kal.)^2}. \qquad (11.2.3.1)$$

Bezwzględna dokładność pomiaru liczb falowych została oszacowana na 0,04 cm^{-1} dla pasma (1, 0) oraz 0,03 cm^{-1} dla pasm (2, 0) oraz (3, 0) systemu $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ w molekule $^{12}C^{18}O$.

Wyznaczone liczby falowe tych pasm wraz z ich niepewnościami przedstawiono w tabelach 14–19. Z kolei, liczby falowe linii pochodzących od stanów zaburzających poziomy $A^1\Pi(v = 1,\ 2,\ 3)$, a pojawiające się w przejściach $a'^3\Sigma^+ - X^1\Sigma^+(10,\ 0)$, $a'^3\Sigma^+ - X^1\Sigma^+(12,\ 0)$, $a'^3\Sigma^+ - X^1\Sigma^+(13,\ 0)$, $e^3\Sigma^- - X^1\Sigma^+(4,\ 0)$, $d^3\Delta - X^1\Sigma^+(7,\ 0)$ oraz $I^1\Sigma^- - X^1\Sigma^+(3, 0)$, $I^1\Sigma^- - X^1\Sigma^+(5, 0)$ zestawiono w tabelach 20–22. Maksymalna rotacyjna liczba kwantowa poziomów energetycznych zaangażowanych w utworzenie zaobserwowanych linii widmowych wyniosła $J_{max} = 54$. SNR_{max} dla pasm $A^1\Pi - X^1\Sigma^+(1, 0)$ oraz (2, 0) wyniósł 30:1, a w przypadku $A^1\Pi - X^1\Sigma^+(3, 0)$ wartości te wynosiły 115:1 dla widma niskociśnieniowego oraz 280:1 dla wysokociśnieniowego.

12. Analiza deperturbacyjna

Stan elektronowy $A^1\Pi$ jest rozlegle i wielostanowo zaburzany we wszystkich izotopologach molekuły tlenku węgla w wyniku oddziaływań z poziomami rowibronicznymi wielu stanów elektronowych, zarówno singletowych jak i trypletowych, leżących w jego pobliżu. Długożyciowe stany $a'^3\Sigma^+$, $e^3\Sigma^-$ oraz $d^3\Delta$ zaburzają go na skutek homogenicznych oddziaływań spin-orbita, podczas gdy krótkożyciowe stany $I^1\Sigma^-$ i $D^1\Delta$ są odpowiedzialne za heterogeniczne oddziaływania elektron-rotacja typu $\hat{\boldsymbol{L}}$-uncoupling [84,154–156]. Ponadto, dodatkowym czynnikiem zaburzającym poziom $A^1\Pi$ jest potencjalny pośredni wpływ ze strony stanu $a^3\Pi$. W związku z tym stan $A^1\Pi$ molekuły CO posiada jedną z najbardziej skomplikowanych struktur energetycznych pośród wszystkich stanów elektronowych molekuł dwuatomowych.

Wśród oddziaływań pomiędzy stanem $a^3\Pi$ a innymi stanami, które okazały się istotne w analizie deperturbacyjnej znajdują się:

i) spin-orbita /spin-elektron /$\hat{\boldsymbol{L}}$-uncoupling:
   - $a^3\Pi(v = 13) \sim [e^3\Sigma^-(v = 4), d^3\Delta(v = 7), a'^3\Sigma^+(v = 12)]$,
   - $a^3\Pi(v = 14) \sim e^3\Sigma^-(v = 6)$,

ii) spin-orbita
   - $a^3\Pi(v = 13) \sim [D^1\Delta(v = 3), I^1\Sigma^-(v = 3)]$.

Pierwszym etapem modelowania przejść rowibronicznych z udziałem poziomów $^{12}C^{18}O$ $A^1\Pi(v = 1–3)$ wraz z ujawniającymi się w nich perturbacjami, było wprowadzenie do modelu wartości początkowych parametrów molekularnych, które uzyskałam na podstawie danych literaturowych [89,155,157–160] oraz przeliczeń izotopowych w ramach przybliżenia Borna-Oppenheimera. Na ich podstawie sporządzono także diagramy perturbacji rys. 27, rys. 28 oraz rys. 29 w celu wstępnego wyboru stanów mogących zaburzać badane przeze mnie poziomy $A^1\Pi(v = 1–3)$.

Analizy deperturbacyjne przeprowadzono w oparciu o hamiltonian efektywny oraz metodę jednoczesnego wyznaczania stałych molekularnych i termów [137,138,161,162], ponieważ w ramach obecnej analizy znaleziono bardzo słabe perturbacje (0,02–0,1 cm^{-1}) w górnych poziomach badanych pasm, tj. $^{12}C^{18}O$ $B^1\Sigma^+(v = 0, 1)$ oraz $C^1\Sigma^+(v = 0)$, podobnie jak to miało miejsce w izotopologach $^{13}C^{18}O$ [87], $^{12}C^{18}O$ [66], $^{13}C^{17}O$ [86], $^{12}C^{16}O$, $^{14}C^{16}O$ [163] oraz $^{13}C^{16}O$ [63]. Przy obecnej dokładności można je jednoznacznie zlokalizować jedynie dla $J = 12$ i 34 poziomu $B(v = 0)$ oraz dla

$J = 6$ poziomu B($v = 1$). Dla $J > 40$, mniejsza intensywność linii spektralnych w rejonach wielostanowych zaburzeń nie sprzyja precyzyjnej lokalizacji tak słabych perturbacji. Perturbenci odpowiedzialni za te zaburzenia nie zostali do tej pory zidentyfikowani, a szczegóły tego zagadnienia zostały przedstawione w pracy Hakalla i in. [86] oraz w pracach [14,63,66,86,87,163] (patrz także rys. 30). Wobec tego, poziomy $B^1\Sigma^+(v = 0, 1)$ i $C^1\Sigma^+(v = 0)$, były w rachunku deperturbacyjnym reprezentowane przez termy, a poziomy $A^1\Pi(v = 1–3)$ i jego perturbenci oraz stan podstawowy $X^1\Sigma^+(v = 0)$ za pomocą hamiltonianu efektywnego (stałych molekularnych). Procedura ta będąc jednoczesnym wyznaczaniem stałych i termów oznacza, że zaburzenia pojawiające się w stanach B i C nie mają wpływu na stałe molekularne stanów A, a′, e, d, D, I. Więcej szczegółów tego typu procedury podano w pracach [137,138,161,162]. Wartości termów $B^1\Sigma^+(v = 0)$ i $C^1\Sigma^+(v = 0)$ zostały ustalone w analizie deperturbacyjnej do wartości uzyskanych przez Malicką i in. [1], natomiast termy poziomu odniesienia $X^1\Sigma^+(v = 0)$ zostały ustalone do wartości podanych przez Coxona i in. [157]. Metoda ta pozwoliła przetestować istotność 119 interakcji bezpośrednich i pośrednich, potencjalnie wpływających na poziomy $A^1\Pi(v = 1–3)$ (patrz tabele 23, 24 i 25). Analizę deperturbacjną przeprowadzono wykorzystując program PGOPHER [91,126] wraz z jego integralnym podprogramem, który został napisany w naszym zespole badawczym.

Wartości parametrów perturbacji, potrzebne jako wartości wejściowe modelu lub wykorzystywane w przypadku istotnych oddziaływań, których wyznaczanie jest z różnych powodów nieuzasadnione statycznie, obliczono na podstawie: *(i)* oscylacyjnych całek nakrywania $\langle v_i | v_j \rangle$ lub całek operatora rotacji $\langle v_i | \widehat{B(R)} | v_j \rangle$; oraz *(ii)* wykorzystując opublikowane do tej pory elektronowe niezmienniki izotopowe wybranych odziaływań jednocząsteczkowych:

ad. *(i)* Oscylacyjne całki nakrywania $\langle v_i | v_j \rangle$ i całki operatora rotacji $\langle v_i | \widehat{B(R)} | v_j \rangle$ zostały obliczone w ramach niniejszej dysertacji na podstawie funkcji potencjału RKR stanów $^{12}C^{18}O$ A, d, e, a′, I i D uzyskanych z izotopowo przeliczonych stałych równowagowych, które podał Field [89], Le Floch i in. [155], Field i in. [84,90], Kittrell i in. [160] oraz Yamamoto i in. [164] z wykorzystaniem programu LEVEL autorstwa LeRoy [165] oraz FRACON napisanego przez Junga [166] i później zmodyfikowanego przez Jakubka [167].

ad. *(ii)* Niezbędne elektronowe niezmienniki izotopowe związane

z oddziaływaniami w obrębie stanu $A^1\Pi$, a więc perturbacji spin-orbita $\boldsymbol{a}_{A\sim d,e,a'}$ oraz elektron-rotacja $\boldsymbol{b}_{A\sim D,I}$ zaczerpnięto z publikacji Hakalla i in. [85] dla perturbacji $A^1\Pi \sim [a'^3\Sigma^+, D^1\Delta]$, oraz z pracy Le Floch i in. [155] dla perturbacji $A^1\Pi \sim [e^3\Sigma^-, d^3\Delta, I^1\Sigma^-]$. Z kolei, elektronowe niezmienniki oddziaływań związanych ze stanem $a^3\Pi$, a więc pochodzące od złożonych perturbacji spin-orbita/spin-elektron $\boldsymbol{a}_{a\sim e,d,a'}$ i elektron-rotacja $\boldsymbol{b}_{a\sim e,d,a'}$ oraz spin-orbita $\boldsymbol{a}_{a\sim D,I}$ zaczerpnięto z publikacji Field i in. [90] dla perturbacji $a^3\Pi \sim [e^3\Sigma^-, d^3\Delta, a'^3\Sigma^+, I^1\Sigma^-]$ oraz Garetz i in. [159] dla oddziaływań $a^3\Pi \sim D^1\Delta$.

Wartości parametrów perturbacji dla oddziaływań perturbentów ze stanem $A^1\Pi$ wyznaczano w oparciu o równania podane przez LeFloch i in. [155]:

$$\alpha_{A\sim d} = \langle A^1\Pi, v_A|\widehat{H}^{SO}|d^3\Delta, v_d\rangle = -\left(\frac{\sqrt{2}}{4}\right)\boldsymbol{a}_{A\sim d}\langle v_A|v_d\rangle, \tag{12.1}$$

$$\alpha_{A\sim e} = \langle A^1\Pi, v_A|\widehat{H}^{SO}|e^3\Sigma^-, v_e\rangle = -\left(\frac{1}{4}\right)\boldsymbol{a}_{A\sim e}\langle v_A|v_e\rangle, \tag{12.2}$$

$$\alpha_{A\sim a'} = \langle A^1\Pi, v_A|\widehat{H}^{SO}|a'^3\Sigma^+, v_{a'}\rangle = -\left(\frac{1}{4}\right)\boldsymbol{a}_{A\sim a'}\langle v_A|v_{a'}\rangle, \tag{12.3}$$

$$\begin{aligned} 2\beta_{A\sim I}\sqrt{J(J+1)} &= \langle A^1\Pi, v_A|\widehat{H}^{RE}|I^1\Sigma^-, v_I\rangle \\ &= -\sqrt{J(J+1)}\boldsymbol{b}_{A\sim I}\langle v_A|\widehat{B(R)}|v_I\rangle, \end{aligned} \tag{12.4}$$

$$\begin{aligned} \beta_{A\sim D}\sqrt{J(J+1)-2} &= \langle A^1\Pi, v_A|\widehat{H}^{RE}|D^1\Delta, v_D\rangle \\ &= \sqrt{J(J+1)-2}\boldsymbol{b}_{A\sim D}\langle v_A|\widehat{B(R)}|v_D\rangle. \end{aligned} \tag{12.5}$$

Wartości parametrów perturbacji dla oddziaływań perturbentów ze stanem $a^3\Pi$ wyznaczano na podstawie publikacji Field i in. [90] (tabela IV str. 390) oraz Garetz i in. [159] jak również Field i in. [154] (tabela IV str. 370) z transpozycji elementów używanych w tych pracach do nowszych, używanych m.in. w hamiltonianie efektywnym programu PGOPHER [91,126]:

$$(\eta_{a\sim d})_i = -\left(\frac{\sqrt{12}}{4}\right)\boldsymbol{a}_{a\sim d}\langle v_a|v_d\rangle_i \text{ dla } \eta >> \xi, \tag{12.6}$$

$$(\xi_{a\sim d})_i = \boldsymbol{b}_{a\sim d}\langle v_a|\widehat{B(R)}|v_d\rangle_i, \tag{12.7}$$

$$(\eta_{a\sim e})_i = \left(\frac{\sqrt{6}}{4}\right)\boldsymbol{a}_{a\sim e}\langle v_a|v_e\rangle_i \text{ dla } \eta >> \xi, \tag{12.8}$$

$$(\xi_{a\sim e})_i = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)\boldsymbol{b}_{a\sim e}\langle v_a|\widehat{B(R)}|v_e\rangle_i, \tag{12.9}$$

$$(\eta_{a\sim a'})_i = -\left(\frac{\sqrt{6}}{4}\right)\boldsymbol{a}_{a\sim a'}\langle v_a|v_{a'}\rangle_i \text{dla } \eta >> \xi, \tag{12.10}$$

$$(\xi_{a\sim a'})_i = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)\boldsymbol{b}_{a\sim a'}\langle v_a|\widehat{B(R)}|v_{a'}\rangle_i, \tag{12.11}$$

$$(\eta_{\mathrm{a\sim I}})_i = -\left(\frac{\sqrt{3}}{4}\right)\boldsymbol{a}_{\mathrm{a\sim I}}\langle v_{\mathrm{a}}|v_{\mathrm{I}}\rangle_i \tag{12.12}$$

$$(\eta_{\mathrm{a\sim D}})_i = -\left(\frac{\sqrt{6}}{4}\right)\boldsymbol{a}_{\mathrm{a\sim D}}\langle v_{\mathrm{a}}|v_{\mathrm{D}}\rangle_i \tag{12.13}$$

gdzie:

$\widehat{H}^{\mathrm{SO}}$ – operator spin-orbita,

$\widehat{H}^{RE}$ – operator elektron-rotacja,

$\boldsymbol{a}$ – elektronowy niezmiennik izotopowy oddziaływania spin-orbita

$\boldsymbol{a} = \langle 2\pi\,|a\hat{l}^{+}|2\sigma\rangle$,

$\boldsymbol{b}$ – elektronowy niezmiennik izotopowy oddziaływania elektron-rotacja

$\boldsymbol{b} = \langle 2\pi\,|\hat{l}^{+}|2\sigma\rangle$.

α – parametr oddziaływania spin-orbita wg starszej, nieużywanej już dzisiaj definicji,

β – parametr oddziaływania elektron-rotacja ($\hat{\boldsymbol{L}}$-uncoupling) wg starszej, nieużywanej już dzisiaj definicji,

$\langle v_X|v'_Y\rangle$ – oscylacyjna całka nakrywania,

$\langle v_X\,|\widehat{B(R)}|v'_Y\rangle$ – całka operatora rotacyjnego w cm^{-1}.

Zależności między współcześnie stosowanymi definicjami parametrów perturbacji spin-orbita η oraz elektron-rotacja ξ, a tymi, które były historycznie używane [89,155,159], tj. α i β, wynikają z zsymetryzowanych elementów macierzy oddziaływań składowych *e/f* i mają następującą postać: α i β, odpowiednio:

$$\eta_{\mathrm{A\sim e,d,a'}} = -\alpha_{\mathrm{A\sim e,d,a'}} \cdot \sqrt{3} \tag{12.14}$$

$$\xi_{\mathrm{A\sim I}} = -\beta_{\mathrm{A\sim I}} \cdot \sqrt{2} \tag{12.15}$$

$$\xi_{\mathrm{A\sim D}} = \beta_{\mathrm{A\sim D}} \tag{12.16}$$

$$\eta_{\mathrm{a\sim e,d,a'}} = -(\alpha_{\mathrm{a\sim e,d,a'}} + \beta_{\mathrm{a\sim e,d,a'}}) \cdot 2\sqrt{3} \tag{12.17}$$

$$\xi_{\mathrm{a\sim e,d,a'}} = \beta_{\mathrm{a\sim e,d,a'}} \tag{12.18}$$

$$\eta_{\mathrm{a\sim I,D}} = -\alpha_{\mathrm{a\sim I,D}} \cdot \sqrt{3}, \tag{12.19}$$

gdzie:

η – jest parametrem oddziaływania spin-orbita,

ξ – jest parametrem oddziaływania elektron-rotacja typu $\hat{\boldsymbol{L}}$-uncoupling.

Na każdym etapie rachunku weryfikowano macierz korelacji, której elementy wykazały finalnie odpowiednio niski stopień (mniejszy niż 0,9) wzajemnego skorelowania pomiędzy wyznaczanymi parametrami modelu. Średni błąd kwadratowy

(ang. *Root-Mean-Square Error: RMSE*) nieważonych rezyduów wszystkich liczb falowych linii użytych w rachunku deperturbacyjnym wyniósł 0,011 cm^{-1}, 0,012 cm^{-1} oraz 0,015 cm^{-1} odpowiednio dla poziomu $A^1\Pi(v = 1)$, $A^1\Pi(v = 2)$ oraz $A^1\Pi(v = 3)$. Wartości te świadczą o tym, że dopasowany model satysfakcjonująco odtworzył obszerny zestaw danych eksperymentalnych w granicach ich dokładności.

Wyznaczone w ramach obecnej analizy stałe molekularne poziomów $A^1\Pi(v = 1–3)$ oraz parametry wykrytych perturbacji umieszczono w tabelach 26, 27, 28, gdzie skonfrontowano je ze znanymi do tej pory w literaturze [7,15] analogami. Porównanie to ma jednak ograniczony charakter w przypadku stałych rotacyjnych (szczególnie *T* oraz *B)* ze względu na zastosowanie odmiennego operatora rotacji w hamiltonianie efektywnym. W naszej analizie jest nim, zgodnie z zaleceniami IUPAC [97], operator całkowitego momentu pędu bez spinu $\widehat{\boldsymbol{N}}$, podczas gdy w pracach [7,15] zastosowano operator $\widehat{\boldsymbol{R}}$. Różnice wynikające ze stosowania operatorów $\widehat{\boldsymbol{N}}$ oraz $\widehat{\boldsymbol{R}}$ dotyczą zmiany wartości położenia poziomów (T_v) o czynnik $B\Lambda^2$ oraz stałej rotacyjnej *B* o faktor $2D\Lambda^2$ [91,131].

Wyznaczone parametry molekularne podaliśmy w niektórych przypadkach z niepewnościami więcej niż dwucyfrowymi (patrz tabele 26–28). Wynika to ze znaczenia czułości dopasowanych wartości, tak aby odtworzone za ich pośrednictwem termy znajdowały się w granicach rzeczywistego odchylenia standardowego, tak jak to zdefiniował Watson [168]. Wspomniana czułość S_j jest to zmiana wartości parametru, która zwiększa całkowity błąd dopasowania o współczynnik nie większy niż $0{,}1/n_{par}$, gdzie n_{par} jest ilością wyznaczanych parametrów. W programie PGOPHER liczba cyfr znaczących podawana w odchyleniu standardowym parametru, a poprzez to w samej wartości parametru, jest określana właśnie na podstawie czułości S_j i jest zwiększana, jeśli czułość jest mniejsza niż 0,1 części odchylenia standardowego [91]. Wyznaczono także doświadczalne termy poziomów rowibronicznych $v = 1–3$ stanu $A^1\Pi$ oraz ich perturbentów jak również termy poziomów $B^1\Sigma^+(v = 0, 1)$ oraz $C^1\Sigma^+(v = 0)$ i umieszczono je w tabelach 29–34. Wartości termów zredukowanych w funkcji $J(J+1)$ przedstawiono na rys. 31–33.

Na rysunku 34 zaprezentowano w funkcji oscylacyjnej liczby kwantowej *v*, wartości wyznaczonych stałych molekularnych *T*, *B*, *D* oraz *q (*wraz z ich niepewnościami) uzyskane w wyniku analiz deperturbacyjnych poziomów $A^1\Pi(v = 0–3)$ przeprowadzonych przez Trivikrama i in. [66] dla poziomu oscylacyjnego $A^1\Pi(v = 0)$ oraz w niniejszej dysertacji dla poziomów $A^1\Pi(v = 1–3)$.

Oddziaływania jednocząsteczkowe zostały wyrażone również za pomocą procentowego udziału charakteru $^1\Pi$, $^3\Sigma^-$ oraz $^3\Sigma^+$ w poszczególnych poziomach rowibronicznych o parzystości *e* oraz *f* rozpatrywanych stanów. Udział ten wyliczono jako $c_{ik}^2 \cdot 100\%$, gdzie $c_{ik} = \langle \Phi_k | \Psi_i \rangle$ jest współczynnikiem zmieszania funkcji falowych oddziałujących poziomów. Współczynnik ten wyodrębnia się z wektorów własnych macierzy energii po jej diagonalizacji w modelu finalnym. Wyniki zebrano w tabelach 29, 30, 32, 33 i tabeli 34 oraz przedstawiono na rys. 35–38

Indywidualne parametry perturbacji, wyznaczone w finalnej analizie deperturbacyjnej poziomów $A^1\Pi(v = 0,\ 1,\ 2$ i $3)$ w $^{12}C^{18}O$, zebrano wraz z ich niepewnościami w kolumnie 5 i 6 tabeli 35. Każdy z tych parametrów posłużył do wyznaczenia elektronowych niezmienników izotopowych perturbacji spin-orbita oraz elektron-rotacja opartych na danych doświadczalnych, które to wartości zamieszczono wraz z ich niepewnościami w kolumnach 9 i 9a oraz 11 i 11a, odpowiednio. Obliczono je za pomocą:

(i) oscylacyjnych całek nakrywania $\langle v_A | v_{a',e,d} \rangle$ i całek operatora rotacyjnego $\langle v_A | \widehat{B(R)} | v_{I,D} \rangle$ dla oddziaływań $A^1\Pi \sim [a'^3\Sigma^+, e^3\Sigma^-, d^3\Delta]$ i $A^1\Pi \sim [\ I^1\Sigma^-, D^1\Delta]$ odpowiednio;

(ii) zależności $\alpha_{A \sim e,d,a'}(\boldsymbol{a}_{A \sim e,d,a'})$ i $\beta_{A \sim I,D}(\boldsymbol{b}_{A \sim I,D})$ z równań (12.1–12.5);

(iii) oraz zależności $\eta_{A \sim e,d,a'}(\alpha_{A \sim e,d,a'})$ i $\xi_{A \sim I,D}(\beta_{A \sim I,D})$ z równań (12.14–12.16) dla oddziaływań związanych ze stanem $A^1\Pi$.

Metodę obliczania oscylacyjnych całek nakrywania $\langle v_i | v_j \rangle$ (kolumna 3) oraz całek operatora rotacji $\langle v_i | \widehat{B(R)} | v_j \rangle$ (kolumna 4) opisano we wcześniejszej części niniejszego rozdziału. Tym samym sposobem wyznaczono także *R*-centroidy (kolumna 2), które reprezentują odległości międzyjądrowe dla maksymalnych wartości oscylacyjnych całek nakrywania oddziałujących poziomów. Dla prawie zdegenerowanych poziomów oscylacyjnych dowolnych dwóch diabatycznie przecinających się krzywych potencjalnych, *R*-centroida ma tę właściwość, że jest prawie równa wartości *R* (wyrażonej jako R_c), w miejscu przecięcia się obu krzywych [84]. Na podstawie niniejszej tabeli można zauważyć, że w przypadku zaburzeń pomiędzy dowolną parą stanów elektronowych, *R*-centroidy są w przybliżeniu stałe.

Średnią ważoną elektronowego niezmiennika izotopowego perturbacji spin-orbita ***a*** oraz elektron-rotacja ***b***, gdzie wagą była odwrotność kwadratu ich niepewności, oznaczono pogrubioną czcionką i zamieszczono w kolumnach 10 i 12 tabeli 35,

odpowiednio. W kolumnach tych podano dla porównania wszystkie analogiczne wartości wyznaczone do tej pory w literaturze na podstawie sześciu różnych izotopologów: *(i)* $^{12}C^{16}O$ [90,155] oraz obliczone w ramach dysertacji na podstawie parametrów perturbacji podanych w pracach [150,169]; *(ii)* $^{12}C^{17}O$ [85]; *(iii)* $^{13}C^{16}O$ (obliczone w ramach obecnej pracy na podstawie parametrów perturbacji podanych w pracy [170]; *(iv)* $^{12}C^{18}O$ wyznaczone w ramach niniejszej dysertacji [1–3] oraz obliczone na podstawie indywidualnych parametrów perturbacji podanych w publikacjach [7,15,66] *(v)* $^{13}C^{17}O$ [86]; oraz *(vi)* $^{13}C^{18}O$ [87,171,172]. Porównanie to przedstawiono na rys. 39 dla niepewności w zakresie od 1σ do 3σ.

W wyniku przeprowadzonej w tej pracy analizy deperturbacyjnej, poziom $A^1\Pi(v = 1)$ oraz jego perturbenci, jak również poziomy $B^1\Sigma^+(v = 0, 1)$ i $C^1\Sigma^+(v = 0)$ zostały opisane za pomocą zbioru 157 niezależnych parametrów, w tym (*i*) 9 zdeperturbowanych stałych molekularnych poziomów $A^1\Pi(v = 1)$, $a'^3\Sigma^+(v = 10)$, $D^1\Delta(v = 1)$ i $I^1\Sigma^-(v = 2)$; *(ii)* 6 parametrów oddziaływań spin-orbita $A^1\Pi \sim [a'^3\Sigma^+, e^3\Sigma^-, d^3\Delta]$ oraz elektron-rotacja typu $\hat{\boldsymbol{L}}$-uncoupling $A^1\Pi \sim [D^1\Delta, I^1\Sigma^-]$; (*iii*) jak również 142 termów dla poziomów $B^1\Sigma^+(v = 0, 1)$ i $C^1\Sigma^+(v = 0)$.

Do przeprowadzenia analizy deperturbacyjnej poziomu $A^1\Pi(v = 2)$, do modelu włączono również dane o wysokiej dokładności, pochodzące z 541 przejść z 5 pasm: (*i*) $B^1\Sigma^+ – A^1\Pi(0, 2)$ i $C^1\Sigma^+ – A^1\Pi(0, 2)$ otrzymane metodą spektroskopii Vis-FT oraz (*ii*) $A^1\Pi – X^1\Sigma^+(2, 0)$, $B^1\Sigma^+ – X^1\Sigma^+(0, 0)$, $C^1\Sigma^+ – X^1\Sigma^+(0, 0)$, otrzymane za pomocą spektroskopii VUV-FT. W rezultacie otrzymano 17 niezależnych, zdeperturbowanych parametrów: 11 stałych molekularnych dla poziomów $A^1\Pi(v = 2)$, $e^3\Sigma^-(v = 4)$, $d^3\Delta(v = 7)$, $a'^3\Sigma^+(v = 12)$ oraz $I^1\Sigma^-(v = 3)$; 3 parametry sprzężenia spin-orbita opisujące zaburzenia $A^1\Pi(v = 2) \sim e^3\Sigma^-(v = 4)$, $d^3\Delta(v = 7)$ i $a'3\Sigma^+(v = 12)$ oraz 3 parametry interakcji elektron-rotacja ($\hat{\boldsymbol{L}}$-uncoupling) $A^1\Pi(v = 2) \sim [I^1\Sigma^-(v = 3, 4), D^1\Sigma^-(v = 3)]$.

W wyniku przeprowadzenia analizy deperturbacyjnej poziomu $A^1\Pi(v = 3)$, na podstawie 571 linii molekularnych, otrzymano 13 parametrów w tym 9 zdeperturbowanych stałych molekularnych poziomu $A^1\Pi(v = 3)$, $a'^3\Sigma^+(v = 13)$, $D^1\Delta(v = 4)$ oraz $I^1\Sigma^-(v = 5)$ jak również 2 parametry perturbacji spin-orbita $A^1\Pi(v = 3) \sim [e^3\Sigma^-(v = 6), a'^3\Sigma^+(v = 13)]$ oraz 2 parametry oddziaływania elektron-rotacja ($\hat{\boldsymbol{L}}$-uncoupling) $A^1\Pi(v = 3) \sim [I^1\Sigma^-(v = 5), D^1\Delta(v = 4)]$.

Wyniki wszystkich trzech, opisanych powyżej rachunków deperturbacyjnych poziomu $^{12}C^{18}O$ $A^1\Pi(v = 1)$, $A^1\Pi(v = 2)$ oraz $A^1\Pi(v = 3)$, zamieszczono w tabelach 26–

28, odpowiednio i porównano je z analogicznymi wartościami wyznaczonymi w jedynych, przeprowadzonych do tej pory rachunkach deperturbacyjnych przez Beaty i in. [7] oraz Haridass i in. [15].

13. Dyskusja uzyskanych wyników

13.1. Poziom $A^1\Pi(v = 1)$ w $^{12}C^{18}O$

Wytypowanie poziomów podejrzanych o zaburzanie badanego poziomu $A^1\Pi(v = 1)$ dokonano za pomocą diagramu 27. W poszukiwaniach tych uwzględniono nie tylko poziomy diabatycznie przecinające badany poziom, ale także poziomy, z którymi się nie przecina, ale leżą one w jego bliskim sąsiedztwie energetycznym i uzyskują korzystne czynniki Francka-Condona związane z rozważanym poziomem. Dzięki analizie deperturbacyjnej stwierdzono, że najsilniejsze zaburzenia struktury energetycznej poziomu A(1) pochodzą od poziomów $a'^3\Sigma^+(10)$, $D^1\Delta(1)$ i $I^1\Sigma^-(2)$, z którymi diabatyczne krzyżowanie się zachodzi w rejonie obserwowanym doświadczalnie.

Inne istotne oddziaływania, a mianowicie A(1) ~ [d(6), a′(11)], pochodzą także od diabatycznego przecięcia się tych poziomów, ale w rejonie znajdującym się poza obserwowanym w doświadczeniu obszarem, co stało się przyczyną braku statystycznego określania się parametrów tych perturbacji i konieczności ich ustalenia w rachunku do wartości zaczerpniętych z obliczeń teoretycznych.

Na energie poziomu A(1) istotny wpływ mają również nieprzecinające go w przybliżeniu diabatycznym poziomy I(0, 1, 3), e(1, 2) i d(4, 5) co zostało uwzględnione w modelu. Spośród nich, tylko parametry perturbacji związane z poziomami I(1) i d(5) udało się wyznaczyć w finalnej analizie deperturbacyjnej, ponieważ poziomy te znajdują się względnie blisko A(1) i mają w odniesieniu do niego wystarczająco dużą wartość czynników Francka-Condona.

Z naszych danych wynika, że nie istnieje istotna, bezpośrednia interakcja pomiędzy poziomami A(1) oraz $a^3\Pi(11, 12)$ leżącymi w swoim bezpośrednim sąsiedztwie. Brak oddziaływania wynika z bardzo małych wartości oscylacyjnych całek nakrywania pomiędzy tymi poziomami $\langle v_{A(1)}|v_{a(11)}\rangle = 2{\cdot}10^{-5}$ oraz $\langle v_{A(1)}|v_{a(12)}\rangle = 6{,}1{\cdot}10^{-5}$. Nie stwierdzono także żadnego wpływu poziomów a(11, 12) na A(1) za pośrednictwem innych, zbadanych perturbentów. Podsumowanie dyskusji dla wszystkich 47 przetestowanych perturbacji przedstawiono w tabeli 23. W ostatecznym rachunku brano pod uwagę tylko te, które miały znaczący wpływ na model.

Finalną analizę deperturbacyjną przeprowadzono na podstawie danych eksperymentalnych obejmujących 626 przejść pochodzących z: (*i*) pasm $B^1\Sigma^+ – A^1\Pi(0,$

1), (1, 1) oraz $C^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 1)$ uzyskanych za pomocą emisyjnej spektroskopii Vis-FT oraz pasm $A^1\Pi - X^1\Sigma^+(1, 0)$, $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+(0, 0)$, $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+(1, 0)$ oraz $C^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+(1, 0)$ zarejestrowanych za pomocą absorbcyjnej spektroskopii próżniowego ultrafioletu VUV-FT. Uzyskane stałe molekularne i parametry perturbacji podano w tabeli 26.

Podczas analizy zidentyfikowano 21 extralinii, które zebrano w tabelach 11 i 20. Wśród nich są przejścia promieniste zabronione regułami wyboru dla molekuły heteronuklearnej w przypadku zarówno *(a)* jak i *(b)* Hunda. Ich pojawienie się wynika z oddziaływania momentów pędu pomiędzy poziomem $A^1\Pi(v = 1)$, a jego perturbentami. Tak więc sprzężenie spin-orbita $A^1\Pi(v = 1) \sim a'^3\Sigma^+(v = 10)$ doprowadziło do powstania zaobserwowanych w tej pracy, zabronionych spinowo przejść $B^1\Sigma^+(v = 0, 1) - a'^3\Sigma^+(v = 10)$, $C^1\Sigma^+(v = 0) - a'^3\Sigma^+(v = 10)$ oraz $a'^3\Sigma^+(v = 10) - X^1\Sigma^+(v = 0)$; oddziaływanie elektron-rotacja (typu $\hat{\boldsymbol{L}}$-uncoupling) $A^1\Pi(v = 1) \sim D^1\Delta(v = 1)$ doprowadziło do powstania zabronionych regułą wyboru $\Delta\Lambda = 0 \pm 1$ przejść $B^1\Sigma^+(v = 0) - D^1\Delta(v = 1)$ oraz $C^1\Sigma^+(v = 0) - D^1\Delta(v = 1)$; oddziaływanie elektron-rotacja ($\hat{\boldsymbol{L}}$-uncoupling) $A^1\Pi(v = 1) \sim I^1\Sigma^-(v = 2)$ doprowadziło do powstania przejścia $B^1\Sigma^+(v = 0) - I^1\Sigma^-(v = 2)$, zabronionego zakazem kombinowania stanów Σ^+ i Σ^-.

Innym sposobem przedstawienia wielkości konkretnych oddziaływań jednocząsteczkowych jest wyznaczenie procentowego udziału charakteru $^1\Pi$ w poszczególnych składowych *e* oraz *f* rozpatrywanych poziomów, jak to zaprezentowano na rysunku 35. Osłabienie charakteru $^1\Pi$ poziomu $A^1\Pi(v = 1)$ powodują stany istotnie z nim oddziałujące. Najwięcej tego charakteru przejęły składowe F_{1e} i F_{1f} poziomu $D^1\Delta(v = 1)$ (41% $^1\Pi$ dla $J = 27$), składowa F_{1f} poziomu $I^1\Sigma^-(v = 2)$ (34% dla $J = 35$), a także składowa F_{2e} poziomu $a'^3\Sigma^+(v = 10)$ (26% dla $J = 14$). Znacznie mniejszy udział charakteru $^1\Pi$ zawierają składowe F_{1f} i F_{3f} poziomu $a'^3\Sigma^+(v = 10)$ (~18% udziału $^1\Pi$ dla $J = 12$ i ~5% dla $J = 17, 18$) oraz wszystkie składowe poziomu $d^3\Delta(v = 5)$ (~1 % dla $J = 1–3$). W wyniku tych zapożyczeń, charakter $^1\Pi$ stanu $A^1\Pi(v = 1)$ ulega oczywiście zubożeniu. Jak pokazano na rysunku 35, poziomy $A^1\Pi(v = 1)$ i $d^3\Delta(v = 5)$, które nie przecinają się diabatycznie, mają najsilniej zmieszane charaktery przy niskim *J*. Ich interakcja stopniowo maleje dla coraz wyższych poziomów rotacyjnych.

Wiele linii w pasmach B – A(1, 1) i C – A(0, 1) jest słabych lub/i blendowanych: 45% w C – A(0 ,1), 41% w B – A(1, 1) i 36% w B – A(0, 1), stąd wyznaczone liczby falowe tych linii obarczone są większą niepewnością niż pozostałe, biorące udział w finalnym rachunku deperturbacyjnym. W przypadku tych mniej pewnych linii, zbadano ich wpływ na tenże rachunek. Przeprowadzono symulację pomijającą wszystkie

blendowane i słabe linie pojawiające się w wyżej wymienionych pasmach. W wyniku tego testu niepewności stałych molekularnych, parametrów zaburzeń oraz termów, a także średni błąd kwadratowy nieważonych rezyduów RMS znacznie wzrosły. Znaleźliśmy tym samym potwierdzenie, iż w naszym modelu każda linia, nawet słaba i blendowana, ma istotne znaczenie.

Na rysunku 31 zaprezentowano doświadczalne termy zredukowane poziomów rowibronicznych stanu $A^1\Pi(v = 1)$ oraz jego perturbentów. Największe przesunięcie termów (ok. 2,8 cm^{-1}) zachodzi dla oddziaływania elektron-rotacja A(1) ~ I(2) dla $J = 35$ i jest ono większe niż przesunięcie dla tej samej natury oddziaływania A(1) ~ D(1) dla $J = 27$. Dzieje się tak pomimo tego, że oscylacyjna całka nakrywania $\langle v_{A(1)}|\widehat{B(R)}|v_{I(2)}\rangle$ okazuje się mieć mniejszą wartość bezwzględną (−0,4588 cm^{-1}) niż dla poziomów A(1) i D(1) $\left(\langle v_{A(1)}|\widehat{B(R)}|v_{D(1)}\rangle = -0{,}5706\ cm^{-1}\right)$. Dodatkowo odległość pomiędzy poziomami A(1) i I(2) dla $J = 35$ jest dla niezaburzonego przypadku większa (ok. 2,9 cm^{-1}) niż analogiczny dystans pomiędzy A(1) i D(1) dla $J = 27$ (ok. 0,9 cm^{-1}). Takie nietypowe zachowanie jest wynikiem natury występującego oddziaływania, które ma charakter rotacyjny, a zatem jego wielkość jest w przybliżeniu proporcjonalna do J.

Maksymalne zaburzenie energii poziomu A(1), spowodowane oddziaływaniem $A^1\Pi(v = 1) \sim a'^3\Sigma^+(v = 10)$, wynosi 2 cm^{-1} i występuje dla $J = 12$. Paradoksalnie, skutki tego zaburzenia, które ma naturę spinowo-orbitalną, okazują się mniejsze niż oddziaływania elektron-rotacja $A^1\Pi(v = 1) \sim I^1\Sigma^-(v = 2)$, pomimo bliskiej degeneracji poziomów A(1) i a′(10) dla $J = 12$, które są oddalone od siebie zaledwie o 2,8 cm^{-1}. Wyjaśnienia należy szukać w bezwzględnych wartościach oscylacyjnych całek nakrywania, które to dla pary poziomów a′(10) – A(1) są zdecydowanie mniejsze $\left(\langle v_{A(1)}|v_{a'(10)}\rangle = -0{,}1388\right)$ niż dla pary poziomów A(1) – I(2) $\left(\langle v_{A(1)}|\widehat{B(R)}|v_{I(2)}\rangle = -0{,}4588\ cm^{-1}\right)$.

Na rysunku 27, za pomocą którego wytypowano potencjalnych perturbentów poziomu A(1), przedstawiono wszystkie stany elektronowe i ich poziomy rowibroniczne leżące w bliskim sąsiedztwie energetycznym stanu A(1). Do stanów tych należą zarówno te, które przecinają rozważany poziom A(1) w przybliżeniu zerowego rzędu jak i nieprzecinające go w ten sposób. W trakcie analizy deperturbacyjnej stanu A(1) okazało się, że niektóre z tych nieprzecinających stan A(1) poziomów mają jednak na niego istotny wpływ, jak np. I(0, 1, 3), e(1, 2) i d(4, 5). Wyjątkiem są poziomy $a^3\Pi(11, 12)$, które są dobrymi kandydatami na perturbentów poziomu A(1), ponieważ leżą w jego

bezpośrednim sąsiedztwie. Niemniej, oddziaływania te nie są obserwowane z powodu znikomej wartości oscylacyjnej całki nakrywania pomiędzy tymi poziomami: $\langle v_{\mathrm{A}(1)}|v_{\mathrm{a}(11)}\rangle = -2{,}0\cdot10^{-5}$ oraz $\langle v_{\mathrm{A}(1)}|v_{\mathrm{a}(12)}\rangle = 6{,}1\cdot10^{-5}$. Analiza nie wykazała także żadnego istotnego, pośredniego zaburzania A(1) pochodzącego od tych poziomów. Przyczyną jest fakt, iż poziomy a(11, 12) nie oddziałują w pobliżu miejsc zaburzania poziomu A(1) przez jego perturbentów. Wszystkie takie możliwe oddziaływania zostały szczegółowo zweryfikowane i odrzucone jako nieistotne w obecnej analizie (patrz tabela 23).

Na rysunku 30 przedstawiono zaburzenia znalezione w poziomach $^{12}C^{18}O$ $B^1\Sigma^+(v = 0, 1)$ oraz $C^1\Sigma^+(v = 0)$. Nie są one do końca zgodne z tendencjami odchyleń termów podanymi przez Lemaire'a i in. [14]. Przyczyny rozbieżności należy szukać w dużym szumie wartości termów wyznaczonych w pracy [14], który to jest nawet większy niż wielkości nieregularności tych termów. Dokonany w tej pracy, ponowny pomiar pasm B – X i C – X był więc konieczny, aby precyzyjnie zaobserwować miejsca występowania bardzo słabych zaburzeń rozważanych poziomów.

13.2. Poziom $A^1\Pi(v = 2)$ w $^{12}C^{18}O$

Beaty i in. [7] w swojej analizie poziomu $^{12}C^{18}O$ $A^1\Pi(v = 2)$ uwzględnili jedynie 2 bezpośrednie zaburzenia rotacyjne: spowodowane oddziaływaniem spin-orbita ze stanem $e^3\Sigma^-(v = 4)$ oraz oddziaływaniem elektron-rotacja ($\hat{\boldsymbol{L}}$-uncoupling) z poziomem $I^1\Sigma^-(v = 3)$. Z kolei Haridass i in. [15] brali pod uwagę 7 bezpośrednich perturbacji rotacyjnych: 5 oddziaływań spin-orbita, mianowicie $A^1\Pi(v = 2) \sim [e^3\Sigma^-(v = 4), d^3\Delta(v = 7, 8), a'^3\Sigma^+(v = 11, 12)]$ oraz 2 interakcje rotacyjno-elektronowe ($\hat{\boldsymbol{L}}$-uncoupling) $A^1\Pi(v = 2) \sim [I^1\Sigma^-(v = 3), D^1\Delta(v = 3)]$. W ramach obecnej analizy deperturbacyjnej zweryfikowano bezpośredni i pośredni wpływ aż 30 oddziaływań jednocząsteczkowych mogących wpływać na poziom $A^1\Pi(v = 2)$ (patrz rys. 28) oraz tabela 24). Aż 16 z nich okazało się istotnymi, dlatego włączono je do ostatecznego rachunku. Wśród nich wykryto słaby wpływ stanu $a^3\Pi$ na $A^1\Pi$ za pośrednictwem poziomów $e^3\Sigma^-(v = 4)$, $d^3\Delta(v = 7)$ oraz $a'^3\Sigma^+(v = 12)$, który to wpływ miał złożoną naturę spin-orbita/spin-elektron/$\hat{\boldsymbol{L}}$-uncoupling dla $a(13) \sim [e(4), d(7), a'(12)]$ oraz spin-orbita dla $[e(4), d(7), a'(12)] \sim A(2)$, a także za pośrednictwem poziomów $D^1\Delta(3)$ oraz $I^1\Sigma^-(3)$, o naturze typu spin-orbita dla $a \sim (D, I)$ oraz $\hat{\boldsymbol{L}}$-uncoupling dla $(D, I) \sim A$.

Pośrednie oddziaływanie $a^3\Pi \sim A^1\Pi$ w molekule CO może prowadzić do metatrwałej populacji po wzbudzeniu $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$. Przejście $a^3\Pi - X^1\Sigma^+$ zapożycza swoją intensywność wyłącznie od przejścia $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$. Intensywność absorpcji danych przejść rotacyjnych jest proporcjonalna do ich ułamkowego charakteru $^1\Pi$, pokazanego na rys. 36, i wynosi co najwyżej 0,6%. Intensywność zabronionych przejść promienistych do zaburzonych poziomów $a^3\Pi$ jest od 10^3 do 10^4 razy mniejsza niż odpowiadających im przejść do $A^1\Pi$, a pośrednie oddziaływanie $a^3\Pi(v = 13) \sim A^1\Pi(v = 2)$ nie jest wykrywalne przez obserwację przesunięć poziomów czy anomalii intensywności. Zamiast tego opiera się na precyzyjnej analizie wielu bezpośrednich zaburzeń, które w obecnej pracy wprowadzono na zupełnie nowy poziom jakości w porównaniu do dotychczasowych prób udokumentowanych w literaturze [7,15]. Nawet słabe pośrednie oddziaływanie $a^3\Pi \sim A^1\Pi$ może stanowić przyczynę wzbudzenia pojedynczego poziomu oscylacyjno-rotacyjnego subtelnej struktury $a^3\Pi$, lub prowadzić do dużej szybkości wygaszenia fluorescencji dla poziomów $A^1\Pi$ najbardziej dotkniętych takim oddziaływaniem. Tego rodzaju efekt zderzeniowy zwiększa również możliwość wystąpienia anomalnej chemii selektywnej stanów.

Zapożyczenie charakteru procentowego $^1\Pi$ poziomu $A^1\Pi(v = 2)$ przez poziomy

perturbujące pokazano na rys. 36. Oddziaływanie $A^1\Pi(v = 2) \sim d^3\Delta(v = 7)$ powoduje zubożenie charakteru $^1\Pi$ poziomu $A^1\Pi(v = 2)$ aż o ponad 50% zarówno składowej F_{1f} dla $J = 40$, jak i składowej F_{1e} dla $J = 33$. Odpowiedzialne za to zjawisko są składowe poziomu $d^3\Delta(v = 7)$: F_{1f}(3% $^1\Pi$), F_{2f}(16% $^1\Pi$), F_{3f}(22% $^1\Pi$), F_{1e}(23% $^1\Pi$), F_{2e}(19% $^1\Pi$) oraz F_{3e} (5% $^1\Pi$). Największe zapożyczenie charakteru $^1\Pi$ jest powodowane przez składową F_{2f} poziomu $e^3\Sigma^-(v = 4)$ (39% $^1\Pi$ dla $J = 28$). Najbardziej znaczący wkład w zapożyczenie charakteru $^1\Pi$ wynika z bezpośrednich oddziaływań spin-orbita. Perturbacje te prowadzą również do największych zaburzeń położeń termów w pobliżu diabatycznych przecięć poziomu $A^1\Pi(v = 2)$ z poziomami $d^3\Delta(v = 7)$, $e^3\Sigma^-(v = 4)$ i $a'^3\Sigma^+(v = 12)$ (patrz rys. 32). Ciekawym przypadkiem są składowe *e* i *f* poziomu $D^1\Delta(v = 3)$, które przejmują stosunkowo dużą ilość charakteru $^1\Pi$ (nawet 9% $^1\Pi$ dla $J = 48$), podobnie jak poziom $a'^3\Sigma^+(v = 12)$ (8–9% $^1\Pi$ dla $J = 42$), mimo że oddziaływanie $A^1\Pi \sim D^1\Delta$ ma naturę rotacyjno-elektronową. Wyjaśnieniem tej pozornej anomalii jest fakt, iż heterogeniczne oddziaływanie jest zależne od liczby kwantowej *J*, która w tym przypadku jest dość wysoka.

Rys. 36 pokazuje, że poziom $a^3\Pi(v = 13)$ zapożycza około 0,02% charakteru $^1\Pi$. Przyczyną może być jednak tylko i wyłącznie specyficzny układ poziomów $e^3\Sigma^-(v = 4)$, $d^3\Delta(v = 7)$, $a'^3\Sigma^+(v = 12)$ i $D^1\Delta(v = 3)$, które stają się pośrednikami oddziaływania pomiędzy poziomami $A^1\Pi(v = 2)$ i $a^3\Pi(v = 13)$. Bezpośredni wpływ poziomu $a^3\Pi(v = 13)$ jest pomijalnie mały ze względu na bardzo małą wartość całki nakrywania $\langle v_{A(2)} | v_{a(13)} \rangle = 1{,}22 \cdot 10^{-4}$. Dlatego też zapożyczenie charakteru $^1\Pi$ przez poziom $a^3\Pi(v = 13)$ ma miejsce jedynie w pobliżu miejsc najsilniejszych oddziaływań $a^3\Pi(v = 13)$ z poziomami $e^3\Sigma^-(v = 4)$, $d^3\Delta(v = 7)$, $a'^3\Sigma^+(v = 12)$ i $D^1\Delta(v = 3)$ (patrz druga część rys. 36): $a^3\Pi(v = 13, F_{1e}, F_{2e}) \sim e^3\Sigma^-(v = 4, F_{1e}, F_{3e})$ dla $J = 25$; $a^3\Pi(v = 13, F_{1f}, F_{2f}) \sim e^3\Sigma^-(v = 4, F_{2f})$ dla $J = 28$; $a^3\Pi(v = 13, F_{1e}) \sim e^3\Sigma^-(v = 4, F_{1e}, F_{3e})$ dla $J = 31$; $a^3\Pi(v = 13) \sim d^3\Delta(v = 7)$ dla $J = 33$, 36 i 40 (wszystkie składowe); $a^3\Pi(v = 13, F_{1e}, F_{2e}, F_{3e}) \sim a'^3\Sigma^+(v = 12, F_{2e})$ dla $J = 39$; $a^3\Pi(v = 13, F_{1e}, F_{2e}) \sim a'^3\Sigma^+(v = 12, F_{1f}, F_{3f})$ dla $J = 37$ i 42; $a^3\Pi(v = 13) \sim D^1\Delta(v = 3)$ dla $J = 48$ (wszystkie składowe), które z kolei muszą leżeć odpowiednio blisko miejsc maksymalnych, bezpośrednich oddziaływań poziomu $A^1\Pi(v = 2)$ z jego perturbentami.

Zdeperturbowane stałe molekularne oraz parametry perturbacji o wysokiej dokładności, będące rezultatem analizy deperturbacyjnej poziomu $A^1\Pi(v = 2)$, zestawiono w tabeli 27 wraz z analogicznymi wartościami wyznaczonymi przez Beaty i in. [7] oraz Haridass i in. [15]. Z porównania tego wynika, iż wszystkie parametry

wyznaczone w ramach obecnej analizy są od jednego do trzech rzędów wielkości dokładniejsze.

W tabeli 27 przedstawiono m.in. wyznaczone wartości parametrów opisujące oddziaływania spin-orbita $A^1\Pi(v = 2) \sim [e^3\Sigma^-(v = 4), d^3\Delta(v = 7), a'^3\Sigma^+(v = 12)]$. Są one zgodne zarówno z wartościami wynikającymi z obliczeń teoretycznych (błąd względny nie większy niż 1,6%) jak i z wartościami eksperymentalnymi uzyskanymi wcześniej w pracach [7,15]. Błędy względne parametrów zaburzeń elektron-rotacja ($\hat{\boldsymbol{L}}$-uncoupling): $A^1\Pi(v = 2) \sim [I^1\Sigma^-(v = 3), D^1\Delta(v = 3)$ i $I^1\Sigma^-(v = 4)]$ wynoszą odpowiednio 6,5%, 20,2% oraz 21,6%. Ich względnie duża wartość jest spowodowana tym że: (*i*) wszystkie te interakcje są silnie zależne od *J,* a zaburzenie $A^1\Pi(v = 2) \sim I^1\Sigma^-(v = 3)$ przypada na $J = 7–8$; (*ii*) perturbacje $A^1\Pi(v = 2) \sim [D^1\Delta(v = 3)$ i $I^1\Sigma^-(v = 4)]$ są najsilniejsze dla $J = 48$ i 53–54, co praktycznie wykracza poza zakres eksperymentalny naszych pomiarów. Niemniej, nasze wyniki dla tych parametrów są nadal znacznie dokładniejsze niż te uzyskane w pracach [7,15].

Niektóre linie o małej intensywności w rejonie $J = 31−33$ oraz $40−48$, pochodzące z pasm BA(0, 2), CA(0, 2) i AX(2, 0) (tabela 6, tabela 9, tabela 18), nie zostały uwzględnione w ostatecznym rachunku deperturbacyjnym. Stało się to z dwóch powodów: (*i*) istotnego pośredniego wpływu poziomu a(13) na badany poziom A(2) przy jednoczesnym braku w literaturze danych doświadczalnych związanych z pasmami (lub choćby ekstralinami) związanymi z poziomem a(13) w molekule $^{12}C^{18}O$; (*ii*) teoretyczne wartości parametrów oddziaływań $a(13) \sim [e(4), d(7), a'(12)]$ nie są wystarczająco dokładne przy tak precyzyjnym, jak obecny, rachunku deperturbacyjnym.

Rysunek 32 przedstawia zredukowane wartości termów $A^1\Pi(v = 2)$ oraz jego perturbentów w $^{12}C^{18}O$. Największe przesunięcie zaburzonych poziomów energii $A^1\Pi(v = 2)$ (ok. 5,5 cm^{-1}) ma miejsce dla składowej F_{2f} dla $J = 28$ i wynika z interakcji spin-orbita $A^1\Pi(v = 2) \sim e^3\Sigma^-(v = 4)$. Dla porównania, zaburzenie $A^1\Pi(v = 2) \sim I^1\Sigma^-(v = 3)$, którego maksimum przypada na $J = 8$, jest ponad 50 razy słabsze, choć oba mają podobną wartość oscylacyjnej całki nakrywania $\left(\langle v_{A(2)}|v_{e(4)}\rangle = -0{,}2994,\ \langle v_{A(2)}|\widehat{B(R)}|v_{I(3)}\rangle = 0{,}3301\ cm^{-1}\right)$ i podobne odległości poziomów niezaburzonych (około 3 cm^{-1}). Takie zachowanie jest wynikiem zależnej od *J* natury oddziaływania elektron-rotacja. Z tego samego powodu, wśród obserwowanych skutków zaburzeń tego typu, dla oddziaływania $A^1\Pi(v = 2) \sim D^1\Delta(v = 3)$, którego maksimum przypada na $J = 48$, występuje trzykrotnie większe

przesunięcie wartości termów (ok. 0,3 cm^{-1}) niż dla wspomnianej perturbacji $A^1\Pi(v = 2) \sim I^1\Sigma^-(v = 3)$, pomimo że wartość oscylacyjnej całki nakrywania jest nawet nieco mniejsza $\left(\langle v_{A(2)}|\widehat{B(R)}|v_{D(3)}\rangle = 0{,}2628\ cm^{-1}\right)$, a minimalna odległość pomiędzy poziomami niezaburzonymi jest większa (ok. 6 cm^{-1}) w porównaniu do zaburzenia $A^1\Pi(v = 2) \sim I^1\Sigma^-(v = 3)$ (ok. 3 cm^{-1}). Drugie co do wielkości przesunięcie poziomów energii $A^1\Pi(v = 2)$ (ok. 4,2 cm^{-1}) jest spowodowane oddziaływaniem spin-orbita ze składowymi $d^3\Delta(v = 7)$ F_{3e} oraz F_{3f}, a ich maksimum przypada na $J = 40$.

13.3. Poziom $A^1\Pi(v = 3)$ w $^{12}C^{18}O$

Pasma $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 3)$ i $C^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 3)$ w izotopologu $^{12}C^{18}O$ badano kilkukrotnie [62,68] do $J_{max} = 39$, przy czym najwyższą dokładność (0,07 cm^{-1}) osiągnięto dla $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 3)$ [62]. Przejście $A^1\Pi - X^1\Sigma^+(3, 0)$ $^{12}C^{18}O$ analizowano w pracach [7–10] do $J_{max} = 22$ z maksymalną dokładnością ok. 0,05 cm^{-1} [7]. Natomiast nasza analiza deperturbacyjna poziomu $A^1\Pi(v = 3)$ oparta została o pomiary wysokiej rozdzielczości uzyskane przy użyciu najnowszych i najbardziej zaawansowanych technik spektroskopii fourierowskiej z dokładnością 0,005 cm^{-1} dla pasma $B - A(0, 3)$ ($J_{max} = 40$), 0,007 cm^{-1} dla $C - A(0, 3)$ ($J_{max} = 34$) oraz 0,03 cm^{-1} dla $A - X(3, 0)$ ($J_{max} = 54$). Ponadto, w analizie wzięto pod uwagę 23 zaobserwowane ekstralinie, co daje znacznie bogatszą informację statystyczną w porównaniu do pracy [7], w której autorzy nie zaobserwowali żadnej ekstralinii związanej z badanym poziomem. Dodatkowo obecna precyzja wyznaczania termów poziomu $A^1\Pi(v = 3)$ (tabela 33) jest 10-krotnie lepsza w porównaniu do najlepszych otrzymanych do tej pory ([7] tabela 1).

Pierwszą i, jak dotąd, jedyną analizę deperturbacyjną poziomu $A^1\Pi(v = 3)$ w molekule $^{12}C^{18}O$ przeprowadzili Beaty i in. [7]. W analizie tej uwzględniono tylko cztery oddziaływania: $A^1\Pi(v = 3) \sim [e^3\Sigma^-(v = 5), d^3\Delta(v = 8), a'^3\Sigma^+(v = 13)$ i $D^1\Delta(v = 4)]$, które ponadto nie były dopasowywane w ich rachunku. W naszej analizie istotnych okazało się dziewięć oddziaływań, z których aż cztery zostały wyznaczone w ostatecznym rachunku deperturbacyjnym. W ich skład weszło trzy z wymienionych wyżej interakcji ($A^1\Pi(v = 3) \sim d^3\Delta(v = 8)$ okazało się nieistotne), a także po raz pierwszy modelowane: (*i*) bezpośrednie oddziaływania spin-orbita $A^1\Pi(v = 3) \sim [a'^3\Sigma^+(v = 14), d^3\Delta(v = 9), e^3\Sigma^-(v = 6)]$ oraz $\hat{\boldsymbol{L}}$-uncoupling $A^1\Pi(v = 3) \sim I^1\Sigma^-(v = 5)$; (*ii*) pośrednia interakcja $a^3\Pi(v = 14) \sim e^3\Sigma^-(v = 6) \sim A^1\Pi(v = 3)$, w której poziom $e^3\Sigma^-(v = 6)$ pełni rolę mediatora, a zaburzenie $a^3\Pi(v = 14) \sim e^3\Sigma^-(v = 6)$ charakteryzuje się złożoną naturą sprzężeń spin-orbita, spin-elektron i elektron-rotacja; (*iii*) pośrednia perturbacja spin-orbita $a'^3\Sigma^+(v = 14) \sim A^1\Pi(v = 3) \sim e^3\Sigma^-(v = 6)$, w której poziom $A^1\Pi(v = 3)$ pełni rolę mediatora. Szczegóły zamieszono w tabelach 25 i 28). Sprzężenie spin-orbita $A^1\Pi(v = 3) \sim d^3\Delta(v = 8)$ okazało się zbyt słabe, aby można je było uznać za istotne, pomimo tego, że nasza analiza została oparta o pomiary o znacznie ulepszonej dokładności [7]. Stało się tak ze względu na zbyt małą wartość oscylacyjnej całki nakrywania, która wynosi $\langle v_{A(v=3)} | v_{d(v=8)} \rangle = 6{,}0 \cdot 10^{-3}$.

Na rys. 33 przedstawiono zredukowane wartości termów poziomu $A^1\Pi(v = 3)$.

Największe przesunięcia poziomów energii występują dla adiabatycznego unikania się następujących par poziomów: (*i*) $A^1\Pi(v = 3, F_{1f})$ i $a'^3\Sigma^+(v = 13, F_{1f})$ dla $J = 20$ (przesunięcie około 2,5 cm^{-1}); (*ii*) $A^1\Pi(v = 3, F_{1f})$ i $[e^3\Sigma^-(v = 6, F_{2f}), a'^3\Sigma^+(v = 14, F_{1f})]$ dla $J = 49$ (około 2,3 cm^{-1}); (*iii*) $A^1\Pi(v = 3, F_{1e})$ i $a'^3\Sigma^+(v = 13, F_{2e})$ dla $J = 22$ (około 2 cm^{-1}); (*iv*) $A^1\Pi(v = 3, F_{1e})$ i $d^3\Delta(v = 9, F_{2e})$ dla $J = 54$ (około 1,9 cm^{-1}), które są wynikiem oddziaływań spin-orbita; (*v*) $A^1\Pi(v = 3, F_{1f})$ i $I^1\Sigma^-(v = 5, F_{1f})$ dla $J = 41$ (około 1,3 cm^{-1}) będącego wynikiem oddziaływania elektron-rotacja ($\hat{\boldsymbol{L}}$-uncoupling). Jedno z najmniejszych zaburzeń termu zredukowanego poziomu $A^1\Pi(v = 3)$, widoczne na rys. 33, spowodowane jest bezpośrednim oddziaływaniem elektron-rotacja $A^1\Pi(v = 3, F_{1e,f}) \sim D^1\Delta(v = 4, F_{1e,f})$ dla $J = 34$ i wynosi ono około 0,1 cm^{-1}. Jego niemal znikoma wartość jest spowodowana stosunkowo niewielką wartością całki operatora rotacyjnego $\langle v_{A(3)}|\widehat{B(R)}|v_{D(4)}\rangle$ = 0,1534 cm^{-1} i dużą separacją energii (około 9,3 cm^{-1}) pomiędzy hipotetycznie niezaburzonymi poziomami $A^1\Pi(v = 3)$ i $D^1\Delta(v = 4)$ w rejonie $J = 34$. Wspomnieć należy, że na podstawie danych eksperymentalnych nie byliśmy w stanie wyznaczyć wartości termów dla $A^1\Pi(v = 3, F_{1e}, J = 46, 51, 53)$ i $A^1\Pi(v = 3, F_{1f}, J = 50)$ (patrz tabela 33) z powodu krytycznego spadku intensywności linii widmowych w tych rejonach. Niemożność ta wyniknęła z bezpośredniej $A^1\Pi(v = 3) \sim e^3\Sigma^-(v = 6)$, $a^3\Pi(v = 14) \sim e^3\Sigma^-(v = 6)$ i pośredniej $a^3\Pi(v = 14) \sim e^3\Sigma^-(v = 6) \sim A^1\Pi(v = 3)$ perturbacji dla $J = 46$–47 i wielostanowego zaburzenia $A^1\Pi(v = 3) \sim [e^3\Sigma^-(v = 6), a'^3\Sigma^+(v = 14)]$ i $a'^3\Sigma^+(v = 14) \sim A^1\Pi(v = 3) \sim e^3\Sigma^-(v = 6)$ dla $J = 50$ i 52–53, dla składowych *f* i *e*, odpowiednio. Dlatego informacje na temat wielkości zaburzeń znajdowanych dla tych termów są mniej wiarygodne. Zostały one przewidziane teoretycznie i wynoszą odpowiednio: 1,6; 0,3 i 2,9 cm^{-1} dla $J = 46, 51, 53$ składowej $A^1\Pi(v = 3, F_{1e})$ oraz 0,9 cm^{-1} dla $J = 50$ składowej $A^1\Pi(v = 3, F_{1f})$. Termy rowibroniczne perturbentów poziomu $A^1\Pi(v = 3)$ zostały przedstawione w tabeli 34.

Charakter procentowy $^1\Pi$ zaburzonego poziomu $A^1\Pi(v = 3, F_{1e}$ oraz $F_{1f}, |\Omega| = 1)$ przedstawia rysunek 37 (podrysunki I–IV) oraz tabela 33. Każdorazowa, częściowa utrata tego charakteru jest spowodowana oddziaływaniem ze stanami zaburzającymi tj. $a'^3\Sigma^+(v = 13, 14)$, $D^1\Delta(v = 4)$, $I^1\Sigma^-(v = 5)$, $e^3\Sigma^-(v = 6)$ oraz $d^3\Delta(v = 9)$. Największa utrata natury $^1\Pi$ poziomu $A^1\Pi(v = 3)$ wynosi 56,7% oraz 55,4% i występuje dla składowej F_{1f}. Jest to spowodowane głównie oddziaływaniami z poziomami $a'^3\Sigma^+(v = 13)$ dla $J = 20$ i $I^1\Sigma^-(v = 5)$ dla $J = 41$, odpowiednio. Najwięcej charakteru $^1\Pi$ (44,6% dla $J = 41$) zapożycza składowa F_{1f} poziomu $I^1\Sigma^-(v = 5)$, pomimo tego, że oddziałuje z poziomem

A(3) za pośrednictwem tradycyjnie dużo słabszego niż spin-orbita, heterogenicznego oddziaływania elektron-rotacja. Niemniej, ponieważ silnie zależy ono od liczby kwantowej J, odgrywa to kluczową rolę w tym procesie. Dużo mniejsza, ale wciąż o stosunkowo dużej wartości, domieszka charakteru $^1\Pi$ występuje dla składowych F_{1f}, F_{2e} i F_{3f} poziomów $a'^3\Sigma^+(v = 13)$ (22,3% dla $J = 20$; 18,2% dla $J = 22$; i 21,1% dla $J = 20$, odpowiednio). Poziom $a'^3\Sigma^+(v = 13)$ zapożycza znaczną część charakteru $^1\Pi$ także dla $J = 25$ poprzez składowe F_{1f} i F_{3f}, 5,0% i 7,5%, odpowiednio.

Bezpośrednie oddziaływanie spin-orbita $A^1\Pi(v = 3) \sim a^3\Pi(v = 14)$ jest formalnie dozwolone, jednak ze względu na małą wartość oscylacyjnej całki nakrywania $\langle v_{A(v=3)} | v_{a(v=14)} \rangle = 9{,}5 \cdot 10^{-5}$ nie mogło być zaobserwowane w ramach obecnej dokładności pomiarów. Znaczne mieszanie się charakterów $A^1\Pi(v = 3)$ i $a^3\Pi(v = 14)$, które można zobaczyć na rys. 37 (podrysunki III–IV i VII–VIII), wynika z obecności poziomu $e^3\Sigma^-(v = 6, F_{1e}, |\Omega| = 1)$, który leży blisko diabatycznego przecięcia $a^3\Pi(v = 14, F_{1e}, |\Omega| = 0) – A^1\Pi(v = 3, F_{1e}, |\Omega| = 1)$ przy $J = 46–47$, a także z powodu silnych bezpośrednich perturbacji $e^3\Sigma^-(v = 6) \sim A^1\Pi(v = 3)$ i $e^3\Sigma^-(v = 6) \sim a^3\Pi(v = 14)$ (szczegóły: patrz tabela 25, tabela 28, rys. 37, rys. 38). Najlepiej obrazuje to rys. 37 (podrysunek III), gdzie przy $J = 46$ domieszka charakteru $A^1\Pi(v = 3, F_{1e}, |\Omega| = 1)$ wynosi: 9% dla $e^3\Sigma^-(v = 6, F_{1e}, |\Omega| = 1)$ i 3% dla $a^3\Pi(v = 14, F_{1e}, |\Omega| = 0)$. Główną rolę w zaburzeniu pośrednim $A^1\Pi(v = 3) \sim e^3\Sigma^-(v = 6) \sim a^3\Pi(v = 14)$ odgrywają jednorodne ($|\Delta\Omega| = 0$) oddziaływania o charakterze spin-orbita. Podobnie przedstawia się możliwość oddziaływania pomiędzy poziomami $a'^3\Sigma^+(v = 14)$ i $e^3\Sigma^-(v = 6)$, których składowe spinowe przecinają się diabatycznie dla $J = 50–53$. Nie zostało ono wykryte w niniejszych badaniach z powodu zbyt małej wartości oscylacyjnej całki nakrywania $\langle v_{a'(v=14)} | v_{e(v=6)} \rangle = 1{,}2 \cdot 10^{-3}$. W tym przypadku poziom $A^1\Pi(v = 3)$, który silnie oddziałuje w określonym obszarze J z oboma tymi poziomami (szczegóły: patrz tabela 25, tabela 28, rys. 37, rys. 38), pośredniczy w częściowej wymianie charakteru między $a'^3\Sigma^+(v = 14)$ i $e^3\Sigma^-(v = 6)$. Efekt ten jest najlepiej widoczny na rys. 38: *(i)* (podrysunek III), gdzie przy $J = 55$ domieszka charakteru $e^3\Sigma^-(v = 6, F_{3e}, |\Omega| = 0)$ wynosi: 19% dla $A^1\Pi(v = 3, F_{1e}, |\Omega| = 1)$ i 2% dla $a'^3\Sigma^+(v = 14, F_{2e}, |\Omega| = 1)$; *(ii)* (podrysunek VIII), gdzie przy $J = 50$ domieszka charakteru $a'^3\Sigma^+(v = 14, F_{1f}, |\Omega| = 1)$ wynosi: 27% dla $A^1\Pi(v = 3, F_{1f}, |\Omega| = 1)$ i 3% dla $e^3\Sigma^-(v = 6, F_{2f}, |\Omega| = 1)$.

W ramach tej pracy zarejestrowano pasma, w których poziomy rotacyjne były obsadzone aż do $J_{max} = 54$. Dzięki temu możliwym stało się przeanalizowanie

oddziaływań w obrębie znacznie wyższych, niż do tej pory znane w literaturze [7–10], poziomów rotacyjnych stanu $A^1\Pi(v = 3)$. W rezultacie po raz pierwszy znaleziono oddziaływania badanego poziomu z: (*i*) $e^3\Sigma^-(v = 6)$ dla F_{1e} i F_{3e}, $J = 53$ (10,9% i 9,4% $^1\Pi$, odpowiednio) oraz dla F_{2f}, $J = 50$ (10,1% $^1\Pi$); (*ii*) $a'^3\Sigma^+(v = 14)$ dla F_{1f} i F_{3f}, $J = 50$ (15,5% i 14,0% $^1\Pi$, odpowiednio) oraz dla F_{2e}, $J = 52$ (1,9% $^1\Pi$); (*iii*) $d^3\Delta(v = 9)$ dla wszystkich składowych, $J = 54$ (2,4–7,8% $^1\Pi$).

13.4. Podsumowanie analizy badanych poziomów $A^1\Pi(v = 1–3)$

Na rysunku 34 zamieszczono wartości, stałych *T*, *B*, *D* oraz *q* (przedstawione w funkcji oscylacyjnej liczby kwantowej *v)* wraz z ich niepewnościami. Stałe te uzyskano w wyniku analiz deperturbacyjnych poziomów $A^1\Pi(v = 0–3)$ przeprowadzonych przez Trivikrama i in. [66] dla poziomu oscylacyjnego $A^1\Pi(v = 0)$ oraz w niniejszej dysertacji dla poziomów $A^1\Pi(v = 1–3)$. W przypadku stałych *T* i *B* funkcje te układają się liniowo, a błędy względne są znikomo małe, tj. dla stałej *T* wynoszą $2{,}0\cdot10^{-4}$ %, $7{,}2\cdot10^{-4}$ %, $8{,}1\cdot10^{-6}$ %, $3{,}0\cdot10^{-4}$ %, a dla stałej *B* $2{,}0\cdot10^{-2}$ %, $7{,}9\cdot10^{-3}$ %, $7{,}4\cdot10^{-3}$ %, $1{,}6\cdot10^{-3}$ %, dla poziomów oscylacyjnych *v* = 0, 1, 2 i 3, odpowiednio. W przypadku stałej *D*, wyznaczone wartości także układają się liniowo, a błędy względne zawierają się w granicach 1,62–5,49 %. Stałą *q* wyznaczono tylko dla poziomu $A^1\Pi(v = 3)$, a jej błąd względny wyniósł 2,62 %.

Tabela 35 przedstawia indywidualne parametry perturbacji wyznaczone w finalnych analizach deperturbacyjnych poziomów $A^1\Pi(v = 1, 2, 3)$ [obecna praca] i $A^1\Pi(v = 0)$ [66] w $^{12}C^{18}O$ (kolumny 5 i 6), zestawienie elektronowych niezmienników izotopowych perturbacji obserwowanych w tej pracy ze znanymi z literatury (kolumny 9, 11), a także ich średnie ważone niezmienników wyznaczonych w ramach obecnej pracy (kolumny 10 i 12). Można zauważyć, że niezmiennicze parametry elektronowe perturbacji $^{12}C^{18}O$ podane w kolumnach 9 i 11 różnią się w różnym stopniu od ich średniej ważonej (kolumny 10 i 12) w obrębie danego układu pasm. Stopień odstępstwa oddaje procentowy błąd względny (kolumny 9a i 11a). Największe błędy tego typu posiadają parametry perturbacji elektron-rotacja ($\hat{\boldsymbol{L}}$-uncoupling) $A^1\Pi \sim I^1\Sigma^-$ oraz $A^1\Pi \sim D^1\Sigma^-$, niemal we wszystkich przypadkach przekraczające wartość 1%. Powód jest wspólny i jest nim zbyt mała liczba obserwowanych ekstralinii powiązanych z tymi poziomami.

W związku z tym niemożliwym było wyznaczenie zdeperturbowanych stałych molekularnych perturbentów, z wyjątkiem stałej *T* dla $I^1\Sigma^-(v = 2, 3, 5)$ oraz $D^1\Sigma^-(v = 1, 4)$. Dodatkowo, maksimum oddziaływań $A^1\Pi(v = 0, 1) \sim I^1\Sigma^-(v = 1)$, $A^1\Pi(v = 2) \sim I^1\Sigma^-(v = 4)$, $A^1\Pi(v = 0) \sim D^1\Sigma^-(v = 0)$ przypada na zakres wykraczający poza nasze dane doświadczalne. Diabatyczne przecięcia są na tyle blisko, że parametry perturbacji określają się statystycznie w rachunku, ale są one jednocześnie, ze względu na swą naturę, na tyle słabe, że nawet niewielka ekstrapolacja poza obszar doświadczalny przynosi skutek w postaci gorszej dokładności parametru.

Błędy względne nieznacznie przekraczające wartość 1% występują dla kilku

przypadków parametrów oddziaływań spin-orbita. Należą do nich $A^1\Pi(v = 1) \sim e^3\Sigma^-(v = 3)$, $A^1\Pi(v = 3) \sim e^3\Sigma^-(v = 6)$ i $A^1\Pi(v = 2) \sim d^3\Delta(v = 7)$. Powodem jest również zbyt mała intensywność ekstralinii związanych z poziomami $e^3\Sigma^-(v = 3, 6)$ i $d^3\Delta(v = 7)$, taka że niemożliwym stało się wiarygodne zinterpretowanie i rozliczenie przejść z udziałem perturbentów. To poskutkowało z kolei niemożnością wyznaczenia ich zdeperturbowanych stałych molekularnych (z wyjątkiem stałych T i B dla d(7)). Dodatkowo poziomy te biorą udział w perturbacjach wielostanowych, które są szczególnie wrażliwe na precyzję i dokładność wszystkich parametrów wchodzących w skład zespołu, istotnie powiązanych ze sobą, lokalnych perturbacji. Opierając się więc prawie wyłącznie na ustalonych w rachunku wartościach teoretycznych, nie byliśmy w stanie osiągnąć dokładności parametrów perturbacji na poziomie niższym niż 1% w tych przypadkach.

Rysunek 39 przestawia graficzne porównanie elektronowych niezmienników izotopowych parametrów perturbacji spin-orbita $A^1\Pi \sim (d^3\Delta, a'^3\Sigma^+, e^3\Sigma^-)$ i elektron-rotacja $A^1\Pi \sim (I^1\Sigma^-, D^1\Delta)$ wyznaczonych w obecnej pracy z analogicznymi, otrzymanymi do tej pory w sumie w sześciu izotopologach CO. W kolejnych dwóch akapitach przedyskutuję to porównanie.

Wartości elektronowych niezmienników izotopowych dla oddziaływań spin-orbita $A^1\Pi \sim (d^3\Delta, a'^3\Sigma^+, e^3\Sigma^-)$, wyznaczonych na podstawie danych uzyskanych w tej pracy dla izotopologu $^{12}C^{18}O$ są zgodne w zakresie trzech odchyleń standardowych z wartościami opublikowanymi w pracach [90,155] lub obliczonymi w tej pracy na podstawie publikacji [7,15,85–87,150,169–172]. Zdecydowanymi wyjątkami od tej reguły są wartości podane dla: *(i)* odziaływania $A^1\Pi \sim d^3\Delta$ izotopologu $^{12}C^{18}O$ w pracy Beaty i in. [7]; oraz *(ii)* odziaływania $A^1\Pi \sim a'^3\Sigma^+$, obliczone w tej pracy na podstawie danych opublikowanych dla $^{12}C^{16}O$ przez Niu i in. [150,169] oraz podanych dla $^{12}C^{18}O$ przez Haridass i in. [15]. Przyczyną mogą być kilkukrotnie mniej dokładne, w porównaniu z naszymi, pomiary widm, które zostały uzyskane wyłącznie w próżniowym ultrafiolecie, co przełożyło się na dokładność wyznaczanych parametrów perturbacji i w konsekwencji niezmienników izotopowych. Dodatkowo, obliczenia wykonane przez Haridass i in. [15] bazowały wyłącznie na jednej ekstralinii związanej ze stanem $a'^3\Sigma^+$, co uniemożliwiło autorom wyznaczenie więcej niż jednej stałej molekularnej dla tego stanu w rachunku deperturbacyjnym. W znacznie mniejszym stopniu niezgodności te dotyczą wartości elektronowych niezmienników izotopowych oddziaływania $A^1\Pi \sim e^3\Sigma^-$ w porównaniu z wynikami badań przeprowadzonymi przez

LeFloch i in. [155] w izotopologu $^{12}C^{16}O$ oraz w stosunku do wyników obliczonych w tej pracy na podstawie informacji podanych przez Niu i in. [150, 169]. Przyczyną tych niezgodności, jest brak zaobserwowania przez zacytowanych autorów, ekstralinii związanych z poziomami $e^3\Sigma^-(v = 3, 6)$, a także przez nas dla poziomu $e^3\Sigma^-(v = 6)$, co uniemożliwiło wyznaczenie w rachunkach deperturbacyjnych stałych molekularnych opisujących te poziomy.

Wartości niezmienników dla oddziaływań elektron-rotacja $A^1\Pi \sim (I^1\Sigma^-, D^1\Delta)$ wyznaczonych w tej dysertacji dla izotopologu $^{12}C^{18}O$ są zgodne z wartościami opublikowanymi w pracach [90,155] lub obliczonymi w tej pracy na podstawie [7,15,85–87,150,169–172]. Wyjątek stanowią wartości dla oddziaływania $A^1\Pi \sim D^1\Delta$ podane przez LeFloch i in. [155] oraz obliczone na podstawie prac Niu i in. [150,169] dla $^{12}C^{16}O$, a także podane przez Hakalla i in. [85] dla $^{12}C^{17}O$. W pierwszych dwóch przypadkach ewidentną przyczyną niezgodności, oprócz tego, że pomiary dokonano wyłącznie w próżniowym ultrafiolecie, był brak zaobserwowania jakichkolwiek ekstralinii związanych z poziomami $D^1\Delta(v = 0, 1, 2)$, co uniemożliwiło autorom wyznaczenie stałych molekularnych w przeprowadzonym przez nich rachunku deperturbacyjnym. Wyjątek stanowi jedna, jednak bardzo słaba ($J = 47$) i poprzez to silnie blendowana, ekstralinia związana z poziomem $D^1\Delta(v = 3)$. Podobny problem dotyczy trzeciego przypadku, w którym autorzy nie znaleźli żadnych ekstralinii związanych ze stanem $D^1\Delta$ z wyjątkiem dwóch bardzo słabych i silnie blendowanych dla poziomu $v = 1$.

14. Podsumowanie

Kompletną i precyzyjną analizę deperturbacyjną poziomów $A^1\Pi(v = 1–3)$ w molekule $^{12}C^{18}O$ przeprowadzono na podstawie wysokiej dokładności zestawu danych doświadczalnych, składającego się łącznie z 1738 wysokorozdzielczych linii spektralnych pochodzących z 13 pasm otrzymanych dwiema komplementarnymi technikami spektroskopii fourierowskiej rejonu widzialnego (Vis-FT) oraz próżniowego ultrafioletu (VUV-FT). Widmo emisyjne pasm $B^1\Sigma^+ – A^1\Pi(0, 1), (1, 1), (0, 2), (0, 3)$ oraz $C^1\Sigma^+ – A^1\Pi(0, 1), (0, 2), (0, 3)$ molekuły $^{12}C^{18}O$ zarejestrowano z rozdzielczością sprzętową 0,018 cm^{-1} za pomocą 1,71-metrowego spektrometru Brukera (IFS 125-HR) zainstalowanego na Uniwersytecie Rzeszowskim. Źródłem widm była chłodzona powietrzem lampa z katodą wnękową wypełniona drążonym grafitem i statyczną mieszaniną izotopologów cząsteczkowego tlenu ($^{18}O_2$ i $^{16}O_2$). Temperatura plazmy wewnątrzkatodowej wyniosła 1100(50) K. Z kolei wysokorozdzielcze widma absorpcyjne $A^1\Pi(v = 1, 2, 3) \leftarrow X^1\Sigma^+(v = 0)$, $B^1\Sigma^+(v = 0, 1) \leftarrow X^1\Sigma^+(v = 0)$ oraz $C^1\Sigma^+(v = 0) \leftarrow X^1\Sigma^+(v = 0)$ zostały zarejestrowane przy użyciu spektrometru fourierowskiego zainstalowanego w gałęzi DESIRS synchrotronu SOLEIL w St. Aubin (Francja). Dokładność absolutna pomiarów liczb falowych przejść wyniosła odpowiednio 0,005 oraz 0,03 cm^{-1}.

Dla każdego z poziomów oscylacyjnych $A^1\Pi(v = 1, 2, 3)$ wykonano indywidualny, kompletny rachunek deperturbacyjny w oparciu o hamiltonian efektywny oraz tzw. metodę jednoczesnego rozliczania termów i stałych molekularnych. Rezultatem tak przeprowadzonej analizy jest 19 nowych oraz kolejne 10 znacznie dokładniejszych niż znane do tej pory zdeperturbowanych stałych molekularnych poziomów $A^1\Pi(v = 1–3)$ oraz ich perturbentów: $a'^3\Sigma^+(v = 10, 12, 13)$, $e^3\Sigma^-(v = 4)$, $d^3\Delta(v = 7)$, $D^1\Delta(v = 1, 4)$ i $I^1\Sigma^-(v = 2, 3, 5)$. W ramach analizy deperturbacyjnej zweryfikowano 119 oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych typu spin-orbita, elektron-rotacja ($\hat{\boldsymbol{L}}$-uncoupling), spin-spin i spin-elektron. Aż 38 z pośród nich okazało się istotnych i w związku z tym wprowadzono je do ostatecznego modelu. Finalne rachunki deperturbacyjne przyniosły 16 wyznaczonych doświadczalnie parametrów perturbacji, w tym 12 z nich otrzymano po raz pierwszy.

Na podstawie przeprowadzonej analizy deperturbacyjnej poziomu $A^1\Pi(v = 1)$ stwierdzono brak bezpośredniej interakcji A(1) z poziomami $a^3\Pi(v = 11, 12)$ leżącymi w jego bliskim sąsiedztwie. Nie wykryto także żadnego pośredniego wpływu poziomów

a(11, 12) na A(1) za pośrednictwem zbadanych perturbentów. Pierwszy raz zidentyfikowano i w pełni scharakteryzowano pośrednie oddziaływania stanu $a^3\Pi$ ze stanem $A^1\Pi$ w izotopologu $^{12}C^{18}O$ podczas analizy deperturbacyjnej poziomu A(2). Wykryto słaby, pośredni wpływ stanu $a^3\Pi$ na $A^1\Pi$ poprzez oddziaływanie $a^3\Pi(v = 13) \sim [e^3\Sigma^-(v = 4), d^3\Delta(v = 7), a'^3\Sigma^+(v = 12)] \sim A^1\Pi(v = 2)$ o połączonej naturze spin-orbita/spin-elektron/$\hat{\boldsymbol{L}}$-uncoupling, a także interakcji $a^3\Pi(v = 13) \sim [D^1\Delta(v = 3), I^1\Sigma^-(v = 3)] \sim A^1\Pi(v = 2)$ typu spin-orbita. Podczas analizy poziomu A(3) zidentyfikowano 2 istotne pośrednie interakcje: *(i)* $a^3\Pi(v = 14) \sim e^3\Sigma^-(v = 6) \sim A^1\Pi(v = 3)$, gdzie $e^3\Sigma^-(v = 6)$ jest poziomem pośredniczącym, a zaburzenie $a^3\Pi(v = 14) \sim e^3\Sigma^-(v = 6)$ charakteryzuje się połączoną naturą sprzężeń spin-orbita, spin-elektron i elektron-rotacja oraz *(ii)* pośrednią perturbację spin-orbita $a'^3\Sigma^+(v = 14) \sim A^1\Pi(v = 3) \sim e^3\Sigma^-(v = 6)$, gdzie mediatorem jest poziom $A^1\Pi(v = 3)$.

Uzyskano wyższe obsadzenie termów rotacyjnych stanu $A^1\Pi(v = 1, 2, 3)$ ($J_{max} = 54$) niż w pracach znanych do tej pory w literaturze ($J_{max} = 39$). Wyznaczono także 308 wartości termów rotacyjnych poziomów $A^1\Pi(v = 1–3)$ oraz ich perturbentów, jak również 142 termy energii dla poziomów $B^1\Sigma^+(v = 0, 1)$ i $C^1\Sigma^+(v = 0)$, które określono z dokładnością 10 razy większą niż wcześniej znane w literaturze. W zbadanych pasmach emisyjnych i absorpcyjnych związanych ze stanem $A^1\Pi(v = 1–3)$ zidentyfikowano aż 75 ekstralinii pochodzących od perturbentów stanu $A^1\Pi$. Wyznaczono również elektronowe niezmienniki izotopowe zbadanych oddziaływań. Charakterystyka oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych została wzbogacona o podanie procentowego udziału charakteru $^1\Pi$ w zbadanych poziomach rowibronicznych.

Przeprowadzenie precyzyjnej i kompletnej analizy deperturbacyjnej poziomów $A^1\Pi(v = 1–3)$ umożliwiło przedstawienie znacznie szerszego niż znany do tej pory, opisu kwantowo-mechanicznego rozlegle i wielostanowo zaburzonego stanu $A^1\Pi$ w izotopologu $^{12}C^{18}O$. Zaprezentowane wyniki, pochodzące z dwóch wzajemnie uzupełniających się technik eksperymentalnych fourierowskiej spektroskopii molekularnej wysokiej rozdzielczości o dużej dokładności oraz wykorzystanie metod analitycznych uwzględniających różnorodne oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe, pozwoliły na uzyskanie satysfakcjonujących rezultatów za pomocą odpowiednich analiz deperturbacyjnych. Niniejsza dysertacja, dotycząca precyzyjnej analizy struktury energetycznej stanu $A^1\Pi$ w $^{12}C^{18}O$ wpisuje się w izotopowe badania molekuł dwuatomowych o bogatej strukturze wewnętrznej, które mają jednocześnie duże znaczenie dla procesów astronomicznych, astrofizycznych, fizykochemicznych

i biologicznych, a także środowiska naturalnego Ziemi.

Spis tabel

Tabela 1. Podsumowanie pomiarów i analiz molekuły $^{12}C^{18}O$. *120*
Tabela 2. Pozadiagonalne elementy macierzowe pomiędzy niezsymetryzowanymi funkcjami bazowymi hamiltonianu całkowitego [84]. *124*
Tabela 3. Elementy macierzowe hamiltonianu efektywnego stosowane w analizie deperturbacyjnej stanu $A^1\Pi(v=1–3)$ *125*
Tabela 4. Liczby falowe (w cm^{-1}) pasma $^{12}C^{18}O\ B^1\Sigma^+ – A^1\Pi(0, 1)$.[a, b] *126*
Tabela 5. Liczby falowe (w cm^{-1}) pasma $^{12}C^{18}O\ B^1\Sigma^+ – A^1\Pi(1, 1)$.[a, b] *127*
Tabela 6. Liczby falowe (w cm^{-1}) pasma $^{12}C^{18}O\ B^1\Sigma^+ – A^1\Pi(0, 2)$.[a, b, c] *128*
Tabela 7. Liczby falowe (w cm^{-1}) pasma $^{12}C^{18}O\ B^1\Sigma^+ – A^1\Pi(0, 3)$.[a, b] *129*
Tabela 8. Liczby falowe (w cm^{-1}) pasma $^{12}C^{18}O\ C^1\Sigma^+ – A^1\Pi(0, 1)$.[a, b] *130*
Tabela 9. Liczby falowe (w cm^{-1}) pasma $^{12}C^{18}O\ C^1\Sigma^+ – A^1\Pi(0, 2)$.[a, b, c] *131*
Tabela 10. Liczby falowe (w cm^{-1}) pasma $^{12}C^{18}O\ C^1\Sigma^+ – A^1\Pi(0, 3)$.[a, b] *132*
Tabela 11. Liczby falowe extralinii (w cm^{-1}) pasm emisyjnych $B^1\Sigma^+ – A^1\Pi(0, 1)$, (1, 1) i $C^1\Sigma^+ – A^1\Pi(0, 1)$.[a, b, c] *133*
Tabela 12. Liczby falowe extralinii (w cm^{-1}) pasm emisyjnych $B^1\Sigma^+ – A^1\Pi(0, 2)$ i $C^1\Sigma^+ – A^1\Pi(0, 2)$.[a, b, c] *134*
Tabela 13. Liczby falowe extralinii (w cm^{-1}) pasm emisyjnych $B^1\Sigma^+ – A^1\Pi(0, 3)$ i $C^1\Sigma^+ – A^1\Pi(0,3)$.[a, b, c] *135*
Tabela 14. Liczby falowe (w cm^{-1}) pasma $^{12}C^{18}O\ B^1\Sigma^+ – X^1\Sigma^+(0, 0)$.[a, b] *136*
Tabela 15. Liczby falowe (w cm^{-1}) pasma $^{12}C^{18}O\ B^1\Sigma^+ – X^1\Sigma^+(1, 0)$.[a, b] *137*
Tabela 16. Liczby falowe (w cm^{-1}) pasma $^{12}C^{18}O\ C^1\Sigma^+ – X^1\Sigma^+(0, 0)$.[a, b] *138*
Tabela 17. Liczby falowe (w cm^{-1}) pasma $^{12}C^{18}O\ A^1\Pi – X^1\Sigma^+(1, 0)$.[a, b] *139*
Tabela 18. Liczby falowe (w cm^{-1}) pasma $^{12}C^{18}O\ A^1\Pi – X^1\Sigma^+(2, 0)$.[a, b] *140*
Tabela 19. Liczby falowe (w cm^{-1}) pasma $^{12}C^{18}O\ A^1\Pi – X^1\Sigma^+(3, 0)$.[a, b, c, d] *141*
Tabela 20. Liczby falowe extralinii (w cm^{-1}) pasma absorpcyjnego $^{12}C^{18}O$ $A^1\Pi – X^1\Sigma^+(1, 0)$.[a, b, c] *143*
Tabela 21. Liczby falowe extralinii (w cm^{-1}) pasma absorpcyjnego $^{12}C^{18}O$ $A^1\Pi – X^1\Sigma^+(2, 0)$.[a, b, c] *144*
Tabela 22. Liczby falowe extralinii (w cm^{-1}) pasma absorpcyjnego $^{12}C^{18}O$ $A^1\Pi – X^1\Sigma^+(3, 0)$.[a, b] *145*
Tabela 23. Oddziaływania jednocząsteczkowe zweryfikowane podczas analizy deperturbacyjnej poziomu $A^1\Pi(v = 1)$ w molekule $^{12}C^{18}O$. *146*
Tabela 24. Oddziaływania jednocząsteczkowe zweryfikowane podczas analizy deperturbacyjnej poziomu $A^1\Pi(v = 2)$ w molekule $^{12}C^{18}O$. *149*
Tabela 25. Oddziaływania jednocząsteczkowe zweryfikowane podczas analizy deperturbacyjnej poziomu $A^1\Pi(v = 3)$ w molekule $^{12}C^{18}O$. *151*
Tabela 26. Zdeperturbowane parametry molekularne poziomu $A^1\Pi(v = 1)$ oraz jego perturbentów w molekule $^{12}C^{18}O$.[a, b] *153*
Tabela 27. Zdeperturbowane parametry molekularne $^{12}C^{18}O$ poziomu $A^1\Pi(v = 2)$ oraz jego perturbentów.[a, b] *155*
Tabela 28. Zdeperturbowane parametry molekularne poziomu $A^1\Pi(v = 3)$ i jego perturbentów w molekule $^{12}C^{18}O$ [a,b] *158*
Tabela 29. Termy rowibroniczne (w cm^{-1}) poziomu $A^1\Pi(v = 1)$ w $^{12}C^{18}O$.[a,b] *160*
Tabela 30. Termy rowibroniczne (w cm^{-1}) perturbentów poziomu $A^1\Pi(v = 1)$ w $^{12}C^{18}O$.[a,b, c] *161*
Tabela 31. Termy rowibroniczne (w cm^{-1}) poziomów $B^1\Sigma^+(v = 0, 1)$ i $C^1\Sigma^+(v = 0)$ w $^{12}C^{18}O$.[a] *162*

Tabela 32. Termy rowibroniczne (w cm^{-1}) poziomu $A^1\Pi(v = 2)$ oraz jego perturbentów w $^{12}C^{18}O$.[a,b,c] 163
Tabela 33. Termy rowibroniczne (w cm^{-1}) poziomu $A^1\Pi(v = 3)$ w $^{12}C^{18}O$.[a,b,c] 165
Tabela 34. Termy rowibroniczne (w cm^{-1}) perturbentów poziomu $A^1\Pi(v = 3)$ w $^{12}C^{18}O$.[a,b,c] 166
Tabela 35. Parametry perturbacji otrzymane w wyniku analiz deperturbacyjnych poziomów $A^1\Pi(v = 0–3)$ w $^{12}C^{18}O$.[a] 167

Tabela 1. Podsumowanie pomiarów i analiz molekuły $^{12}C^{18}O$.

Bibliografia	Rok wydania	Systemy i pasma	J_{max}[a]	Szacowana dokładność [cm^{-1}]	Metoda eksperymentalna	Uwagi
Kępa [67]	1969	$C^1\Sigma^+ – A^1\Pi$(0, 1), (0, 2), (0, 4)	bd.	0,05	Konwencjonalna spektroskopia emisyjna	Pierwsze rejestracje i analizy.
Rytel [62]	1970	$B^1\Sigma^+ – A^1\Pi$(0, 0), (0, 1), (0, 2), (0, 3), (0, 4), (0, 5), (1, 0), (1, 1)	40	0,07	−‖−	Pierwsze rejestracje i analizy systemu $B^1\Sigma^+–A^1\Pi$ w $^{12}C^{18}O$.
Janjić i in. [63]	1972	$B^1\Sigma^+ – A^1\Pi$(1, 5), (1, 6)	20	0,01	−‖−	Nowe rejestracje i analizy pasm.
Janjić i in. [68]	1978	$C^1\Sigma^+ – A^1\Pi$(0, 0), (0, 1), (0, 2), (0, 3), (0, 4), (0, 5), (0, 6)	22	0,1	−‖−	Pierwsze rejestracje i analizy 4 pasm.
Kępa i in. [69]	1978	$E^1\Pi – A^1\Pi$(0, 1)	16	0,01	−‖−	Pierwsze obserwacje i analizy systemu $E^1\Pi–A^1\Pi$ w $^{12}C^{18}O$.
Kępa [64]	1986	$B^1\Sigma^+ – A^1\Pi$(0, 0), (0, 1), (0, 2) $E^1\Pi – A^1\Pi$(0, 0), (0, 1), (0, 2)	33 21	0,01–0,02	−‖−	Pierwsze rejestracje i analizy pasm $E^1\Pi–A^1\Pi$ (0, 0), (0, 2).
Eidelsberg i in. [11]	1987	$B^1\Sigma^+ – X^1\Sigma^+$(0, 0), (1, 0), (2, 0)	30	0,1	−‖−	Pierwsze badanie. Analiza przesunięć izotopowych zaobserwowanych pasm.
Eidelsberg i in. [4]	1990	$A^1\Pi – X^1\Sigma^+$(2, 0) $B^1\Sigma^+ – X^1\Sigma^+$(0, 0), (1, 0), (2, 0) $C^1\Sigma^+ – X^1\Sigma^+$(0, 0), (1, 0), (2, 0), (3, 0), (4, 0) $E^1\Pi – X^1\Sigma^+$(0, 0), (1, 0), (2, 0), jak również przejścia ze stanów wysoko położonych: W, W′, AB, I′, L, L′, H, H′, J, K, F, G, G′, V (szczegóły w pracy [4]) oraz seria pasm systemów w zakresie 91,2–115 nm.	bd.	0,1	−‖−	Pierwsze rejestracje i analizy systemu $A^1\Pi–X^1\Sigma^+$, $C^1\Sigma^+–X^1\Sigma^+$ oraz $E^1\Pi – X^1\Sigma$. Pierwsze obserwacje i analizy serii pasm odpowiadających przejściom pomiędzy bardzo wysoko wzbudzonymi stanami Rydberga a stanem podstawowym $X^1\Sigma^+$.
Eidelsberg i in. [5]	1991	$A^1\Pi – X^1\Sigma^+$(2, 0) $B^1\Sigma^+ – X^1\Sigma^+$(0, 0), (1, 0), (2, 0) $C^1\Sigma^+ – X^1\Sigma^+$(0, 0), (1, 0), (2, 0), (3, 0), (4, 0) $E^1\Pi – X^1\Sigma^+$(0, 0), (1, 0), (2, 0), jak również przejścia ze stanów wysoko położonych: W, W′, AB, I′, L, L′, H, H′, J, K, F, G, G′, V oraz kilka nieoznaczonych systemów Tabela 3 [5].	25 25 25 25	0,1	−‖−	
Eidelsberg i in. [6]	1992	$A^1\Pi – X^1\Sigma^+$(2, 0) $B^1\Sigma^+ – X^1\Sigma^+$(0, 0), (1, 0), (2, 0) $C^1\Sigma^+ – X^1\Sigma^+$(0, 0), (1, 0), (2, 0), (3, 0), (4, 0) $E^1\Pi – X^1\Sigma^+$(0, 0), (1, 0), (2, 0) $I^1\Sigma^+ – X^1\Sigma^+$(0, 0), jak również przejścia ze stanów wysoko położonych: W, W′, AB, L, L′, H, H′, I, J, K, F, G, G′, V oraz seria pasm systemów w zakresie 91,2–115 nm.	bd.	0,1	−‖−	Pierwsze rejestracje i analizy pasm $I^1\Sigma^+–X^1\Sigma^+$ (0, 0).

Tabela 1. – kontynuacja

Drabbels i in. [12]	1993	$B^1\Sigma^+ – X^1\Sigma^+(0, 0), (1, 0)$	1	0,003	Spektroskopia laserowa podwójnego rezonansu (2+1)	
Roncin i in. [73]	1993	$C^1\Sigma^+ – B^1\Sigma^+(0, 0)$	18	0,01	Spektroskopia fourierowska	Pierwsze badania systemu $C^1\Sigma^+ – B^1\Sigma^+(0, 0)$.
Haridass i in.[15]	1994	$A^1\Pi – X^1\Sigma^+(1, 4), (1, 5), (2, 2), (2, 5), (2, 6)$	28	0,1	Konwencjonalna spektroskopia emisyjna	**Pierwsza analiza deperturbacyjna poziomu $A^1\Pi(v = 1, 2)$.**
Haridass i in. [173]	1994	$A^1\Pi – X^1\Sigma^+(1, 4), (1, 5), (2, 2), (2, 5), (2, 6)$	28	0,1	–||–	Wyznaczenie wartości termów rowibronicznych poziomów $A^1\Pi(v = 1, 2)$.
Ubachs i in. [13]	1995	$C^1\Sigma^+ – X^1\Sigma^+(0, 0), (1, 0)$	18	0,08	Spektroskopia laserowa: a) jonizacja wielofotonowa wzmocniona rezonansem 2+1; b) fotojonizacja dwufotonowa 1VUV+1UV	
Beaty i in. [7]	1997	system $A^1\Pi – X^1\Sigma^+$; 35 pasm	48	0,05–0,2	Spektroskopia wiązki naddźwiękowej (Ar + CO_2)	**Analiza deperturbacyjna stanu $A^1\Pi$ dla poziomów v = 0–9.** Widma molekularne mierzono względem linii Fe [174] w nakładających się rzędach i kalibrowano za pomocą linii emisyjnych atomu węgla C_I [175]. Częstotliwości przejść nie są dostępne.
Ubachs i in. [35]	2000	$E^1\Pi – X^1\Sigma^+(1, 0)$	13	0,003	Spektroskopia laserowa; fotojonizacja dwufotonowa 1VUV+1UV	
Cacciani i in. [72]	2001	$C^1\Sigma^+ – X^1\Sigma^+(1, 0)$	13	0,003	Spektroskopia laserowa: a) jonizacja wielofotonowa wzmocniona rezonansem 2+1; b) fotojonizacja dwufotonowa 1VUV+1UV c) Spektrometr mas	
Steinmann i in. [8]	2003	$A^1\Pi – X^1\Sigma^+(3, 0)$	2	0,1	Spektroskopia wiązki naddźwiękowej (Ar + Ne)	

Tabela 1. – kontynuacja

Eidelsberg i in. [70]	2004	$B^1\Sigma^+ – X^1\Sigma^+(6, 0)$	30	0,13	Konwencjonalna spektroskopia emisyjna	Pierwsze rejestracje i analizy pasma $B^1\Sigma^+–X^1\Sigma^+(6, 0)$.
du Plessis i in. [9]	2006	$A^1\Pi – X^1\Sigma^+(0, 0), (1, 0), (2, 0), (3, 0), (4, 0), (5, 0)$	5	0,08	Spektroskopia laserowa z impulsowym strumieniem wiązki naddźwiękowej	
du Plessis i in. [10]	2007	$A^1\Pi – X^1\Sigma^+(0, 0), (1, 0), (2, 0), (3, 0), (4, 0), (5, 0)$	bd.	0,07	−‖−	
Lefebvre-Brion i in. [74]	2012	$L^1\Pi – X^1\Sigma^+(0, 0)$ $W^1\Pi – X^1\Sigma^+(0, 0)$ $G^1\Pi – X^1\Sigma^+(1, 0)$ $E'^1\Pi – X^1\Sigma^+(3, 0)$	10	0,1	Spektroskopia synchrotronowa VUV-FT	Pierwsze rejestracje i analizy pasma $E'^1\Pi–X^1\Sigma^+(3, 0)$.
Kępa i in. [65]	2014	$B^1\Sigma^+ – A^1\Pi(0, 1), (1, 1)$	40	0,03	Konwencjonalna spektroskopia emisyjna	Pierwsza obserwacja predysocjacji stanu $B^1\Sigma^+$ w molekule $^{12}C^{18}O$.
Stark i in. [71]	2014	$B^1\Sigma^+ – X^1\Sigma^+(0, 0), (1, 0)$ $C^1\Sigma^+ – X^1\Sigma^+(0, 0), (1, 0)$ $E^1\Pi – X^1\Sigma^+(0, 0), (1, 0)$	bd. 22 bd.	0,03	Spektroskopia synchrotronowa VUV-FT	
Eidelsberg i in. [78]	2014	$W^1\Pi – X^1\Sigma^+(0, 0), (1, 0), (2, 0), (3, 0)$	19	0,03	−‖−	
Trivikram i in. [66]	2017	$A^1\Pi – X^1\Sigma^+(0, 0)$ $B^1\Sigma^+ – X^1\Sigma^+(0, 0)$ $B^1\Sigma^+ – A^1\Pi(0, 0)$	44 50 40	0,001 0,03 0,005	1) Dwufotonowa, bezdopplerowska spektroskopia laserowa; 2) spektroskopia synchrotronowa VUV-FT; 3) Spektroskopia emisyjna Vis-FT	**Pierwsza kompleksowa i kompletna analiza deperturbacyjna poziomu $A^1\Pi(v = 0)$.**
Lemaire i in. [14]	2018	$B^1\Sigma^+ – X^1\Sigma^+(0, 0), (1, 0), (2, 0)$ $C^1\Sigma^+– X^1\Sigma^+(0, 0), (1, 0), (2, 0), (3, 0)$ $E^1\Sigma^+ – X^1\Sigma^+(0, 0), (1, 0), (2, 0), (3, 0)$	33 37 34	0,01	Spektroskopia synchrotronowa VUV-FT	
Guan i in. [75]	2020	$E'^1\Pi – X^1\Sigma^+(1, 0), (2, 0)$ $J^1\Sigma^+ – X^1\Sigma^+(0, 0)$ $G^1\Pi – X^1\Sigma^+(0, 0)$	15 14 15	0,3	Dwufotonowa spektroskopia laserowa VUV	Pierwsze rejestracje i analizy pasma $E'^1\Pi – X^1\Sigma^+(1, 0), (2, 0)$.

Tabela 1. – kontynuacja

Chi i in. [76]	2020	$C'^1\Sigma^+ – X^1\Sigma^+(9, 0)$ $W^1\Pi – X^1\Sigma^+(3, 0)$ seria pasm systemów w zakresie 91,16–92,76 nm.	48	0,3	Dwufotonowa spektroskopia laserowa VUV	Pierwsze rejestracje i analizy pasma $C'^1\Sigma^+ – X^1\Sigma^+(9, 0)$.
Jiang i in. [77]	2020	$W^1\Pi – X^1\Sigma^+(1, 0)$	13	0,3	−‖−	
Malicka i in. [1]	2020	$B^1\Sigma^+ – A^1\Pi(0, 1), (1, 1)$	40	0,005	1) Spektroskopia emisyjna Vis-FT, 2) Spektroskopia synchrotronowa VUV-FT	**Pierwsza kompleksowa i kompletna analiza deperturbacyjna poziomu $A^1\Pi(v = 1)$.**
		$C^1\Sigma^+ – A^1\Pi(0, 1)$	31	0,01		
		$A^1\Pi – X^1\Sigma^+(1, 0)$	26	0,04		
		$B^1\Sigma^+ – X^1\Sigma^+(0, 0), (1, 0)$	49	0,03		
		$C^1\Sigma^+ – X^1\Sigma^+(0, 0)$	43	0,03		
Malicka i in. [2]	2021	$B^1\Sigma^+ – A^1\Pi(0, 2)$	39	0,006	−‖−	**Pierwsza kompleksowa i kompletna analiza deperturbacyjna poziomu $A^1\Pi(v = 2)$.**
		$C^1\Sigma^+ – A^1\Pi(0, 2)$	35	0,01		
		$A^1\Pi – X^1\Sigma^+(2, 0)$	50	0,03		
		$B^1\Sigma^+ – X^1\Sigma^+(0, 0)$	49	0,03		
		$C^1\Sigma^+ – X^1\Sigma^+(0, 0)$	43	0,03		
Malicka i in. [3]	2024	$B^1\Sigma^+ – A^1\Pi(0,3)$	40	0,005	−‖−	**Pierwsza kompleksowa i kompletna analiza deperturbacyjna poziomu $A^1\Pi(v = 3)$.**
		$C^1\Sigma^+ – A^1\Pi(0, 3)$	34	0,007		
		$A^1\Pi – X^1\Sigma^+(3, 0)$	54	0,03		
		$B^1\Sigma^+ – X^1\Sigma^+(0, 0)$	49	0,03		
		$C^1\Sigma^+ – X^1\Sigma^+(0, 0)$	43	0,03		

[a] J_{max} najdłuższego pasma danego systemu.

Tabela 2. Pozadiagonalne elementy macierzowe pomiędzy niezsymetryzowanymi funkcjami bazowymi hamiltonianu całkowitego [84].

Wyrażenia pominięte w przybliżeniu Borna-Oppenheimera	Natura perturbacji	Reguły wyboru $\Delta J = 0$ oraz $g \leftrightarrow u$				Liczba różnych spin-orbitali[d]
		$\Delta\Lambda$	$\Delta\Sigma$	ΔS	$\Delta\Omega$	
$\langle \Lambda, S, \Sigma, \Omega, v \lvert \hat{H}^{el} \rvert \Lambda, S, \Sigma, \Omega, v' \rangle \simeq \hat{H}^{e} \langle v \lvert v' \rangle$	elektrostatyczna (homogeniczna)	0	0	0	0	1 lub 2
$\langle \Lambda, S, \Sigma, \Omega, v \lvert \hat{T}^{N} \rvert \Lambda, S, \Sigma, \Omega, v' \rangle =$ $= \left\langle \Lambda, S, \Sigma, \Omega, v \left\lvert -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{d^2}{dR^2} + \frac{2}{R}\frac{d}{dR}\right)\right\rvert \Lambda, S, \Sigma, \Omega, v' \right\rangle$	oscylacyjna (lub nieadiabatyczna) (homogeniczna)	0	0	0	0	1
$\langle \Lambda, S, \Sigma, \Omega, v \lvert \hat{H}^{SO} \rvert \Lambda', S', \Sigma', \Omega, v' \rangle =$ $= \langle v \lvert v' \rangle \, \Lambda, S, \Sigma, \Omega \left\lvert \sum_i \hat{a}_i \hat{l}_i \cdot \hat{s}_i \right\rvert \Lambda', S', \Sigma', \Omega \rangle$	spin-orbita (homogeniczna)	0 lub$\pm$1 $\Sigma^{\pm} \sim \Sigma^{\mp}$	0 lub$\mp$1	0^alub1 0 lub 1	0	0 lub 1 1
$\langle \Lambda, S, \Sigma, \Omega, v \lvert \hat{H}^{SS} \rvert \Lambda', S', \Sigma', \Omega', v' \rangle =$ $= \langle v \lvert v' \rangle \, \langle \Lambda, S, \Sigma, \Omega \lvert \hat{H}^{SS} \rvert \Lambda', S', \Sigma', \Omega \rangle$	spin-spin (homogeniczna)	0 $\pm$1 $\pm$2 $\Sigma^{\pm} \sim \Sigma^{\pm}$	0 $\mp$1 $\mp$2	0^c, 1^b lub 2 0,1 lub 2 0,1 lub 2	0	0 1 2
$\langle \Lambda, S, \Sigma, \Omega, v \left\lvert \frac{1}{2\mu R^2} \hat{L}^{\pm} \hat{S}^{\mp} \right\rvert \Lambda \mp 1, S, \Sigma \pm 1, \Omega, v' \rangle \simeq$ $\simeq B_{vv'} \langle \Lambda, S, \Sigma, \Omega \left\lvert \sum_i \hat{l}_i^{\pm} \sum_j \hat{s}_j^{\mp} \right\rvert \Lambda \mp 1, S, \Sigma \pm 1, \Omega \rangle$	spin-elektron (homogeniczna)	$\pm$1	$\mp$1	0	0	1 lub 2
$\langle \Lambda, S, \Sigma, \Omega, v \left\lvert -\frac{1}{2\mu R^2} \hat{J}^{\pm} \hat{L}^{\mp} \right\rvert \Lambda \pm 1, S, \Sigma, \Omega \pm 1, v' \rangle \simeq$ $\simeq -B_{vv'} \langle \Lambda, S, \Sigma, \Omega \left\lvert \sum_i \hat{l}_i^{\pm} \right\rvert \Lambda \pm 1, S, \Sigma, \Omega \pm 1 \rangle \times$ $\times [J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1)]^{1/2c}$	$\hat{\boldsymbol{L}}$-uncoupling elektron-rotacja (heterogenicza)	$\pm$1	0	0	$\pm$1	1
$\langle \Lambda, S, \Sigma, \Omega, v \left\lvert -\frac{1}{2\mu R^2} \hat{J}^{\pm} \hat{S}^{\mp} \right\rvert \Lambda, S, \Sigma \pm 1, \Omega \pm 1, v' \rangle =$ $= -B_{vv'} [S(S+1) - \Sigma(\Sigma \pm 1)]^{1/2} \times$ $\times [J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1)]^{1/2c}$	$\hat{\boldsymbol{S}}$-uncoupling elektron-rotacja (heterogenicza)	0	$\pm$1	0	$\pm$1	1

[a] Zero, jeżeli Ω=0, [b] Zero, jeżeli $\Sigma = \Sigma' = 0$, [c] Zero, jeżeli $\Sigma = \Sigma' = 0$ *i* $S = 0$, [d] Każdy stan musi być dobrze reprezentowany przez pojedynczą konfigurację.

Tabela 3. Elementy macierzowe hamiltonianu efektywnego stosowane w analizie deperturbacyjnej stanu $A^1\Pi$(v=1–3).

	$A^1\Pi$	$I^1\Sigma^-$	$D^1\Delta$	$e^3\Sigma^-$	$a'^3\Sigma^+$	$d^3\Delta$	$a^3\Pi^b$
$A^1\Pi$	$T_v + \left(B \pm \frac{q}{2}\right)\widehat{\boldsymbol{N}}^2 - -D\widehat{\boldsymbol{N}}^4 + H\widehat{\boldsymbol{N}}^6$	$\xi_i(I_v)\left(\hat{N}_+\hat{L}_- + \hat{N}_-\hat{L}_+\right)$	$\xi_i(D_v)\left(\hat{N}_+\hat{L}_- + \hat{N}_-\hat{L}_+\right)$	$\eta_i(e_v)\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}$	$\eta_i(a'_v)\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}$	$\eta_i(d_v)\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}$	$\eta_i(A_v)\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}$
$I^1\Sigma^-$		$T_v + B\widehat{\boldsymbol{N}}^2 - -D\widehat{\boldsymbol{N}}^4 + H\widehat{\boldsymbol{N}}^6$	0	0	0	0	$\eta_i(I_v)\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}$
$D^1\Delta$			$T_v + B\widehat{\boldsymbol{N}}^2 - -D\widehat{\boldsymbol{N}}^4 + H\widehat{\boldsymbol{N}}^6$	0	0	0	$\eta_i(D_v)\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}$
$e^3\Sigma^-$				$T_v + B\widehat{\boldsymbol{N}}^2 - -D\widehat{\boldsymbol{N}}^4 + H\widehat{\boldsymbol{N}}^6 + +\frac{2}{3}\lambda\left(3\hat{S}_z^2 - \hat{S}^2\right)$	$\eta_i(e_v)\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}$	$\epsilon_i(e_v)\cdot\left(\hat{S}_+^2\hat{N}_-^2 + \hat{S}_-^2\hat{N}_+^2\right)$	$\left[\eta_i(e_v)\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}\right]^d + + \xi_i(e_v)\left(\hat{N}_+\hat{L}_- + \hat{N}_-\hat{L}_+\right)$
$a'^3\Sigma^+$					$T_v + B\widehat{\boldsymbol{N}}^2 - D\widehat{\boldsymbol{N}}^4 + H\widehat{\boldsymbol{N}}^6 + +\frac{2}{3}\lambda\left(3\hat{S}_z^2 - \hat{S}^2\right) + \gamma\left(\widehat{\boldsymbol{N}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}\right)$	$\epsilon_i(a'_v)\cdot\left(\hat{S}_+^2\hat{N}_-^2 + \hat{S}_-^2\hat{N}_+^2\right)$	$\left[\eta_i(a'_v)\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}\right]^d + + \xi_i(a'_v)\left(\hat{N}_+\hat{L}_- + \hat{N}_-\hat{L}_+\right)$
$d^3\Delta$						$T_v + B\widehat{\boldsymbol{N}}^2 - D\widehat{\boldsymbol{N}}^4 + H\widehat{\boldsymbol{N}}^6 + +\frac{2}{3}\lambda\left(3\hat{S}_z^2 - \hat{S}^2\right) + \gamma\left(\widehat{\boldsymbol{N}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}\right) + +A\left(\hat{L}_z\hat{S}_z\right) + \frac{1}{2}A_D\left(\widehat{\boldsymbol{N}}^2\hat{L}_z\hat{S}_z + \hat{L}_z\hat{S}_z\widehat{\boldsymbol{N}}^2\right)$	$\left[\eta_i(d_v)\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}\right]^d + + \xi_i(d_v)\left(\hat{N}_+\hat{L}_- + \hat{N}_-\hat{L}_+\right)$
$a^3\Pi$							$T_v + B\widehat{\boldsymbol{N}}^2 - D\widehat{\boldsymbol{N}}^4 + H\widehat{\boldsymbol{N}}^6 + +\frac{2}{3}\lambda\left(3\hat{S}_z^2 - \hat{S}^2\right) + \gamma\left(\widehat{\boldsymbol{N}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}\right) + A\left(\hat{L}_z\hat{S}_z\right) + +\frac{1}{2}A_D\left(\widehat{\boldsymbol{N}}^2\hat{L}_z\hat{S}_z + \hat{L}_z\hat{S}_z\widehat{\boldsymbol{N}}^2\right) + + o\left(\hat{S}_+^2\hat{L}_-^2 + \hat{S}_-^2\hat{L}_+^2\right) - p\left(\hat{N}_+\hat{S}_+\hat{L}_-^2 + \hat{N}_-\hat{S}_-\hat{L}_+^2\right) + +q\left(\hat{N}_+^2\hat{L}_-^2 + \hat{N}_-^2\hat{L}_+^2\right)$

[a] Jawne elementy macierzowe hamiltonianu podano w Załączniku B.

[b] Liniowy hamiltonian molekularny używany w programie PGOPHER [91,126] jest zaprojektowany tak, aby spełniał rolę standardu bezwzględnego i był zgodny z rekomendacjami IUPAC [97] dotyczącymi parametrów struktury subtelnej i nadsubtelnej.

[c] Macierz jest symetryczna, zatem lewostronne, niediagonalne elementy (niepokazane w hamiltonianie) są równoważne analogicznym – prawostronnym.

[d] Należy zauważyć, że oddziaływania spin-orbita i spin-elektron przejawiają tę samą zależność Ω, więc nie można ich wyznaczyć niezależnie, zatem parametry $\eta_{a\sim e,d,a'}$ reprezentują kombinacje liniowe obu tych oddziaływań.

[e] Znaki „+” i „–” dla elementu diagonalnego $A^1\Pi$ wskazują odpowiednio poziomy o symetrii *e* i *f*.

[f] T_v – oznacza energie bezrotacyjne poziomu odniesienia $X^1\Sigma^+(v = 0)$; η_i oraz ξ_i – oznaczają odpowiednio parametr oddziaływania spin-orbita oraz elektron-rotacja ($\hat{\boldsymbol{L}}$-uncoupling).

Tabela 4. Liczby falowe (w cm^{-1}) pasma $^{12}C^{18}O$ $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 1)$.[a, b]

J''	$R_{11ee}(J'')$	$Q_{11ef}(J'')$	$P_{11ee}(J'')$
1	20722,67(2)[b]	20715,244(6)	20711,53(1)[b]
2	20727,782(6)	20716,652(5)	20709,231(7)[b]
3	20733,605(5)	20718,766(5)[b]	20707,635(5)
4	20740,129(5)	20721,579(5)	20706,737(6)[b]
5	20747,355(5)	20725,100(5)[b]	20706,545(5)[b]
6	20755,286(5)	20729,322(5)	20707,058(5)
7	20763,916(5)	20734,250(5)[b]	20708,275(5)
8	20773,250(5)	20739,886(4)	20710,197(5)
9	20783,287(5)	20746,235(4)	20712,826(5)
10	20794,031(5)[b]	20753,319(5)[b]	20716,165(5)[b]
11	20805,488(5)	20761,246(4)	20720,223(5)
12	20817,699(5)	20767,691(5)[b]	20725,025(5)[b]
13	20830,744(5)	20778,046(4)	20730,657(5)
14	20845,408(5)	20788,033(5)	20737,939(5)
15	20856,985(5)	20798,628(5)[b]	20742,134(5)
16	20872,372(5)	20809,941(5)	20750,137(5)[b]
17	20888,111(5)	20822,193(5)[b]	20758,494(5)
18	20904,467(5)	20833,56(1)	20767,477(5)[b]
19	20921,493(5)	20847,338(4)	20777,133(5)
20	20939,201(5)	20861,443(4)	20787,476(5)[b]
21	20957,599(5)	20876,193(5)	20798,519(5)[b]
22	20976,694(5)[b]	20891,626(4)	20810,260(5)
23	20996,488(5)	20907,758(5)	20822,705(5)
24	21016,977(5)	20924,595(5)	20835,864(5)
25	21038,183(6)[b]	20942,143(4)[b]	20849,742(5)
26	21060,147(5)	20960,453(5)	20864,381(5)
27	21084,141(9)[b]	20980,792(5)	20881,063(7)[b]
28	21105,577(5)	20998,596(5)	20895,190(5)
29	21129,660(6)	21019,041(5)	20911,961(5)
30	21154,351(6)	21040,122(5)	20929,377(5)
31	21179,736(9)[b]	21061,895(6)[b]	20947,481(5)
32	21205,808(7)	21084,393(5)	20966,285(8)[b]
33	21232,56(2)[b]	21107,642(5)	20985,805(9)[b]
34	21260,09(2)[b]	21131,751(8)[b]	21006,023(6)
35	21288,25(2)	21158,65(2)[b]	21026,94(2)[b]
36	21317,14(2)[b]	21180,26(1)	21048,618(8)
37	21346,73(2)	21206,630(7)	21071,00(2)[b]
38		21233,451(7)	21094,092(9)
39		21260,93(1)	21117,92(2)
40			21142,57(2)[w]

[a] Pasmo emisyjne otrzymane w eksperymencie Vis-FT. Rozdzielczość instrumentalna wyniosła 0,018 cm^{-1}. Niepewność kalibracji została oszacowana na 0,004 cm^{-1}. Niepewności w nawiasach oznaczają jedno odchylenie standardowe (w jednostkach ostatniej cyfry znaczącej) będące kombinacją niepewności przypadkowej wynikającej z dopasowania kształtu oraz niepewności systematycznej pochodzącej od kalibracji osi częstotliwości. Absolutna dokładność pomiarów liczb falowych linii wyniosła 0,005–0,02 cm^{-1} w zależności od intensywności linii i jej blendowania.

[b] Linie oznaczone jako „b" (ang. *blended*) i/lub „w" (ang. *weak*) są blendowane i/lub słabe (SNR < 3).

Tabela 5. Liczby falowe (w cm^{-1}) pasma $^{12}C^{18}O$ $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi(1, 1)$.[a, b]

J''	$R_{11ee}(J'')$	$Q_{11ef}(J'')$	$P_{11ee}(J'')$
1	-	-	-
2	-	22750,01(3)[w]	22742,71(4)[wb]
3	-	22751,97(3)[b]	22740,99(2)[w]
4	22772,90(3)[wb]	22754,59(3)[b]	22739,93(3)[wb]
5	22779,87(3)[wb]	22757,87(2)[b]	22739,58(2)[w]
6	22787,44(3)[w]	22761,81(1)	22739,86(3)[wb]
7	22795,69(4)[wb]	22766,40(1)	22740,77(2)[w]
8	22804,57(2)[w]	22771,646(9)	22742,36(5)[wb]
9	22814,12(4)[wb]	22777,558(7)	22744,59(2)
10	22824,32(3)[b]	22784,162(7)	22747,48(1)
11	22835,21(2)	22791,54(1)	22751,06(2)
12	22846,77(2)	22797,42(1)	22755,33(2)
13	22859,14(2)	22807,133(7)	22760,38(3)[b]
14	22873,07(4)[w]	22816,429(8)	22767,04(2)[b]
15	22883,87(2)	22826,29(2)[b]	22770,53(2)
16	22898,40(3)[b]	22836,82(2)[b]	22777,80(1)
17	22913,28(2)	22848,236(8)	22785,38(2)
18		22858,73(1)	22793,53(2)
19		22871,57(1)	22802,30(2)
20		-	22811,71(2)
21		22898,40(2)[b]	-
22			2283,249(3)[wb]

[a] Pasmo emisyjne uzyskane w eksperymencie Vis-FT. Rozdzielczość instrumentalna wyniosła 0,018 cm^{-1}. Niepewność kalibracji została oszacowana na 0,004 cm^{-1}. Niepewności w nawiasach oznaczają jedno odchylenie standardowe (w jednostkach ostatniej cyfry znaczącej) będące kombinacją niepewności przypadkowej wynikającej z dopasowania kształtu oraz niepewności systematycznej pochodzącej od kalibracji osi częstotliwości. Absolutna dokładność pomiarów liczb falowych linii wyniosła 0,008–0,03 cm^{-1} w zależności od intensywności linii i jej blendowania.

[b] Linie oznaczone jako „b" (ang. *blended*) i/lub „w" (ang. *weak*) są blendowane i/lub słabe (SNR < 3).

Tabela 6. Liczby falowe (w cm^{-1}) pasma $^{12}C^{18}O$ $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 2)$.[a, b, c]

J''	$R_{11ee}(J'')$	$Q_{11ef}(J'')$	$P_{11ee}(J'')$
1	19309,74(2)[bc]	19302,339(5)	19298,61(2)[bc]
2	193149,44(8)[bc]	19303,823(6)[b]	19296,409(6)[b]
3	19320,881(6)[bc]	19306,049(5)	19294,924(5)[b]
4	19327,559(6)[b]	19309,018(5)	19294,157(5)[bc]
5	19334,979(5)[b]	19312,731(5)	19294,157(5)[bc]
6	19343,131(5)[b]	19317,197(5)[b]	19294,896(5)[b]
7	19352,026(5)[b]	19322,484(5)[b]	19296,378(5)[b]
8	1936,1662(5)[b]	19328,131(5)	19298,610(5)[bc]
9	19372,038(5)	19334,890(5)[b]	19301,576(5)
10	19383,157(5)	19342,323(5)	19305,287(5)
11	19395,008(5)	19350,488(5)	19309,745(5)[bc]
12	19407,618(5)	19359,384(5)[b]	19314,944(5)[bc]
13	19420,971(5)[b]	19369,040(5)	19320,881(5)[bc]
14	19435,052(5)	19379,437(5)	19327,583(5)[b]
15	19449,880(5)	19390,570(5)	19335,026(5)[b]
16	19465,455(5)	19402,449(5)	19343,217(5)[b]
17	19481,775(5)[b]	19415,076(5)	19352,158(5)[b]
18	19498,843(5)	19428,451(5)	19361,853(5)[b]
19	19516,666(5)	19442576(5)	19372,305(5)
20	19535,244(5)[b]	19457,454(5)	19383,524(5)
21	19554,601(5)	19473,090(5)[b]	19395,522(5)
22	19574,768(5)[b]	19489,489(5)	19408,336(5)
23	19595,859(5)	19506,670(5)[b]	19422,076(5)
24	19618,480(5)	19524,651(5)	19437,366(5)
25	19635,871(5)	19543,478(5)	19447,429(5)
26	19660,719(6)[b]	19563,324(5)[b]	19464,952(5)
27	19684,925(6)[b]	19584,862(5)	19481,844(5)[b]
28	19709,672(7)[b]	19596,601(5)	19499,277(5)
29	19735,156(5)	19621,900(5)	19517,465(6)[b]
30	19761,578(8)[b]	19645,197(5)	19536,606(5)
31	19789,94(1)[b]*	19668,690(6)[b]	19557,679(5)*
32	19812,67(1)[b]*	19692,791(5)[b]	19573,139(6)*
33	19843,65(2)[b]*	19718,777(6)*	19596,877(9)*
34	19871,389(7)	19742,784(5)	19617,346(8)[b]
35	19901,477(9)	19769,195(5)	19640,151(8)[b]
36	19932,86(1)	19796,999(6)	19664,342(8)
37	19962,15(1)	19821,850(9)[b]	19686,41(2)[b]
38	19994,88(3)[bw]	19851,273(7)	19711,91(2)[b]
39		19880,862(7)	19738,56(3)[b]

[a] Pasmo emisyjne uzyskane w eksperymencie Vis-FT. Rozdzielczość instrumentalna wyniosła 0,018 cm^{-1}. Niepewność kalibracji została oszacowana na 0,004 cm^{-1}. Niepewności w nawiasach oznaczają jedno odchylenie standardowe (w jednostkach ostatniej cyfry znaczącej) będące kombinacją niepewności przypadkowej wynikającej z dopasowania kształtu oraz niepewności systematycznej pochodzącej od kalibracji osi częstotliwości. Absolutna dokładność pomiarów liczb falowych linii wyniosła 0,006–0,01 cm^{-1} w zależności od intensywności linii i jej blendowania.

[b] Linie oznaczone jako „b" (ang. *blended*) i/lub „w" (ang. *weak*) są blendowane i/lub słabe (SNR < 3).

[c] Dwie lub więcej linii znajdujących się w jednym konturze, o różnicy liczb falowych mniejszej niż rozdzielczość instrumentalna spektrometru. Liczby falowe tych przejść zostały ustalone do wartości najlepszej linii.

[*] Linie oznaczone gwiazdką nie zostały użyte w końcowym rachunku deperturbacyjnym (szczegóły w sekcji: *13.2. Poziom $A^1\Pi(v = 2)$ w $^{12}C^{18}O$*).

Tabela 7. Liczby falowe (w cm^{-1}) pasma $^{12}C^{18}O$ $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 3)$.[a, b]

J''	$R_{11ee}(J'')$	$Q_{11ef}(J'')$	$P_{11ee}(J'')$
1	17928,68(3)[b]	17921,257(5)	17917,55(2)[b]
2	17933,96(1)[b]	17922,822(5)	17915,403(8)[b]
3	17940,022(7)[b]	17925,182(5)	17914,050(5)
4	17946,873(6)[b]	17928,321(5)	17913,479(5)
5	17954,504(5)	17932,247(5)	17913,694(5)
6	17962,923(5)[b]	17936,957(5)	17914,696(5)[b]
7	17972,123(5)[b]	17942,453(5)	17916,483(5)
8	17982,110(5)	17948,734(5)	17919,056(5)
9	17992,876(5)	17955,799(5)	17922,417(5)[b]
10	18004,432(5)	17963,650(5)	17926,563(5)
11	18016,763(5)	17972,287(5)[b]	17931,497(5)
12	18029,894(5)	17981,704(5)	17937,219(5)[b]
13	18043,807(5)[b]	17991,923(5)	17943,721(5)[b]
14	18058,499(5)	18002,930(5)	17951,030(5)
15	18073,979(5)	18014,719(5)[b]	17959,128(5)
16	18090,239(5)	18027,295(5)	17968,002(5)
17	18107,306(5)	18040,694(5)	17977,689(5)
18	18125,162(5)	18054,915(5)	17988,172(5)
19	18143,826(5)[b]	18070,092(5)	17999,467(5)
20	18163,328(5)	180827,20(5)[b]	18011,605(5)
21	18183,771(5)	18101,366(5)	18024,692(5)
22	18206,004(6)[b]	18118,894(5)	18039,571(5)
23	18224,421(5)	18137,101(5)	18050,637(5)[b]
24	18247,743(5)[b]	18156,144(5)	18066,627(5)[b]
25	18271,271(5)	18176,571(5)	18082,833(5)[b]
26	18295,471(6)[b]	18195,242(5)[b]	18099,703(5)
27	18320,412(6)[b]	18216,895(5)	18117,332(6)[b]
28	18346,129(5)	18239,029(5)	18135,737(5)
29	18372,617(5)	18261,904(5)	18154,921(7)[b]
30	18399,887(4)	18285,546(5)	18174,909(5)
31	18427,942(4)	18309,971(5)	18195,688(7)[b]
32	18456,785(4)	18335,188(5)	18217,259(5)
33	18486,412(4)	18361,211(5)	18239,646(8)[b]
34	18516,733(4)	18387,858(5)	18262,683(6)
35	18548,005(4)[b]	18415,555(6)	18286,696(7)
36	18580,032(4)	18443,950(6)	18311,507(8)
37	18612,82(3)[b]	18473,152(6)	18337,08(2)[b]
38	18646,42(8)[bw]	18503,144(7)	18363,47(2)[b]
39		18533,956(8)	18390,65(2)
40		18565,60(5)[bw]	18418,66(3)[b]

[a] Pasmo emisyjne uzyskane w eksperymencie Vis-FT. Rozdzielczość instrumentalna wyniosła 0,018 cm^{-1}. Niepewność kalibracji została oszacowana na 0,004 cm^{-1}. Niepewności w nawiasach oznaczają jedno odchylenie standardowe (w jednostkach ostatniej cyfry znaczącej) będące kombinacją niepewności przypadkowej wynikającej z dopasowania kształtu oraz niepewności systematycznej pochodzącej od kalibracji osi częstotliwości. Absolutna dokładność pomiarów liczb falowych linii wyniosła 0,005 cm^{-1}.

[b] Linie oznaczone jako „b" (ang. *blended*) i/lub „w" (ang. *weak*) są blendowane i/lub słabe (SNR < 3).

Tabela 8. Liczby falowe (w cm^{-1}) pasma $^{12}C^{18}O$ $C^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 1)$.[a, b]

J''	$R_{11ee}(J'')$	$Q_{11ef}(J'')$	$P_{11ee}(J'')$
1	-	25717,38(2)[w]	25713,66(4)[wb]
2	-	25718,78(4)[wb]	25711,35(3)[w]
3	25735,67(2)[w]	25720,84(2)[b]	25709,75(5)[wb]
4	25742,14(2)[w]	25723,63(2)	25708,82(3)[b]
5	25749,33(4)[wb]	25727,12(1)	25708,60(2)
6	25757,20(2)	25731,30(2)[b]	25709,08(2)
7	25765,77(3)[b]	25736,167(7)	25710,25(1)
8	25775,05(2)[b]	25741,739(7)	25712,112(9)
9	25785,01(2)[b]	25748,02(2)[b]	25714,68(2)[b]
10	25795,65(2)[b]	25755,02(1)[b]	25717,951(8)
11	25807,04(2)	25762,869(6)	25721,927(8)
12	25819,11(2)[b]	25769,232(9)	25726,649(9)
13	25832,06(2)	25779,49(1)[b]	25732,19(1)
14	25846,62(2)[w]	25789,348(6)	25739,37(3)[b]
15	25858,07(2)[w]	25799,833(6)	25743,450(9)
16	25873,33(2)	25811,03(1)[b]	25751,33(1)
17	25888,95(2)[w]	25823,152(7)	25759,58(1)
18	25905,14(3)[wb]	25834,39(1)	25768,436(9)
19	25922,03(2)[w]	25848,024(8)	25777,96(1)
20	25939,61(2)[w]	25861,983(8)	25788,15(2)[b]
21	25957,81(7)[wb]	25876,59(2)[b]	25799,05(2)[b]
22	25976,74(6)[wb]	25891,86(3)[b]	25810,64(3)[b]
23	25996,40(4)[w]	25907,83(2)	25822,94(2)
24	26016,69(5)[wb]	25924,51(3)	25835,93(2)
25		25941,87(2)[w]	25849,64(3)[wb]
26		25960,01(3)[b]	25864,12(2)[w]
27		25980,1 (1)[wb]	25880,6(1)[wb]
28		25997,81(8)[wb]	25894,57(6)[wb]
29		26018,03(5)[wb]	25911,16(2)[w]
30		26038,94(6)[wb]	25928,38(6)[wb]
31			25946,27(6)[wb]

[a] Pasmo emisyjne uzyskane w eksperymencie Vis-FT. Rozdzielczość instrumentalna wyniosła 0,018 cm^{-1}. Niepewność kalibracji została oszacowana na 0,004 cm^{-1}. Niepewności w nawiasach oznaczają jedno odchylenie standardowe (w jednostkach ostatniej cyfry znaczącej) będące kombinacją niepewności przypadkowej wynikającej z dopasowania kształtu oraz niepewności systematycznej pochodzącej od kalibracji osi częstotliwości. Absolutna dokładność pomiarów liczb falowych linii wyniosła 0,01–0,04 cm^{-1} w zależności od intensywności linii i jej blendowania.

[b] Linie oznaczone jako „b" (ang. blended) i/lub „w" (ang. weak) są blendowane i/lub słabe (SNR < 3).

Tabela 9. Liczby falowe (w cm^{-1}) pasma $^{12}C^{18}O$ $C^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 2)$.[a, b, c]

J''	$R_{11ee}(J'')$	$Q_{11ef}(J'')$	$P_{11ee}(J'')$
1	-	24304,45(3)[bw]	24300,74(6)[bw]
2	24317,04(3)[bw]	24305,94(3)[b]	24298,53(3)[bw]
3	24322,94(2)[w]	24308,12(2)[b]	24297,02(4)[bw]
4	24329,57(3)[b]	24311,06(2)[b]	24296,26(3)[b]
5	24336,94(2)[b]	24314,76(2)[b]	24296,22(2)[b]
6	2434506(2)[b]	24319,15(2)[b]	24296,92(2)[b]
7	24353,86(2)[b]	24324,395(8)[b]	24298,34(2)[b]
8	24363,43(2)[b]	24330,000(9)[b]	24300,52(2)[b]
9	24373,75(2)[b]	24336,68(1)[b]	24303,44(2)[b]
10	24384,778(7)	24344,025(8)[b]	24307,08(1)[b]
11	24396,541(7)	24352,121(7)[b]	24311,45(1)[b]
12	24409,048(8)	24360,927(7)[b]	24316,561(9)[b]
13	24422,29(2)[b]	24370,459(7)[b]	24322,413(9)[b]
14	24436,254(7)	24380,764(7)[b]	24329,008(9)[b]
15	24450,962(8)	24391,761(7)[b]	24336,35(1)[b]
16	24466,408(8)	24403,542(8)[b]	24344,43(1)[b]
17	24482,600(8)	24416,034(7)[b]	24353,23(1)[b]
18	24499,525(9)	24429,288(8)[b]	24362,80(2)[b]
19	24517,18(2)[b]	24443,274(9)[b]	24373,14(2)[b]
20	24535,62(2)[b]	24458,000(9)[b]	24384,20(2)[b]
21	24554,84(3)[b]	24473,49(1)[b]	24396,09(2)[b]
22	24574,81(3)[bw]	24489,74(1)[b]	24408,71(2)[b]
23	24595,76(3)[b]	24506,75(2)[b]	24422,31(2)[b]
24	24618,23(4)[bw]	24524,54(2)[b]	24437,44(2)[b]
25	24635,42(4)[bw]	24543,20(2)[b]	24447,33(2)[b]
26	24660,07(5)[bw]	24562,87(2)[bc]	24464,68(2)[b]
27	24684,11(6)[bw]	24584,22(2)[b]	24481,40(2)[b]
28	24708,67(2)[w]	24595,81(4)[bw]	24498,66(2)[b]
29	24733,96(5)[bw]	24620,88(5)[bw]	24516,66(3)[b]
30		24644,02(3)[b]	
31		24667,32(3)[bw]	
32		24691,24(4)[bw*]	
33		24717,03(6)[bw*]	
34		24740,85(3)[w]	
35		24767,03(5)[bw]	

[a] Pasmo emisyjne uzyskane w eksperymencie Vis-FT. Rozdzielczość instrumentalna wyniosła 0,018 cm^{-1}. Niepewność kalibracji została oszacowana na 0,004 cm^{-1}. Niepewności w nawiasach oznaczają jedno odchylenie standardowe (w jednostkach ostatniej cyfry znaczącej) będące kombinacją niepewności przypadkowej wynikającej z dopasowania kształtu oraz niepewności systematycznej pochodzącej od kalibracji osi częstotliwości. Absolutna dokładność pomiarów liczb falowych linii wyniosła 0,01–0,02 cm^{-1} w zależności od intensywności linii i jej blendowania.

[b] Linie oznaczone jako „b" (ang. *blended*) i/lub „w" (ang. *weak*) są blendowane i/lub słabe (SNR < 3).

[c] Dwie lub więcej linii znajdujących się w jednym konturze, o różnicy liczb falowych mniejszej niż rozdzielczość instrumentalna spektrometru. Liczby falowe ich przejść zostały ustalone do wartości najlepszej linii.

[*] Linie oznaczone gwiazdką nie zostały użyte w końcowym rachunku (szczegóły w sekcji: *13.2. Poziom $A^1\Pi(v = 2)$ w $^{12}C^{18}O$*).

Tabela 10. Liczby falowe (w cm^{-1}) pasma $^{12}C^{18}O$ $C^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 3)$.[a, b]

J''	$R_{11ee}(J'')$	$Q_{11ef}(J'')$	$P_{11ee}(J'')$
1	-	22923,37(5)[b]	-
2	-	22924,96(3)[bw]	22917,53(4)[bw]
3	22942,07(2)	22927,27(2)[b]	22916,17(2)
4	22948,89(3)[b]	22930,378(7)	22915,58(2)[b]
5	22956,48(1)	22934,266(7)	22915,74(3)[b]
6	22964,84(1)	22938,928(9)[b]	22916,708(9)
7	22973,98(2)[b]	22944,368(6)	22918,45[b](2)
8	22983,894(8)	22950,585(5)	22920,970(7)
9	22994,589(8)	22957,580(5)	22924,268(6)
10	23006,06(2)[b]	22965,351(7)[b]	22928,348(6)
11	23018,30(2)[b]	22973,907(7)[b]	22933,202(6)
12	23031,32(2)[b]	22983,237(6)[b]	229388,34(9)[b]
13	23045,12(2)[b]	22993,350(5)	229452,54(6)
14	23059,703(8)	23004,243(5)	22952,462(8)[b]
15	23075,059(8)	23015,921(5)	22960,443(6)
16	23091,198(8)	23028,378(5)	22969,202(6)
17	23108,131(8)	23041,650(5)	22978,772(6)
18	23125,843(9)	23055,740(5)	22989,13(1)[b]
19	23144,366(9)	23070,774(6)	23000,287(7)
20	23163,72(2)[b]	23083,259(7)	23012,291(7)
21	23184,01(1)	2310,754(6)	23025,230(7)
22	23206,07(3)[b]	23119,127(6)	23039,959(8)
23	23224,32(3)[b]	23137,169(9)[b]	23050,872(8)
24	23247,47(3)[b]	23156,04(2)[b]	23066,70(2)[b]
25	23270,83(3)[bw]	23176,29(2)[b]	23082,730(8)
26	23294,85(3)[bw]	23194,802(7)	23099,44(2)[b]
27	23319,60(2)[w]	2321,6273(9)	23116,87(2)[b]
28	23345,13(5)[bw]	2323,824(2)[b]	23135,11(3)[bw]
29	23371,43(3)[w]	2326,090(4)[b]	23154,12(2)[w]
30	23398,515(4)[w]	2328,436(3)[b]	23173,92(4)[bw]
31	23426,367(4)[bw]	2330,860(3)[b]	23194,51(3)[bw]
32		2333,362(2)[w]	23215,88(3)[w]
33		2335,945(2)[w]	23238,08(3)[bw]
34		2338,593(3)[w]	23260,90(7)[bw]

[a] Pasmo emisyjne uzyskane w eksperymencie Vis-FT. Rozdzielczość instrumentalna wyniosła 0,018 cm^{-1}. Niepewność kalibracji została oszacowana na 0,004 cm^{-1}. Niepewności w nawiasach oznaczają jedno odchylenie standardowe (w jednostkach ostatniej cyfry znaczącej) będące kombinacją niepewności przypadkowej wynikającej z dopasowania kształtu oraz niepewności systematycznej pochodzącej od kalibracji osi częstotliwości. Absolutna dokładność pomiarów liczb falowych linii wyniosła 0,007 cm^{-1}.

[b] Linie oznaczone jako „b" (ang. *blended*) i/lub „w" (ang. *weak*) są blendowane i/lub słabe (SNR < 3).

Tabela 11. Liczby falowe extralinii (w cm^{-1}) pasm emisyjnych $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 1), (1, 1)$ i $C^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 1)$.[a, b, c]

J''	$^rR_{11ee}$	$^rR_{12ee}$	$^rQ_{11ef}$	$^qQ_{11ef}$	$^pQ_{13ef}$	$^pP_{11ee}$	$^pP_{12ee}$
				$B^1\Sigma^+ - a'^3\Sigma^+(0, 10)$			
11			20750,12(3)[wb]				
12			20772,151(6)[b]				
…							
14		20838,84(1)					20731,37(1)
15		20867,39(2)					
16							20772,12(1)[b]
17					20814,35(2)[b]		
18					20840,078(6)		
				$B^1\Sigma^+ - D^1\Delta(0, 1)$			
27	21080,21(2)			20976,877(7)[b]		20877,15(1)[b]	
				$B^1\Sigma^+ - I^1\Sigma^-(0, 2)$			
35				21150,10(2)[b]			
				$B^1\Sigma^+ - a'^3\Sigma^+(1, 10)$			
12			22801,86(3)[wb]				
…							
14		22866,50(6)[wb]					22760,432(4)[wb]
				$C^1\Sigma^+ - a'^3\Sigma^+(0, 10)$			
12			25773,68(2)				
…							
14							25732,79(3)[w]
				$C^1\Sigma^+ - D^1\Delta(0, 1)$			
27				25976,25(7)[wb]			

[a] Rozdzielczość instrumentalna wyniosła 0,018 cm^{-1}. Niepewność kalibracji została oszacowana na 0,004 cm^{-1}. Niepewności w nawiasach oznaczają jedno odchylenie standardowe (w jednostkach ostatniej cyfry znaczącej) będące kombinacją niepewności przypadkowej wynikającej z dopasowania kształtu oraz niepewności systematycznej pochodzącej od kalibracji osi częstotliwości.

[b] Linie oznaczone jako „b" (ang. *blended*) i/lub „w" (ang. *weak*) są blendowane i/lub słabe (SNR < 3).

[c] Indeksy dolne *e* i *f* oznaczają symetrię stanu odpowiednio górnego i dolnego a indeksy górne *p*, *q*, *r* oznaczają zmianę całkowitego momentu pędu z wyłączeniem spinu.

Tabela 12. Liczby falowe extralinii (w cm^{-1}) pasm emisyjnych $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 2)$ i $C^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 2)$.[a, b, c]

J''	${}^sR_{11ee}$	${}^qQ_{11ef}$	${}^rQ_{11ef}$	${}^qQ_{12ef}$	${}^qP_{11ee}$
			$B^1\Sigma^+ - e^3\Sigma^-(0, 4)$		
24	19602,51(2)[b]				19421,392(9)
25	19648,632(8)[b]				19460,17(2)[b]
26				19526,76(3)[bw]	
27				19563,44(2)[b]	
28				19612,074(5)*	
			$B^1\Sigma^+ - d^3\Delta(0, 7)$		
33	19840,46(2)[b]		19715,48(2)[b]		19593,70(2)
			$B^1\Sigma^+ - I^1\Sigma^-(0, 3)$		
7		19319,73(2)			
8		19331,281(9)			
			$C^1\Sigma^+ - e^3\Sigma^-(0, 4)$		
27				24562,87(4)[bw]*	
			$C^1\Sigma^+ - I^1\Sigma^-(0, 3)$		
8		24333,13(3)[w]			

[a] Rozdzielczość instrumentalna wyniosła 0,018 cm^{-1}. Niepewność kalibracji została oszacowana na 0,004 cm^{-1}. Niepewności w nawiasach oznaczają jedno odchylenie standardowe (w jednostkach ostatniej cyfry znaczącej) będące kombinacją niepewności przypadkowej wynikającej z dopasowania kształtu oraz niepewności systematycznej pochodzącej od kalibracji osi częstotliwości.

[b] Linie oznaczone jako „b" (ang. *blended*) i/lub „w" (ang. *weak*) są blendowane i/lub słabe (SNR < 3).

[c] Indeksy dolne *e* i *f* oznaczają symetrię stanu odpowiednio górnego i dolnego a indeksy górne *q, r, s* oznaczają zmianę całkowitego momentu pędu z wyłączeniem spinu.

[*] Linie oznaczone gwiazdką nie zostały użyte w końcowym rachunku (szczegóły w sekcji: *13.2. Poziom $A^1\Pi(v = 2)$ w ${}^{12}C^{18}O$*).

Tabela 13. Liczby falowe extralinii (w cm^{-1}) pasm emisyjnych $B^1\Sigma^+ – A^1\Pi(0, 3)$ i $C^1\Sigma^+ – A^1\Pi(0,3)$.[a, b, c]

J''	${}^rR_{12ee}$	${}^rQ_{11ef}$	${}^pP_{11ee}$	${}^pP_{12ee}$
		$B^1\Sigma^+ – a'^3\Sigma^+(0, 13)$		
20		18088,745(5)		
21		18121,75(5)		
22	18195,27(2)[b]			18028,84(2)[b]
23	18238,46(4)[b]			18064,67(2)[w]
		$B^1\Sigma^+ – D^1\Delta(0, 4)$		
32			18181,06(1)[b]	
		$C^1\Sigma^+ – a'^3\Sigma^+(0, 13)$		
20		23089,28(2)[b]		
…				
22	23195,35(6)[bw]			23029,23(2)[w]

[a] Rozdzielczość instrumentalna wyniosła 0,018 cm^{-1}. Niepewność kalibracji została oszacowana na 0,004 cm^{-1}. Niepewności w nawiasach oznaczają jedno odchylenie standardowe (w jednostkach ostatniej cyfry znaczącej) będące kombinacją niepewności przypadkowej wynikającej z dopasowania kształtu oraz niepewności systematycznej pochodzącej od kalibracji osi częstotliwości.

[b] Linie oznaczone jako „b” (ang. *blended*) i/lub „w” (ang. *weak*) są blendowane i/lub słabe (SNR < 3).

[c] Indeksy dolne *e* i *f* oznaczają symetrię stanu odpowiednio górnego i dolnego a indeksy górne *p, r* oznaczają zmianę całkowitego momentu pędu z wyłączeniem spinu.

Tabela 14. Liczby falowe (w cm^{-1}) pasma $^{12}C^{18}O$ $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+(0, 0)$.[a, b]

J''	$R_{11ee}(J'')$	$P_{11ee}(J'')$
0	86920,41(1)	-
1	86924,17(1)	86913,03(1)
2	86927,97(1)	86909,42(1)
3	86931,83(1)	86905,86(1)
4	86935,74(1)	86902,34(1)
5	86939,69(1)	86898,88(1)
6	86943,69(1)	86895,46(1)
7	86947,74(1)	86892,10(1)
8	86951,83(1)	86888,78(1)
9	86955,98(1)	86885,51(1)
10	86960,16(1)	86882,30(1)
11	86964,39(1)	86879,13(1)
12	86968,68(1)	86876,01(1)
13	86973,02(1)	86872,93(1)
14	86977,39(1)	86869,92(1)
15	86981,81(1)	86866,96(1)
16	86986,27(1)	86864,03(1)
17	86990,78(1)	86861,16(1)
18	86995,33(1)	86858,34(1)
19	86999,92(1)	86855,57(1)
20	87004,56(1)	86852,84(1)
21	87009,25(1)	86850,17(1)
22	87013,98(1)	86847,54(1)
23	87018,75(1)	86844,96(1)
24	87023,55(1)	86842,44(1)
25	87028,40(1)	86839,96(1)
26	87033,29(1)	86837,53(1)
27	87038,23(1)	86835,14(1)
28	87043,21(1)	86832,81(1)
29	87048,21(1)	86830,52(1)
30	87053,26(1)	86828,29(1)
31	87058,35(1)	86826,09(1)
32	87063,47(1)	86823,95(1)
33	87068,61(1)	86821,84(1)
34	87073,84(1)	86819,79(1)[b]
35	87079,07(1)	86817,76(1)
36	87084,35(1)	86815,82(1)
37	87089,64(1)	86813,90(1)[b]
38	87094,98(1)	86812,04(1)
39	87100,35(1)	86810,20(1)[b]
40	87105,75(1)	86808,42(1)
41	87111,20(1)	86806,68(1)[b]
42	87116,66(1)	86804,98(1)
43	87122,15(1)	86803,33(1)[w]
44	87127,68(1)	86801,72(1)[w]
45	87133,22(1)	86800,14(1)[w]
46	87138,81(1)	86798,61(1)[w]
47	87144,40(1)[w]	86797,11(1)[wb]
48	87150,03(1)[w]	86795,67(1)[wb]

[a] Pasmo absorpcyjne uzyskane w eksperymencie VUV-FT. Rozdzielczość instrumentalna wyniosła 0,15 cm^{-1}. Niepewność kalibracji została oszacowana na 0,01 cm^{-1}. Niepewności w nawiasach oznaczają jedno odchylenie standardowe (w jednostkach ostatniej cyfry znaczącej) będące kombinacją niepewności przypadkowej wynikającej z dopasowania kształtu oraz niepewności systematycznej pochodzącej od kalibracji osi częstotliwości. Absolutna dokładność pomiarów liczb falowych linii wyniosła 0,03 cm^{-1}.

[b] Linie oznaczone jako „b" (ang. *blended*) i/lub „w" (ang. *weak*) są blendowane i/lub słabe (SNR < 3).

Tabela 15. Liczby falowe (w cm^{-1}) pasma $^{12}C^{18}O$ $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+(1, 0)$. [a, b]

J''	$R_{11ee}(J'')$	$P_{11ee}(J'')$
0	88953,86(1)	-
1	88957,52(1)	88946,54(1)
2	88961,18(1)	88942,87(1)
3	88964,84(1)	88939,21(1)
4	88968,50(1)	88935,55(1)
5	88972,18(1)	88931,89(1)
6	88975,84(1)	88928,23(1)
7	88979,49(1)	88924,58(1)
8	88983,15(1)	88920,93(1)
9	88986,81(1)	88917,27(1)
10	88990,46(1)	88913,61(1)
11	88994,11(1)	88909,96(1)
12	88997,76(1)	88906,30(1)
13	89001,40(1)	88902,65(1)
14	89005,05(1)	88899,00(1)
15	89008,68(1)	88895,34(1)
16	89012,31(1)	88891,69(1)
17	89015,94(1)	88888,04(1)
18	89019,56(1)	88884,38(1)
19	89023,18(1)	88880,73(1)
20	89026,78(1)	88877,07(1)
21	89030,38(1)	88873,42(1)
22	89033,97(1)	88869,76(1)
23	89037,55(1)	88866,10(1)
24	89041,11(1)	88862,43(1)
25	89044,67(1)	88858,76(1)
26	89048,22(1)	88855,09(1)
27	89051,74(1)	88851,41(1)
28	89055,26(1)	88847,73(1)
29	89058,77(1)	88844,04(1)
30	89062,26(1)	88840,35(1)
31	89065,73(1)	88836,65(1)
32	89069,18(1)	88832,95(1)
33	89072,62(1)	88829,22(1)
34	89076,02(1)	88825,50(1)
35	89079,42(1)	88821,76(1)
36	89082,77(1)	88818,01(1)
37	89086,13(1)	88814,25(1)
38	89089,45(1)	88810,46(1)
39	89092,73(1)	88806,69(1)
40	89096,00(1)	88802,89(1)
41	89099,26(1)	88799,06(1)
42	89102,42(2)	88795,23(1)
43	89105,60(2)	88791,40(1)^{w}
44	89108,71(2)^{w}	88787,48(2)^{w}
45	89111,81(3)^{wb}	88783,59(2)^{w}
46	89114,85(3)^{wb}	88779,65(2)^{wb}
47	89117,91(4)^{wb}	88775,70(3)^{wb}
48		88771,71(3)^{wb}
49		88767,76(4)^{wb}

[a] Pasmo absorpcyjne uzyskane w eksperymencie VUV-FT. Rozdzielczość instrumentalna wyniosła 0,15 cm^{-1}. Niepewność kalibracji została oszacowana na 0,01 cm^{-1}. Niepewności w nawiasach oznaczają jedno odchylenie standardowe (w jednostkach ostatniej cyfry znaczącej) będące kombinacją niepewności przypadkowej wynikającej z dopasowania kształtu oraz niepewności systematycznej pochodzącej od kalibracji osi częstotliwości. Absolutna dokładność pomiarów liczb falowych linii wyniosła 0,03 cm^{-1}.

[b] Linie oznaczone jako „b" (ang. *blended*) i/lub „w" (ang. *weak*) są blendowane i/lub słabe (SNR < 3).

Tabela 16. Liczby falowe (w cm^{-1}) pasma $^{12}C^{18}O$ $C^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+(0, 0)$. [a, b]

J''	$R_{11ee}(J'')$	$P_{11ee}(J'')$
0	91922,54(1)	-
1	91926,28(1)	91915,17(1)
2	91930,06(1)	91911,55(1)
3	91933,89(1)	91907,97(1)
4	91937,75(1)	91904,43(1)
5	91941,66(1)	91900,93(1)
6	91945,60(1)	91897,48(1)
7	91949,59(1)	91894,06(1)
8	91953,61(1)	91890,69(1)
9	91957,68(1)	91887,36(1)
10	91961,78(1)	91884,07(1)
11	91965,92(1)	91880,83(1)
12	91970,11(1)	91877,62(1)
13	91974,33(1)	91874,46(1)
14	91978,59(1)	91871,34(1)
15	91982,89(1)	91868,27(1)
16	91987,22(1)	91865,23(1)
17	91991,59(1)	91862,24(1)
18	91996,01(1)	91859,29(1)
19	92000,46(1)	91856,38(1)
20	92004,95(1)	91853,52(1)
21	92009,47(1)	91850,71(1)
22	92014,04(1)	91847,93(1)
23	92018,64(1)	91845,19(1)
24	92023,28(1)	91842,50(1)
25	92027,95(1)	91839,85(1)
26	92032,67(1)	91837,26(1)
27	92037,41(1)	91834,69(1)
28	92042,20(1)	91832,18(1)
29	92047,02(1)	91829,71(1)
30	92051,88(1)	91827,28(1)
31	92056,77(1)	91824,90(1)
32	92061,70(1)	91822,57(1)
33	92066,67(1)	91820,26(1)
34	92071,67(1)	91818,02(1)
35	92076,70(1)	91815,82(1)^w
36	92081,78(1)	91813,65(1)^w
37	92086,88(1)	91811,54(1)^w
38	92092,02(1)^w	91809,47(1)^w
39	92097,19(1)^w	91807,44(1)^w
40	92102,39(1)^w	91805,46(1)^w
41	92107,63(1)^w	91803,52(1)^w
42		91801,62(1)^w
43		91799,77(1)^w

[a] Pasmo absorpcyjne uzyskane w eksperymencie VUV-FT. Rozdzielczość instrumentalna wyniosła 0,15 cm^{-1}. Niepewność kalibracji została oszacowana na 0,01 cm^{-1}. Niepewności w nawiasach oznaczają jedno odchylenie standardowe (w jednostkach ostatniej cyfry znaczącej) będące kombinacją niepewności przypadkowej wynikającej z dopasowania kształtu oraz niepewności systematycznej pochodzącej od kalibracji osi częstotliwości. Absolutna dokładność pomiarów liczb falowych linii wyniosła 0,03 cm^{-1}.

[b] Linie oznaczone jako „w" (ang. *weak*) są słabe (SNR < 3).

Tabela 17. Liczby falowe (w cm^{-1}) pasma $^{12}C^{18}O$ $A^1\Pi - X^1\Sigma^+(1, 0)$.[a, b]

J''	$R_{11ee}(J'')$	$Q_{11fe}(J'')$	$P_{11ee}(J'')$
0	66205,13(1)	-	-
1	66207,489(7)	66201,47(1)	-
2	66209,185(7)	66200,164(7)	66194,15(1)
3	66210,227(7)	66198,20(1)	66189,180(7)[b]
4	66210,612(7)[b]	66195,577(7)	66183,553(7)
5	66210,344(7)	66192,303(7)	66177,273(7)
6	66209,42(1)b	66188,371(7)	66170,338(7)
7	66207,838(7)	66183,784(7)	66162,751(7)
8	66205,600(7)	66178,540(7)	66154,507(7)
9	66202,699(7)	66172,628(7)	66145,612(7)
10	66199,127(7)	66166,030(7)	66136,061(7)
11	66194,86(1)	66158,638(7)	66125,850(7)
12	66189,80(1)	66152,77(1)	66114,970(7)
13	66183,15(1)	66143,05(1)	66103,40(1)
14	66179,645(7)	66133,75(1)	66091,04(1)
15	66172,370(7)	66123,88(1)	66077,09(1)
16	66164,785(7)[b]	66113,33(1)	66066,290(7)
17	66156,62(1)	66101,90(1)	66051,725(7)
18	66147,83(1)	66091,405(7)	66036,855(7)
19	66138,39(1)	66078,536(8)	66021,41(1)
20	66128,31(1)	66065,393(8)	66005,35(1)
21	66117,57(1)	66051,64(1)	65988,63(1)[w]
22	66106,19(1)	66037,26(1)	65971,29(1)[w]
23	66094,12(2)	66022,24(1)	65953,29(1)[w]
24		66006,55(2)	65934,66(1)[w]
25		65990,18(2)	65915,34(2)[w]
26		65973,12(4)	

[a] Pasmo absorpcyjne uzyskane w eksperymencie VUV-FT. Rozdzielczość instrumentalna wyniosła 0,08 cm^{-1}. Niepewność kalibracji została oszacowana na 0,007 cm^{-1}. Niepewności w nawiasach oznaczają jedno odchylenie standardowe (w jednostkach ostatniej cyfry znaczącej) będące kombinacją niepewności przypadkowej wynikającej z dopasowania kształtu oraz niepewności systematycznej pochodzącej od kalibracji osi częstotliwości. Absolutna dokładność pomiarów liczb falowych linii wyniosła 0,04 cm^{-1}.

[b] Linie oznaczone jako „b" (ang. *blended*) i/lub „w" (ang. *weak*) są blendowane i/lub słabe (SNR < 3).

Tabela 18. Liczby falowe (w cm^{-1}) pasma $^{12}C^{18}O$ $A^1\Pi - X^1\Sigma^+(2, 0)$. [a, b]

J''	$R_{11ee}(J'')$	$Q_{11fe}(J'')$	$P_{11ee}(J'')$
0	67618,07(3)	-	-
1	67620,35(3)	67614,41(3)	-
2	67621,93(3)	67613,02(3)	67607,08(3)
3	67622,83(3)	67610,94(3)	67602,04(3)
4	67623,02(3)[b]	67608,16(3)	67596,30(3)[b]
5	67622,53(3)[b]	67604,70(3)[b]	67589,88(3)
6	67621,34(3)[b]	67600,53(3)	67582,75(3)
7	67619,46(3)	67595,58(3)	67574,94(3)
8	67616,88(3)	67590,33(3)[b]	67566,43(3)
9	67613,61(3)	67584,01(3)	67557,23(3)
10	67609,64(3)	67577,06(3)	67547,34(3)
11	67604,97(3)	67569,43(3)	67536,76(3)
12	67599,61(3)[b]	67561,11(3)	67525,48(3)
13	67593,55(3)	67552,09(3)	67513,51(3)
14	67586,78(3)	67542,37(3)	67500,85(3)
15	67579,32(3)	67531,97(3)[b]	67487,49(3)
16	67571,15(3)	67520,86(3)	67473,43(3)
17	67562,28(3)	67509,06(3)	67458,67(3)
18	67552,69(3)	67496,54(3)	67443,22(3)
19	67542,39(3)	67483,33(3)[b]	67427,07(3)
20	67531,35(3)	67469,42(3)	67410,20(3)
21	67519,54(3)[b]	67454,79(3)	67392,63(3)
22	67506,85(3)	67439,44(3)	67374,32(3)
23	67492,66(3)	67423,36(3)	67355,25(3)
24	67483,74(3)	67406,52(3)	67335,31(3)
25	67467,40(3)[b]	67388,88(3)	67313,88(3)
26	67451,75(3)	67370,27(3)	67297,72(3)
27	67435,59(3)	67350,01(3)	67274,14(3)
28	67418,73(3)	67339,58(3)	67251,26(3)
29	67400,95(3)	67315,66(3)	67227,88(3)
30	67381,28(3)*	67293,76(3)	67203,81(3)
31	67367,27(3)*	67271,72(3)	67178,83(3)
32	67345,02(3)*	67249,11(3)	67151,97(3)*
33	67326,09(3)	67224,66(3)*	67130,77(3)*
34	67304,82(3)	67202,20(3)	67101,33(3)*
35	67282,28(3)	67177,43(3)	67075,23(3)
36	67261,87(3)	67151,28(3)	67046,81(3)[b]
37	67238,07(3)	67128,13(3)	67017,12(3)
38	67213,15(3)	67100,44(3)	66989,56(3)
39	67193,79(3)*	67072,62(3)	66958,62(3)
40	67165,75(4)	67048,41(3)*	66926,58(3)
41	67139,44(4)	67016,79(3)[b]	66900,12(3)*
42	67112,66(4)	66986,07(4)*	66864,97(3)
43	67085,19(4)	66957,05(4)	66831,58(4)
44	67057,05(4)	66925,96(4)	66797,71(4)
45	67028,16(4)	66894,24(4)	66763,18(4)
46	66998,55(4)	66861,81(4)	66727,98(4)
47	-		66692,06(4)
48	66937,32(4)[w]		66655,41(4)
49	66905,47(4)[w]		66617,91(4)*
50			66580,15(4)

[a] Pasmo absorpcyjne uzyskane w eksperymencie VUV-FT. Rozdzielczość instrumentalna wyniosła 0,31 cm^{-1}. Niepewność kalibracji została oszacowana na 0,03 cm^{-1}. Niepewności w nawiasach oznaczają jedno odchylenie standardowe (w jednostkach ostatniej cyfry znaczącej) będące kombinacją niepewności przypadkowej wynikającej z dopasowania kształtu oraz niepewności systematycznej pochodzącej od kalibracji osi częstotliwości. Absolutna dokładność pomiarów liczb falowych linii wyniosła 0,03 cm^{-1}.

[b] Linie oznaczone jako „b" (ang. *blended*) i/lub „w" (ang. *weak*) są blendowane i/lub słabe (SNR < 3).

[*] Linie oznaczone gwiazdką nie zostały użyte w końcowym rachunku (szczegóły w sekcji: *13.2. Poziom $A^1\Pi(v = 2)$ w $^{12}C^{18}O$*).

Tabela 19. Liczby falowe (w cm^{-1}) pasma $^{12}C^{18}O$ $A^1\Pi - X^1\Sigma^+(3, 0)$. [a, b, c, d]

J''	$R_{11ee}(J'')$	$Q_{11fe}(J'')$	$P_{11ee}(J'')$
0	68999,17(3)[b]	-	-
1	69001,33(4)[b]	68995,49(3)[b]	-
2	69002,80(4)[b]	68994,03(3)	68988,16(4)[b]
3	69003,52(3)[b]	68991,81(3)[b]	68983,06(6)[b]
4	69003,50(3)[b]	68988,87(3)[b]	68977,14(5)[b]
5	69002,75(3)[b]	68985,18(3)	68970,59(3)[b]
6	69001,26(3)[b]	68980,77(3)	68963,24(3)[b]
7	68999,00(3)[b]	68975,62(3)[b]	68955,12(3)[b]
8	68996,05(3)[b]	68969,73(3)[b]	68946,32(3)
9	68992,33(3)[b]	68963,07(3)[b]	68936,79(3)
10	68987,88(3)[b]	68955,73(3)[b]	68926,51(3)[b]
11	68982,72(3)[b]	68947,63(3)	68915,49(3)
12	68976,76(3)[b]	68938,79(3)	68903,73(3)
13	68970,12(3)[b]	68929,21(3)	68891,24(3)[b]
14	68962,67(3)[b]	68918,88(3)	68878,03(3)[b]
15	68954,53(3)[b]	68907,81(3)	68864,01(3)[b]
16	68945,62(3)	68896,01(3)	68849,33(3)[b]
17	68935,95(3)	68883,44(3)	68833,88(3)
18	68925,52(3)	68870,08(3)	68817,68(3)
19	68914,30(3)	68855,82(3)	68800,75(3)
20	68902,18(3)	68844,16(3)	68783,04(3)
21	68888,31(3)	68826,51(3)	68764,54(3)
22	68878,31(3)[b]	68810,03(3)	68745,16(3)
23	68863,40(3)[b]	68792,92(3)	68724,02(3)[b]
24	68848,35(3)	68775,03(3)	68706,75(3)
25	68832,64(3)	68755,78(3)	68684,63(3)
26	68816,25(3)	68738,34(3)	68662,32(3)
27	68799,13(3)	68717,97(3)	68639,39(4)
28	68781,26(3)	68697,14(3)	68615,77(4)
29	68762,67(3)	68675,65(3)	68591,42(4)
30	68743,27(4)[b]	68653,41(4)	68566,34(4)
31	68723,15(5)[b]	68630,43(4)	68540,52(4)
32	68702,25(3)	68606,71(4)	68513,95(4)
33	68680,76(3)	68582,22(4)	68486,64(4)
34	68658,28(4)	68557,12(4)	68458,57(4)
35	68635,11(4)	68531,07(4)	68429,89(4)
36	68611,20(4)	68504,33(4)	68400,27(4)
37	68586,51(4)	68476,82(4)	68369,95(4)
38	68561,06(4)	68448,56(4)	68338,88(4)
39	68534,83(4)	68419,53(4)	68307,07(4)
40	68507,83(4)	68389,70(4)	68274,49(4)
41	68480,04(4)	68360,72(4)	68241,15(4)
42	68451,48(4)	68328,03(4)	68207,06(4)[b]
43	68422,09(4)	68295,90(4)	68172,18(4)
44	68391,80(4)	68263,00(4)	68136,54(4)[b]
45	[c]	68229,35[b](4)	68100,09(4)
46	68331,04(4)	68194,88[b](4)	68062,74(4)[b]
47	68297,76(4)	68159,59[b](4)	[c]
48	68264,26(7)[b]	68123,32[b](6)	67987,90(8)[b]
49	68230,1(2)[b]	68085,15(4)	67947,6(4)[bw]
50	-	[d]	67907,09(7)
51	-	68012,86(7)[b]	67865,99(6)
52	[d]	67973,24(7)	
53	-	67933,1(5)[bw]	
54	68049,03(5)	67893,67(9)	

[a] Pasmo absorpcyjne uzyskane w eksperymencie VUV-FT. Rozdzielczość instrumentalna wyniosła 0,27 cm^{-1}. Niepewność kalibracji została oszacowana na 0,03 cm^{-1}. Niepewności w nawiasach oznaczają jedno odchylenie standardowe (w jednostkach ostatniej cyfry znaczącej) będące kombinacją niepewności przypadkowej wynikającej z dopasowania kształtu oraz niepewności systematycznej pochodzącej od kalibracji osi częstotliwości. Absolutna dokładność pomiarów liczb falowych linii wyniosła 0,03 cm^{-1}.

[b] Linie oznaczone jako „b" (ang. *blended*) i/lub „w" (ang. *weak*) są blendowane i/lub słabe (SNR < 3).

[c] Linia nie została zmierzona ze względu na krytyczny spadek jej natężenia. Powodem jest wielostanowa perturbacja A(3) ~ e(6), a(14) ~ e(6) i a(14) ~ e(6) ~ A(3) dla $J = 46–47$.

[d] Linia nie została zmierzona ze względu na krytyczny spadek jej intensywności. Powodem jest wielostanowa perturbacja A(3) ~ [e(6), a′(14)] i a′(14) ~ A(3) ~ e(6) dla $J = 50$ i 52–53, odpowiednio dla poziomów o parzystości *f* i *e*.

Tabela 20. Liczby falowe extralinii (w cm^{-1}) pasma absorpcyjnego $^{12}C^{18}O$ $A^1\Pi - X^1\Sigma^+(1, 0)$.[a, b, c]

J''	$^rR_{21ee}$	$^pQ_{11fe}$	$^pP_{21ee}$
		$a'^3\Sigma^+ - X^1\Sigma^+(10, 0)$	
12		66148,318(7)	
13	66189,729(8)[b]		
…			
15			66083,668(8)

[a] Rozdzielczość instrumentalna wyniosła 0,08 cm^{-1}. Niepewność kalibracji została oszacowana na 0,007 cm^{-1}. Niepewności w nawiasach oznaczają jedno odchylenie standardowe (w jednostkach ostatniej cyfry znaczącej) będące kombinacją niepewności przypadkowej wynikającej z dopasowania kształtu oraz niepewności systematycznej pochodzącej od kalibracji osi częstotliwości.

[b] Linie oznaczone jako „b" (ang. *blended*) są blendowane.

[c] Indeksy dolne *e* i *f* oznaczają symetrię stanu odpowiednio górnego i dolnego a indeksy górne *p, r* oznaczają zmianę całkowitego momentu pędu z wyłączeniem spinu.

Tabela 21. Liczby falowe extralinii (w cm^{-1}) pasma absorpcyjnego $^{12}C^{18}O$ $A^1\Pi - X^1\Sigma^+(2, 0)$.[a, b, c]

J''	$^qR_{11ee}$	$^rR_{21ee}$	$^pQ_{11fe}$	$^qQ_{11fe}$	$^qQ_{21fe}$	$^rQ_{31fe}$	$^oP_{11ee}$
				$I^1\Sigma^- - X^1\Sigma^+(3, 0)$			
7				67598,35(4)			
8				67587,19(4)[b]			
				$e^3\Sigma^- - X^1\Sigma^+(4, 0)$			
23	67508,63(4)[b]						
24	67471,01(4)						
25	67438,70(4)				67441,78(4)		67329,85(3)
26							67284,98(4)
27					67371,42(3)		67245,43(4)
28					67324,11(4)		
29					67288,22(4)*		
				$d^3\Delta - X^1\Sigma^+(7, 0)$			
32	67348,21(4)						
33			67227,94(4)[b]				
34							67104,54(4)
				$a'^3\Sigma^+ - X^1\Sigma^+(12, 0)$			
42						66992,31(5)	
…							
44		66863,84(5)[w]					

[a] Rozdzielczość instrumentalna wyniosła 0,31 cm^{-1}. Niepewność kalibracji została oszacowana na 0,03 cm^{-1}. Niepewności w nawiasach oznaczają jedno odchylenie standardowe (w jednostkach ostatniej cyfry znaczącej) będące kombinacją niepewności przypadkowej wynikającej z dopasowania kształtu oraz niepewności systematycznej pochodzącej od kalibracji osi częstotliwości.

[b] Linie oznaczone jako „b" (ang. *blended*) i/lub „w" (ang. *weak*) są blendowane i/lub słabe (SNR < 3).

[c] Indeksy dolne *e* i *f* oznaczają symetrię stanu odpowiednio górnego i dolnego; indeksy górne *o, p, q, r* oznaczają zmianę całkowitego momentu pędu z wyłączeniem spinu.

Tabela 22. Liczby falowe extralinii (w cm^{-1}) pasma absorpcyjnego $^{12}C^{18}O$ $A^1\Pi - X^1\Sigma^+(3, 0)$. [a, b]

J''	$^rR_{21ee}$	$^pQ_{11fe}$	$^qQ_{11fe}$	$^rQ_{31fe}$	$^pP_{21ee}$
			$a'^3\Sigma^+ - X^1\Sigma^+(13, 0)$		
19		68873,87(4)			
20	68927,65(4)	68838,12(4)			
21	68899,03(4)	68806,20(4)[b]			68806,04(4)[b]
22	68864,25(4)[b]				68770,64[b](4)
23					68734,74(4)
24					68692,72(4)
…					
26				68725,20(4)	
27				68686,52(6)[b]	
			$I^1\Sigma^- - X^1\Sigma^+(5, 0)$		
41			68357,40(4)		

[a] Rozdzielczość instrumentalna wyniosła 0,27 cm^{-1}. Niepewność kalibracji została oszacowana na 0,03 cm^{-1}. Niepewności w nawiasach oznaczają jedno odchylenie standardowe (w jednostkach ostatniej cyfry znaczącej) będące kombinacją niepewności przypadkowej wynikającej z dopasowania kształtu oraz niepewności systematycznej pochodzącej od kalibracji osi częstotliwości.
[b] Linie oznaczone jako „b" (ang. *blended*) są blendowane.

Tabela 23. Oddziaływania jednocząsteczkowe zweryfikowane podczas analizy deperturbacyjnej poziomu $A^1\Pi(v = 1)$ w molekule $^{12}C^{18}O$.

Nº	Oddziaływanie		Natura	$\langle v_i \vert v_j \rangle$ [a] lub $\langle v_i \vert \widehat{B(R)} \vert v_j \rangle$ [b]	Włączone do rachunku	Status [c]	Uwagi [d]
1	$A^1\Pi(v = 1)$	~ $a'^3\Sigma^+(v = 8)$	Spin-orbita	−0,2281[a]	Nie	-	Nieistotne.
2		~ $a'^3\Sigma^+(v = 9)$	”	0,1804[a]	Nie	-	Nieistotne.
3		~ $a'^3\Sigma^+(v = 10)$	”	−0,1388[a]	Tak	Swobodny	-
4		~ $a'^3\Sigma^+(v = 11)$	”	0,1047[a]	Tak	Ustalony	Istotne, ale statystycznie nieuzasadnione. Bez znaczących korelacji.
5		~ $a'^3\Sigma^+(v = 12)$	”	−0,0779[a]	Nie	-	Nieistotne.
6		~ $e^3\Sigma^-(v = 0)$	”	0,4239[a]	Nie	-	Nieistotne.
7		~ $e^3\Sigma^-(v = 1)$	”	−0,4429[a]	Tak	Ustalony	Zauważalne, ale ma bardzo mały wpływ. Jednak jego parametr jest statystycznie nieuzasadniony. Jeżeli jest on swobodny w rachunku, to występuje nadmierna korelacja ze stałą *D* poziomu A(1) oraz pojawiają się zbyt silne korelacje pomiędzy <A(1)|**LS**|e(3)> i <A(1)|**LS**|d(5)> oraz <A(1)|**LS**|d(6)> i <A(1)|**LS**|e(1)>.
8		~ $e^3\Sigma^-(v = 2)$	”	0,2978[a]	Tak	Ustalony	Istotne. Jeżeli jego parametr jest swobodny, to powoduje rozbieżność rachunku.
9		~ $e^3\Sigma^-(v = 3)$	”	−0,1029[a]	Tak	Swobodny	-
10		~ $e^3\Sigma^-(v = 4)$	”	−0,0709[a]	Nie	-	Nieistotne.
11		~ $d^3\Delta(v = 3)$	”	0,0231[a]	Nie	-	Nieistotne.
12		~ $d^3\Delta(v = 4)$	”	−0,1890[a]	Tak	Ustalony	Bardzo mały, ale zauważalny wpływ. Jednak jego parametr jest statystycznie nieuzasadniony Jeżeli jest on swobodny w rachunku, to występują nadmierne korelacje ze stałą *D* poziomu A(1) oraz parametrami <A(1)|**LS**|d(4)>, <A(1)|**LS**|d(5)> oraz <A(1)|**LS**|d(6)>.
13		~ $d^3\Delta(v = 5)$	”	0,2803[a]	Tak	Swobodny	-
14		~ $d^3\Delta(v = 6)$	”	−0,3114[a]	Tak	Ustalony	Istotne. Jeżeli jego parametr jest swobodny, to dopasowana wartość znacznie odbiega od teoretycznej, co może być spowodowane faktem, iż diabatyczne krzyżowanie się poziomów wydaje się zbyt odległe od zbadanego eksperymentalnie rejonu.
15		~ $d^3\Delta(v = 7)$	”	0,3028[a]	Nie	-	Statystycznie nieuzasadnione.
16		~ $D^1\Delta(v = 0)$	Elektron-rotacja ($\hat{\mathbf{L}}$-uncoupling)	0,4541[b]	Nie	-	Nieistotne.
17		~ $D^1\Delta(v = 1)$	”	−0,5706[b]	Tak	Swobodny	-
18		~ $D^1\Delta(v = 2)$	”	0,4865[b]	Nie	-	Nieistotne.
19		~ $I^1\Sigma^-(v = 0)$	”	0,4979[b]	Tak	Ustalony	Istotne, ale statystycznie nieuzasadnione. Bez silnych korelacji.
20		~ $I^1\Sigma^-(v = 1)$	”	−0,5865[b]	Tak	Swobodny	-
21		~ $I^1\Sigma^-(v = 2)$	”	0,4588[b]	Tak	Swobodny	-

Tabela 23. – kontynuacja

22		~	$I^1\Sigma^-(v=3)$	”	$-0{,}2280^b$	Tak	Ustalony	Mały wpływ. Jeżeli jego parametr jest swobodny w rachunku, to występuje nadmierna korelacja z parametrem <A(1)|**J**+**L**-|I(1)>.
23		~	$I^1\Sigma^-(v=4)$	”	$-0{,}0132^b$	Nie	-	Nieistotne.
24	$d^3\Delta(v=5)$	~	$a'^3\Sigma^+(v=10)$	Spin-spin	$8{,}4753\cdot10^{-5\,a}$	Nie	-	Zauważalne, ale bardzo mały, pośredni wpływ na A(1). Jeżeli jego parametr jest swobodny w rachunku, to występuje nadmierna korelacja z parametrem <A(1)|**LS**|a′(10)>.
25		~	$e^3\Sigma^-(v=2)$	”	$2{,}1810\cdot10^{-3\,a}$	Nie	-	Statystycznie nieuzasadnione. Bez znaczących korelacji.
26	$d^3\Delta(v=6)$	~	$a'^3\Sigma^+(v=11)$	”	$4{,}6963\cdot10^{-5\,a}$	Nie	-	Statystycznie nieuzasadnione. Bez znaczących korelacji.
27		~	$e^3\Sigma^-(v=3)$	”	$7{,}9677\cdot10^{-3\,a}$	Nie	-	Statystycznie nieuzasadnione. Jeżeli jego parametr jest swobodny w rachunku, to występuje nadmierna korelacja ze stałą B i D poziomu A(1) oraz pomiędzy parametrami <A(1)|**LS**|e(3)> oraz <A(1)|**LS**|d(5)>.
28	$a'^3\Sigma^+(v=10)$	~	$e^3\Sigma^-(v=2)$	Spin-orbita	$-2{,}3367\cdot10^{-5\,a}$	Nie	-	Statystycznie nieuzasadnione. Jeżeli jego parametr jest swobodny w rachunku, to występuje nadmierna korelacja ze stałą B i γ poziomu a′(10) oraz z parametrem <A(1)|**LS**|a′(10)>.
29	$a'^3\Sigma^+(v=11)$	~	$e^3\Sigma^-(v=3)$	”	$-5{,}4145\cdot10^{-5\,a}$	Nie	-	Statystycznie nieuzasadnione. Bez znaczących korelacji.
30	$a^3\Pi(v=11)$	~	$d^3\Delta(v=5)$	Spin-orbita / spin-elektron / $\hat{\boldsymbol{L}}$-uncoupling	$0{,}0872^a$ $0{,}0881^b$	Nie	-	Znikomy pośredni wpływ na A(1).
31		~	$d^3\Delta(v=6)$	”	$-0{,}2828^a$ $-0{,}3038^b$	Nie	-	Znikomy pośredni wpływ na A(1).
32		~	$e^3\Sigma^-(v=2)$	”	$0{,}2595^a$ $0{,}2465^b$	Nie	-	Znikomy pośredni wpływ na A(1).
33		~	$e^3\Sigma^-(v=3)$	”	$0{,}4115^a$ $0{,}4031^b$	Nie	-	Znikomy pośredni wpływ na A(1).
34		~	$a'^3\Sigma^+(v=10)$	”	$-0{,}2254^a$ $-0{,}2750^b$	Nie	-	Znikomy pośredni wpływ na A(1).
35		~	$a'^3\Sigma^+(v=11)$	”	$0{,}1466^a$ $0{,}1828^b$	Nie	-	Znikomy pośredni wpływ na A(1).
36		~	$I^1\Sigma^-(v=1)$	Spin-orbita	$0{,}1177^a$	Nie	-	Znikomy pośredni wpływ na A(1).
37		~	$I^1\Sigma^-(v=2)$	”	$0{,}3053^a$	Nie	-	Znikomy pośredni wpływ na A(1).
38		~	$D^1\Delta(v=1)$	”	$0{,}1492^a$	Nie	-	Znikomy pośredni wpływ na A(1).
39	$a^3\Pi(v=12)$	~	$d^3\Delta(v=5)$	Spin-orbita / spin-elektron / $\hat{\boldsymbol{L}}$-uncoupling	$0{,}3446^a$ $0{,}3383^b$	Nie	-	Znikomy pośredni wpływ na A(1).
40		~	$d^3\Delta(v=6)$	”	$-0{,}0700^a$ $-0{,}0738^b$	Nie	-	Znikomy pośredni wpływ na A(1).
41		~	$e^3\Sigma^-(v=2)$	”	$0{,}1543^a$ $0{,}1400^b$	Nie	-	Znikomy pośredni wpływ na A(1).

Tabela 23. – kontynuacja

42	~	$e^3\Sigma^-(v=3)$	”	0,3402[a] 0,3186[b]	Nie	-	Znikomy pośredni wpływ na A(1).
43	~	$a'^3\Sigma^+(v=10)$	”	−0,0500[a] −0,0580[b]	Nie	-	Znikomy pośredni wpływ na A(1).
44	~	$a'^3\Sigma^+(v=11)$	”	−0,1704[a] −0,2057[b]	Nie	-	Znikomy pośredni wpływ na A(1).
45	~	$I^1\Sigma^-(v=1)$	Spin-orbita	0,0590[a]	Nie	-	Znikomy pośredni wpływ na A(1).
46	~	$I^1\Sigma^-(v=2)$	”	0,1974[a]	Nie	-	Znikomy pośredni wpływ na A(1).
47	~	$D^1\Delta(v=1)$	”	0,0805[a]	Nie	-	Znikomy pośredni wpływ na A(1).

[a] Oscylacyjne całki nakrywania $\langle v_i|v_j\rangle$. Sposób ich obliczenia został przedstawiony w rozdziale *12. Analiza deperturbacyjna.*

[b] Całki operatora rotacyjnego $\langle v_i|\widehat{B(R)}|v_j\rangle$ w cm^{-1}. Obliczono je w sposób opisany w rozdziale *12. Analiza deperturbacyjna.*

[c] Status parametru oddziaływania podczas finalnego rachunku deperturbacyjnego.

[d] Istotność danego oddziaływania testowano poprzez weryfikację wpływu uwolnienia jego parametru na rezydua rachunku deperturbacyjnego w porównaniu do przypadku, gdy parametr był ustalony do wartości teoretycznej oraz gdy był likwidowany (ustalony do wartości zero).

Tabela 24. Oddziaływania jednocząsteczkowe zweryfikowane podczas analizy deperturbacyjnej poziomu $A^1\Pi(v = 2)$ w molekule $^{12}C^{18}O$.

Nº	Oddziaływanie			Natura	$\langle v_i \vert v_j \rangle$ [a] lub $\langle v_i \vert \widehat{B(R)} \vert v_j \rangle$ [b]	Włączone do rachunku	Status [c]	Uwagi [d]
1	$A^1\Pi(v = 2)$	~	$I^1\Sigma^-(v = 2)$	Elektron-rotacja ($\hat{\boldsymbol{L}}$-uncoupling)	−0,0375[b]	Nie	-	Nieistotne.
2		~	$I^1\Sigma^-(v = 3)$	"	0,3301[b]	Tak	Swobodny	-
3		~	$I^1\Sigma^-(v = 4)$	"	−0,4208[b]	Tak	Swobodny	-
4		~	$I^1\Sigma^-(v = 5)$	"	0,3513[b]	Nie	-	Nieistotne.
5		~	$e^3\Sigma^-(v = 2)$	Spin-orbita	−0,1051[a]	Nie	-	Nieistotne.
6		~	$e^3\Sigma^-(v = 3)$	"	0,2887[a]	Tak	Ustalony	Istotne. Statystycznie nieuzasadnione.
7		~	$e^3\Sigma^-(v = 4)$	"	−0,2994[a]	Tak	Swobodny	-
8		~	$e^3\Sigma^-(v = 5)$	"	0,2039[a]	Nie	-	Nieistotne.
9		~	$d^3\Delta(v = 6)$	"	0,0616[a]	Nie	-	Nieistotne.
10		~	$d^3\Delta(v = 7)$	"	−0,1732[a]	Tak	Swobodny	-
11		~	$d^3\Delta(v = 8)$	"	0,2375[a]	Tak	Ustalony	Istotne. Statystycznie nieuzasadnione.
12		~	$d^3\Delta(v = 9)$	"	−0,2622[a]	Nie	-	Nieistotne.
13		~	$a'^3\Sigma^+(v = 11)$	"	−0,1954[a]	Nie	-	Nieistotne.
14		~	$a'^3\Sigma^+(v = 12)$	"	0,1583[a]	Tak	Swobodny	-
15		~	$a'^3\Sigma^+(v = 13)$	"	−0,1253[a]	Tak	Ustalony	Istotne. Statystycznie nieuzasadnione.
16		~	$a'^3\Sigma^+(v = 14)$	"	0,0980[a]	Nie	-	Nieistotne.
17		~	$D^1\Delta(v = 2)$	Elektron-rotacja ($\hat{\boldsymbol{L}}$-uncoupling)	0,0476[b]	Nie	-	Nieistotne.
18		~	$D^1\Delta(v = 3)$	"	0,2628[b]	Tak	Swobodny	-
19		~	$D^1\Delta(v = 4)$	"	−0,4014[b]	Nie	-	Nieistotne.
20	$d^3\Delta(v = 7)$	~	$e^3\Sigma^-(v = 4)$	Spin-spin	-	Nie	-	Statystycznie nieuzasadnione. Jeżeli jego parametr jest swobodny to pojawia się korelacja pomiędzy <A(2)|**LS**|e(4)>. Brak wartości teoretycznej w literaturze.
21		~	$a'^3\Sigma^+(v = 12)$	"	-	Nie	-	Statystycznie nieuzasadnione. Brak wartości teoretycznej w literaturze.
22	$e^3\Sigma^-(v = 4)$	~	$a'^3\Sigma^+(v = 12)$	Spin-orbita	-	Nie	-	Statystycznie nieuzasadnione. Jeżeli jego parametr jest swobodny w rachunku, to pojawia się korelacja pomiędzy <A(2)|**LS**|e(4)> i <A(2)|**LS**| a′(12)>. Brak wartości teoretycznej w literaturze.
23	$a^3\Pi(v = 13)$	~	$I^1\Sigma^-(v = 3)$	"	0,2794[a]	Nie	-	Znikomy pośredni wpływ na A(2).
24		~	$e^3\Sigma^-(v = 4)$	Spin-orbita / spin-elektron	0,3958[a]	Tak	Ustalony	Istotne. Jeżeli jego parametr jest swobodny w rachunku, to pojawia się korelacja pomiędzy stałą B i λ poziomu e(4).

Tabela 24. – kontynuacja

25	~	$e^3\Sigma^-(v=4)$	$\hat{\boldsymbol{L}}$-uncoupling	0,3654[b]	Tak	Ustalony	Istotne. Statystycznie nieuzasadnione.
26	~	$d^3\Delta(v=7)$	Spin-orbita / spin-elektron	−0,1913[a]	Tak	Ustalony	Istotne. Jeżeli jego parametr jest swobodny w rachunku, to pojawia się korelacja pomiędzy stałą *B* poziomu d(7).
27	~	$d^3\Delta(v=7)$	$\hat{\boldsymbol{L}}$-uncoupling	−0,1955[b]	Tak	Ustalony	Istotne. Statystycznie nieuzasadnione.
28	~	$a'^3\Sigma^+(v=12)$	Spin-orbita / spin-elektron	−0,0735[a]	Tak	Ustalony	Istotne. Statystycznie nieuzasadnione.
29	~	$a'^3\Sigma^+(v=12)$	$\hat{\boldsymbol{L}}$-uncoupling	−0,0735[b]	Tak	Ustalony	Istotne. Statystycznie nieuzasadnione.
30	~	$D^1\Delta(v=3)$	Spin-orbita	0,3235[a]	Tak	Ustalony	Istotne. Statystycznie nieuzasadnione.

[a] Oscylacyjne całki nakrywania $\langle v_\mathrm{i}|v_\mathrm{j}\rangle$. Sposób ich obliczenia został przedstawiony w rozdziale *12. Analiza deperturbacyjna.*

[b] Całki operatora rotacyjnego $\langle v_\mathrm{i}|\widehat{B(R)}|v_\mathrm{j}\rangle$ w cm^{-1}. Obliczono je w sposób opisany w rozdziale *12. Analiza deperturbacyjna.*

[c] Status parametru oddziaływania podczas finalnego rachunku deperturbacyjnego.

[d] Istotność danego oddziaływania testowano poprzez weryfikację wpływu uwolnienia jego parametru na rezydua rachunku deperturbacyjnego w porównaniu do przypadku, gdy parametr był ustalony do wartości teoretycznej oraz gdy był likwidowany (ustalony do wartości zero).

Tabela 25. Odziaływania jednocząsteczkowe zweryfikowane podczas analizy deperturbacyjnej poziomu $A^1\Pi(v = 3)$ w molekule $^{12}C^{18}O$.

Nº	Oddziaływanie			Natura	$\langle v_i \vert v_j \rangle$ [a] lub $\langle v_i \vert \widehat{B(R)} \vert v_j \rangle$ [b]	Włączone do rachunku	Status [c]	Uwagi [d]
1	$A^1\Pi(v = 3)$	~	$e^3\Sigma^-(v = 4)$	Spin-orbita	0,028[a]	Nie	-	Nieistotne.
2	"	~	$e^3\Sigma^-(v = 5)$	"	−0,204[a]	Tak	Ustalony	Istotne. Jeżeli jego parametr jest swobodny, to powoduje korelację ze stałą T poziomu A(3) i rozbieżność dopasowania.
3	"	~	$e^3\Sigma^-(v = 6)$	"	0,261[a]	Tak	Swobodny	-
4	"	~	$e^3\Sigma^-(v = 7)$	"	−0,223[a]	No	-	Nieistotne.
5	"	~	$d^3\Delta(v = 7)$	"	−0,133[a]	Nie	-	Nieistotne.
6	"	~	$d^3\Delta(v = 8)$	"	0,007[a]	Nie	-	Nieistotne.*
7	"	~	$d^3\Delta(v = 9)$	"	0,100[a]	Tak	Ustalony	Istotne. Jeżeli jego parametr jest swobodny, to powoduje rozbieżność dopasowania.
8	"	~	$d^3\Delta(v = 10)$	"	−0,176[a]	Nie	-	Nieistotne.
9	"	~	$a'^3\Sigma^+(v = 12)$	"	−0,226[a]	Nie	-	Nieistotne.
10	"	~	$a'^3\Sigma^+(v = 13)$	"	0,198[a]	Tak	Swobodny	-
11	"	~	$a'^3\Sigma^+(v = 14)$	"	−0,168[a]	Tak	Ustalony	Istotne. Jeżeli jego parametr jest swobodny, to powoduje rozbieżność dopasowania.
12	"	~	$a'^3\Sigma^+(v = 15)$	"	0,139[a]	Nie	-	Nieistotne.
13	"	~	$D^1\Delta(v = 2)$	$\hat{\boldsymbol{L}}$-uncoupling	−0,367[b]	Nie	-	Nieistotne.
14	"	~	$D^1\Delta(v = 3)$	"	0,386[b]	Nie	-	Nieistotne.
15	"	~	$D^1\Delta(v = 4)$	"	−0,160[b]	Tak	Swobodny	-
16	"	~	$I^1\Sigma^-(v = 4)$	"	−0,074[b]	Nie	-	Nieistotne.
17	"	~	$I^1\Sigma^-(v = 5)$	"	−0,193[b]	Tak	Swobodny	-
18	"	~	$I^1\Sigma^-(v = 6)$	"	0,340[b]	Nie	-	Nieistotne.
19	$d^3\Delta(v = 8)$	~	$e^3\Sigma^-(v = 5)$	Spin-spin	0,010[a]	Nie	-	Nieistotne.
20	"	~	$a'^3\Sigma^+(v = 13)$	"	$7{,}5\cdot10^{-4}$ [a]	Nie	-	Nieistotne.*
21	$d^3\Delta(v = 9)$	~	$e^3\Sigma^-(v = 6)$	"	0,011[a]	Nie	-	Nieistotne.
22	"	~	$a'^3\Sigma^+(v = 14)$	"	$7{,}8\cdot10^{-4}$ [a]	Nie	-	Nieistotne.*
23	$e^3\Sigma^-(v = 6)$	~	"	Spin-orbita	−0,001[a]	Nie	-	Nieistotny.*
24	$a^3\Pi(v = 13)$	~	$d^3\Delta(v = 8)$	Spin-orbita/ spin-elektron	−0,201[a]	Nie	-	Nieistotne.
25	"	~	"	$\hat{\boldsymbol{L}}$-uncoupling	−0,210[b]	Nie	-	Nieistotne.
26	"	~	$a'^3\Sigma^+(v = 13)$	Spin-orbita/ spin-elektron	0,204[a]	Nie	-	Nieistotne.
27	"	~	"	$\hat{\boldsymbol{L}}$-uncoupling	0,249[b]	Nie	-	Nieistotne.

Tabela 25. – kontynuacja

28	"	~	$e^3\Sigma^-(v = 5)$	Spin-orbita/ spin-elektron	0,317[a]	Nie	-	Nieistotne.
29	"	~	"	$\hat{\boldsymbol{L}}$-uncoupling	0,302[b]	Nie	-	Nieistotne.
30	$a^3\Pi(v = 14)$	~	$A^1\Pi(v = 3)$	Spin-orbita	$9{,}5\cdot10^{-5}$ [a]	Nie	-	Nieistotne.*
31	"	~	$e^3\Sigma^-(v = 6)$	Spin-orbita/ spin-elektron	0,201[a]	Tak	Ustalony	Istotne. Jeżeli jego parametr jest swobodny, to powoduje rozbieżność dopasowania.
32	"	~	"	$\hat{\boldsymbol{L}}$-uncoupling	0,187[b]	Tak	Ustalony	Istotne. Jeżeli jego parametr jest swobodny w rachunku, to parametr oddziaływania a(14) ~ e(6) spin-orbita/spin-elektron przestaje być uzasadniony statystycznie.
33	"	~	$d^3\Delta(v = 8)$	Spin-orbita/ spin-elektron	−0,263[a]	Nie	-	Nieistotne.
34	"	~	"	$\hat{\boldsymbol{L}}$-uncoupling	−0,264[b]	Nie	-	Nieistotne.
35	"	~	$d^3\Delta(v = 9)$	Spin-orbita/ spin-elektron	−0,088[a]	Nie	-	Nieistotne.
36	"	~	"	$\hat{\boldsymbol{L}}$-uncoupling	−0,091[b]	Nie	-	Nieistotne.
37	"	~	$a'^3\Sigma^+(v = 13)$	Spin-orbita/ spin-elektron	0,033[a]	Nie	-	Nieistotne.
38	"	~	"	$\hat{\boldsymbol{L}}$-uncoupling	0,038[b]	Nie	-	Nieistotne.
39	"	~	$a'^3\Sigma^+(v = 14)$	Spin-orbita/ spin-elektron	0,153[a]	Nie	-	Nieistotne.
40	"	~	"	$\hat{\boldsymbol{L}}$-uncoupling	0,184[b]	Nie	-	Nieistotne.
41	"	~	$D^1\Delta(v = 4)$	Spin-orbita	0,380[a]	Nie	-	Nieistotne.
42	"	~	$I^1\Sigma^-(v = 5)$	"	0,382[a]	Nie	-	Nieistotne.

[a] Oscylacyjne całki nakrywania $\langle v_i | v_j \rangle$. Sposób ich obliczenia został przedstawiony w rozdziale *12. Analiza deperturbacyjna.*

[b] Całki operatora rotacyjnego $\langle v_i | \widehat{B(R)} | v_j \rangle$ w cm^{-1}. Obliczono je w sposób opisany w rozdziale *12. Analiza deperturbacyjna.*

[c] Status parametru oddziaływania podczas finalnego rachunku deperturbacyjnego.

[d] Istotność danego oddziaływania testowano poprzez weryfikację wpływu uwolnienia jego parametru na rezydua rachunku deperturbacyjnego w porównaniu do przypadku, gdy parametr był ustalony do wartości teoretycznej oraz gdy był likwidowany (ustalony do wartości zero).

[*] Wartość oscylacyjnej całki nakrywania jest zbyt mała w stosunku do dokładności pomiarów, stąd interakcja jest zaniedbywalnie mała.

Tabela 26. Zdeperturbowane parametry molekularne poziomu $A^1\Pi(v = 1)$ oraz jego perturbentów w molekule $^{12}C^{18}O$.[a, b]

Stała	$A^1\Pi(v = 1)$ (obecna praca)	$A^1\Pi(v = 1)$ wg [7]	$A^1\Pi(v = 1)$ wg [15]	$a'^3\Sigma^+(v = 10)$ (obecna praca)	$a'^3\Sigma^+(v = 10)$ wg [7]	$a'^3\Sigma^+(v = 10)$ wg [15]	$a'^3\Sigma^+(v = 11)$ (obecna praca)
T_v	66201,23405(387)	66202,8438(72)	66202,946(6)	66288,54800(454)	66288,138(36)	66288,2(1)	67277,64[h]
B	1,50674738(848)	1,506559(33)	1,50658(3)	1,1121020(283)	1,11359	1,1140(7)	1,10[i]
$D \cdot 10^6$	6,78284(597)	6,65	6,8	5,68[f]	5,81	5,7	5,67[i]
$H \cdot 10^{12}$	−13,70[e]			−0,35[e]			−0,35[e]
λ				−1,1645(63)	−1,15	−1,1	−1,11[i]
$\gamma \cdot 10^2$				−1,782(40)		−0,72	−0,61[j]
η				−5,02609(417)	−5,014(28)[g]	−5,04(2)[g]	
η_{teoret} [c]				−5,03			3,78
$\delta\eta$ [d]				0,03			
Stała	$D^1\Delta(v = 1)$ (obecna praca)	$D^1\Delta(v = 1)$ wg [7]	$D^1\Delta(v = 1)$ wg [15]	$I^1\Sigma^-(v = 0)$ (obecna praca)	$I^1\Sigma^-(v = 1)$ (obecna praca)	$I^1\Sigma^-(v = 2)$ (obecna praca)	$I^1\Sigma^-(v = 2)$ wg [7]
T_v	66454,7292(77)	66453,21	66461,2(9)	64558,8768[h]	65604,21[h]	66630,075(24)	66630,36
B	1,17[k]	1,17241	1,17241	1,200838[i]	1,18[i]	1,168014[i]	1,16801
$D \cdot 10^6$	6,37[k]	6,39	6,3	6,21[l]	6,23[l]	6,25[l]	6,24
$H \cdot 10^{12}$	−0,26[l]			2,59[e]	2,59[e]	2,59[e]	
$\xi \cdot 10^2$	−7,023(16)	5,9[g]	−8,5(9)[g]		10,88(39)	−8,054(21)	5,3[g]
$\xi_{teoret} \cdot 10^2$ [c]	−6,29			−7,99	9,41	−7,36	
$\delta\xi$ [d]	11,6				15,6	9,4	
Stała	$I^1\Sigma^-(v = 3)$ (obecna praca)	$e^3\Sigma^-(v = 1)$ (obecna praca)	$e^3\Sigma^-(v = 2)$ (obecna praca)	$e^3\Sigma^-(v = 3)$ (obecna praca)	$d^3\Delta(v = 4)$ (obecna praca)	$d^3\Delta(v = 5)$ (obecna praca)	$d^3\Delta(v = 6)$ (obecna praca)
T_v	67635,54[h]	64787,67[h]	65838,83[h]	66870,98[h]	65014,20[h]	66061,47[h]	67090,34[h]
B	1,15[i]	1,20[i]	1,18[i]	1,16[i]	1,18[i]	1,16[i]	1,14[i]
$D \cdot 10^6$	6,26[l]	6,18[i]	6,14[i]	6,10[i]	5,98[i]	5,86[i]	5,84[i]
$H \cdot 10^{12}$	2,59[f]	−1,73[e]	−1,73[e]	−1,73[e]	−0,69[e]	−0,69[e]	−0,69[e]
A					−16,54[i]	−16,32[i]	−16,47[i]
$A_D \cdot 10^5$					−4,83[j]	−4,83[j]	−4,83[j]
λ		0,53[m]	0,52[m]	0,53[m]	1,25[n]	0,88[n]	0,98[n]
$\gamma \cdot 10^2$		−0,21[f]			−0,85[j]	−0,79[j]	−0,08[j]
η				−4,686(287)		16,3582(414)	
η_{teoret} [c]		18,97	12,75	−4,41	11,03	16,48	18,17
$\delta\eta$ [d]				6,2		0,7	
$\xi_{teoret} \cdot 10^2$ [c]	3,66						

[a] Wszystkie wartości są podane w cm^{-1} z wyjątkiem błędów względnych ($\delta\eta$, $\delta\xi$), które podano w procentach.

[b] Parametry, które zostały obliczone podczas ostatecznego dopasowania modelu, podane są wraz z ich niepewnością zapisaną w nawiasach (jedno odchylenie standardowe w jednostkach ostatniej cyfry znaczącej). Pozostałe parametry zostały ustalone do wartości teoretycznej podczas analizy deperturbacyjnej. Wszystkie parametry zaburzeń odnoszą się do interakcji z poziomem A(1). Stałe molekularne stanu podstawowego $^{12}C^{18}O$ $X(v = 0)$ wzięto z pracy Coxona i Hajigeorgiou [157]. Starsze dane literaturowe dotyczące stałych rotacyjnych otrzymane zostały z wykorzystaniem operatora $\widehat{\boldsymbol{R}}$,

natomiast nasza analiza opierała się na operatorze $\widehat{\boldsymbol{N}}$ (szczegóły podano w sekcji: *12. Analiza deperturbacyjna*).

[c] Teoretyczne parametry interakcji spin-orbita i elektron-rotacja zostały obliczone na podstawie elektronowych niezmienników izotopowych $\boldsymbol{a}$ i $\boldsymbol{b}$ (określonych przez Hakalla i in. [85] dla interakcji A ~ a′ i A ~ D, jak również uzyskanych na podstawie danych z pracy [155] dla zaburzeń A ~ e, A ~ d i A ~ I) w oparciu o równania (12.1)–(12.5) oraz (12.14–12.16). Oscylacyjne całki nakrywania $\langle v_{\mathrm{A}}|v_{\mathrm{e,d,a'}}\rangle$ oraz całki operatora rotacyjnego $\langle v_{\mathrm{A}}|\widehat{B(R)}|v_{\mathrm{I,D}}\rangle$ obliczono w tej pracy w sposób opisany w sekcji *12. Analiza Deperturbacyjna*.

[d] Procentowe błędy względne wyrażone są jako różnica między wartościami teoretycznymi i wyznaczonymi eksperymentalnie: $\delta\eta = \frac{(\eta_{theoret}-\eta)}{\eta_{theoret}} \cdot 100\%$; $\delta\xi = \frac{(\xi_{theoret}-\xi)}{\xi_{theoret}} \cdot 100\%$.

[e] Przeskalowane izotopowo wartości z pracy [155].

[f] Przeskalowane izotopowo wartości z pracy [89].

[g] Parametry η i ξ zostały obliczone na podstawie α i β z prac [15] i [7] przy wykorzystaniu równań (12.14–12.16).

[h] Przeskalowane izotopowo wartości z prac [89,157,158].

[i] Przeskalowane izotopowo wartości z pracy [89].

[j] Wartość (w MHz) wzięta z pracy [89], przekonwertowana na cm^{-1} i przeskalowana izotopowo.

[k] Przeskalowane izotopowo wartości z pracy [160].

[l] Obliczone w tej pracy na podstawie [155], a następnie przeskalowane izotopowo.

[m] Przeskalowana izotopowo diagonalna stała spin-spin $\lambda = -1{,}5 \cdot C$, gdzie C wzięto z prac [89,154].

[n] Obliczone w tej pracy na podstawie [89], a następnie przeskalowane izotopowo.

Tabela 27. Zdeperturbowane parametry molekularne $^{12}C^{18}O$ poziomu $A^1\Pi(v = 2)$ oraz jego perturbentów.[a, b]

Stała	$A^1\Pi(v = 2)$ (obecna praca)	$A^1\Pi(v = 2)$ Wg [7]	$A^1\Pi(v = 2)$ Wg [15]	$e^3\Sigma^-(v = 3)$ (obecna praca)	$e^3\Sigma^-(v = 4)$ (obecna praca)	$e^3\Sigma^-(v = 4)$ Wg [7]	$e^3\Sigma^-(v = 4)$ Wg [15]
T_v	67615,36029(66)	67616,7522(81)	67616,78(1)	66870,96[f]	67883,7847(23)	67884,44	67884,44
B	1,48521962(84)	1,485101(54)	1,48522(6)	1,16[g]	1,1491315(61)	1,14897	1,14897
$q \cdot 10^5$	−1,31[e]						
$D \cdot 10^6$	6,7555(34)	6,65	6,9	6,10[g]	6,07[g]	6,14	6,3
$H \cdot 10^{12}$	−48,2(18)			−1,73[h]	−1,73[h]		
λ				0,57[i]	0,9540(92)	0,69	0,70
η					−13,0234(36)	−12,68[j]	−12,6(5)[j]
η_{teoret} [c]				12,38	−12,84		
$\delta\eta$ [d]					1,4		
Stała	$d^3\Delta(v = 7)$ (obecna praca)	$d^3\Delta(v = 7)$ Wg [15]	$d^3\Delta(v = 8)$ (obecna praca)		$a'^3\Sigma^+(v = 12)$ (obecna praca)	$a'^3\Sigma^+(v = 12)$ Wg [15]	$a'^3\Sigma^+(v = 13)$ (obecna praca)
T_v	68097,611(75)	68102,72	69090,91[f]		68249,455(23)	68249,47	69203,30[f]
B	1,129309(88)	1,12927	1,11[g]		1,08[g]	1,08361	1,07[g]
A	−16,61[g]		−16,77[g]				
$D \cdot 10^6$	5,83[g]	5,7	5,82[g]		5,67[g]	5,7	5,66[g]
$H \cdot 10^{12}$	−0,69[h]		−0,69[h]		−0,35[h]		−0,35[h]
$A_D \cdot 10^5$	−9,62[k]		−9,62[k]				
λ	1,07[i]	1,20	1,17[i]		−1,11 [i]	−1,10	−1,10[i]
$\gamma \cdot 10^2$	−0,81[k]	−0,83	0,88[k]		−0,50[k]		−0,48[k]
η	−10,076(27)	−10,7[j]			−5,688(29)	5,5[j]	
η_{teoret} [c]	−10,18		13,97		−5,73		4,54
$\delta\eta$ [d]	1,6				0,04		

Tabela 27. – kontynuacja

Stała	$a^3\Pi(v = 13)$ (obecna praca)	$I^1\Sigma^-(v = 3)$ (obecna praca)	$I^1\Sigma^-(v = 3)$ Wg [7]	$I^1\Sigma^-(v = 3)$ Wg [15]	$I^1\Sigma^-(v = 4)$ (obecna praca)	$D^1\Delta(v = 3)$ (obecna praca)	$D^1\Delta(v = 3)$ Wg [15]
T_v	68067,55[l]	67636,2405(60)	67635,91(68)	67636,0(6)	68622,51[r]	68431,16[s]	68431,42
B	1,36[g]	1,15[g]	1,15147	1,15147	1,13[g]	1,14[t]	1,13967
o	0,63[m]						
$p \cdot 10^3$	2,73[n]						
$q \cdot 10^5$	3,01[m]						
A	37,48[g]						
$D \cdot 10^6$	6,29[g]	6,26[h]	6,24	6,3	6,28[h]	6,33[t]	6,3
$H \cdot 10^{12}$		2,59[h]			2,59[h]	−2,59[h]	
$A_D \cdot 10^5$	−20[n]						
$\lambda \cdot 10^2$	−0,75[o]						
$\gamma \cdot 10^2$	0,32[k]						
$\xi \cdot 10^2$		−5,633(39)	−5,39(65)[j]	−5,7(4)[j]	8,31(28)	3,50(25)	−4[j]
$(\xi_{teoret} \cdot 10^2)$[c]		−5,30			6,75	2,90	
$\delta\xi$ [d]		6,5			21,6	20,2	
$\eta(\sim I, v = 3)$	−11,47[p]						
$\eta(\sim e, v = 4)$	24,07[q]						
$\xi(\sim e, v = 4)$	0,06[q]						
$\eta(\sim d, v = 7)$	16,45[q]						
$\xi(\sim d, v = 7)$	−0,04[q]						
$\eta(\sim a', v = 12)$	4,52[q]						
$\xi(\sim a', v = 12)$	−0,01[q]						
$\eta(\sim D, v = 3)$	−22,78[p]						

[a] Wszystkie wartości są podane w cm^{-1} z wyjątkiem błędów względnych ($\delta\eta$, $\delta\xi$), które podano w procentach.

[b] Parametry, które zostały obliczone podczas ostatecznego dopasowania modelu, podane są wraz z ich niepewnością zapisaną w nawiasach (jedno odchylenie standardowe w jednostkach ostatniej cyfry znaczącej). Pozostałe parametry zostały ustalone do wartości teoretycznej podczas analizy deperturbacyjnej. Wszystkie parametry zaburzeń odnoszą się do interakcji z poziomem A(2). Stałe molekularne stanu podstawowego $^{12}C^{18}O$ X($v = 0$) wzięto z pracy Coxona i Hajigeorgiou [157]. Starsze dane literaturowe dotyczące stałych rotacyjnych otrzymane zostały z wykorzystaniem operatora $\widehat{\boldsymbol{R}}$, natomiast nasza analiza opierała się na operatorze $\widehat{\boldsymbol{N}}$ (szczegóły podano w sekcji: *12. Analiza deperturbacyjna*).

[c] Teoretyczne parametry interakcji spin-orbita i elektron-rotacja zostały obliczone na podstawie elektronowych niezmienników izotopowych $\boldsymbol{a}$ i $\boldsymbol{b}$ (określonych przez Hakalla i in. [85] dla interakcji A ~ a′ i A ~ D, jak również uzyskanych na podstawie danych z pracy [155] dla zaburzeń A ~ e, A ~ d i A ~ I) w oparciu o równania (12.1)–(12.5) oraz (12.14–12.16). Oscylacyjne całki nakrywania $\langle v_A | v_{e,d,a'} \rangle$ oraz całki operatora rotacyjnego $\langle v_A | \widehat{B(R)} | v_{l,D} \rangle$ obliczono w tej pracy w sposób opisany w sekcji: *12. Analiza Deperturbacyjna*.

[d] Procentowe błędy względne wyrażone są jako różnica między wartościami teoretycznymi i wyznaczonymi eksperymentalnie:
$\delta\eta = \frac{(\eta_{theoret} - \eta)}{\eta_{theoret}} \cdot 100\%$; $\delta\xi = \frac{(\xi_{theoret} - \xi)}{\xi_{theoret}} \cdot 100\%$.

[e] Obliczono na podstawie [150,169] i procedury skalowania izotopowego.

[f] Obliczono na podstawie [89,157] i procedury skalowania izotopowego.

[g] Obliczono z pracy [89] w oparciu o skalowanie izotopowe.
[h] Obliczone w tej pracy na podstawie [155] metodą skalowania izotopowego.
[i] Obliczone w tej pracy na podstawie [89] (diagonalna stała spin-spin $\lambda = -1.5 \cdot C$ w MHz), następnie przekonwertowane do cm^{-1} i przeliczone izotopowo.
[j] Parametry η and ξ zostały obliczone przy użyciu stałych α i β z pracy [7] lub [15] na podstawie równań (12.14–12.16).
[k] Wartość (w MHz) wzięta z pracy [89], przekonwertowana na cm^{-1} i przeskalowana izotopowo.
[l] Obliczone na podstawie [24,89,157] i przeliczone izotopowo tam, gdzie było to konieczne.
[m] Obliczone w tej pracy na podstawie [154] ($o = C^{\delta}$ lub $q = 2 \cdot B_{0+}$) i przeliczone izotopowo.
[n] Obliczone w tej pracy na podstawie [164] ($p = 2 \cdot p_{+}$) i przeliczone izotopowo.
[o] Obliczone w tej pracy na podstawie [164] (diagonalna stała spin-spin $\lambda = 1.5 \cdot \varepsilon$ w MHz), przekonwertowane do cm^{-1} i przeliczone izotopowo.
[p] Teoretyczne parametry interakcji spin-orbita zostały obliczone na podstawie elektronowych niezmienników izotopowych $\boldsymbol{a}_{a\sim I}$ podanych przez Field i in. [90] oraz $\boldsymbol{a}_{a\sim D}$ Garetz i in. [159], jak również zależności parametrów perturbacji $\alpha_{a\sim I}(\boldsymbol{a}_{a\sim I})$ lub $\alpha_{a\sim D}(\boldsymbol{a}_{a\sim D})$ podanych przez Field i. in [84,90]. Zależności $\eta_{a\sim I}(\alpha_{a\sim I})$ i $\eta_{a\sim D}(\alpha_{a\sim D})$ wynikają z symetryzowanych elementów macierzy oddziaływań $a^3\Pi \sim I^1\Sigma^-$ i $a^3\Pi \sim D^1\Delta$. Sposób uzyskania oscylacyjnych całek nakrywania $\langle v_a | v_{I,D} \rangle$ opisano w sekcji: *12. Analiza Deperturbacyjna*.
[q] Teoretyczne parametry interakcji spin-orbita (wraz ze spin-elektron) i parametry oddziaływania $\hat{\boldsymbol{L}}$-uncoupling zostały obliczone na podstawie elektronowych niezmienników izotopowych $\boldsymbol{a}_{a\sim e,d,a'}$ i $\boldsymbol{b}_{a\sim e,d,a'}$ podanych przez Field in. [90], jak również zależności $\alpha_{a\sim e,d,a'}(\boldsymbol{a}_{a\sim e,d,a'})$ i $\beta_{a\sim e,d,a'}(\boldsymbol{b}_{a\sim e,d,a'})$ podanych przez Field i. in. [84,90]. Zależności $\eta_{a\sim e,d,a'}(\alpha_{a\sim e,d,a'})$ i $\xi_{a\sim e,d,a'}(\beta_{a\sim e,d,a'})$ wynikają z *e/f* – zsymetryzowanych elementów macierzy oddziaływań $a^3\Pi \sim e^3\Sigma^-$, $d^3\Delta$, $a'^3\Sigma^+$. Sposób otrzymania oscylacyjnych całek nakrywania $\langle v_a | v_{a',e,d} \rangle$ i całek operatora rotacyjnego $\langle v_a | \widehat{B(R)} | v_{e,d,a'} \rangle$ opisano w sekcji: *12. Analiza Deperturbacyjna*. Oddziaływania spin-orbita i spin-elektron mają tę samą zależność Ω, co uniemożliwia ich niezależne wyznaczenie; zatem parametry zaburzeń $\eta_{a\sim e,d,a'}$ reprezentują liniowe kombinacje obu tych interakcji.
[r] Obliczone w tej pracy na podstawie [89,176] i procedury przeliczania izotopowego.
[s] Obliczone poprzez przeliczenie izotopowe wartości wziętych z prac [157,160].
[t] Obliczone na podstawie pracy [160] poprzez przeliczenie izotopowe.

Tabela 28. Zdeperturbowane parametry molekularne poziomu $A^1\Pi(v = 3)$ i jego perturbentów w molekule $^{12}C^{18}O$ [a,b].

Stała	$A^1\Pi(v = 3)$ (obecna praca)	$A^1\Pi(v = 3)$ Wg [7]	$I^1\Sigma^-(v = 5)$ (obecna praca)	$D^1\Delta(v = 4)$ (obecna praca)	$D^1\Delta(v = 4)$ Wg [7]
T_v	68996,1489(13)	68997,469(15)	69588,128(45)	69391,034(11)	69392,24
B	1,4636691(55)	1,463549(93)	1,12[e]	1,12[g]	1,12330
$q \cdot 10^5$	−1,34(15)				
$D \cdot 10^6$	6,9208(73)	6,65	6,30[f]	6,32[g]	6,39
$H \cdot 10^{12}$	−31,8(26)		2,59[f]	−0,26[f]	
$\xi(A^1\Pi_{v=3} \sim v'') \times 10^2$			2,830(69)	−2,481(38)	−0,20[h*]
$(\xi_{teoret}(A^1\Pi_{v=3} \sim v'' \times 10^2)$[c]			2,83	−2,48	
$\delta\xi$[d]			0,01	0,02	

Stała	$e^3\Sigma^-(v = 5)$ (obecna praca)	$e^3\Sigma^-(v = 5)$ Wg [7]	$e^3\Sigma^-(v = 6)$ (obecna praca)
T_v	68879,56[i]	68879,55	69856,49[i]
B	1,13[e]	1,13316	1,12[e]
A			
$A_D \cdot 10^5$			
$D \cdot 10^6$	6,04[e]	6,14	6,02[e]
$H \cdot 10^{12}$	−1,73[f]		−1,73[f]
λ	0,60[e]	0,69	0,62[e]
$\gamma \cdot 10^2$			
$\eta(A^1\Pi_{v=3} \sim v'')$	−8,73[j]	−9,63[h]	11,644(87)
$\eta_{teoret}(A^1\Pi_{v=3} \sim v'')$[c]			11,64
$\delta\eta$[d]			0,01
$\eta(a^3\Pi_{v=14} \sim v'')$			12,19[k]
$\xi(a^3\Pi_{v=14} \sim v'') \times 10^2$			3,0[k]

Stała	$d^3\Delta(v = 9)$ (obecna praca)	$a'^3\Sigma^+(v = 13)$ (obecna praca)	$a'^3\Sigma^+(v = 13)$ Wg [7]	$a'^3\Sigma^+(v = 14)$ (obecna praca)	$a^3\Pi(v = 14)$ (obecna praca)
T_v	70065,71[i]	69203,2371(28)	69203,08	70139,43[i]	69378,33[m]
B	1,10[e]	1,07[e]	1,06871	1,05[e]	1,35[e]
A	−17,36[e]				38,09[e]
$A_D \cdot 10^5$	−9,62[l]				−18,70[n]
o					0,63[o]
$p \cdot 10^3$					2,64[p]
$q \cdot 10^5$					2,83[o]
$D \cdot 10^6$	5,81[e]	5,66[e]	5,81	5,66[e]	6,34[e]
$H \cdot 10^{12}$	−0,69[f]	−0,35[f]		−0,35[f]	

Tabela 28. – kontynuacja

λ	1,29[e]	−1,1168(91)	−1,15	−1,12[e]	−0,97[n]
$\gamma \cdot 10^2$	−0,95[l]	−0,49[l]		−0,47[l]	0,30[l]
$\eta(A^1\Pi_{v=3} \sim v'')$	5,92[j]	−7,1819(43)	−7,3[h]	6,06[j]	
$\eta_{teoret}(A^1\Pi_{v=3} \sim v'')$[c]		−7,18			
$\delta\eta$[d]		0,01			

[a] Wszystkie wartości są podane w cm^{-1} z wyjątkiem błędów względnych ($\delta\eta$, $\delta\xi$), które podano w procentach.

[b] Parametry, które zostały obliczone podczas ostatecznego dopasowania modelu, podane są wraz z ich niepewnością zapisaną w nawiasach (jedno odchylenie standardowe w jednostkach ostatniej cyfry znaczącej). Pozostałe parametry zostały ustalone do wartości teoretycznej podczas analizy deperturbacyjnej. Wszystkie parametry zaburzeń odnoszą się do interakcji z poziomem A(3). Stałe molekularne stanu podstawowego $^{12}C^{18}O$ X($v = 0$) wzięto z pracy Coxona i Hajigeorgiou [157]. Starsze dane literaturowe dotyczące stałych rotacyjnych otrzymane zostały z wykorzystaniem operatora $\widehat{\boldsymbol{R}}$, natomiast nasza analiza opierała się na operatorze $\widehat{\boldsymbol{N}}$ (szczegóły podano w sekcji: *12. Analiza deperturbacyjna)*.

[c] Teoretyczne parametry interakcji spin-orbita i elektron-rotacja zostały obliczone na podstawie elektronowych niezmienników izotopowych $\boldsymbol{a}$ i $\boldsymbol{b}$ (określonych przez Hakalla i in. [85] dla interakcji A ~ a′ i A ~ D, jak również uzyskanych na podstawie danych z pracy [155] dla zaburzeń A ~ e, A ~ d i A ~ I) w oparciu o równania (12.1)–(12.5) oraz (12.14–12.16). Oscylacyjne całki nakrywania $\langle v_A | v_{e,d,a'} \rangle$ oraz całki operatora rotacyjnego $\langle v_A | \widehat{B(R)} | v_{I,D} \rangle$ obliczono w tej pracy w sposób opisany w sekcji: *12. Analiza Deperturbacyjna.*

[d] Procentowe błędy względne wyrażone są jako różnica między wartościami teoretycznymi i wyznaczonymi eksperymentalnie: $\delta\eta = \frac{(\eta_{theoret} - \eta)}{\eta_{theoret}} \cdot 100\%$; $\delta\xi = \frac{(\xi_{theoret} - \xi)}{\xi_{theoret}} \cdot 100\%$.

[e] Obliczone na podstawie [89] w oparciu o skalowanie izotopowe.

[f] Obliczone w tej pracy na podstawie [155] poprzez skalowanie izotopowe.

[g] Uzyskane poprzez przeliczenie izotopowe wartości wziętej z pracy [160].

[h] Parametry η i ξ zostały obliczone ze stałych α i β podanych w pracy [7] na podstawie równań (12.14–12.16).
([*] Wydaje się, że wartość parametru ξ ($A^1\Pi_{v=3} \sim D^1\Delta_{v=4}$) zawiera błąd redakcyjny w pracy [7]; powinno być $2.0 \cdot 10^{-2}$ cm^{-1}).

[i] Obliczono w tej pracy na podstawie [89,157] i przeliczenia izotopowego.

[j] Parametry interakcji spin-orbita i elektron-rotacja obliczono na podstawie elektronowych niezmienników izotopowych $\boldsymbol{a}_{A \sim d,e,a'}$ i $\boldsymbol{b}_{A \sim D,I}$ [82] w oparciu o równania (12.1–12.5) oraz (12.14–12.16). Oscylacyjne całki nakrywania $\langle v_A | v_{a',e,d} \rangle$ i całki operatora rotacyjnego $\langle v_A | \widehat{B(R)} | v_{I,D} \rangle$ zostały obliczone w sposób opisany w sekcji: *12. Analiza Deperturbacyjna.*

[k] Parametry perturbacji spin-orbita, spin-elektron oraz $\hat{\boldsymbol{L}}$-uncoupling otrzymano na podstawie elektronowych niezmienników izotopowych $\boldsymbol{a}_{a \sim e,d,a'}$ i $\boldsymbol{b}_{a \sim e,d,a'}$ z pracy [90] oraz zależności $\alpha_{a \sim e,d,a'}(\boldsymbol{a}_{a \sim e,d,a'})$ i $\beta_{a \sim e,d,a'}(\boldsymbol{b}_{a \sim e,d,a'})$ z prac [84,90]. Zależności $\eta_{a \sim e,d,a'}(\alpha_{a \sim e,d,a'})$ i $\xi_{a \sim e,d,a'}(\beta_{a \sim e,d,a'})$ pochodzą z symetryzowanych elementów macierzy oddziaływań $a^3\Pi \sim e^3\Sigma^-$, $d^3\Delta$, $a'^3\Sigma^+$ jako równania (12.9–12.11). Oscylacyjne całki nakrywania $\langle v_a | v_{I,D} \rangle$ i całki operatora rotacyjnego $\langle v_a | \widehat{B(R)} | v_{e,d,a'} \rangle$ zostały obliczone w sposób opisany w sekcji: *12. Analiza Deperturbacyjna.*

[l] Wartość (w MHz) z pracy [89], następnie przekonwertowana na cm^{-1} i przeliczona izotopowo.

[m] Obliczone na podstawie [24,89,157] i przeliczone izotopowo, jeśli konieczne.

[n] Obliczone w tej pracy na podstawie [164] (w MHz), następnie przekonwertowane na cm^{-1} i przeliczone izotopowo. Diagonalna stała spin-spin $\lambda = 1.5 \cdot \varepsilon$.

[o] Obliczone w tej pracy na podstawie [90] ($o = C^{\delta}$ lub $q = 2 \cdot B_{0+}$) za pomocą procedury przeliczenia izotopowego.

[p] Uzyskane poprzez przeliczenie izotopowe wartości z pracy [164] ($p = 2 \cdot p_+$).

Tabela 29. Termy rowibroniczne (w cm^{-1}) poziomu $A^1\Pi(v = 1)$ w $^{12}C^{18}O$.[a,b]

	F_{1e} (cm^{-1})	$^1\Pi$ (%)	F_{1f} (cm^{-1})	$^1\Pi$ (%)
1	66205,133(1)	98,99	66205,135(1)	98,99
2	66211,151(1)	99,01	66211,150(1)	99,01
3	66220,170(1)	99,03	66220,168(1)	99,03
4	66232,198(1)	99,06	66232,195(1)	99,05
5	66247,230(1)	99,08	66247,227(1)	99,07
6	66265,269(1)	99,11	66265,263(1)	99,09
7	66286,309(1)	99,13	66286,302(1)	99,08
8	66310,355(1)	99,13	66310,341(1)	99,04
9	66337,402(1)	99,10	66337,371(1)	98,89
10	66367,443(1)	99,02	66367,371(1)	98,40
11	66400,467(1)	98,80	66400,231(1)	95,62
12	66436,451(1)	98,21	66438,264(1)	64,87
13	66475,299(1)	95,88	66476,105(1)	97,22
14	66516,209(1)	73,46	66518,009(1)	98,77
15	66563,906(1)	91,27	66562,992(1)	98,92
16	66611,485(1	97,94	66610,948(1)	98,37
17	66662,401(1)	99,04	66661,664(1)	92,78
18	66716,379(2)	99,40	66716,951(2)	89,26
19	66773,378(3)	99,56	66773,507(3)	98,52
20	66833,362(4)	99,65	66833,427(4)	99,34
21	66896,344(6)	99,70	66896,370(6)	99,57
22	66962,30(1)	99,73	66962,314(7)	99,66
23	67031,25(1)	99,73	67031,25(1)	99,69
24	67103,13(2)	99,71	67103,14(2)	99,67
25	67178,007(6)	99,59	67177,98(2)	99,55
26	67255,757(6)	98,89	67255,73(4)	98,86
27	67335,128(8)	58,77	67335,113(8)	59,11
28	67420,717(6)	98,68	67420,674(8)	98,62
29	67507,308(6)	99,57	67507,255(8)	99,50
30	67596,920(6)	99,74	67596,846(8)	99,64
31	67689,487(7)	99,80	67689,38(1)	99,65
32	67784,991(8)	99,83	67784,831(9)	99,56
33	67883,42(2)	99,85	67883,161(9)	99,26
34	67984,776(9)	99,85	67984,24(2)	97,77
35	68089,06(2)	99,85	68086,21(2)	66,13
36	68196,24(2)	99,85	68197,04(2)	96,49
37	68306,31(2)	99,83	68306,74(2)	99,02
38			68419,59(2)	99,47
39			68535,40(2)	99,61

[a] Wszystkie wartości termów podano w odniesieniu do poziomu $X(v = 0, J = 0)$. W nawiasach podano niepewności przypadkowe termów stanowiące pojedyncze odchylenia standardowe dopasowania modelu.

[b] Obliczono na podstawie energii przejść $^{12}C^{18}O$ A – X(1, 0), B – A (0, 1), B – A (1, 1), C – A(0, 1) oraz wartości termów B(0), B(1), C(0) podanych przez Malicką i in. [1].

[c] "$^1\Pi$" oznacza jaka część charakteru $A^1\Pi(v = 1)$ zawarta jest w danym termie.

Tabela 30. Termy rowibroniczne (w cm^{-1}) perturbentów poziomu $A^1\Pi(v = 1)$ w $^{12}C^{18}O$.[a,b,c]

J	$a'^3\Sigma^+(v = 10)$					
	F_{1f} (cm^{-1})	$^1\Pi$ (%)	F_{2e} (cm^{-1})	$^1\Pi$ (%)	F_{3f} (cm^{-1})	$^1\Pi$ (%)
…						
11	66411,36(3)	2,7				
12	66433,816(7)	17,1				
…						
14			66522,804(5)	26,27		
15			66553,51(3)	8,43		
16			66589,511(9)	1,76		
17					66669,53(2)	4,4
18					66710,438(9)	4,8

	$D^1\Delta(v = 1)$				$I^1\Sigma^-(v = 2)$	
	F_{1e}	$^1\Pi$ (%)	F_{1f}	$^1\Pi$ (%)	F_{1f}	$^1\Pi$ (%)
…						
27	67339,05(1)	41,15	67339,03(1)	40,79		
…						
35					68094,75(3)	33,77

[a] Wszystkie wartości termów podano w odniesieniu do poziomu X(v = 0, J = 0). W nawiasach podano niepewności przypadkowe termów stanowiące pojedyncze odchylenia standardowe dopasowania modelu.

[b] Obliczono na podstawie: (*i*) energii przejść interkombinacyjnych powstałych w pasmach $^{12}C^{18}O$ A – X(1, 0), B – A(0, 1), B – A(1, 1) i C – A(0, 1) na skutek perturbacji poziomu $A^1\Pi(v = 1)$; oraz (*ii*) wartości termów $^{12}C^{18}O$ B(0), C(0) podanych przez Malicką i in. [1].

[c] "$^1\Pi$" oznacza jaka część charakteru $A^1\Pi(v = 1)$ zawarta jest w danym termie.

Tabela 31. Termy rowibroniczne (w cm^{-1}) poziomów $B^1\Sigma^+(v = 0, 1)$ i $C^1\Sigma^+(v = 0)$ w $^{12}C^{18}O$.[a]

J	$B^1\Sigma^+(v = 0)$	$B^1\Sigma^+(v = 1)$	$C^1\Sigma^+(v = 0)$
0	86916,687(8)	88950,20(2)	91918,83(2)
1	86920,394(5)	88953,860(8)	91922,531(7)
2	86927,815(4)	88961,177(7)	91929,940(8)
3	86938,945(4)	88972,163(8)	91941,045(8)
4	86953,785(3)	88986,813(7)	91955,848(6)
5	86972,336(3)	89005,118(7)	91974,362(6)
6	86994,595(3)	89027,095(6)	91996,574(6)
7	87020,563(3)	89052,721(6)	92022,482(5)
8	87050,236(3)	89082,002(6)	92052,093(6)
9	87083,616(3)	89114,942(5)	92085,406(6)
10	87120,699(3)	89151,542(5)	92122,409(6)
11	87161,485(3)	89191,790(6)	92163,111(5)
12	87205,969(3)	89235,700(6)	92207,509(5)
13	87254,167(3)	89283,246(4)	92255,600(6)
14	87306,053(3)	89334,451(5)	92307,371(5)
15	87361,631(3)	89389,302(6)	92362,839(5)
16	87420,904(3)	89447,792(6)	92421,995(6)
17	87483,872(3)	89509,922(6)	92484,833(5)
18	87550,516(3)	89575,689(5)	92551,347(6)
19	87620,857(3)	89645,097(6)	92621,544(6)
20	87694,881(3)	89718,149(8)	92695,425(6)
21	87772,584(3)	89794,808(8)	92772,983(7)
22	87853,963(3)	89875,106(8)	92854,201(7)
23	87939,020(3)	89959,022(8)	92939,092(7)
24	88027,748(3)	90046,556(9)	93027,650(8)
25	88120,137(3)	90137,706(9)	93119,871(7)
26	88216,191(4)	90232,465(9)	93215,741(9)
27	88315,905(4)	90330,832(9)	93315,282(9)
28	88419,270(4)	90432,796(9)	93418,462(8)
29	88526,296(4)	90538,363(9)	93525,296(9)
30	88636,968(4)	90647,522(9)	93635,779(9)
31	88751,273(4)	90760,279(9)	93749,899(9)
32	88869,224(5)	90876,603(9)	93867,644(9)
33	88990,802(4)	90996,511(9)	93989,035(9)
34	89115,990(6)	91119,995(9)	94114,049(9)
35	89244,852(6)	91247,038(9)	94242,684(9)
36	89377,302(6)	91377,650(9)	94374,937(9)
37	89513,374(6)	91511,799(9)	94510,810(9)
38	89653,046(6)	91649,528(9)	94650,282(9)
39	89796,327(7)	91790,79(1)	94793,358(9)
40	8943,195(9)	91935,57(1)	94940,033(9)
41	90093,653(9)	92083,90(1)	95090,295(9)
42	90247,710(9)	92235,78(2)	95244,148(9)
43	90405,339(9)	92391,10(2)	
44	90566,527(9)	92549,98(2)	
45	90731,296(9)	92712,33(2)	
46	90899,610(9)	92878,20(3)	
47	91071,50(1)	93047,54(3)	
48	91246,90(2)	93220,41(4)	
49	91425,85(2)		

[a] Wszystkie wartości termów podano w odniesieniu do poziomu $X(v = 0, J = 0)$. W nawiasach podano niepewności przypadkowe termów stanowiące pojedyncze odchylenia standardowe dopasowania modelu.

[b] Uzyskane w ostatecznym rachunku deperturbacyjnym za pomocą programu PGOPHER [126] z wykorzystaniem metody jednoczesnego wyznaczania stałych molekularnych i termów [137,138,161,162].

Tabela 32. Termy rowibroniczne (w cm^{-1}) poziomu $A^1\Pi(v = 2)$ oraz jego perturbentów w $^{12}C^{18}O$.[a,b,c]

J	$A^1\Pi(v = 2)$				$e^3\Sigma^-(v = 4)$				$I^1\Sigma^-(v = 3)$	
	F_{1e} (cm^{-1})	$^1\Pi$ (%)	F_{1f} (cm^{-1})	$^1\Pi$ (%)	F_{1e} (cm^{-1})	$^1\Pi$ (%)	F_{2f} (cm^{-1})	$^1\Pi$ (%)	F_{1f} (cm^{-1})	$^1\Pi$ (%)
1	67618,07(2)	99,89	67618,057(9)	99,89						
2	67623,994(7)	99,89	67623,993(8)	99,88						
3	67632,899(6)	99,89	67632,898(7)	99,87						
4	67644,783(6)	99,89	67644,770(7)	99,83						
5	67659,624(5)	99,89	67659,605(7)	99,74						
6	67677,437(5)	99,88	67677,401(7)	99,39						
7	67698,217(5)	99,88	67698,081(6)	95,11					67700,85(2)	4,78
8	67721,956(5)	99,88	67722,104(6)	95,15					67718,96(2)	4,73
9	67748,661(5)	99,87	67748,727(7)	99,18						
10	67778,330(5)	99,86	67778,379(6)	99,59						
11	67810,960(5)	99,85	67810,996(6)	99,70						
12	67846,547(5)	99,84	67846,584(6)	99,75						
13	67885,087(5)	99,83	67885,130(6)	99,77						
14	67926,583(5)	99,81	67926,614(6)	99,77						
15	67971,026(5)	99,79	67971,066(6)	99,76						
16	68018,417(5)	99,76	68018,455(6)	99,75						
17	68068,746(5)	99,72	68068,798(6)	99,73						
18	68122,019(5)	99,67	68122,065(6)	99,70						
19	68178,215(5)	99,58	68178,280(6)	99,66						
20	68237,340(5)	99,44	68237,427(7)	99,60						
21	68299,359(5)	99,19	68299,494(7)	99,51						
22	68364,253(5)	98,64	68364,473(7)	99,37						
23	68431,889(5)	96,97	68432,350(7)	99,14						
24	68501,656(5)	87,07	68503,098(7)	98,73	68517,63(2)	7,84				
25	68580,320(5)	77,44	68576,660(7)	97,86	68567,57(2)	9,13	68629,57(4)	2,07		
26	68655,186(6)	96,07	68652,868(8)	95,49	68626,48(4)	0,87	68689,43(4)	4,43		
27	68734,347(6)	98,22	68731,045(7)	85,50			68752,46(2)	14,41		
28	68816,627(6)	98,56	68822,669(8)	61,17			68807,20(2)	38,73		
29	68901,810(6)	98,11	68904,397(8)	91,64			68876,98(4)	8,24		
30	68989,693(7)	95,86	68991,771(8)	97,02						
31	69079,289(7)	78,25	69082,583(9)	98,41						
32	69178,135(8)	86,35	69176,432(9)	98,68						
33	69272,35(1)	51,76	69272,025(9)	60,76						
34	69373,461(8)	98,05	69373,21(1)	98,73						
35	69475,833(9)	98,13	69475,66(1)	98,33						
36	69580,51(1)	89,88	69580,30(2)	89,68						
37	69690,89(2)	94,64	69691,53(2)	88,78						
38	69801,46(2)	97,80	69801,77(2)	98,12						
39	69914,48(2)	89,28	69915,46(2)	97,01						

Tabela 32. – kontynuacja

40	70036,63(3)	60,79	70036,31(4)	58,42				
41	70153,65(3)	97,65	70153,30(4)	97,51				
42	70275,96(3)	99,23	70274,74(4)	82,77				
43	70401,33(3)	99,59	70401,43(4)	98,96				
44	70529,57(3)	99,73	70529,58(4)	99,60				
45	70660,67(3)	99,80	70660,63(4)	99,72				
46	70794,55(3)	99,81	70794,50(4)	99,75				
47	70931,24(3)	99,72						
48	71070,56(3)	91,02						
49	71213,14(4)	99,62						
50	71358,12(5)	99,86						
		$a'^3\Sigma^+(v = 12)$			$d^3\Delta(v = 7)$			
	F_{2e} (cm^{-1})	$^1\Pi$ (%)	F_{3f} (cm^{-1})	$^1\Pi$ (%)	F_{1e} (cm^{-1})	$^1\Pi$ (%)	F_{1f} (cm^{-1})	$^1\Pi$ (%)
…								
33					69275,53(4)	23,20	69275,32(3)	19,12
…								
42			70280,988(25)	9,04				
…								
45	70467,462(34)	0,03						

[a] Wszystkie wartości termów podano w odniesieniu do poziomu X($v = 0$, $J = 0$). W nawiasach podano niepewności przypadkowe termów stanowiące pojedyncze odchylenia standardowe dopasowania modelu.

[b] Obliczono na podstawie energii przejść $^{12}C^{18}O$ A – X(2, 0), B – A(0, 2), C – A(0, 2), wartości termów $^{12}C^{18}O$ B(0), C(0) podanych Malicką i in. [1] , jak również przy użyciu wartości termów X($v = 0$) obliczonych w programie PGOPHER na podstawie indywidualnych stałych molekularnych opublikowanych przez Coxona i in. [157].

[c] "$^1\Pi$" oznacza jaka część charakteru $A^1\Pi(v = 2)$ zawarta jest w danym termie.

Tabela 33. Termy rowibroniczne (w cm^{-1}) poziomu $A^1\Pi(v = 3)$ w $^{12}C^{18}O$.[a,b,c]

J	F_{1e} (cm^{-1})	$^1\Pi$ (%)	F_{1f} (cm^{-1})	$^1\Pi$ (%)
1	68999,14(2)	99,77	68999,138(9)	99,77
2	69004,991(8)	99,77	69004,993(7)	99,77
3	69013,766(6)	99,77	69013,765(7)	99,77
4	69025,467(5)	99,78	69025,466(6)	99,78
5	69040,093(5)	99,78	69040,091(6)	99,79
6	69057,643(5)	99,79	69057,640(6)	99,79
7	69078,114(5)	99,79	69078,112(5)	99,80
8	69101,508(4)	99,80	69101,505(5)	99,81
9	69127,822(4)	99,81	69127,821(5)	99,81
10	69157,055(4)	99,81	69157,052(6)	99,81
11	69189,206(4)	99,81	69189,200(6)	99,81
12	69224,272(4)	99,81	69224,267(6)	99,81
13	69262,250(4)	99,81	69262,247(5)	99,80
14	69303,135(4)	99,80	69303,126(5)	99,78
15	69346,927(4)	99,78	69346,915(5)	99,75
16	69393,633(4)	99,75	69393,612(5)	99,68
17	69443,215(4)	99,70	69443,181(5)	99,53
18	69495,699(4)	99,60	69495,604(5)	99,12
19	69551,054(4)	99,41	69550,768(6)	97,02
20	69609,255(4)	98,94	69612,16(2)	56,65
21	69670,192(4)	97,24	69671,223(6)	97,58
22	69733,017(5)	81,75	69735,071(6)	99,12
23	69803,328(5)	90,23	69801,920(6)	99,22
24	69872,395(5)	98,17	69871,604(6)	98,46
25	69944,918(5)	99,28	69943,568(6)	87,49
26	70020,434(5)	99,62	70020,946(7)	94,85
27	70098,859(6)	99,76	70099,010(7)	99,08
28	70180,168(5)	99,83	70180,240(7)	99,61
29	70264,350(6)	99,87	70264,392(7)	99,77
30	70351,386(5)	99,89	70351,422(7)	99,84
31	70441,279(5)	99,90	70441,302(8)	99,87
32	70534,016(6)	99,87	70534,035(8)	99,86
33	70629,578(7)	99,57	70629,591(8)	99,56
34	70728,120(7)	99,10	70728,132(9)	99,09
35	70829,296(7)	99,87	70829,30(1)	99,86
36	70933,342(7)	99,91	70933,35(2)	99,90
37	71040,22(2)	99,92	71040,22(2)	99,90
38	71149,90(2)	99,92	71149,90(2)	99,89
39	71262,40(2)	99,91	71262,37(2)	99,84
40	71377,67(2)	99,90	71377,60(3)	99,58
41	71495,73(3)	99,88	71497,24(4)	55,37
42	71616,56(3)	99,84	71616,70(4)	99,55
43	71740,16(3)	99,77	71740,28(4)	99,78
44	71866,47(3)	99,60	71866,62(4)	99,78
45	71995,42(3)	98,96	71995,74(4)	99,72
46	-	-	72127,56(5)	99,44
47	72263,73(4)	92,59	72262,08(5)	99,18
48	72400,26(5)	99,02	72399,14(7)	98,26
49	72540,09(6)	99,46	72537,81(6)	90,38
50	72682,80(7)	99,33	-	-
51	-	-	72829,68(9)	95,79
52	-	-	72977,37(9)	99,09
53	-	-	73128,0(5)	99,13
54	-	-	73282,8(2)	77,90
55	73438,21(7)	99,12		

[a] Wszystkie wartości termów podano w odniesieniu do poziomu X(v = 0, J = 0). W nawiasach podano niepewności przypadkowe termów stanowiące pojedyncze odchylenia standardowe dopasowania modelu.

[b] Obliczono na podstawie energii przejść $^{12}C^{18}O$ A – X(3, 0), B – A(0, 3) i C – A(0, 3) oraz wartości termów $^{12}C^{18}O$ B(0), C(0) podanych przez Malicką i in. [1], jak również przy użyciu wartości termów X(v = 0) obliczonych w programie PGOPHER na podstawie indywidualnych stałych molekularnych opublikowanych przez Coxona i in. [157].

[c] "$^1\Pi$" oznacza jaka część charakteru $A^1\Pi(v = 3)$ zawarta jest w danym termie.

Tabela 34. Termy rowibroniczne (w cm^{-1}) perturbentów poziomu $A^1\Pi(v = 3)$ w $^{12}C^{18}O$.[a,b,c]

J	$a'^3\Sigma^+(v = 13)$					
	F_{1f} (cm^{-1})	$^1\Pi$ (%)	F_{2e} (cm^{-1})	$^1\Pi$ (%)	F_{3f} (cm^{-1})	$^1\Pi$ (%)
…						
19	69568,84(4)	2,01				
20	69606,137(7)	21,10	69650,77(4)	1,01		
21	69650,89(3)	0,65	69695,69(3)	2,71		
22			69743,75(1)	18,21		
23			69789,30(3)	9,73		
…						
26					70007,82(4)	2,13
27					70067,57(6)	0,27
	$D^1\Delta(v = 4)$				$I^1\Sigma^-(v = 5)$	
	F_{1e} (cm^{-1})	$^1\Pi$ (%)			F_{1f} (cm^{-1})	$^1\Pi$ (%)
…						
32	70570,21(2)	0,05				
…						
41					71493,92(4)	44,6

[a] Wszystkie wartości termów podano w odniesieniu do poziomu $X(v = 0, J = 0)$. W nawiasach podano niepewności przypadkowe termów stanowiące pojedyncze odchylenia standardowe dopasowania modelu.

[b] Obliczono na podstawie: (*i*) energii przejść interkombinacyjnych powstałych w pasmach $^{12}C^{18}O$ A – X(3, 0), B – A(0, 3) i C – A(0, 3) na skutek perturbacji poziomu $A^1\Pi(v = 3)$; oraz (*ii*) wartości termów $^{12}C^{18}O$ B(0), C(0) podanych przez Malicką i in. [1].

[c] "$^1\Pi$" oznacza jaka część charakteru $A^1\Pi(v = 3)$ zawarta jest w rozpatrywanym poziomie.

Tabela 35. Parametry perturbacji otrzymane w wyniku analiz deperturbacyjnych poziomów $A^1\Pi(v = 0–3)$ w $^{12}C^{18}O$.[a]

1	2	3	4	5	6	7	8	9	9a	10	11	11a	12
Oddziaływanie	*R*-centroidy [b]	$\langle v_A \vert v_{pert}\rangle$	$\langle v_A \vert \hat{B} \vert v_{pert}\rangle$	η [c]	$\xi \cdot 10^2$ [c]	$\frac{\eta}{\langle v_A \vert v_{pert}\rangle}$	$\frac{\xi}{\langle v_A \vert \hat{B} \vert v_{pert}\rangle}$	$\boldsymbol{a}$ [d]	$\delta\boldsymbol{a}$ [e]	$\overline{\boldsymbol{a}}$ [f]	$\boldsymbol{b}$ [d]	$\delta\boldsymbol{b}$ [e]	$\overline{\boldsymbol{b}}$ [f]
	[Å]	[Å]	[cm^{-1}]	[cm^{-1}]	[cm^{-1}]	[cm^{-1}]	[/]	[cm^{-1}]	[/]	[cm^{-1}]	[/]	[/]	[/]
$A^1\Pi(v = 0) \sim d^3\Delta(v = 4)$	1,2216	0,3728		21,9065(53)*		58,761(14)		95,957(24)	0,03	**95,928(23)**			
$A^1\Pi(v = 1) \sim d^3\Delta(v = 5)$	1,2314	0,2809		16,358(42)		58,23(15)		95,09(25)	0,87	96,049(17)[h]			
$A^1\Pi(v = 2) \sim d^3\Delta(v = 7)$	1,2247	−0,1759		−10,076(27)		57,28(16)		93,54(26)	2,49	95,59(27)[i]			
										94,60(52)[j]			
										96,007(31)[k]			
										95,844(27)[l]			
										96,029(59)[m]			
										95,8[n]			
										93,16(16)[o]			
$A^1\Pi(v = 0) \sim e^3\Sigma^-(v = 1)$	1,2893	−0,3432		−14,7564(21)*		42,995(6)		99,292(14)	0,10	**99,393(13)**			
$A^1\Pi(v = 1) \sim e^3\Sigma^-(v = 3)$	1,2642	−0,1018		−4,689(29)		46,1(29)		106,4(66)	7,02	99,3122(84)[h]			
$A^1\Pi(v = 2) \sim e^3\Sigma^-(v = 4)$	1,2824	−0,3015		−13,0234(36)		43,197(12)		99,758(28)	0,37	98,90(33)[i]			
$A^1\Pi(v = 3) \sim e^3\Sigma^-(v = 6)$	1,2732	0,2644		11,644(87)		44,04(33)		101,71(76)	2,34	99,56(19)[j]			
										99,280(20)[k]			
										99,206(13)[l]			
										99,045(36)[m]			
										99,0[n]			
										99,452(97)[o]			
										98(4)[p]			
$A^1\Pi(v = 0) \sim a'^3\Sigma^+(v = 9)$	1,1261	−0,0709		2,538(22)*		−35,77(31)		82,61(72)	1,00	**83,447(41)**			
$A^1\Pi(v = 1) \sim a'^3\Sigma^+(v = 10)$	1,1326	−0,1390		5,0261(42)*		−36,171(30)		83,534(70)	0,10	83,32(14)[h]			
$A^1\Pi(v = 2) \sim a'^3\Sigma^+(v = 12)$	1,1260	0,1590		−5,688(29)		−35,78(19)		82,62(43)	0,99	83,62(12)[i]			
$A^1\Pi(v = 3) \sim a'^3\Sigma^+(v = 13)$	1,1324	0,1988		−7,1819(43)		−36,121(22)		83,417(51)	0,04	84,02(66)[j]			
										82,9(13)[k]			
										85,08(18)[l]			
										82,0(25)[m]			

Tabela 35. – kontynuacja

					83,4[n]			
					83,33(46)[o]			
					88,6(3)[p]			
$A^1\Pi(v=0)$ ~ $D^1\Delta(v=0)$	1,3163	0,2272	2,29(48)	0,101(22)		0,101(22)	17,82	**0,12263(28)**
$A^1\Pi(v=1)$ ~ $D^1\Delta(v=1)$	1,3224	−0,5749	−7,023(16)	0,12217(28)		0,12217(28)	0,38	0,12245(42)[h]
$A^1\Pi(v=2)$ ~ $D^1\Delta(v=3)$	1,3165	0,2699	3,50(25)	0,1297(93)		0,1297(93)	5,75	0,1103(14)[i]
$A^1\Pi(v=3)$ ~ $D^1\Delta(v=4)$	1,3072	−0,1575	−2,481(38)	0,1575(25)		0,1575(25)	28,41	0,1139(68)[j]
								0,1119(39)[k]
								0,10804(97)[l]
								0,0969(44)[m]
								0,137(15)[p]
$A^1\Pi(v=0)$ ~ $I^1\Sigma^-(v=1)$	1,2935	−0,4368	9,44(24)	−0,2161(55)		0,3056(78)	29,16	**0,2366(15)**[**]
$A^1\Pi(v=1)$ ~ $I^1\Sigma^-(v=1)$	1,3191	−0,5909	10,88(39)	−0,1841(66)		0,2604(93)	10,05	0,2351(22)[h]
$A^1\Pi(v=1)$ ~ $I^1\Sigma^-(v=2)$	1,2974	0,4616	−8,054(21)	−0,17449(45)		0,24676(63)	4,28	0,2274(46)[i]
$A^1\Pi(v=2)$ ~ $I^1\Sigma^-(v=3)$	1,3109	0,3376	−5,633(39)[g]	−0,1669(12)		0,2360(17)	0,27	0,2348(95)[j]
$A^1\Pi(v=2)$ ~ $I^1\Sigma^-(v=4)$	1,2890	−0,4277	8,31(28)	−0,1944(66)		0,2749(93)	16,16	0,2335(20)[l]
$A^1\Pi(v=3)$ ~ $I^1\Sigma^-(v=5)$	1,3053	−0,2013	2,830(69)[*]	−0,1405(34)		0,1988(49)	16,01	0,2269(23)[m]
								0,228[n]
								0,243(18)[o]
								0,212(16)[p]

[a] *R*-centroidy, oscylacyjne całki nakrywania $\langle v_i|v_j\rangle$ i całki operatora rotacji $\langle v_i|\hat{B}|v_j\rangle$ zostały obliczone na podstawie funkcji potencjału RKR stanów $^{12}C^{18}O$ A, d, e, a′, I i D uzyskanych z izotopowo przeliczonych stałych równowagowych, które podał Field [89], Le Floch i in. [155], Field i in. [84,90], Kittrell i in. [160] oraz Yamamoto i in. [164] z wykorzystaniem programu LEVEL autorstwa LeRoy [165] oraz FRACON napisanego przez Junga [166] i później zmodyfikowanego przez Jakubka [167]. Liczby w nawiasach oznaczają jedno odchylenie standardowe w jednostkach ostatniej cyfry znaczącej.

[b] *R*-centroidy są odległością międzyjądrową dla maksymalnej wartości oscylacyjnej całki nakrywania oddziałujących poziomów. Zatem dla prawie zdegenerowanych poziomów oscylacyjnych dowolnych dwóch diabatycznie przecinających się krzywych potencjalnych, *R*-centroida ma tę właściwość, że jest niemal równa wartości *R* (wyrażonej jako R_C), w miejscu przecięcia się obu krzywych [84]. Można zauważyć, że w przypadku zaburzeń pomiędzy dowolną parą stanów elektronowych, *R*-centroidy są w przybliżeniu stałe.

[c] Parametry oddziaływań spin-orbita $\eta_{v,v'}$ i elektron-rotacja $\xi_{v,v'}$ (typu $\hat{\boldsymbol{L}}$-uncoupling) wyznaczone w analizach deperturbacyjnych przeprowadzonych przez Trivikram i in. [66] oraz w ramach niniejszej pracy [1–3].

[d] Elektronowe niezmienniki izotopowe oddziaływania spin-orbita $\boldsymbol{a}$ i elektron-rotacja $\boldsymbol{b}$ obliczone w oparciu o: (*i*) oscylacyjne całki nakrywania $\langle v_i|v_j\rangle$ i całki operatora rotacji $\langle v_i|\hat{B}|v_j\rangle$ obliczone w ramach niniejszej pracy; (*ii*) zależności $\alpha_{A\sim e,d,a'}(\boldsymbol{a}_{A\sim e,d,a'})$ i $\beta_{A\sim I,D}(\boldsymbol{b}_{A\sim I,D})$ z równań (12.1–12.5); (*iii*) oraz zależności $\eta_{A\sim e,d,a'}(\alpha_{A\sim e,d,a'})$ i $\xi_{A\sim I,D}(\beta_{A\sim I,D})$ z równań (12.14–12.16) dla oddziaływań związanych ze stanem $A^1\Pi$.

[e] Procentowe błędy względne wyrażone są jako różnica między wartościami teoretycznymi i wyznaczonymi eksperymentalnie.

[f] Pogrubioną czcionką przedstawiono, obliczone w ramach niniejszej pracy, wartości średniej ważonej elektronowych inwariantów izotopowych $\boldsymbol{a}$ oraz $\boldsymbol{b}$ podanych w kolumnach 9 i 11. Pozostałe wartości zaczerpnięto z literatury w celu porównania jakości rachunków deperturbacyjnych przeprowadzonych dla molekuły CO.

[g] Poprawiono błąd drukarski z pracy [2].

[h] Wg Ryzner [172] na podstawie $^{13}C^{18}O$.

[i] Wg Hakalla i in. [85] dla izotopologu $^{12}C^{17}O$.

[j] Wg Hakalla i in. [86] dla izotopologu $^{13}C^{17}O$.

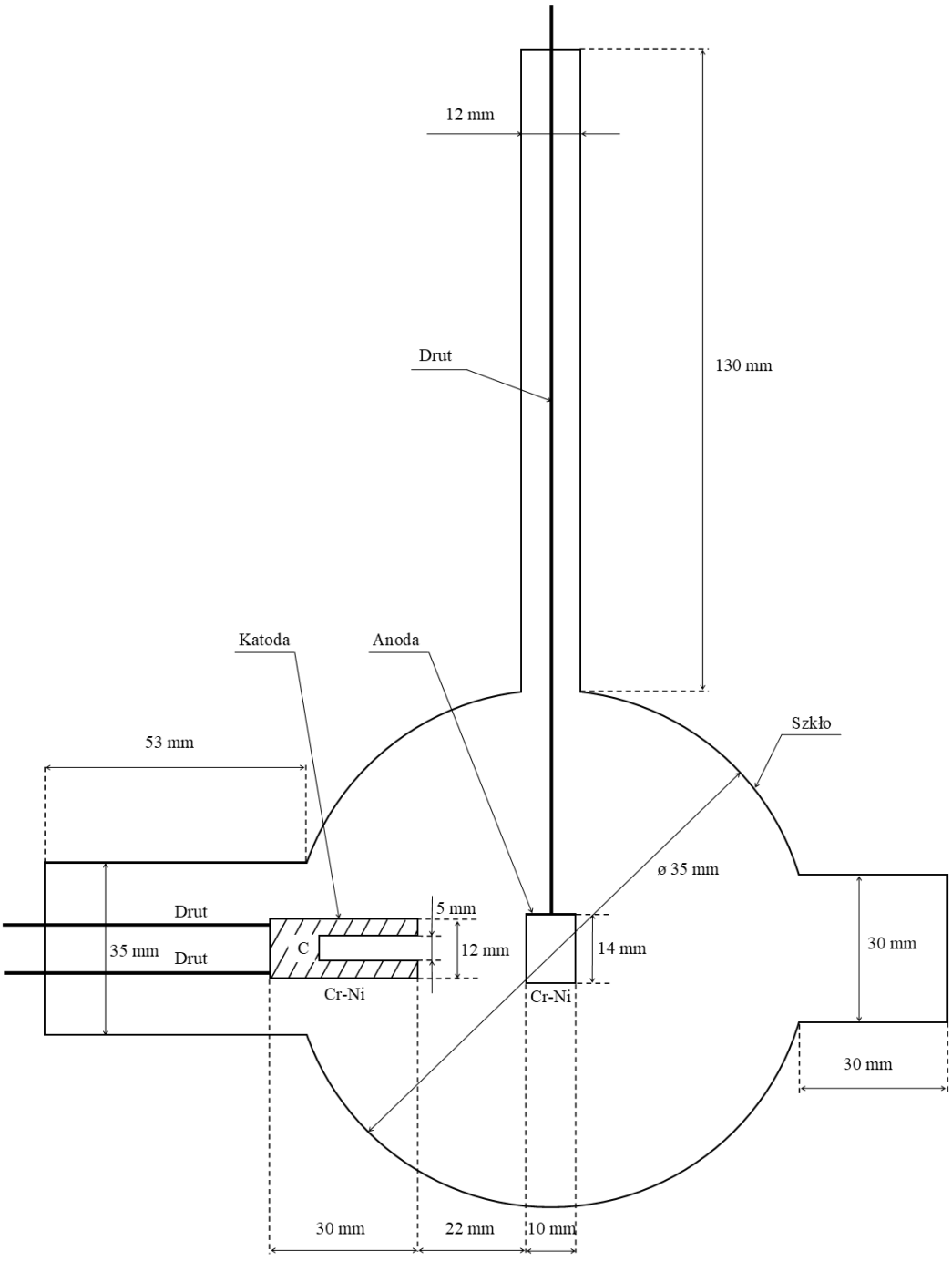
[k] Obliczone na podstawie indywidualnych parametrów perturbacji uzyskanych przez Niu i in. [170] dla izotopologu $^{13}C^{16}O$.

[l] Obliczone na podstawie indywidualnych parametrów perturbacji uzyskanych przez Niu i in. [150,169] dla molekuły $^{12}C^{16}O$. Do rachunku nie włączono wartości parametru A(3) ~ I(5) z powodu braku zmierzonych ekstralinii i poprzez to niemożności satysfakcjonującego, doświadczalnego wyznaczenia położenia poziomu I(5).
[m] Obliczone na podstawie indywidualnych parametrów perturbacji podanych przez Le Floch i in. [155] dla molekuły $^{12}C^{16}O$.
[n] Wg Field i in. [90] z $^{12}C^{16}O$.
[o] Obliczone na podstawie indywidualnych parametrów perturbacji uzyskanych przez Beaty i in. [7] dla izotopologu $^{12}C^{18}O$.
[p] Wg Haridass i in. z [15] $^{12}C^{18}O$.
[*] Zmiana znaku parametru perturbacji na przeciwny w stosunku do wartości opublikowanych w pracach [1–3,66]. Poprawka wynika z ujednolicenia znaków przy elektronowych funkcjach $\eta/\langle \upsilon_A | \upsilon_{pert} \rangle$ oraz $\xi/\langle \upsilon_A | \hat{B} | \upsilon_{pert} \rangle$. Poprawki te nie zmieniają modeli finalnych. Są jednak ważne dla analizy oddziaływań wielostanowych, w których biorą istotny udział więcej niż dwa poziomy energetyczne, m.in. dotyczy to perturbacji pośrednich.
[**] Średnia ważona wyznaczona z pominięciem niezmiennika wynikającego z oddziaływania A(1) ~ I(2), ze względu na jej odchył spowodowany wpływem słabej i silnie blendowanej ekstralinii $^{12}C^{18}O$ B – I(0, 2) Q(35).

Spis rysunków

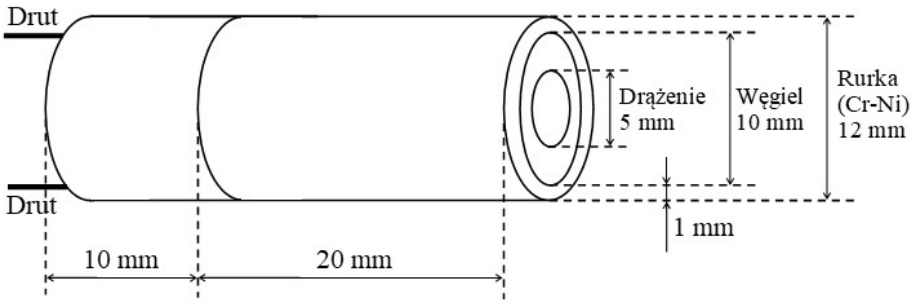
Rys. 1. Układ termów oscylacyjnych v i rotacyjnych J w dwóch stanach elektronowych n′ i n″ molekuły dwuatomowej. *22*
Rys. 2. Graficzne przedstawienie sprzężenia wektorów momentów pędu w przypadku (a) Hunda. *24*
Rys. 3. Graficzne przedstawienie sprzężenia wektorów momentów pędu w przypadku (b) Hunda. *27*
Rys. 4. Linie ciągłe przedstawiają energie zaburzone, natomiast linie przerywane obrazują energie dla hipotetycznego przypadku braku oddziaływania pomiędzy dwoma stanami.. ..... *35*
Rys. 5. Różnice pomiędzy energiami termów zaburzonych i niesperturbowanych w sąsiedztwie miejsca perturbacji, w funkcji rotacyjnej liczby kwantowej J [95]. *39*
Rys. 6. Zachowanie się różnic wartości energii pomiędzy termami zaburzonymi, a niezaburzonymi w sąsiedztwie miejsca perturbacji, w funkcji rotacyjnej liczby kwantowej J, ***dla przypadku oddziaływania typu homogenicznego*** *[95].* *39*
Rys. 7. Zachowanie się różnic wartości energii pomiędzy termami zaburzonymi, a niezaburzonymi w sąsiedztwie miejsca perturbacji, w funkcji rotacyjnej liczby kwantowej J, ***dla przypadku oddziaływania typu heterogenicznego*** *[95].* *39*
Rys. 8. Krzywe potencjalne wyjaśniające regułę Francka-Condona dla perturbacji.. .. *41*
Rys. 9. Komplementarne stany rydbergowskie $^3\Pi_u$ molekuły tlenu, powstające z konfiguracji z rdzeniem $\pi u 4\pi g$ i orbitalem zewnętrznym typu σu. *43*
Rys. 10. Schemat przejścia $^1\Sigma^+ - {}^1\Pi$ na przykładzie systemu $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$ lub $C^1\Sigma^+ - A^1\Pi$ oraz systemu $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$. *79*
Rys. 11. Schemat przejścia $^1\Sigma^+ - {}^1\Sigma^+$ na przykładzie systemów $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ lub $C^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ *80*
Rys. 12. Schemat wyładowczej lampy spektralnej z katodą wnękową. *172*
Rys. 13. Konstrukcja elektrod użytych w lampie wyładowczej z katodą wnękową. *173*
Rys. 14. Fotografia lampy wyładowczej wykorzystywanej do pomiarów widma molekuły $^{12}C^{18}O$ ulokowanej na stanowisku do wytwarzania wysokiej próżni. *174*
Rys. 15. Schemat wysokorozdzielczego spektrometru Fouriera UV-Vis-IR (Bruker, typ: IFS125-HR) zainstalowanego na Uniwersytecie Rzeszowskim. *175*
Rys. 16. Wysokorozdzielcze widmo emisyjne pasma $^{12}C^{18}O\ B^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 1)$ zarejestrowane za pomocą spektroskopii Vis-FT. *176*
Rys. 17. Wysokorozdzielcze widmo emisyjne pasma $^{12}C^{18}O\ B^1\Sigma^+ - A^1\Pi(1, 1)$ zarejestrowane za pomocą spektroskopii Vis-FT. *177*
Rys. 18. Wysokorozdzielcze widmo emisyjne pasma $^{12}C^{18}O\ B^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 2)$ zarejestrowane za pomocą spektroskopii Vis-FT. *178*
Rys. 19. Wysokorozdzielcze widmo emisyjne pasma $^{12}C^{18}O\ B^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 3)$ zarejestrowane za pomocą spektroskopii Vis-FT. *179*
Rys. 20. Wysokorozdzielcze widmo emisyjne pasma $^{12}C^{18}O\ C^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 1)$ zarejestrowane za pomocą spektroskopii Vis-FT. *180*
Rys. 21. Wysokorozdzielcze widmo emisyjne pasma $^{12}C^{18}O\ C^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 2)$ zarejestrowane za pomocą spektroskopii Vis-FT. *181*
Rys. 22. Wysokorozdzielcze widmo emisyjne pasma $^{12}C^{18}O\ C^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 3)$ zarejestrowane za pomocą spektroskopii Vis-FT. *182*
Rys. 23. Schemat gałęzi DESIRS synchrotronu SOLEIL (ST. Aubin, Francja) [177] a) Odnoga FTS w gałęzi DESIRS, b) Interferometr będący częścią spektrometru VUV-FT, zbudowany w oparciu o zwierciadła Fresnela. *183*

Rys. 24. Wysokorozdzielcze absorpcyjne widmo pasma $^{12}C^{18}O$ $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+(1, 0)$ zarejestrowane za pomocą spektroskopii VUV-FT. *184*
Rys. 25. Wysokorozdzielcze absorpcyjne widmo pasma $^{12}C^{18}O$ $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+(2, 0)$ zarejestrowane za pomocą spektroskopii VUV-FT. *185*
Rys. 26. Wysokorozdzielcze absorpcyjne widmo pasma $^{12}C^{18}O$ $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+(3, 0)$ zarejestrowane za pomocą spektroskopii VUV-FT. *186*
Rys. 27. Diagram termów rowibronicznych poziomu $^{12}C^{18}O$ $A^1\Pi(v = 1)$ w rejonie energetycznym 66 000–70 000 cm^{-1}. *187*
Rys. 28. Diagram termów rowibronicznych poziomu $^{12}C^{18}O$ $A^1\Pi(v = 2)$ w rejonie energetycznym 67 000–71 500 cm^{-1}. *188*
Rys. 29. Diagram termów rowibronicznych poziomu $^{12}C^{18}O$ $A^1\Pi(v = 3)$ w rejonie energetycznym 69 000–74 000cm^{-1}. *189*
Rys. 30. Zredukowane termy poziomów $B^1\Sigma^+(v = 0, 1)$ i $C^1\Sigma^+(v = 0)$ w molekule $^{12}C^{18}O$. *190*
Rys. 31. Zredukowane termy rowibroniczne poziomu $^{12}C^{18}O$ $A^1\Pi(v = 1)$ oraz jego perturbentów w funkcji J(J + 1). *191*
Rys. 32. Zredukowane termy rowibroniczne poziomu $^{12}C^{18}O$ $A^1\Pi(v = 2)$ oraz jego perturbentów w funkcji J(J + 1). *192*
Rys. 33. Zredukowane termy rowibroniczne poziomu $^{12}C^{18}O$ $A^1\Pi(v = 3)$ oraz jego perturbentów w funkcji J(J + 1). *193*
Rys. 34. Porównanie zdeperturbowanych stałych molekularnych T, B, D oraz q wraz z ich niepewnościami, w funkcji oscylacyjnej liczby kwantowej (v), które zostały otrzymane w analizie poziomów $^{12}C^{18}O$ $A^1\Pi(v = 0)$ [66] oraz (v = 1–3) [obecna praca] *194*
Rys. 35. Charakter procentowy $^1\Pi$ poziomów rowibronicznych zaangażowanych w zaburzenia poziomu $^{12}C^{18}O$ $A^1\Pi(v = 1)$, jak również jego perturbenci w obserwowanym rejonie. *195*
Rys. 36. Charakter procentowy $^1\Pi$ i $^3\Pi$ poziomów znacząco przyczyniających się do pośredniej interakcji $^{12}C^{18}O$ $A^1\Pi(v = 2)$ i $a^3\Pi(v = 13)$. *196*
Rys. 37. Charakter procentowy $^1\Pi$ (podrysunki I–IV) i $^3\Pi$ (podrysunki V–VIII) poziomów rowibronicznych zaangażowanych w zaburzenia poziomów $^{12}C^{18}O$ $A^1\Pi(v = 3)$ i $a^3\Pi(v = 14)$, jak również ich perturbenci w obserwowanym rejonie (szczegóły w tabeli 25). *197*
Rys. 38. Charakter procentowy $^3\Sigma^-$ (podrysunki I–IV) i $^3\Sigma^+$ (podrysunki V–VIII) poziomów rowibronicznych zaangażowanych w zaburzenia poziomów $^{12}C^{18}O$ $A^1\Pi(v = 3)$ i $a^3\Pi(v = 14)$, jak również ich perturbenci w obserwowanym rejonie (szczegóły w tabeli 25). *198*
*Rys. 39. Elektronowe niezmienniki izotopowe parametrów perturbacji spin-orbita $A^1\Pi \sim d^3\Delta$ (rys. a), $A^1\Pi \sim e^3\Sigma^-$ (rys. b) i $A^1\Pi \sim a'^3\Sigma^+$ (rys. c), a także perturbacji elektron-rotacja (typu **L**-uncoupling) $A^1\Pi \sim D^1\Delta$ (rys. d) i $A^1\Pi \sim I^1\Sigma^-$ (rys. e).* .. *201*
Rys. 40. Schemat przejść rotacyjnych systemu $^1\Sigma^+ - {}^1\Delta$ na przykładzie układów pasm $B^1\Sigma^+ - D^1\Delta$ oraz $C^1\Sigma^+ - D^1\Delta$. *224*
Rys. 41. Schemat przejść rotacyjnych systemu $^1\Sigma^+ - {}^1\Sigma^-$ na przykładzie układów pasm $B^1\Sigma^+ - I^1\Sigma^-$, $C^1\Sigma^+ - I^1\Sigma^-$ oraz $I^1\Sigma^- - X^1\Sigma^+$. *226*
Rys. 42. Schemat przejść rotacyjnych systemu $^1\Sigma^+ - {}^3\Sigma^+$ na przykładzie układów pasm $B^1\Sigma^+ - a'^3\Sigma^+$, $C^1\Sigma^+ - a'^3\Sigma^+$ oraz $a'^3\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$. *228*
Rys. 43. Schemat przejść rotacyjnych systemu $^1\Sigma^+ - {}^3\Sigma^-$ na przykładzie układów pasm $B^1\Sigma^+ - e^3\Sigma^-$ lub $C^1\Sigma^+ - e^3\Sigma^-$ oraz $e^3\Sigma^- - X^1\Sigma^+$. *229*
Rys. 44. Schemat przejść rotacyjnych systemu $^3\Delta - {}^1\Sigma^+$ na przykładzie układów pasm $B^1\Sigma^+ - d^3\Delta$ oraz $d^3\Delta - X^1\Sigma^+$. *231*

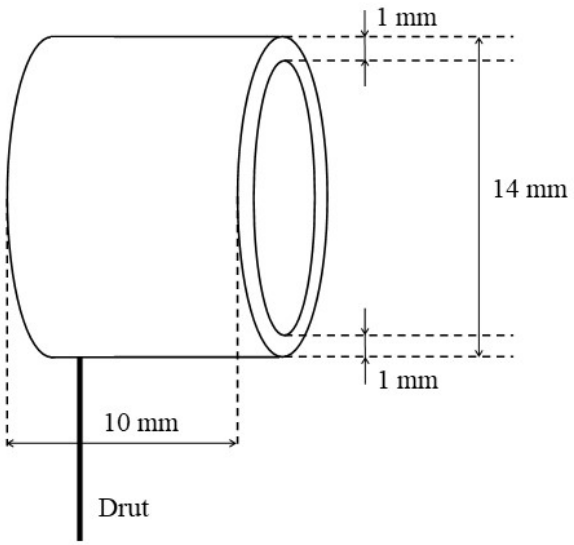


Rys. 12. Schemat wyładowczej lampy spektralnej z katodą wnękową.

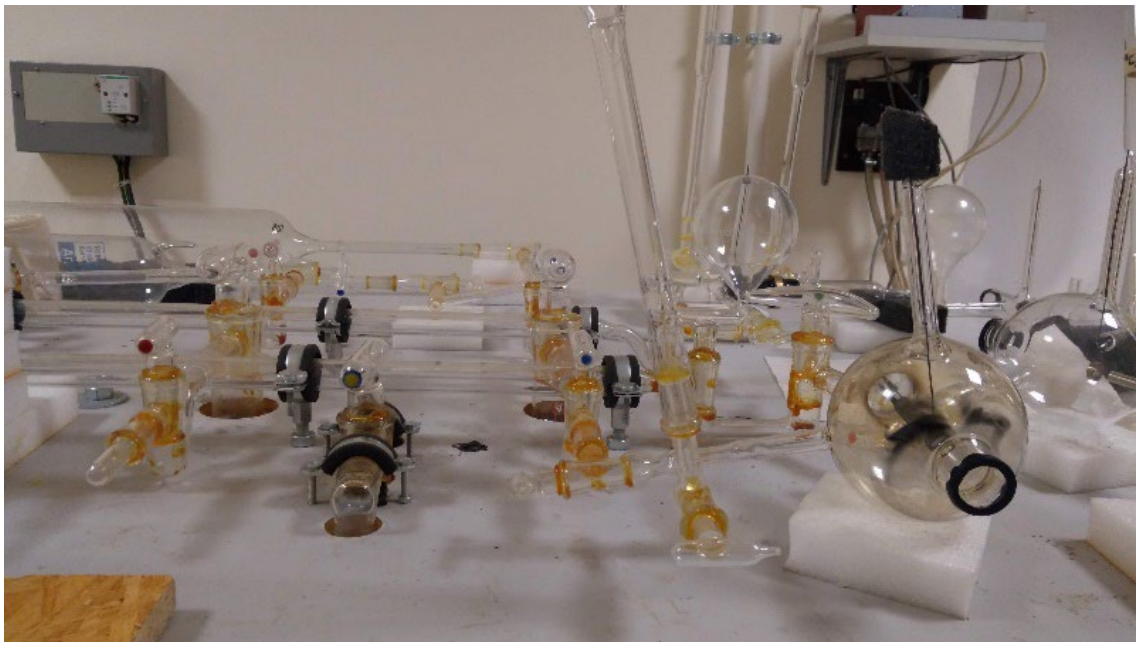
a) katoda wnękowa Cr-Ni wypełniona drążoną wkładką węglową



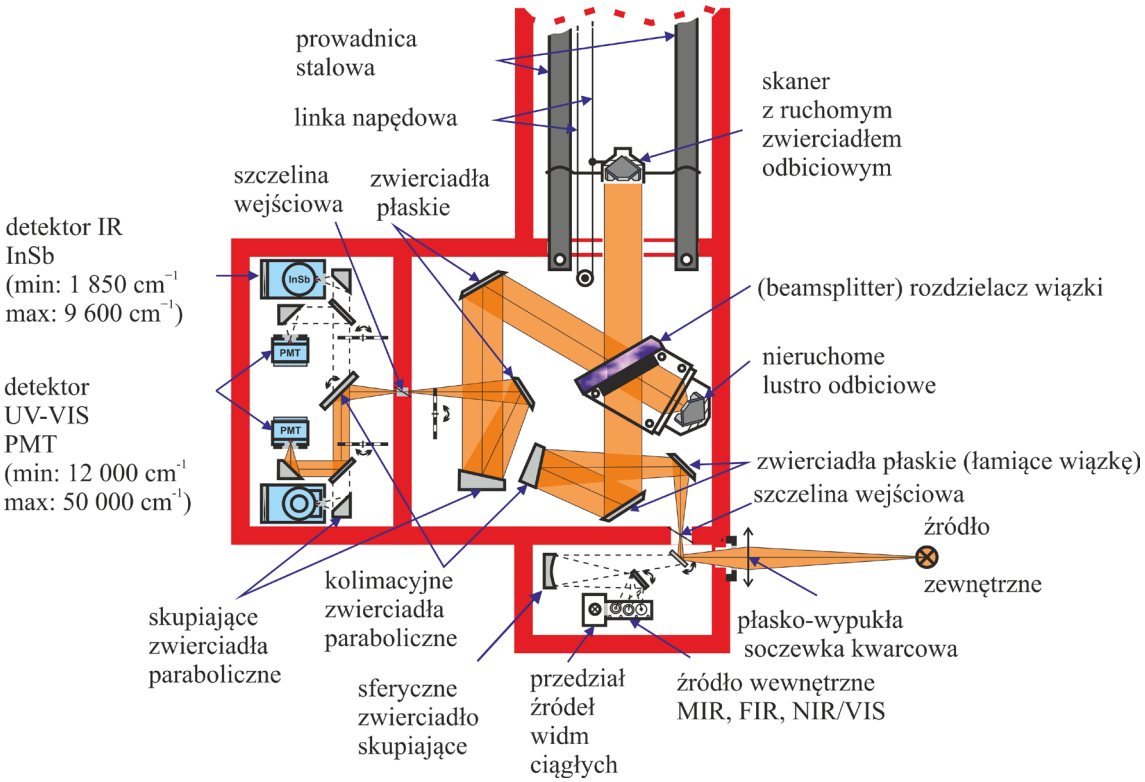
b) anoda (rys. powiększony)



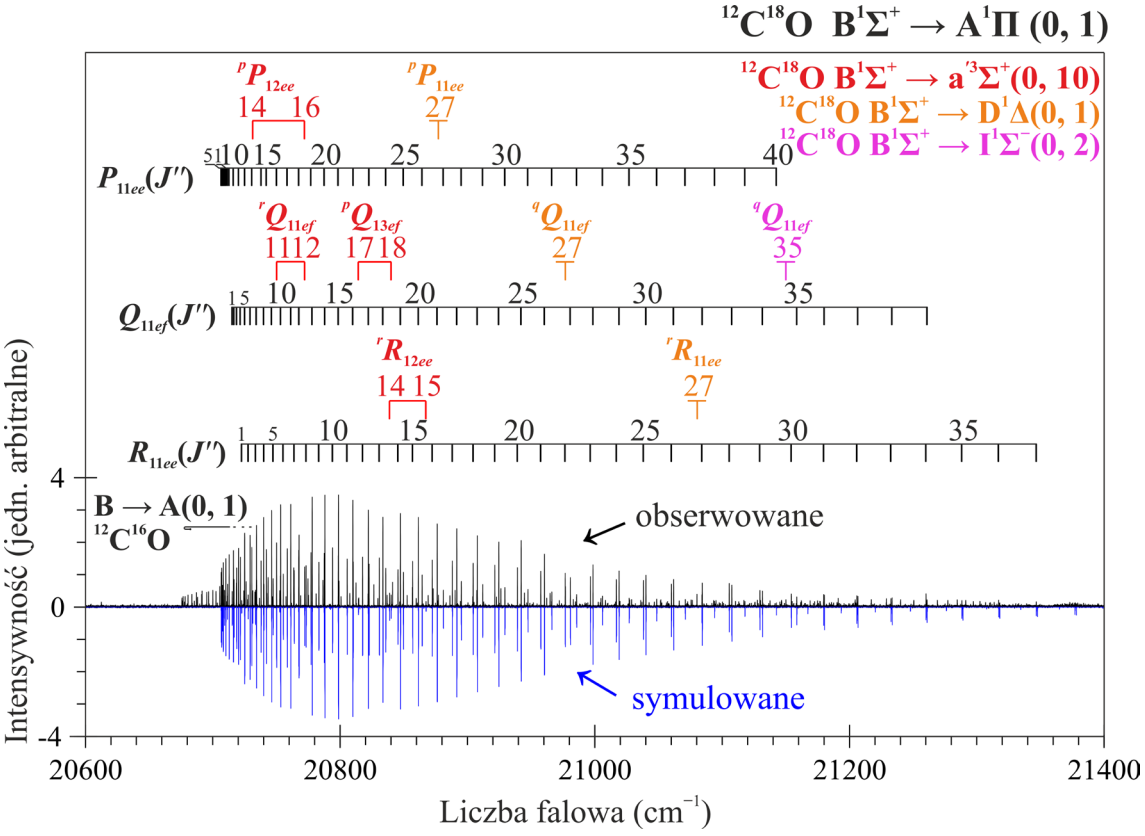
Rys. 13. Konstrukcja elektrod użytych w lampie wyładowczej z katodą wnękową.



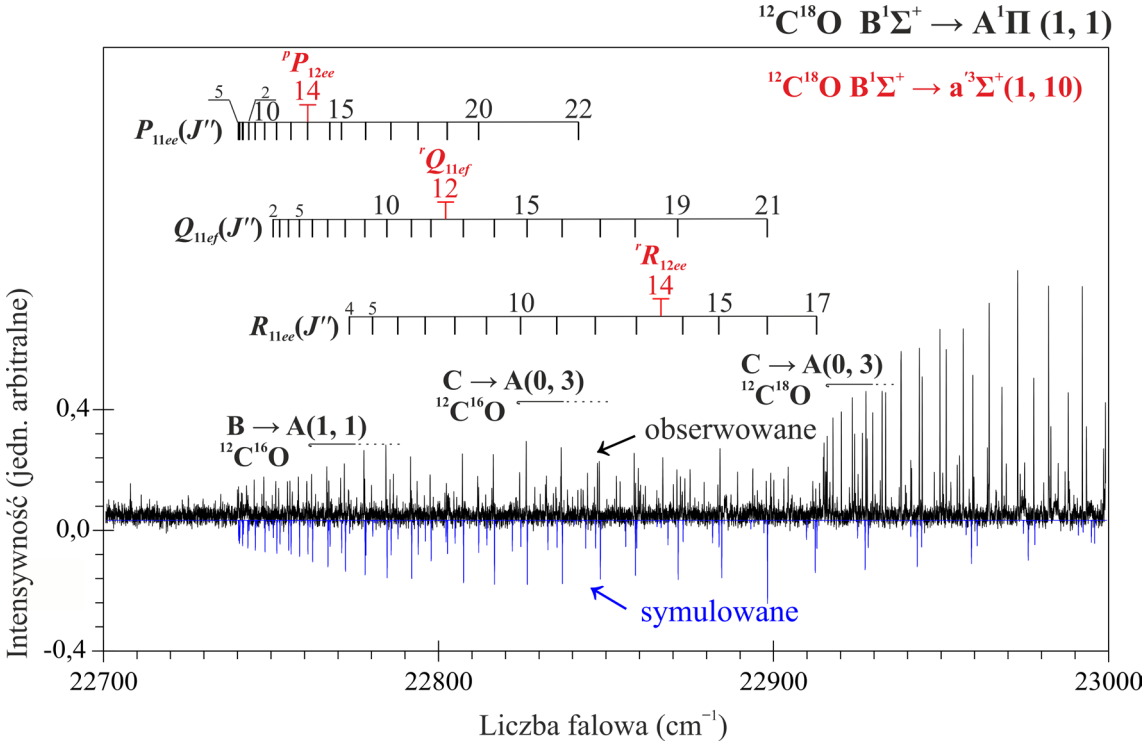
Rys. 14. Fotografia lampy wyładowczej wykorzystywanej do pomiarów widma molekuły $^{12}C^{18}O$ ulokowanej na stanowisku do wytwarzania wysokiej próżni.



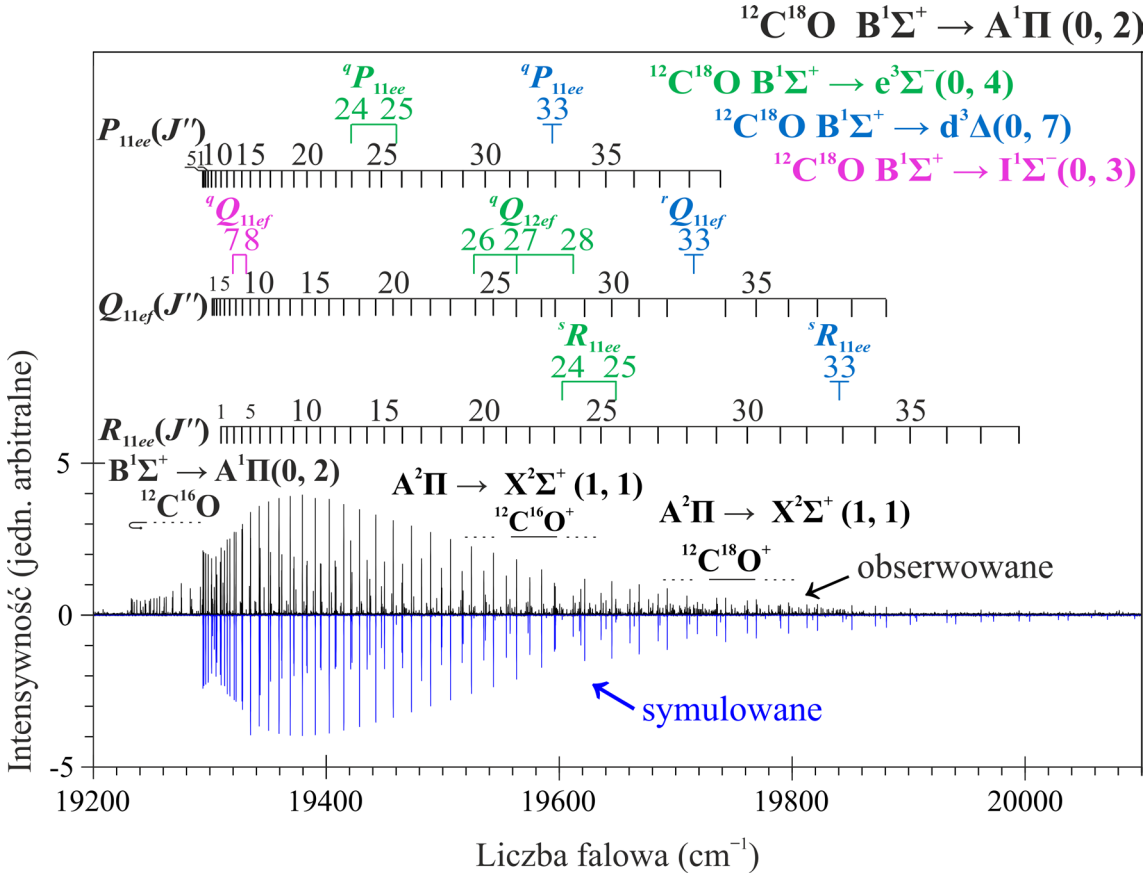
Rys. 15. Schemat wysokorozdzielczego spektrometru Fouriera UV-Vis-IR (Bruker, typ: IFS125-HR) zainstalowanego na Uniwersytecie Rzeszowskim.



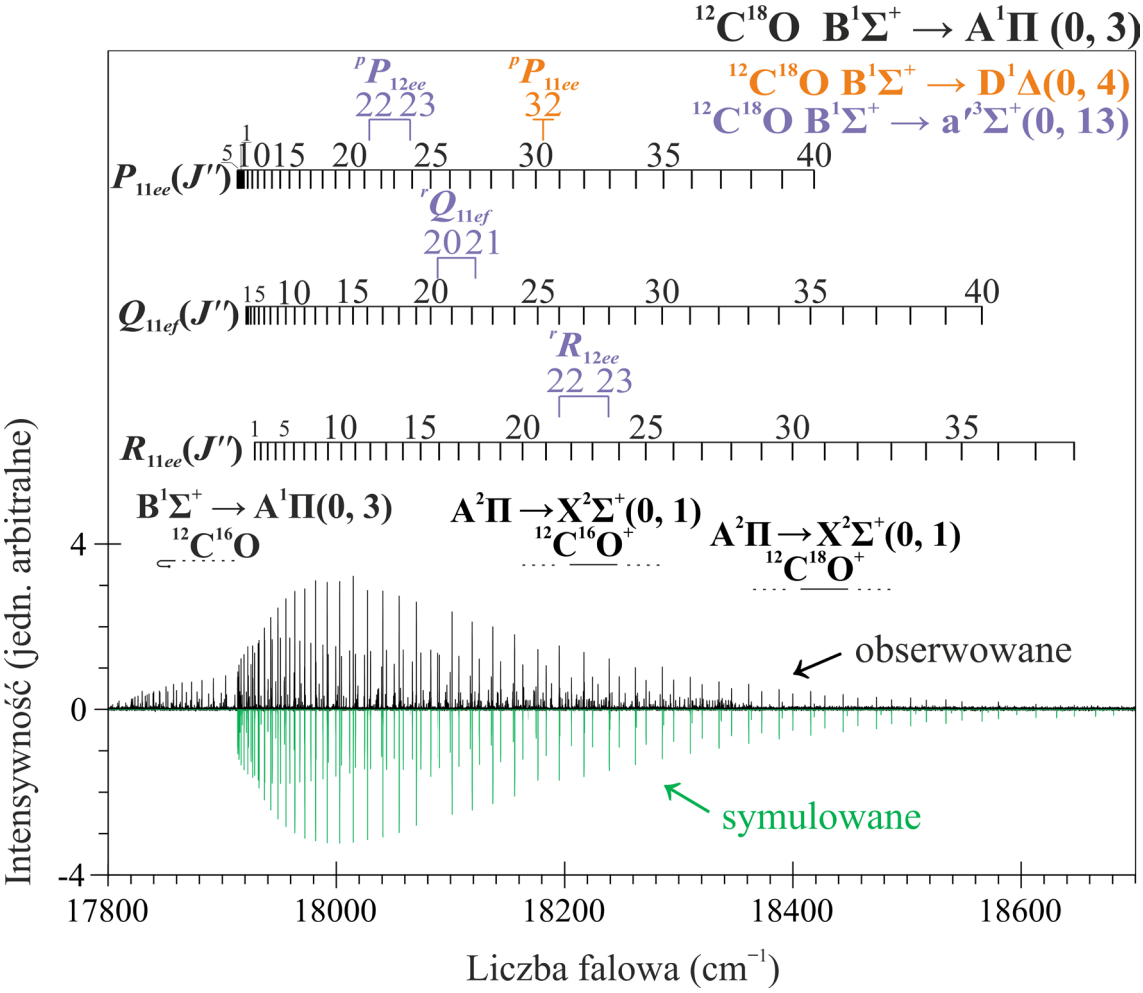
Rys. 16. Wysokorozdzielcze widmo emisyjne pasma $^{12}C^{18}O$ $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 1)$ zarejestrowane za pomocą spektroskopii Vis-FT. Górny (czarny) ślad prezentuje widmo doświadczalne, a dolny (niebieski) ślad pokazuje symulację sporządzoną na podstawie końcowej analizy deperturbacyjnej przy użyciu programu PGOPHER [126] dla pasma $^{12}C^{18}O$ $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 1)$ wraz z występującymi w nim ekstraliniami $B^1\Sigma^+ - a'^3\Sigma^+(0, 10)$, $B^1\Sigma^+ - D^1\Delta(0, 1)$ i $B^1\Sigma^+ - I^1\Sigma^-(0, 2)$. Powyżej widm przedstawiono ich interpretację rotacyjną. Dodatkowo, w widmie doświadczalnym zidentyfikowano zanieczyszczenie pasmem $^{12}C^{16}O$ $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 1)$, które uwzględniono podczas rozliczania widma zasadniczego.



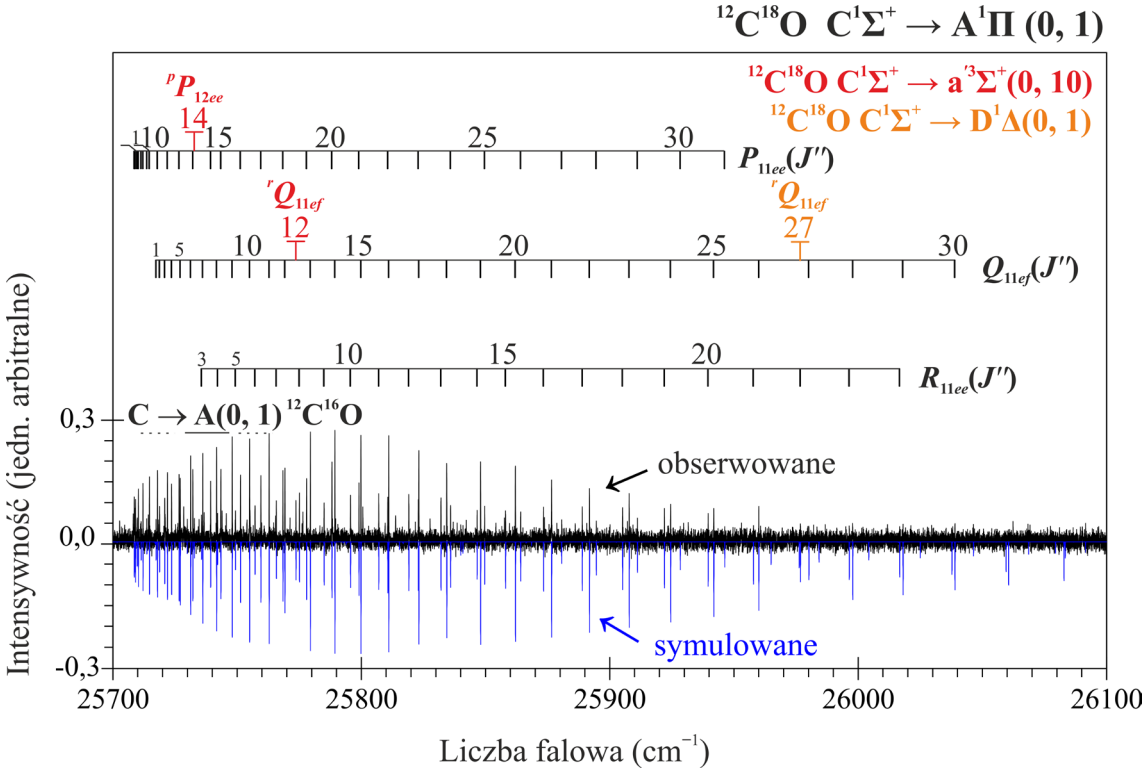
Rys. 17. Wysokorozdzielcze widmo emisyjne pasma $^{12}C^{18}O$ $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi(1, 1)$ zarejestrowane za pomocą spektroskopii Vis-FT. Górny (czarny) ślad prezentuje widmo doświadczalne, a dolny (niebieski) ślad pokazuje symulację sporządzoną na podstawie końcowej analizy deperturbacyjnej przy użyciu programu PGOPHER [126] dla pasma $^{12}C^{18}O$ $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 1)$ wraz z występującymi w nim ekstraliniami $B^1\Sigma^+ - a'^3\Sigma^+(1, 10)$. Powyżej widm przedstawiono ich interpretację rotacyjną. Dodatkowo, w widmie doświadczalnym zidentyfikowano zanieczyszczenie pasmami $^{12}C^{16}O$ $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi(1, 1)$, $^{12}C^{16}O$ $C^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 3)$ oraz $^{12}C^{18}O$ $C^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 3)$, które uwzględniono podczas rozliczania widma zasadniczego.



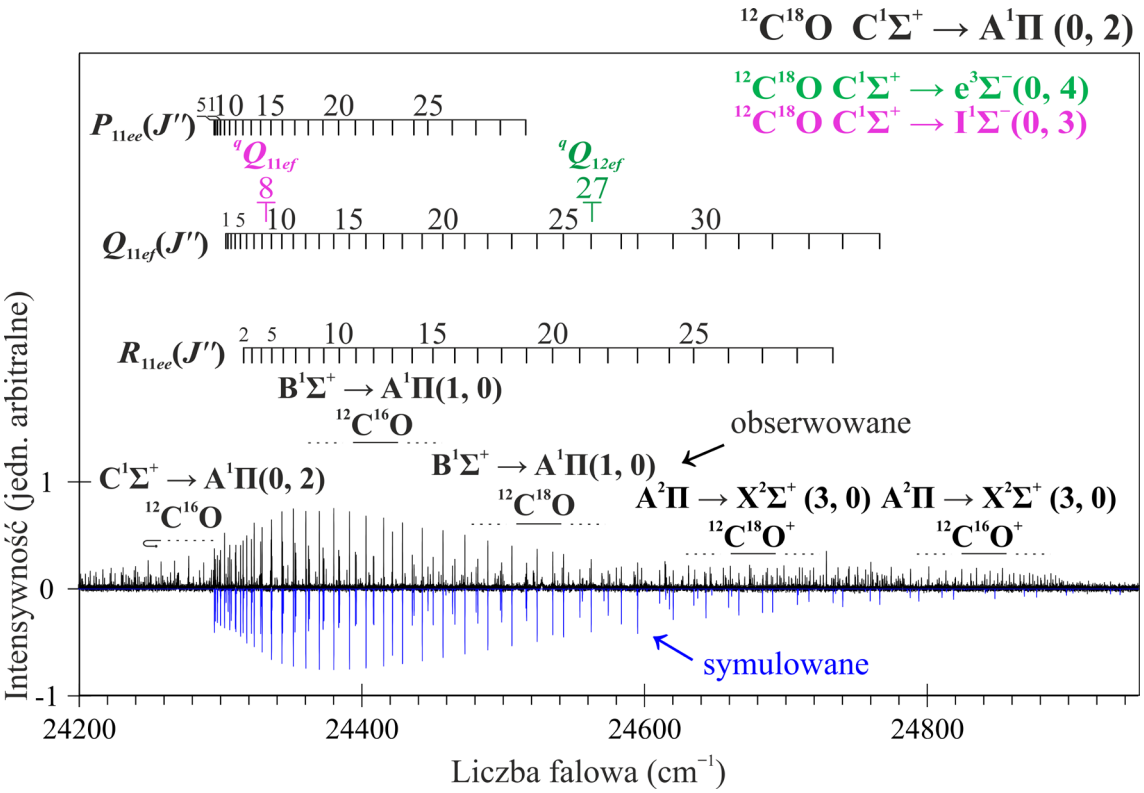
Rys. 18. Wysokorozdzielcze widmo emisyjne pasma $^{12}C^{18}O$ $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 2)$ zarejestrowane za pomocą spektroskopii Vis-FT. Górny (czarny) ślad prezentuje widmo doświadczalne, a dolny (niebieski) ślad pokazuje symulację sporządzoną na podstawie końcowej analizy deperturbacyjnej przy użyciu programu PGOPHER [126] dla pasma $^{12}C^{18}O$ $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 2)$ wraz z występującymi w nim ekstraliniami $^{12}C^{18}O$ $B^1\Sigma^+ - e^3\Sigma^-(0, 4)$, $B^1\Sigma^+ - d^3\Delta$ (0, 7), $B^1\Sigma^+ - I^1\Sigma^-(0, 3)$. Powyżej widm przedstawiono ich interpretację rotacyjną. Dodatkowo, w widmie doświadczalnym zidentyfikowano zanieczyszczenie pasmami $^{12}C^{16}O$ $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 2)$, $^{12}C^{16}O^+$ $A^2\Pi - X^2\Sigma^+(1, 1)$ oraz $^{12}C^{18}O^+$ $A^2\Pi - X^2\Sigma^+(1, 1)$, które uwzględniono podczas rozliczania widma zasadniczego.



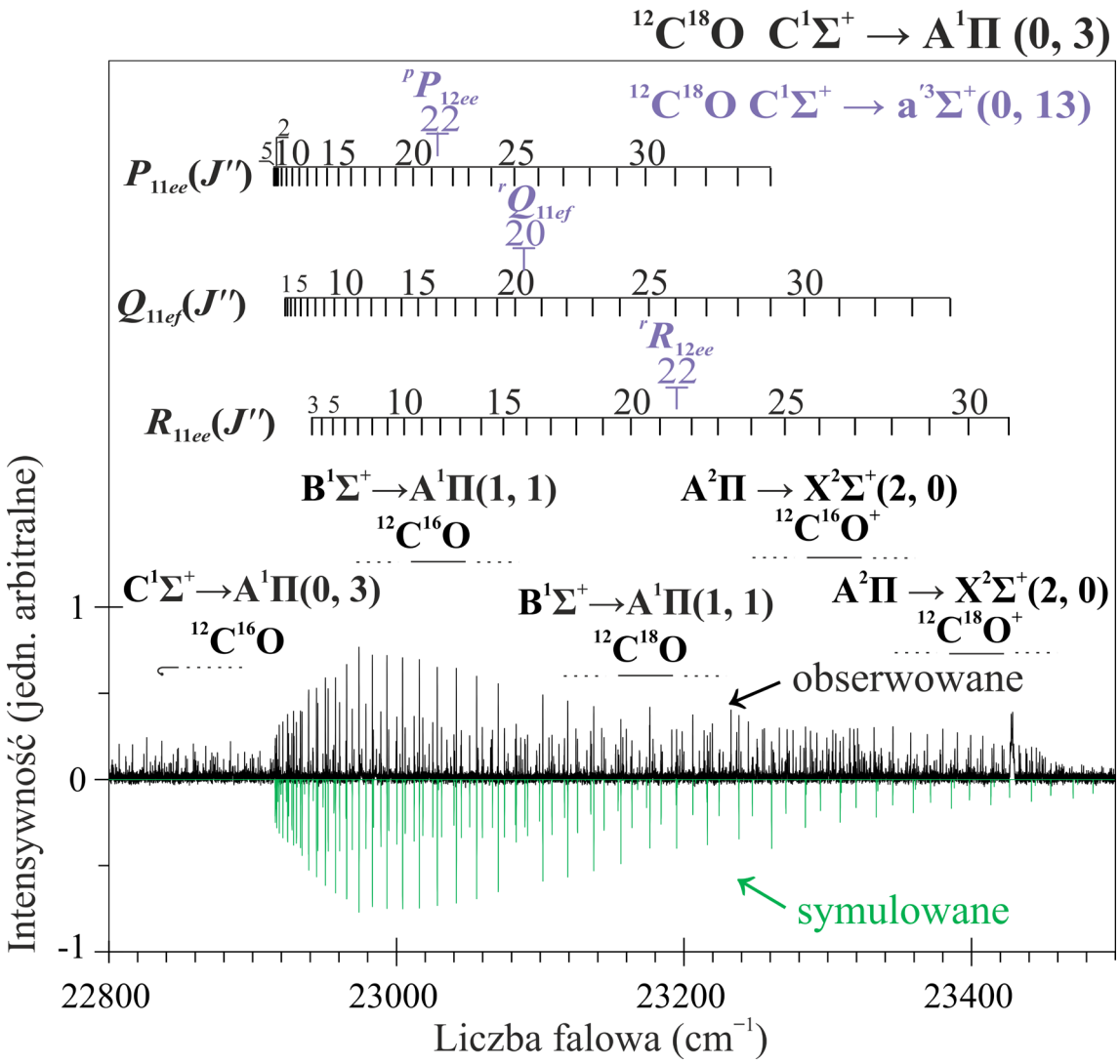
Rys. 19. Wysokorozdzielcze widmo emisyjne pasma $^{12}C^{18}O$ $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 3)$ zarejestrowane za pomocą spektroskopii Vis-FT. Górny (czarny) ślad prezentuje widmo doświadczalne, a dolny (zielony) ślad pokazuje symulację sporządzoną na podstawie końcowej analizy deperturbacyjnej przy użyciu programu PGOPHER [126] dla pasma $^{12}C^{18}O$ $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 3)$ wraz z występującymi w nim ekstraliniami $B^1\Sigma^+ - D^1\Delta(0, 4)$ oraz $B^1\Sigma^+ - a'^3\Sigma^+(0, 13)$. Powyżej widm przedstawiono ich interpretację rotacyjną. Dodatkowo, w widmie doświadczalnym zidentyfikowano zanieczyszczenia pasmami $^{12}C^{16}O$ $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 3)$, $^{12}C^{16}O^+$ $A^2\Pi - X^2\Sigma^+(0, 1)$ oraz $^{12}C^{18}O^+$ $A^2\Pi - X^2\Sigma^+(0, 1)$, które uwzględniono podczas rozliczania widma zasadniczego.



Rys. 20. Wysokorozdzielcze widmo emisyjne pasma $^{12}C^{18}O$ $C^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 1)$ zarejestrowane za pomocą spektroskopii Vis-FT. Górny (czarny) ślad prezentuje widmo doświadczalne, a dolny (niebieski) ślad pokazuje symulację sporządzoną na podstawie końcowej analizy deperturbacyjnej przy użyciu programu PGOPHER [126] dla pasma $^{12}C^{18}O$ $C^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 1)$ wraz z występującymi w nim ekstraliniami $C^1\Sigma^+ - a'^3\Sigma^+(0, 10)$ oraz $C^1\Sigma^+ - D^1\Delta(0, 1)$. Powyżej widm przedstawiono ich interpretację rotacyjną. Dodatkowo, w widmie doświadczalnym zidentyfikowano zanieczyszczenie pasmem $^{12}C^{16}O$ $C^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 1)$, które uwzględniono podczas rozliczania widma zasadniczego.

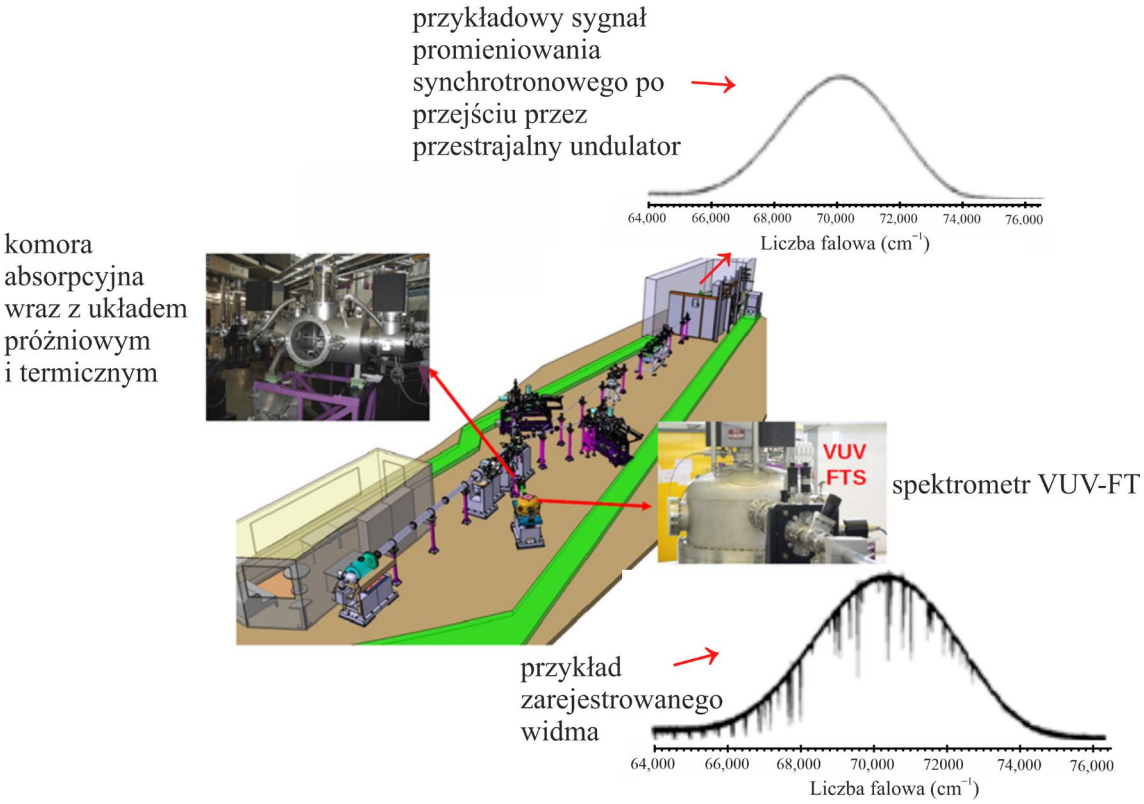


Rys. 21. Wysokorozdzielcze widmo emisyjne pasma $^{12}C^{18}O$ $C^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 2)$ zarejestrowane za pomocą spektroskopii Vis-FT. Górny (czarny) ślad prezentuje widmo doświadczalne, a dolny (niebieski) ślad pokazuje symulację sporządzoną na podstawie końcowej analizy deperturbacyjnej przy użyciu programu PGOPHER [126] dla pasma $^{12}C^{18}O$ $C^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 2)$ wraz z występującymi w nim ekstraliniami $^{12}C^{18}O$ $C^1\Sigma^+ - e^3\Sigma^-(0, 4)$, $C^1\Sigma^+ - I^1\Sigma^-(0, 3)$. Powyżej widm przedstawiono ich interpretację rotacyjną. Dodatkowo, w widmie doświadczalnym zidentyfikowano zanieczyszczenie pasmem $^{12}C^{16}O$ $C^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 2)$, $^{12}C^{16}O$ $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi(1, 0)$, $^{12}C^{18}O$ $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi(1, 0)$, $^{12}C^{16}O^+$ $A^2\Pi - X^2\Sigma^+(3, 0)$ oraz $^{12}C^{18}O^+$ $A^2\Pi - X^2\Sigma^+(3, 0)$, które uwzględniono podczas rozliczania widma zasadniczego.

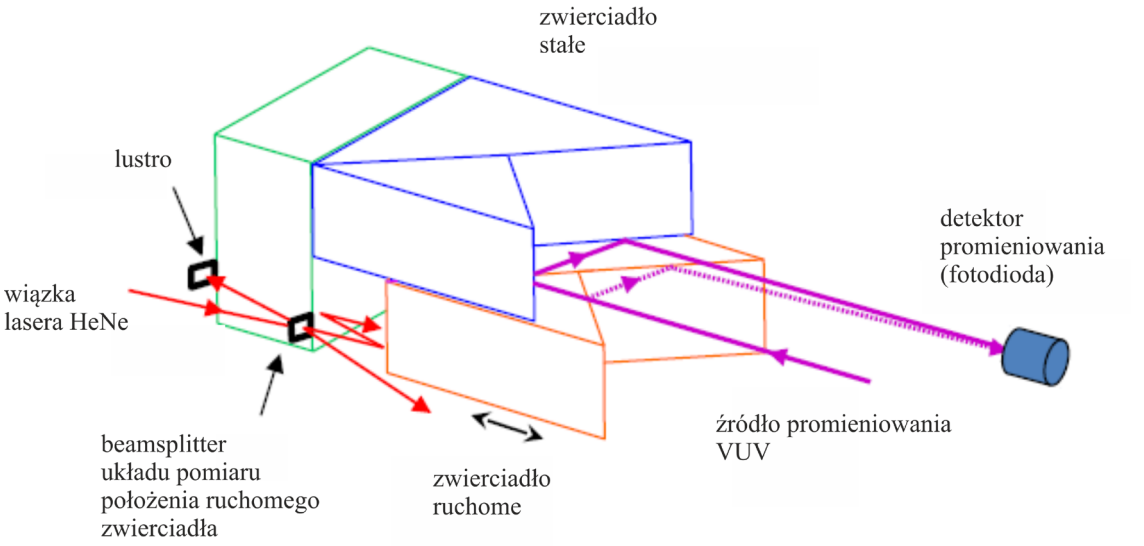


Rys. 22. Wysokorozdzielcze widmo emisyjne pasma $^{12}C^{18}O$ $C^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 3)$ zarejestrowane za pomocą spektroskopii Vis-FT. Górny (czarny) ślad prezentuje widmo doświadczalne, a dolny (zielony) ślad pokazuje symulację sporządzoną na podstawie końcowej analizy deperturbacyjnej przy użyciu programu PGOPHER [126] dla pasma $^{12}C^{18}O$ $C^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 3)$ wraz z występującymi w nim ekstraliniami $C^1\Sigma^+ - a'^3\Sigma^+(0, 13)$. Powyżej widm przedstawiono ich interpretację rotacyjną. Dodatkowo, w widmie doświadczalnym zidentyfikowano zanieczyszczenie pasmem $^{12}C^{16}O$ $C^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 3)$, $^{12}C^{16}O$ $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi(1, 1)$, $^{12}C^{18}O$ $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi(1, 1)$, $^{12}C^{16}O^+$ $A^2\Pi - X^2\Sigma^+(2, 0)$ oraz $^{12}C^{18}O^+$ $A^2\Pi - X^2\Sigma^+(2, 0)$, które uwzględniono podczas rozliczania widma zasadniczego.

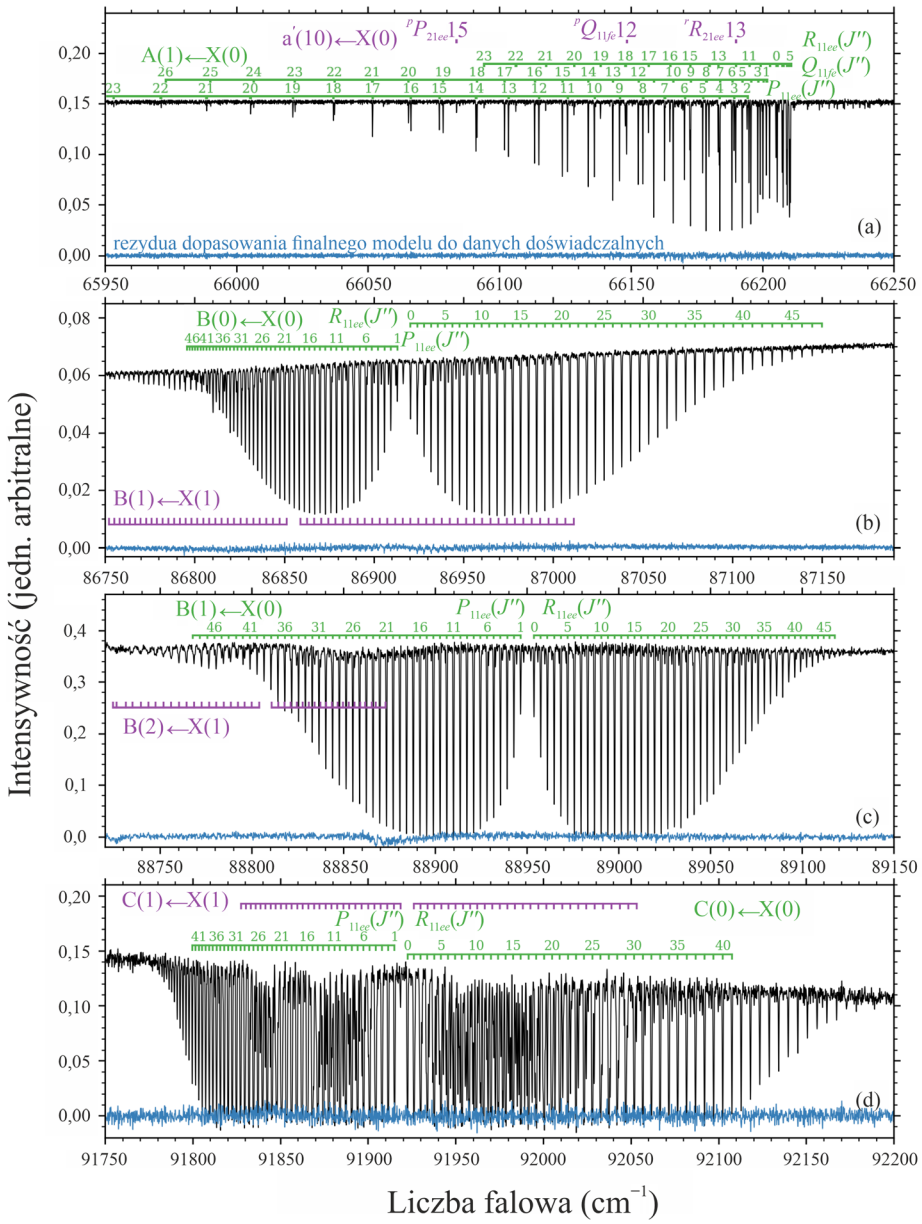
a)



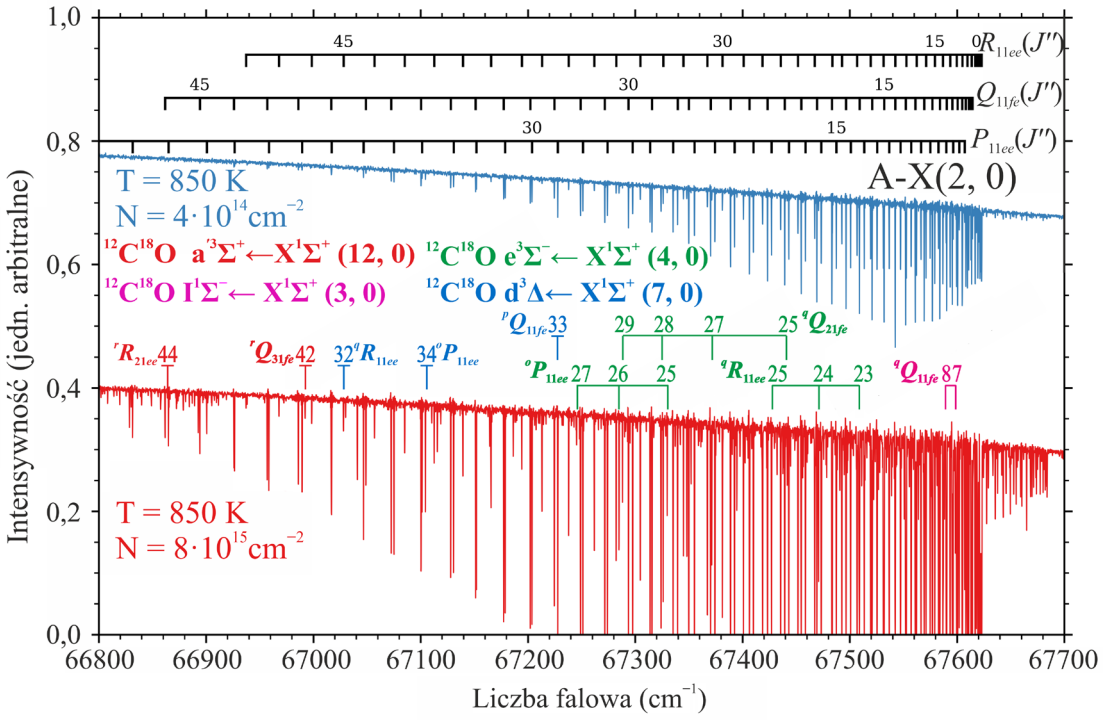
b)



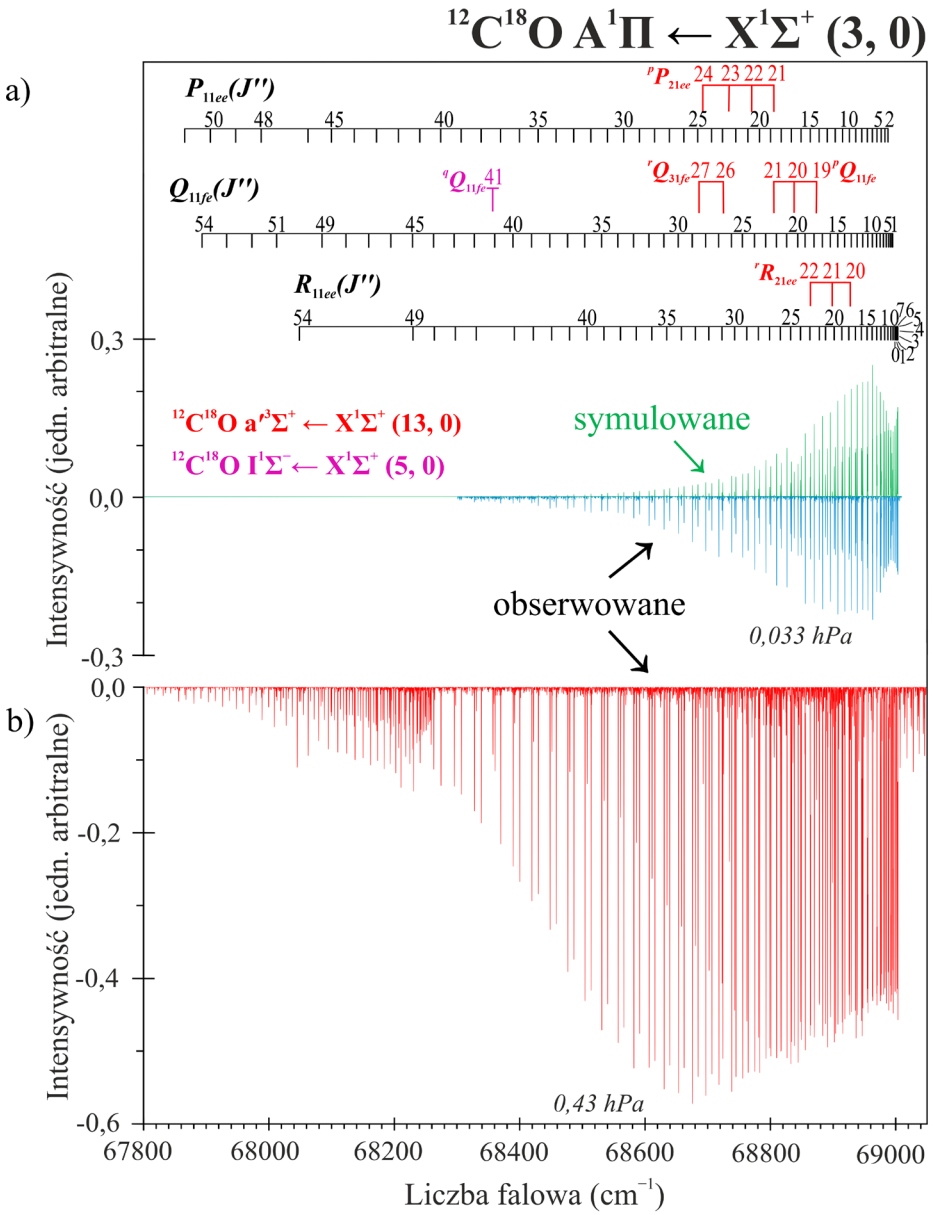
Rys. 23. Schemat gałęzi DESIRS synchrotronu SOLEIL (ST. Aubin, Francja) [177] a) Odnoga FTS w gałęzi DESIRS, b) Interferometr będący częścią spektrometru VUV-FT, zbudowany w oparciu o zwierciadła Fresnela.



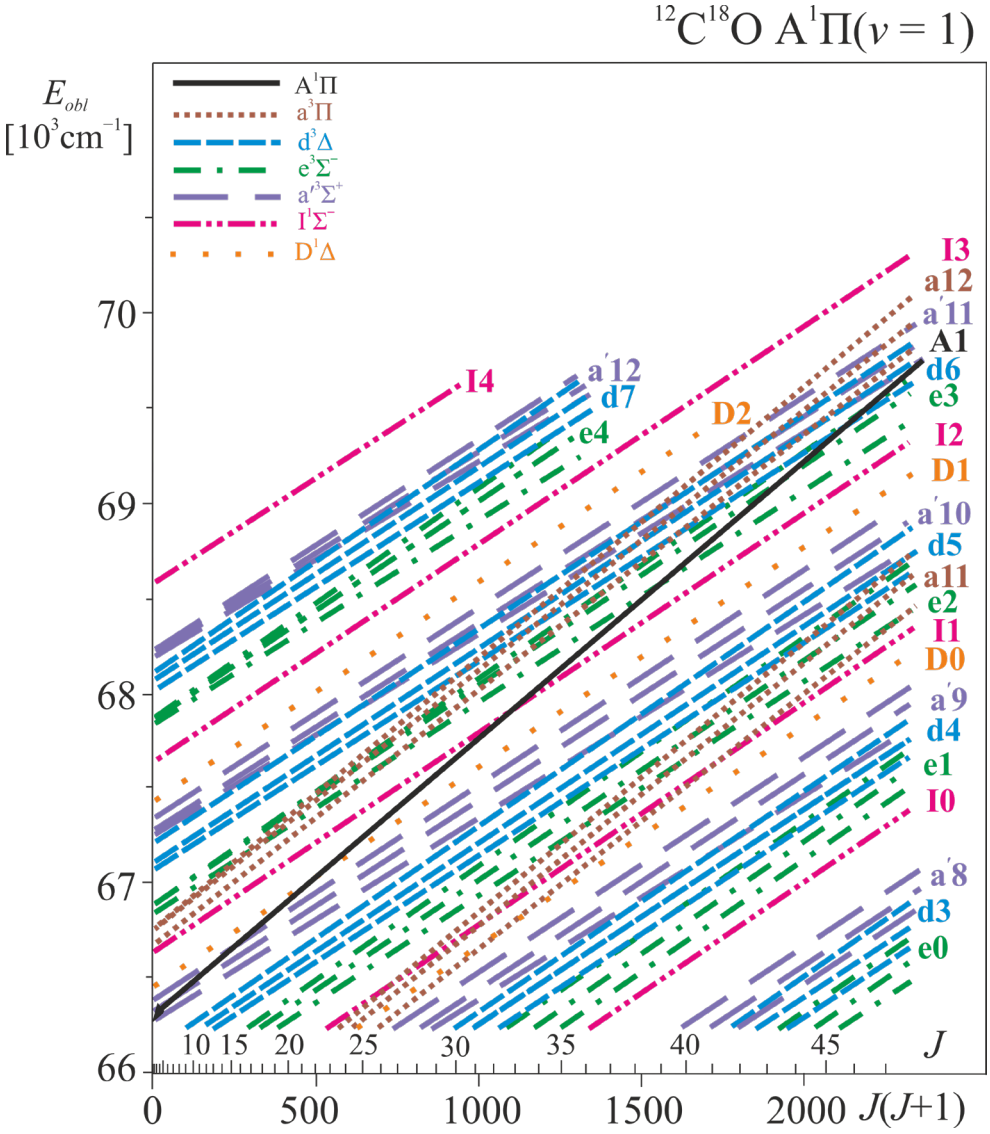
Rys. 24. Wysokorozdzielcze absorpcyjne widmo pasma $^{12}C^{18}O$ $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+(1, 0)$ zarejestrowane za pomocą spektroskopii VUV-FT. Obserwowane widmo (a) przedstawia pasmo $^{12}C^{18}O$ $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+(1, 0)$ zarejestrowane w temperaturze pokojowej i zawierające ekstralinie powstałe na skutek oddziaływania A(1) ~ a′(10). Eksperymentalne widma (b), (c) i (d) prezentują pasma, odpowiednio $^{12}C^{18}O$ $B^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+(0, 0)$, $B^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+(1, 0)$ i $C^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+(0, 0)$, zarejestrowane w temperaturze 900 K. Słabe, nieprzypisane na schemacie linie pochodzą z zanieczyszczenia badanego gazu molekułą zwyczajną $^{12}C^{16}O$, które to linie zostały jednak uwzględnione przy rozliczaniu pasma zasadniczego. Granatowy ślad przedstawia rezydua dopasowania finalnego modelu do danych doświadczalnych (w tej samej skali co dane widmo).



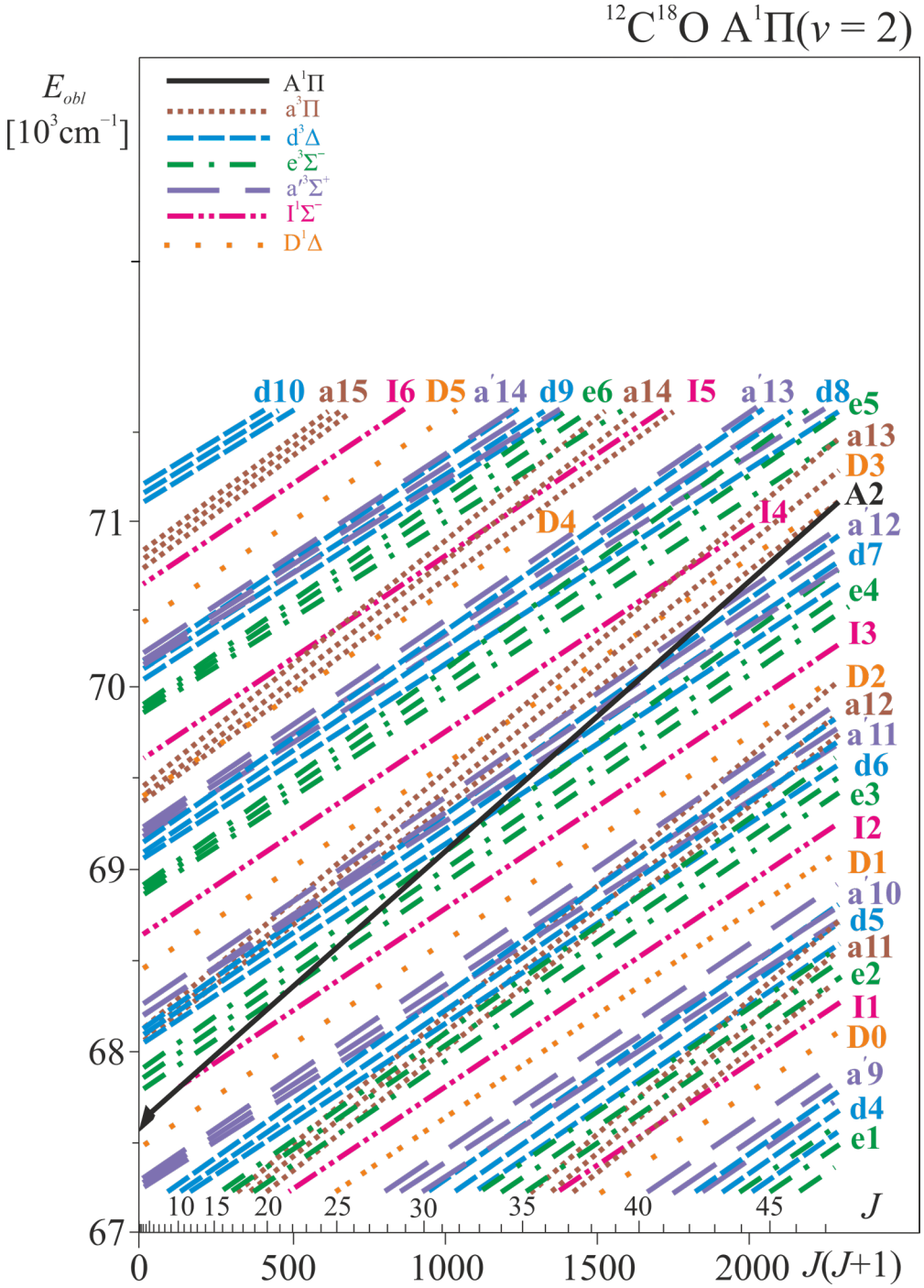
Rys. 25. Wysokorozdzielcze absorpcyjne widmo pasma $^{12}C^{18}O$ $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+(2, 0)$ zarejestrowane za pomocą spektroskopii VUV-FT. Dwa widma $^{12}C^{18}O$ $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+(2, 0)$ zostały zarejestrowane w jednakowej temperaturze T = 850 K, ale pod różnymi ciśnieniami: 0,03 hPa (widmo górne, niebieskie) oraz 0,4 hPa (widmo dolne, czerwone). Ciśnienia te przekładają się na różną gęstość kolumnową gazu źródłowego, a mianowicie: $4 \cdot 10^{14}$ cm^{-2} oraz $8 \cdot 10^{15}$ cm^{-2}, co zaznaczono na rysunku. Linie niezinterpretowane pochodzą od zanieczyszczenia gazu systemami molekuły zwyczajnej $^{12}C^{16}O$ lub innymi układami pasm $^{12}C^{18}O$, które nie mają związku z obecną pracą; zostały one jednak uwzględnione w badaniu konturów linii spektralnych rozważanych pasm.



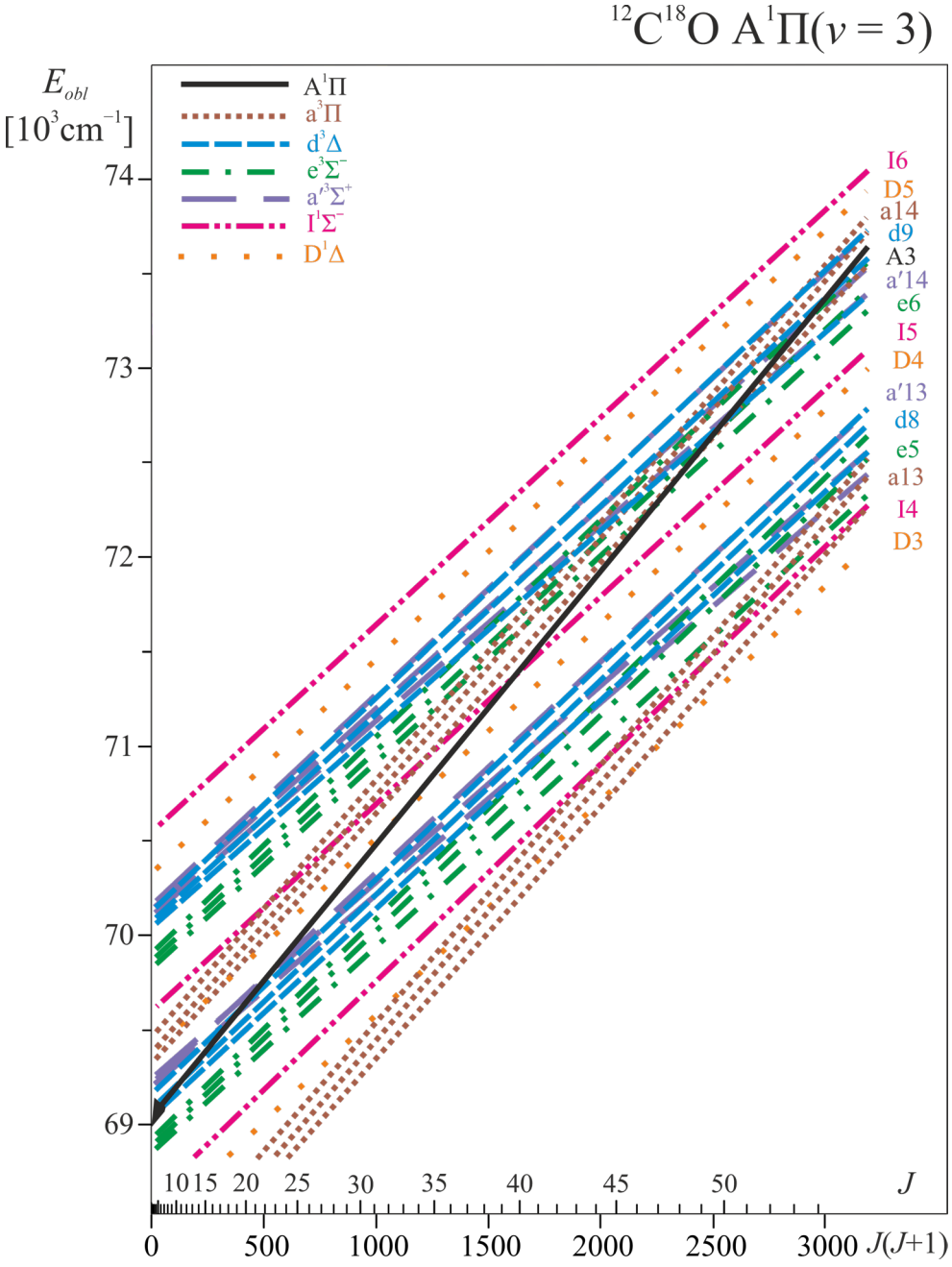
Rys. 26. Wysokorozdzielcze absorpcyjne widmo pasma $^{12}C^{18}O$ $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+(3, 0)$ zarejestrowane za pomocą spektroskopii VUV-FT. Otrzymano je techniką spektroskopii VUV-FT dla tej samej temperatury mieszaniny gazów T = 596 K, ale dla dwóch różnych ciśnień: 0,033 hPa (widmo górne, niebieskie) oraz 0,43 hPa (widmo dolne, czerwone). Ciśnienia te przekładają się na różną gęstość kolumnową gazu źródłowego, odpowiednio: $4 \cdot 10^{14}$ cm^{-2} oraz $8 \cdot 10^{15}$ cm^{-2}. Górny zielony ślad przedstawia symulowane widmo wykreślone na podstawie końcowej analizy deperturbacji przy użyciu programu PGOPHER [126]. Pozostałe linie uznano za zanieczyszczenia. Linie niezinterpretowane pochodzą od zanieczyszczenia gazu molekułą zwyczajną $^{12}C^{16}O$ lub innymi systemami pasm $^{12}C^{18}O$, które nie mają związku z obecną pracą. Zostały one jednak uwzględnione w badaniu konturów linii spektralnych rozważanych pasm.



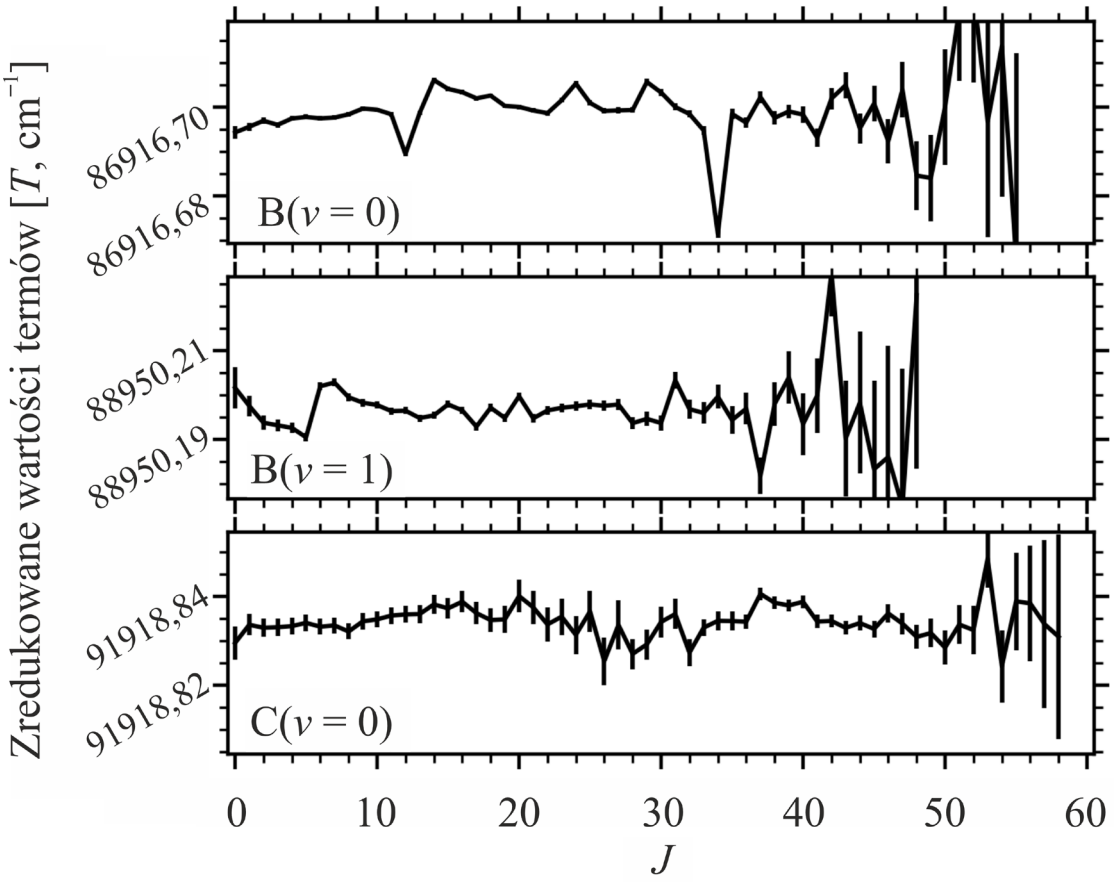
Rys. 27. Diagram termów rowibronicznych poziomu $^{12}C^{18}O$ $A^1\Pi(v = 1)$ w rejonie energetycznym 66 000–70 000 cm^{-1}. Zamieszczone na rysunku etykiety poziomów oznaczają w kolejności stan elektronowy oraz oscylacyjną liczbę kwantową.



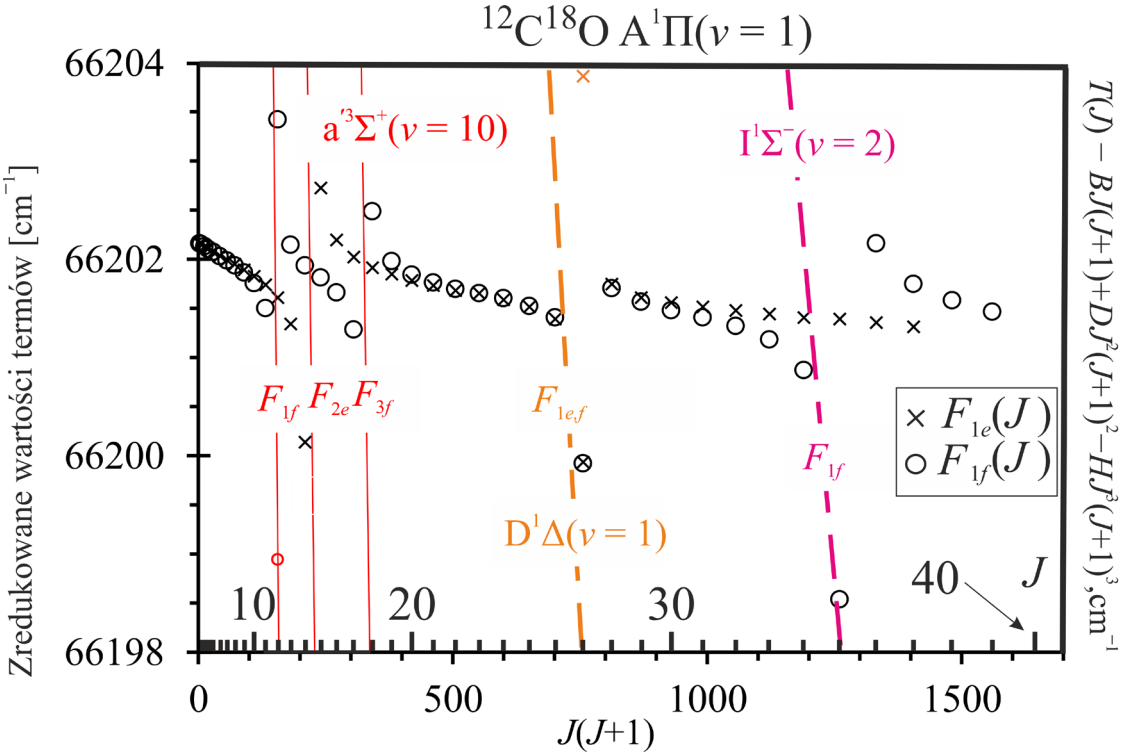
Rys. 28. Diagram termów rowibronicznych poziomu $^{12}C^{18}O$ $A^1\Pi(v = 2)$ w rejonie energetycznym 67 000–71 500 cm^{-1}. Zamieszczone na rysunku etykiety poziomów oznaczają w kolejności stan elektronowy oraz oscylacyjną liczbę kwantową.



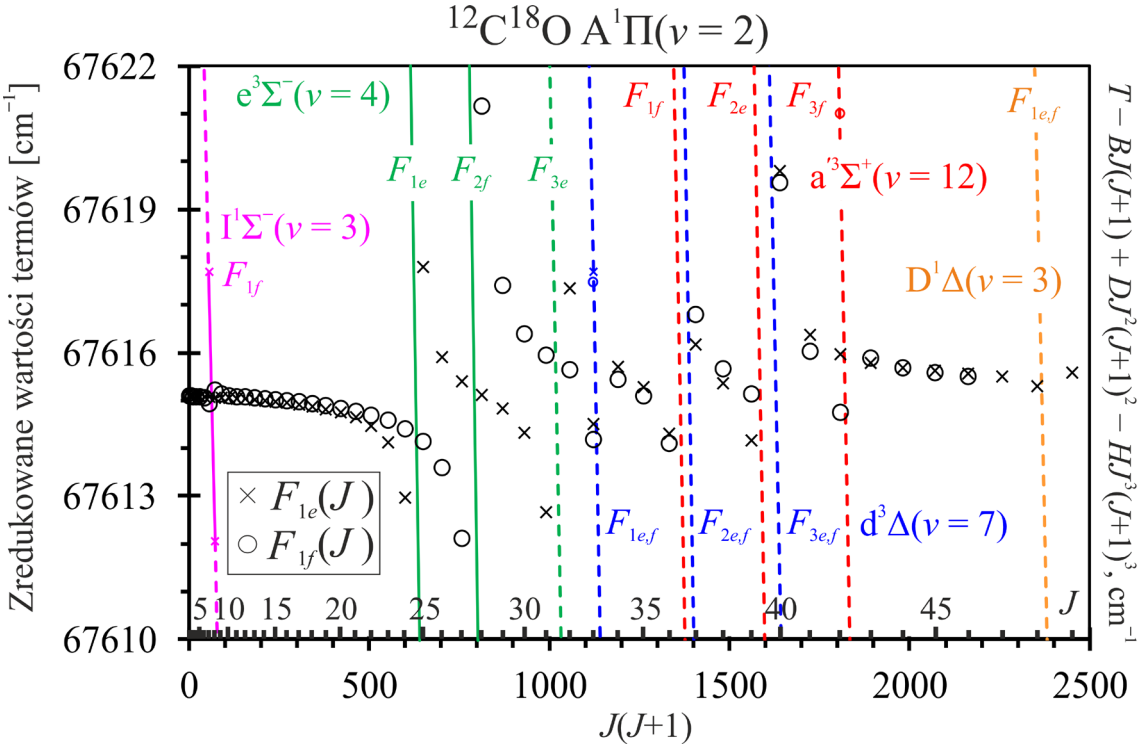
Rys. 29. Diagram termów rowibronicznych poziomu $^{12}C^{18}O$ $A^1\Pi(v = 3)$ w rejonie energetycznym 69 000–74 000cm^{-1}. Zamieszczone na rysunku etykiety poziomów oznaczają w kolejności stan elektronowy oraz oscylacyjną liczbę kwantową.



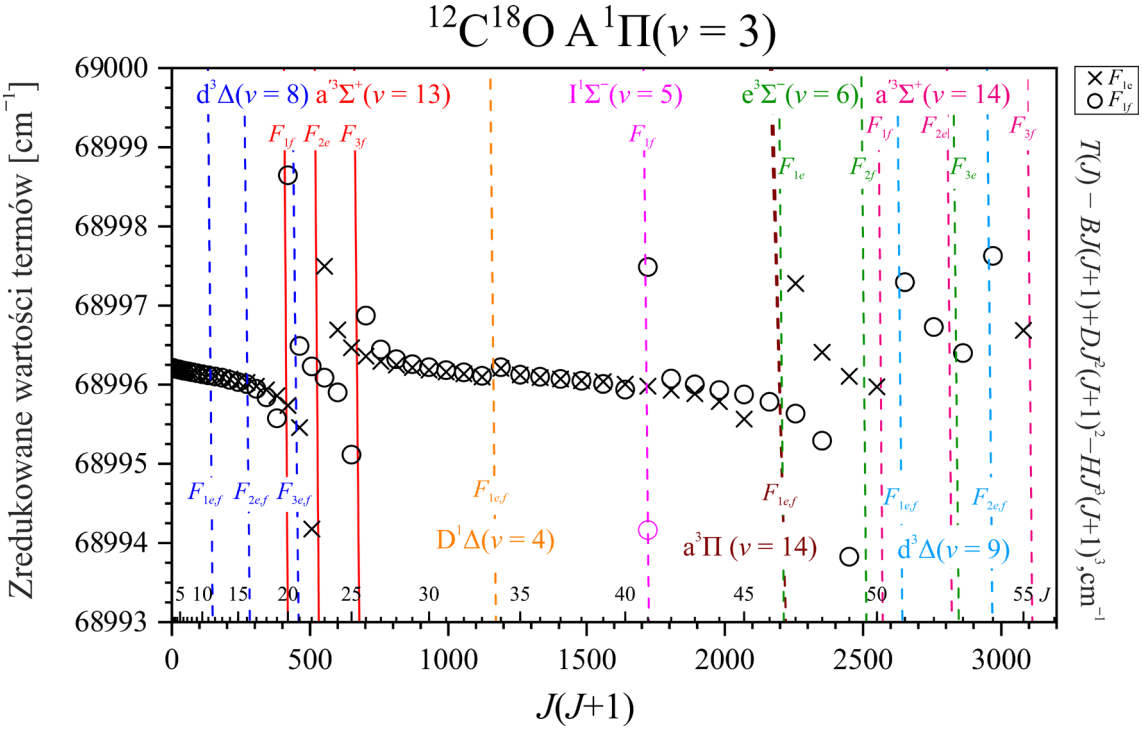
Rys. 30. Zredukowane termy poziomów $B^1\Sigma^+(v = 0, 1)$ i $C^1\Sigma^+(v = 0)$ w molekule $^{12}C^{18}O$. Termy zostały obliczone za pomocą zmierzonych liczb falowych obserwowanych w eksperymencie linii spektralnych, wartości energii poziomów stanu podstawowego $X^1\Sigma^+(v = 0)$ [157] oraz finalnych wartości zdeperturbowanych stałych rotacyjnych poziomów $B^1\Sigma^+(v = 0, 1)$ i $C^1\Sigma^+(v = 0)$ w molekule $^{12}C^{18}O$. Słupki błędów wskazują szacowaną, przypadkową niepewność standardową termu.



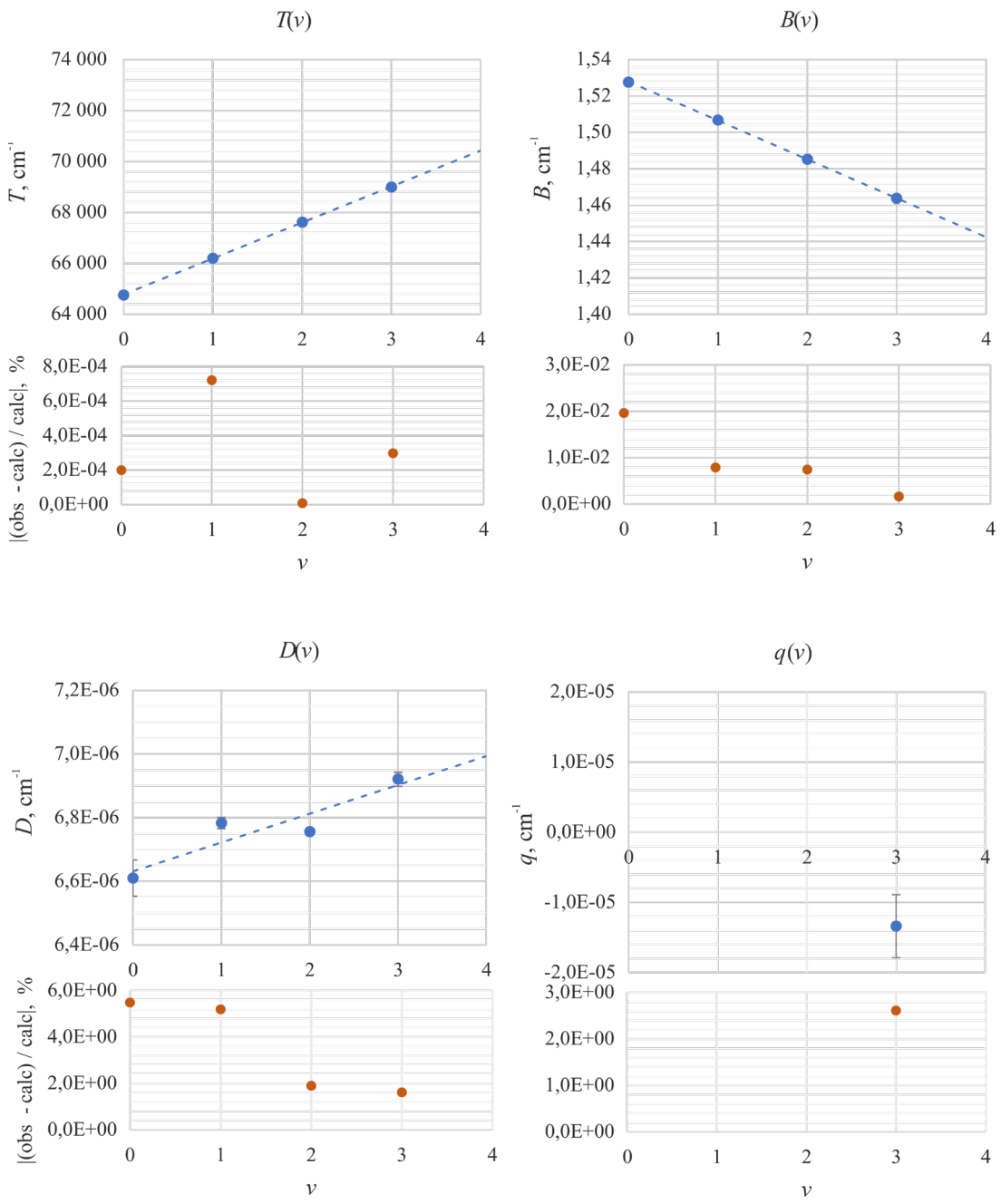
Rys. 31. Zredukowane termy rowibroniczne poziomu $^{12}C^{18}O$ $A^1\Pi(v = 1)$ oraz jego perturbentów w funkcji $J(J + 1)$. Termy A(1) otrzymano na podstawie liczb falowych obserwowanych linii spektralnych. Kolorowe linie przedstawiają zredukowane termy rowibroniczne perturbentów poziomu A(1): (*i*) uzyskane z bieżących danych eksperymentalnych (połączenia sąsiednich termów zaznaczono liniami ciągłymi); (*ii*) obliczone na podstawie danych literaturowych i przy użyciu izotopowego skalowania (połączenia sąsiednich termów przedstawiono liniami przerywanymi).



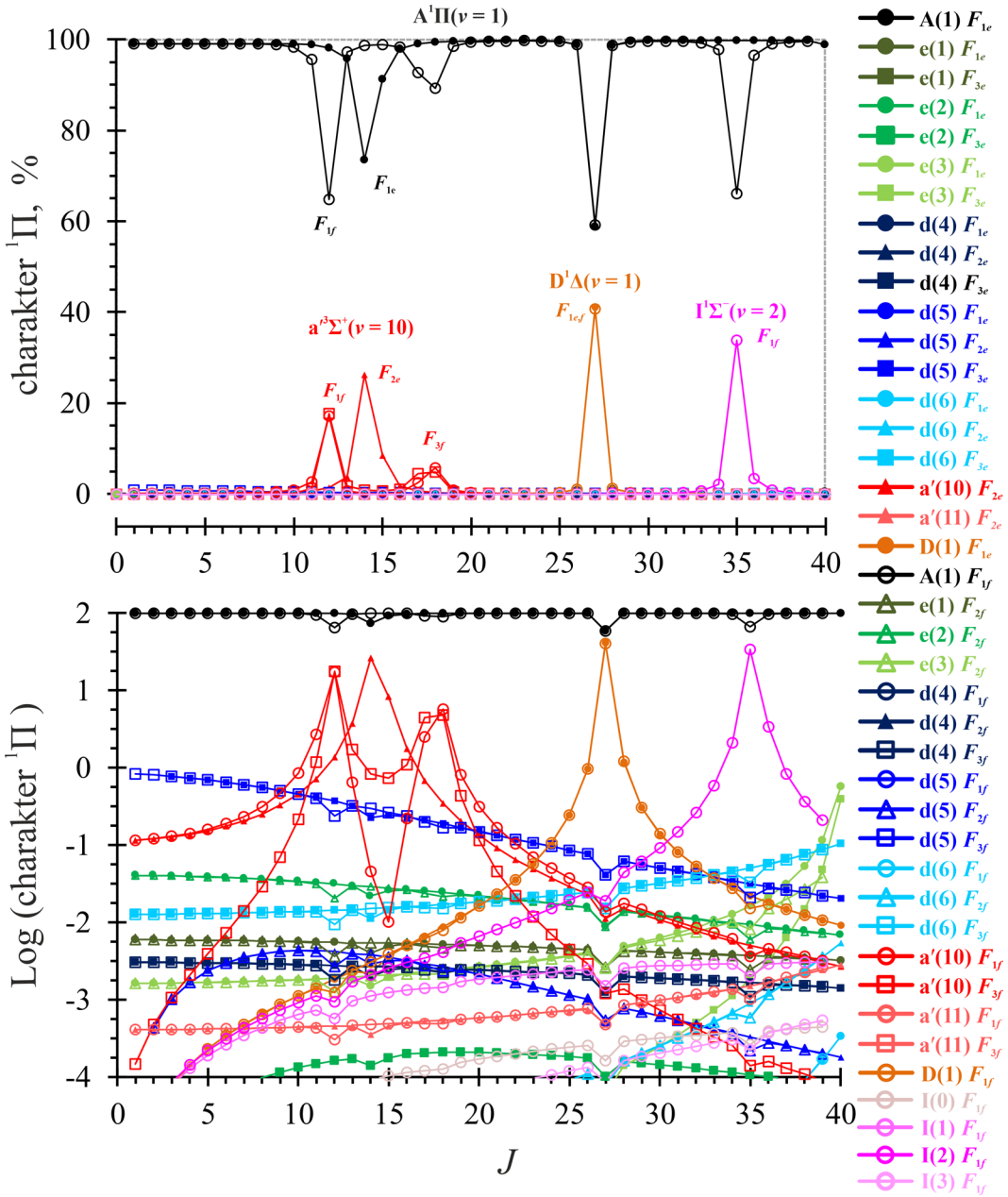
Rys. 32. Zredukowane termy rowibroniczne poziomu $^{12}C^{18}O$ $A^1\Pi(v = 2)$ oraz jego perturbentów w funkcji $J(J + 1)$. Termy A(2) otrzymano na podstawie liczb falowych obserwowanych linii spektralnych. Kolorowe linie przedstawiają zredukowane termy rowibroniczne perturbentów poziomu A(2): (*i*) uzyskane z bieżących danych eksperymentalnych (połączenia sąsiednich termów zaznaczono liniami ciągłymi); (*ii*) obliczone na podstawie danych literaturowych i przy użyciu izotopowego skalowania (połączenia sąsiednich termów przedstawiono liniami przerywanymi).



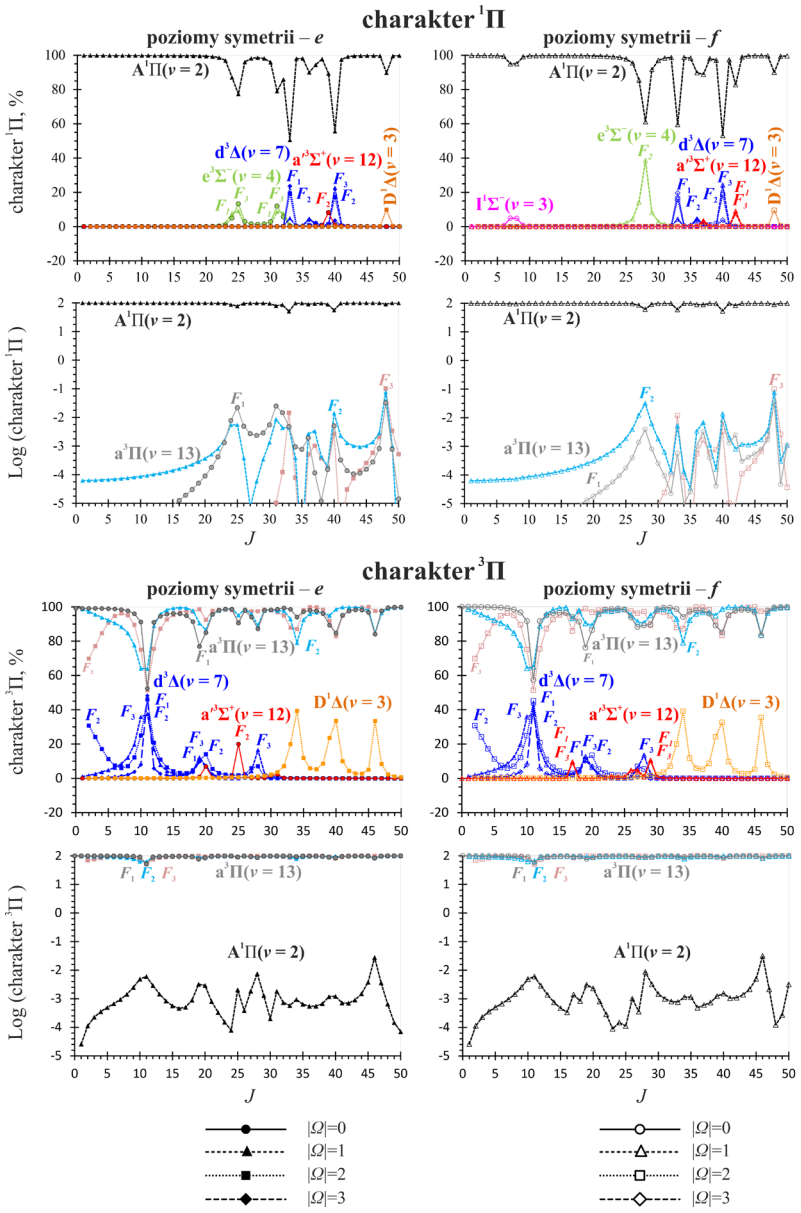
Rys. 33. Zredukowane termy rowibroniczne poziomu $^{12}C^{18}O$ A$^1\Pi(v = 3)$ oraz jego perturbentów w funkcji $J(J + 1)$. Termy A(3) otrzymano na podstawie liczb falowych obserwowanych linii spektralnych. Kolorowe linie przedstawiają zredukowane termy rowibroniczne perturbentów poziomu A(3): *(i)* uzyskane z bieżących danych eksperymentalnych (połączenia sąsiednich termów zaznaczono liniami ciągłymi); *(ii)* obliczone na podstawie danych literaturowych i przy użyciu izotopowego skalowania (połączenia sąsiednich termów przedstawiono liniami przerywanymi).



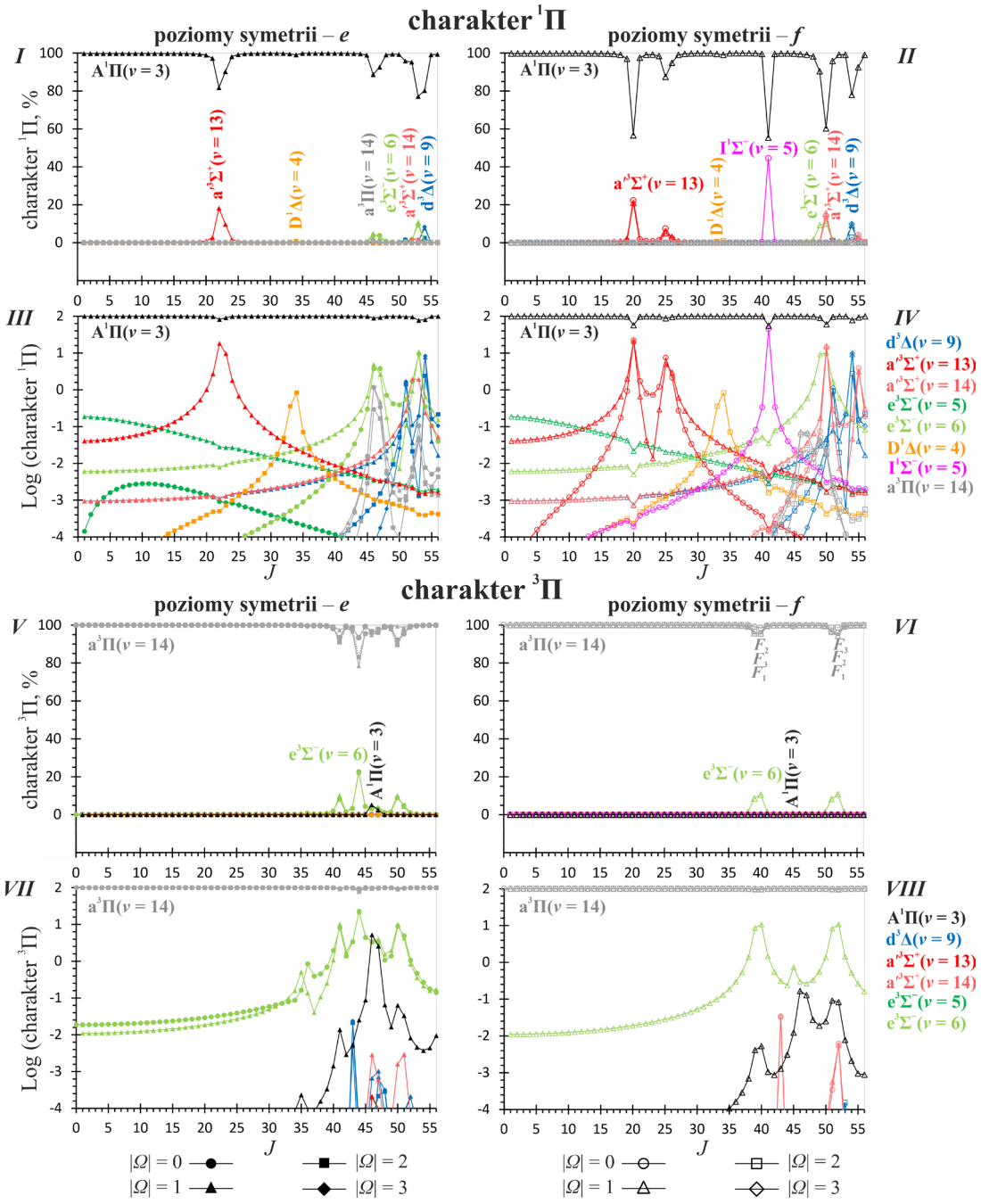
Rys. 34. Porównanie zdeperturbowanych stałych molekularnych T, B, D oraz q wraz z ich niepewnościami, w funkcji oscylacyjnej liczby kwantowej (v), które zostały otrzymane w analizie poziomów $^{12}C^{18}O$ $A^1\Pi(v = 0)$ [66] oraz (v = 1–3) [obecna praca].



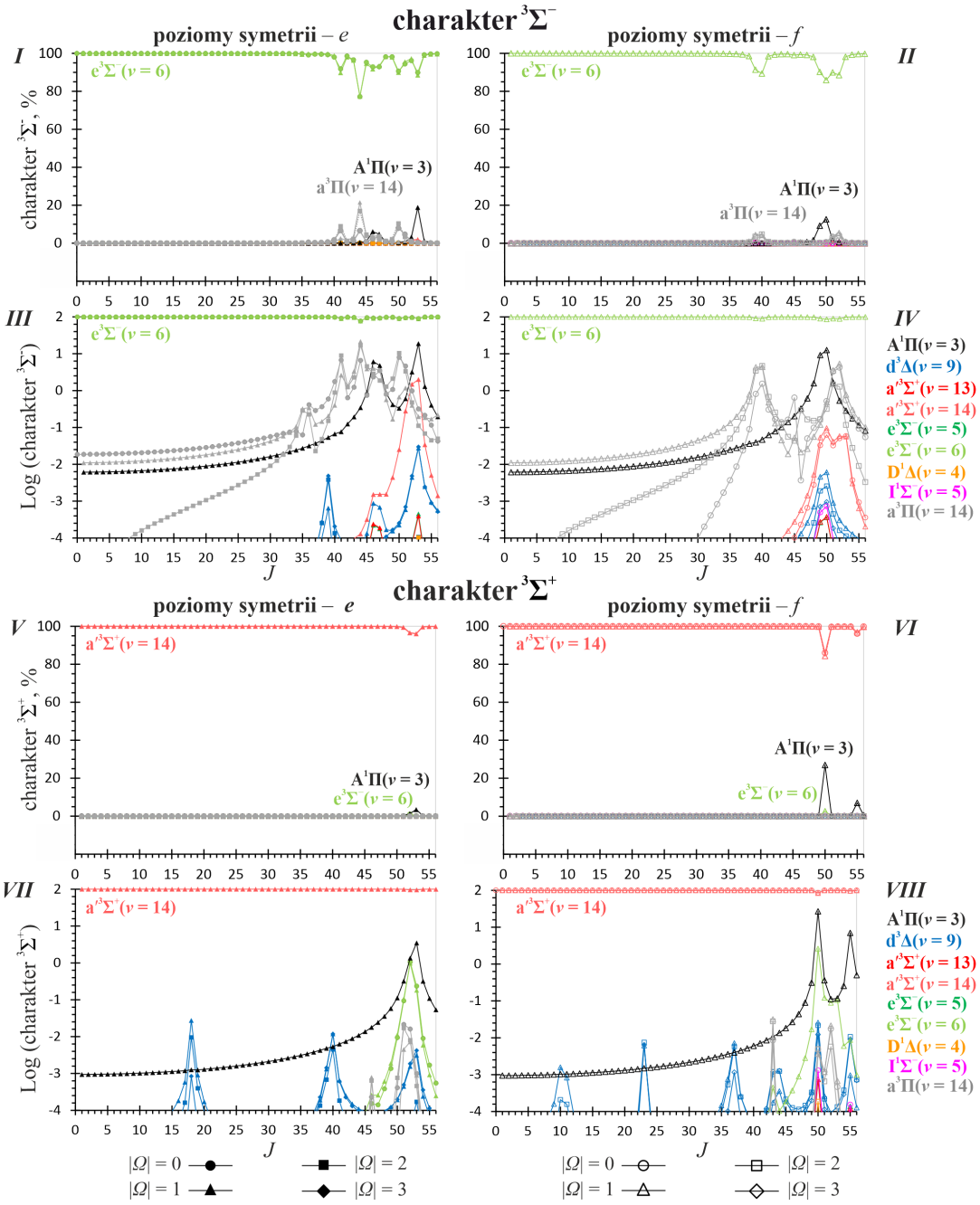
Rys. 35. Charakter procentowy $^{1}\Pi$ poziomów rowibronicznych zaangażowanych w zaburzenia poziomu $^{12}C^{18}O$ $A^{1}\Pi(v = 1)$, jak również jego perturbenci w obserwowanym rejonie. Dolny rysunek przedstawia charakter procentowy $^{1}\Pi$ w skali logarytmicznej (szczegóły w tabeli 23). Oznaczenia $|\Omega|$ podano dla hipotetycznego przypadku braku oddziaływań między składowymi spinowymi danego stanu elektronowego. Ponadto, dla stanów $^{3}\Sigma^{\pm}$ oznaczenia wg liczby kwantowej Ω mają charakter jedynie ilustracyjny, ponieważ w tym przypadku składowe F_1, F_2 i F_3 są w rzeczywistości spinowo-rotacyjne, odpowiadające przypadkowi *(b)* Hunda.



Rys. 36. Charakter procentowy $^1\Pi$ i $^3\Pi$ poziomów znacząco przyczyniających się do pośredniej interakcji $^{12}C^{18}O$ $A^1\Pi(v = 2)$ i $a^3\Pi(v = 13)$. Dolne wykresy dla każdego przypadku pokazują pośrednie mieszanie $A^1\Pi \sim a^3\Pi$ poprzez poziomy $e^3\Sigma^-(v = 4)$, $d^3\Delta(v = 7)$, $a'^3\Sigma^+(v = 12)$, $D^1\Delta(v = 3)$, $I^1\Sigma^-(v = 3)$ (szczegóły w tabeli 24). Należy zauważyć, że komponenty spinu są rozróżniane kolorem tylko dla poziomu $a^3\Pi(v = 13)$. Dolne rysunki przedstawiają charakter procentowy $^1\Pi$ i $^3\Pi$ w skali logarytmicznej. Oznaczenia $|\Omega|$ podano dla hipotetycznego przypadku braku oddziaływań między składowymi spinowymi danego stanu elektronowego. Ponadto, dla stanów $^3\Sigma^\pm$ oznaczenia wg liczby kwantowej Ω mają charakter jedynie ilustracyjny, ponieważ w tym przypadku składowe F_1, F_2 i F_3 są w rzeczywistości spinowo-rotacyjne, odpowiadające przypadkowi *(b)* Hunda.

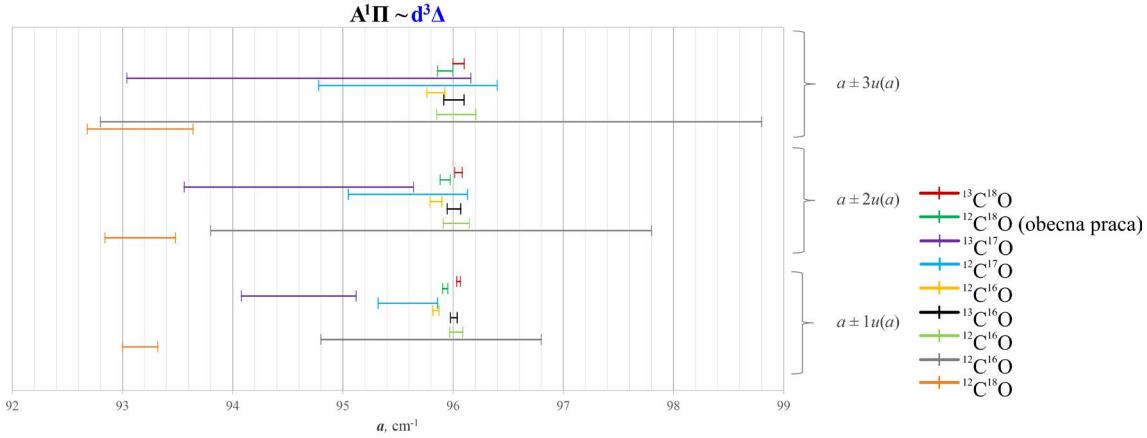


Rys. 37. Charakter procentowy $^{1}\Pi$ (podrysunki I–IV) i $^{3}\Pi$ (podrysunki V–VIII) poziomów rowibronicznych zaangażowanych w zaburzenia poziomów $^{12}C^{18}O$ $A^{1}\Pi(v = 3)$ i $a^{3}\Pi(v = 14)$, jak również ich perturbenci w obserwowanym rejonie (szczegóły w tabeli 25). Dolne rysunki przedstawiają charakter procentowy $^{1}\Pi$ i $^{3}\Pi$ w skali logarytmicznej. Oznaczenia $|\Omega|$ podano dla hipotetycznego przypadku braku oddziaływań między składowymi spinowymi danego stanu elektronowego. Ponadto, dla stanów $^{3}\Sigma^{\pm}$ oznaczenia wg. liczby kwantowej Ω mają charakter jedynie ilustracyjny, ponieważ w tym przypadku składowe F_1, F_2 i F_3 są w rzeczywistości spinowo-rotacyjne, odpowiadające przypadkowi *(b)* Hunda.

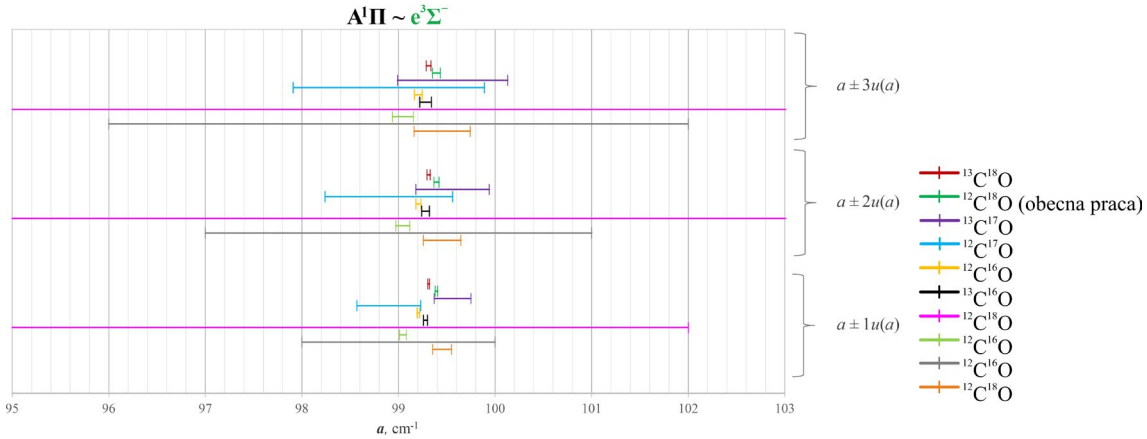


Rys. 38. Charakter procentowy $^3\Sigma^-$ (podrysunki I–IV) i $^3\Sigma^+$ (podrysunki V–VIII) poziomów rowibronicznych zaangażowanych w zaburzenia poziomów $^{12}C^{18}O$ $A^1\Pi(v = 3)$ i $a^3\Pi(v = 14)$, jak również ich perturbenci w obserwowanym rejonie (szczegóły w tabeli 25). Dolne rysunki przedstawiają charakter procentowy $^3\Sigma^-$ i $^3\Sigma^+$ w skali logarytmicznej. Oznaczenia $|\Omega|$ podano dla hipotetycznego przypadku braku oddziaływań między składowymi spinowymi danego stanu elektronowego. Ponadto, dla stanów $^3\Sigma^\pm$ oznaczenia wg liczby kwantowej Ω mają charakter jedynie ilustracyjny, ponieważ w tym przypadku składowe F_1, F_2 i F_3 są w rzeczywistości spinowo-rotacyjne, odpowiadające przypadkowi *(b)* Hunda.

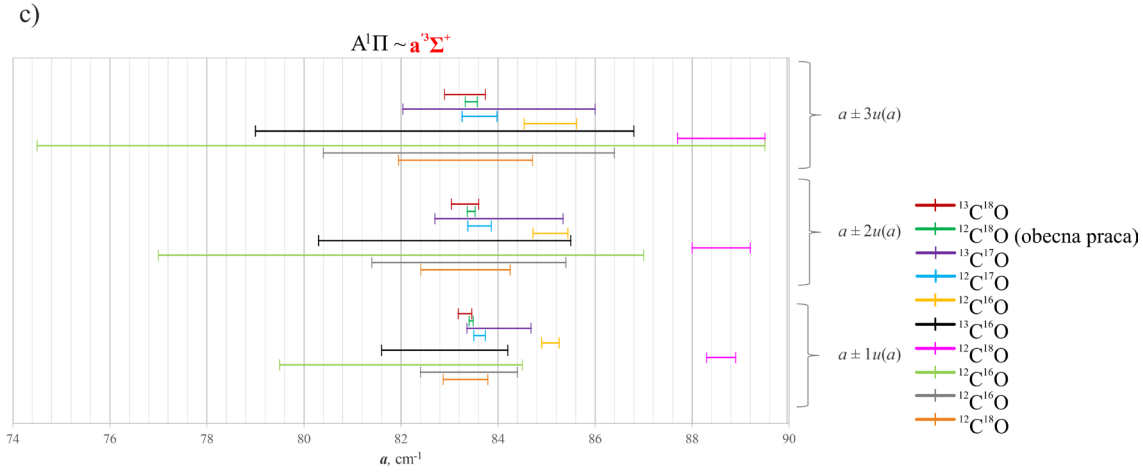
a)


A¹Π ~ d³Δ
a ± 3u(a)
a ± 2u(a)
a ± 1u(a)
92
93
94
95
96
97
98
99
a, cm⁻¹
¹³C¹⁸O
¹²C¹⁸O (obecna praca)
¹³C¹⁷O
¹²C¹⁷O
¹²C¹⁶O
¹³C¹⁶O
¹²C¹⁶O
¹²C¹⁶O
¹²C¹⁸O

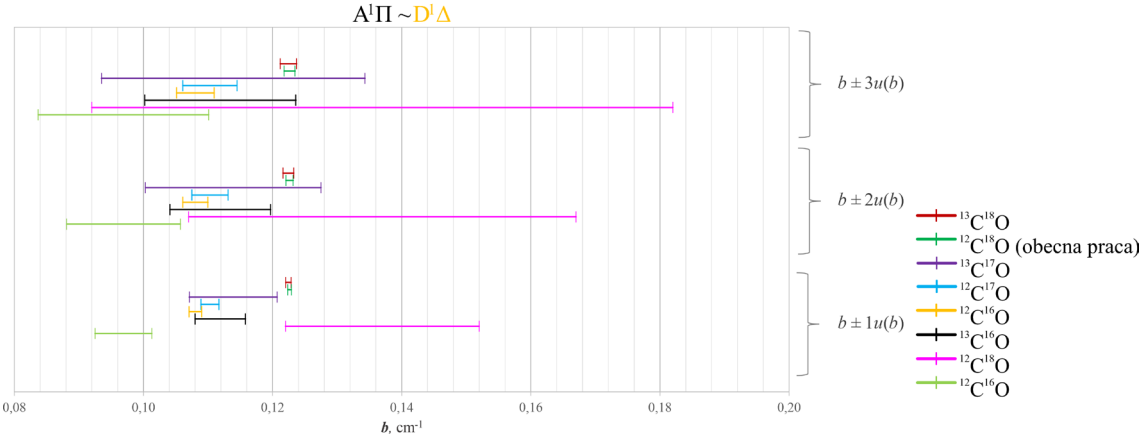
b)

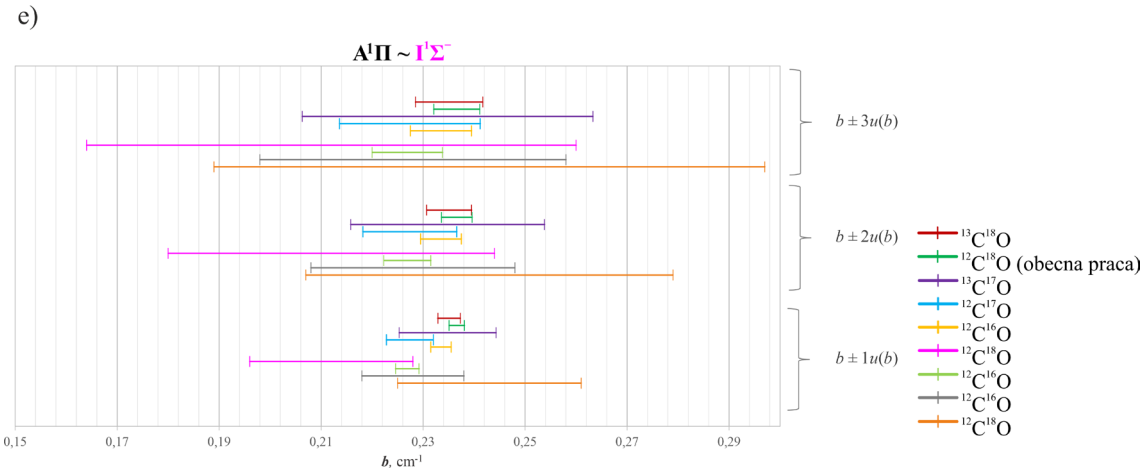

A¹Π ~ e³Σ⁻
a ± 3u(a)
a ± 2u(a)
a ± 1u(a)
95
96
97
98
99
100
101
102
103
a, cm⁻¹
¹³C¹⁸O
¹²C¹⁸O (obecna praca)
¹³C¹⁷O
¹²C¹⁷O
¹²C¹⁶O
¹³C¹⁶O
¹²C¹⁸O
¹²C¹⁶O
¹²C¹⁶O
¹²C¹⁸O

c)


A¹Π ~ a′³Σ⁺
a ± 3u(a)
a ± 2u(a)
a ± 1u(a)
74
76
78
80
82
84
86
88
90
a, cm⁻¹
¹³C¹⁸O
¹²C¹⁸O (obecna praca)
¹³C¹⁷O
¹²C¹⁷O
¹²C¹⁶O
¹³C¹⁶O
¹²C¹⁸O
¹²C¹⁶O
¹²C¹⁶O
¹²C¹⁸O

d)


A¹Π ~ D¹Δ
b ± 3u(b)
b ± 2u(b)
b ± 1u(b)
0,08
0,10
0,12
0,14
0,16
0,18
0,20
b, cm⁻¹
¹³C¹⁸O
¹²C¹⁸O (obecna praca)
¹³C¹⁷O
¹²C¹⁷O
¹²C¹⁶O
¹³C¹⁶O
¹²C¹⁸O
¹²C¹⁶O



Rys. 39. Elektronowe niezmienniki izotopowe parametrów perturbacji spin-orbita $A^1\Pi \sim d^3\Delta$ (rys. a), $A^1\Pi \sim e^3\Sigma^-$ (rys. b) i $A^1\Pi \sim a'^3\Sigma^+$ (rys. c), a także perturbacji elektron-rotacja (typu $\hat{\boldsymbol{L}}$-uncoupling) $A^1\Pi \sim D^1\Delta$ (rys. d) i $A^1\Pi \sim I^1\Sigma^-$ (rys. e). Niezmienniki zostały uzyskane w ramach analiz deperturbacyjnych układów pasm sześciu izotopologów molekuły CO tj. $^{12}C^{16}O$ [90,155] oraz obliczone na podstawie parametrów perturbacji podanych w publikacjach [150,169], $^{12}C^{17}O$ [85], $^{13}C^{16}O$ [170], $^{12}C^{18}O$ wyznaczone w ramach niniejszej dysertacji [1–3] oraz obliczone na podstawie indywidualnych parametrów perturbacji podanych w publikacjach [7,15,66], $^{13}C^{17}O$ [86] oraz $^{13}C^{18}O$ [87,171,172].

Dodatek

Dorobek naukowy autorki

Publikacje powiązane tematycznie z niniejszą rozprawa doktorską

1) M. I. Malicka, S. Ryzner, A. N. Heays, N. de Oliveira, R. W. Field, W. Ubachs, R. Hakalla, *High-resolution Fourier-transform spectroscopy and deperturbation analysis of the $A^1\Pi(v = 1)$ level in $^{12}C^{18}O$*, Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, **255**, (2020) 107243.
2) M. I. Malicka, S. Ryzner, A. N. Heays, N. de Oliveira, R. W. Field, W. Ubachs, R. Hakalla, *Deperturbation analysis of the $A^1\Pi(v = 2)$ level in the $^{12}C^{18}O$ isotopologue*, Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, **273**, (2021) 107837.
3) M. I. Malicka, R. W. Field, S. Ryzner, A. Stasik, W. Ubachs, A. N. Heays, N. de Oliveira, W. Szajna, R. Hakalla, *FT-spectroscopy of the $^{12}C^{18}O$ rare isotopologue and deperturbation analysis of the $A^1\Pi(v = 3)$ level*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, **312**, (2024) 124011.

Inne publikacje, niezwiązane z rozprawą

1) M. Malicka, T. Więcek, *Uroki obrazów dyfrakcyjnych*, Fizyka w szkole, nr **3**, (2017) 20–23.
2) M. Malicka, M. Malicki, *Measurement of the intensity of the electric field of the radio wave emitted by selected mobile phone*, Physics for Economy, vol. **1**, no. 1, (2017) 27–33.
3) R. Hakalla, W. Szajna, I. Piotrowska, M. I. Malicka, M. Zachwieja, R. Kępa, *Fourier-transform spectroscopy of the $A^2\Pi_i - X^2\Sigma^+$ system in CO^+ and deperturbation analysis of the $A^2\Pi_i(v = 0, 1)$ levels,* Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, **234**, (2019) 159–176.
4) S. Ryzner, M. I. Malicka, A. N. Heays, R. W. Field, N. de Oliveira, W. Szajna, W. Ubachs, R. Hakalla, *VUV-VIS FT spectroscopy of the rare $^{13}C^{18}O$ isotopologue of carbon monoxide: Analysis of the $A^1\Pi(v = 1)$ multiply-perturbed*

level, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**,** **279**, (2022) 121367.

5) I. Piotrowska, R. Hakalla, W. Szajna, R. Kępa, S. Ryzner, M. I. Malicka, A. Stasik, *FT spectroscopy of the Comet-Tail system in $^{12}C^{17}O^{+}$: deperturbation analysis of the $A^{2}\Pi_{i}(v = 0)$ level,* Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, **347**, (2025) 109635.

Wystąpienia konferencyjne

Wystąpienia ustne

1) XV Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków, Uniwersytet Rzeszowski, 1.07.2022, Referat pt. *„Analiza deperturbacyjna poziomu $A^{1}\Pi(v = 2)$ w izotopologu $^{12}C^{18}O$”.*
2) XVI Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków, Uniwersytet Rzeszowski, 2.06.2023, Referat pt. *„Spektroskopia fourierowska rzadkiego izotopologu $^{12}C^{18}O$ oraz analiza deperturbacyjna poziomu $A^{1}\Pi(v = 3)$”.*
3) XVII Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków, Uniwersytet Rzeszowski, 6–7.06.2024, Referat pt. *„Wysokorozdzielcza spektroskopia z transformacją Fouriera i analiza deperturbacji poziomu $A^{1}\Pi(v = 1)$ w izotopologu $^{12}C^{18}O$”.*

Prezentacja posterów związanych z Rozprawą na międzynarodowych konferencjach specjalistycznych

1) M. I. Malicka, A. N. Heays, N. de Oliveira, R. W. Field, W. Ubachs, W. Szajna, R. Hakalla, Wystąpienie pt. *„High-resolution Fourier-transform spectroscopy and deperturbation analysis of the $A^{1}\Pi(v = 1)$ level in $^{12}C^{18}O$”*, The 26th Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy HRMS Dijon, Francja, 26–30.08.2019.
2) M. I. Malicka, S. Ryzner, A. N. Heays, N. de Oliveira, R. W. Field, W. Ubachs, W. Szajna, A. Stasik, A. Para, I. Piotrowska, R. Kępa, R. Hakalla, Wystąpienie pt. *„Fourier-transform spectroscopy of the $^{12}C^{18}O$ isotopologue and deperturbation analysis of the $A^{1}\Pi(v = 3)$ level”*, The 26th Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy HRMS Praga, Czechy, 29.08–2.09.2022.
3) M. I. Malicka, S. Ryzner, W. Ubachs, R. W. Field, A. N. Heays, N. de Oliveira, W. Szajna, I. Piotrowska, A. Stasik, K. Jachymek, R. Hakalla Wystąpienie pt.

„FT-spectroscopy of the $^{12}C^{18}O$ rare isotopologue and deperturbation analysis of the $A^1\Pi(v = 1–3)$ level”, 57th Conference of European Group on Atomic Systems, Toruń, 21–25.06.2026.

Prezentacja posterów związanych z Rozprawą na krajowych konferencjach

1) M. I. Malicka, R. W. Field, S. Ryzner, A. Stasik, W. Ubachs, A. N. Heays, N. de Oliveira, W. Szajna, R. Hakalla, Wystąpienie pt. *„Spektroskopia fourierowska wysokiej rozdzielczości rzadkiego izotopologu tlenku węgla $^{12}C^{18}O$ oraz analiza deperturbacyjna stanu $A^1\Pi(v = 1–3)$”*, VIII Polska Konferencja Optyczna, Rzeszów, 30.06–3.07.2025.

Postery niezwiązane z Rozprawą

1) M. Malicka, M. Wanic, J. Fal, G. Żyła, Wystąpienie pt. *„Experimental investigation of refractive index on nanodiamonds-ethylene glycol based nanofluids,”* The Thirteenth International School on Theoretical Physics Symmetry and Structural Properties of Condensed Matter, Rzeszów, 10–15.09.2018.

ZAŁĄCZNIKI

Załącznik A. Parametry radialne w hamiltonianie efektywnym stanu elektronowego *n*

Jawna postać wyrażeń zawierających funkcje związane z parametrem R w hamiltonianie efektywnym Browna i in. [92] w postaci (8.3.11) jest przedstawiona w następującej formie:

$$V_n^{(ad)}(R) = \left\langle n\Lambda(S)\Sigma; R \left| \left\{ \frac{1}{2\mu}\hat{P}_R^2 + hcB(R)\left(\hat{\boldsymbol{L}}^2 - 2\hat{L}_z^2\right) + \frac{1}{2M}\hat{P}^2 \right\} \right| n\Lambda(S)\Sigma; R \right\rangle$$

$$V_n^{(s)}(R) = \langle n\Lambda(S)\Sigma; R \left| \hat{H}_{(s)}^{ss} \right| n\Lambda(S)\Sigma; R\rangle +$$

$$+ \frac{1}{(2S+1)} \sum_{\Sigma} \sum_{n',\Lambda',\Sigma'}{}' \frac{\left| \langle n'\Lambda'(S')\Sigma'; R \left| \hat{H}_{(s)}^{so} \right| n\Lambda(S)\Sigma; R\rangle \right|^2}{V_n(R) - V_{n'}(R)},$$

gdzie w wyrażeniu $V_n^{(s)}(R)$, sumy Σ' są ograniczone warunkiem $n' \neq n$. Sumowanie przebiega przez wszystkie wartości liczb kwantowych Λ, Σ, Λ', Σ', które mogą być zarówno dodatnie, jak i ujemne.

Można wykazać, że każdy parametr molekularny jest niezależny od Σ, znaku Λ oraz wyboru czynników fazowych.

$$B_n(R) = B(R) + B_n^{(2)}(R)$$

$$B_n^{(2)}(R)^b = hc\{B(R)\}^2 \sum_{n'}{}' \left\{ \frac{\left| \langle n'\Lambda + 1(S)\Sigma; R \left| \hat{L}_+ \right| n\Lambda(S)\Sigma; R\rangle \right|^2}{V_n(R) - V_{n'}(R)} + \right.$$

$$\left. + \frac{\left| \langle n'\Lambda - 1(S)\Sigma; R \left| \hat{L}_- \right| n\Lambda(S)\Sigma; R\rangle \right|^2}{V_r(R) - V_{n'}(R)} \right\},$$

gdzie w wyrażeniu $B_n^{(2)}(R)$, $\hat{L}_\pm = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y$.

$$A_n(R) = A_n^{(1)}(R) + A_n^{(2)}(R)$$

$$A_n^1(R) \frac{1}{hc\Lambda\Sigma} \langle n\Lambda(S)\Sigma; R \left| \hat{H}_{(e)}^{so} \right| n\Lambda(S)\Sigma; R\rangle$$

$$A_n^2(R)\frac{1}{hc\Lambda\Sigma}\sum_{n',\Lambda',\Sigma}{}'\left\{\frac{\left|\langle n'\Lambda'(S')\Sigma';R\left|\widehat{H}_{(e)}^{so}\right|n\Lambda(S)\Sigma;R\rangle\right|^2}{V_n(R)-V_{n'}(R)}-\right.$$

$$\left.-\frac{\left|\langle n'\Lambda'(S')\Sigma';R\left|\widehat{H}_{(e)}^{so}\right|n\Lambda(S)-\Sigma;R\rangle\right|^2}{V_n(R)-V_{n'}(R)}\right\},$$

gdzie w wyrażeniu $A_n(R)$, małe wyrażenia rzędu $\gamma_n^{(1)}(R)$ są pominięte.

$$\gamma_n(R)=\gamma_n^{(1)}(R)+\gamma_n^{(2)}(R)$$

$$\gamma_n^{(1)}(R)=-\frac{g_e e^2 B(R)}{4\pi\varepsilon_0 m_e c^2 S(S+1)}\left\langle n\Lambda(S)\Sigma;R\left|\sum_{i,\alpha}\left(\widehat{\boldsymbol{S}}\cdot\hat{s}_i\right)Z_\alpha r_{i\alpha}^{-3}(z_i-\right.\right.$$

$$\left.\left.-z_\alpha)z_\alpha\right|n\Lambda(S)\Sigma;R\right\rangle$$

$$\gamma_n^{(2)}(R)=-2B(R)\times$$

$$\times\sum_{n'}{}'\left\{\frac{\langle n\Lambda(S)\Sigma;R\left|\hat{L}_-\right|n'\Lambda+1(S)\Sigma;R\rangle\langle n'\Lambda+1(S)\Sigma;R\left|\widehat{H}_{(e)}^{so}\right|n\Lambda(S)\Sigma+1;R\rangle}{V_n(R)-V_{n'}(R)}+\right.$$

$$\left.+\frac{\langle n\Lambda(S)\Sigma;R\left|\widehat{H}_{(e)}^{so}\right|n'\Lambda-1(S)\Sigma+1;R\rangle\langle n'\Lambda-1(S)\Sigma+1;R\left|\hat{L}_-\right|n\Lambda(S)\Sigma+1;R\rangle}{V_n(R)-V_{n'}(R)}\right\}\times$$

$$\times\langle S\Sigma\left|\hat{S}_-\right|S\Sigma+1\rangle,$$

gdzie w wyrażeniu $\gamma_n^{(1)}(R)$, notacja α – odnosi się do jąder, *i* – do elektronów.

$$\lambda_n(R)=\lambda_n^{(1)}(R)+\lambda_n^{(2)}(R)$$

$$\lambda_n^{(1)}(R)=\frac{1}{2hc}\frac{\langle n\Lambda(S)\Sigma;R\left|\widehat{H}_{(t)}^{ss}\right|n\Lambda(S)\Sigma;R\rangle}{\Sigma^2-\frac{1}{3}S(S+1)}$$

$$\lambda_n^{(2)}(R)=\frac{30(2S-2)!}{hc(2S+3)!}\sum_{\Sigma}\sum_{n',\Lambda',\Sigma'}{}'\{3\Sigma^2-S(S+$$

$$+1)\}\frac{\left|\langle n'\Lambda'(S')\Sigma';R\rangle\left|\widehat{H}_{(e)}^{so}\right|n\Lambda(S)\Sigma;r\rangle\right|^2}{V_n(R)-V_{n'}(R)}$$

$$o_n(R) = o_n^{(1)}(R) + o_n^{(2)}(R)$$

$$o_n^{(1)}(R) = -\frac{2}{hc}\delta_{|\Lambda|,1}\frac{\langle n\Lambda = -1(S)\Sigma + 2; R\left|\widehat{H}_{(t)}^{ss}\right|n\Lambda = +1(S); R\rangle}{\langle n\Lambda = -1|\hat{\sigma}_{xz}|n\Lambda = +1\rangle\langle S\Sigma + 2\left|\hat{S}_+^2\right|S\Sigma\rangle}$$

$$o_n^{(2)}(R) = -\frac{2}{hc}\delta_{|\Lambda|,1}{\sum_{n'}}'\langle n\Lambda = -1(S)\Sigma + 2; R\left|\widehat{H}_{(e)}^{so}\right|n'\Lambda' = 0(S')\Sigma' = \Sigma + 1; R\rangle \times$$

$$\times \langle n'\Lambda' = 0(S')\Sigma' = \Sigma + 1; R\left|\widehat{H}_{(e)}^{so}\right|n\Lambda = +1(S)\Sigma; R\rangle \times$$

$$\times \frac{\langle n\Lambda = -1|\hat{\sigma}_{xz}|n\Lambda = +1\rangle\langle S\Sigma + 2\left|\hat{S}_+\right|S\Sigma\rangle}{V_n(R) - V_{n'}(R)}$$

$$p_n(R) = p_n^{(2)}(R) = -2\delta_{|\Lambda|,1}B(R) \times$$

$$\times {\sum_{n'}}'\{\langle n\Lambda = -1(S)\Sigma + 1; R\left|\hat{L}_-\right|n'\Lambda' = 0(S)\Sigma' = \Sigma + 1; R\rangle \times$$

$$\times \langle n'\Lambda' = 0(S)\Sigma' = \Sigma + 1; R\left|\widehat{H}_{(e)}^{so}\right|n\Lambda = +1(S)\Sigma; R\rangle +$$

$$+\langle n\Lambda = -1(S)\Sigma + 1; R\left|\widehat{H}_{(e)}^{so}\right|n'\Lambda' = 0(S)\Sigma' = \Sigma; R\rangle \times$$

$$\times \langle n'\Lambda' = 0(S)\Sigma' = \Sigma; R\left|\hat{L}_-\right|n\Lambda = +1(S)\Sigma; R\rangle\} \times$$

$$\times \frac{\langle n\Lambda = -1|\hat{\sigma}_{xz}|n\Lambda = +1\rangle\langle S\Sigma + 1\left|\hat{S}_+\right|S\Sigma\rangle}{V_n(R) - V_{n'}(R)}$$

$$q_n(R) = q_n^{(2)}(R) = -2hc\delta_{|\Lambda|,1}\{B(R)\}^2 \times$$

$$\times {\sum_{n'}}'\{\langle n\Lambda = -1(S)\Sigma; R\left|\hat{L}_-\right|n'\Lambda' = 0(S)\Sigma; R\rangle \times$$

$$\times \langle n'\Lambda' = 0(S)\Sigma; R\left|\hat{L}_-\right|n\Lambda = +1(S)\Sigma; R\rangle \times$$

$$\times \frac{\langle n\Lambda = -1|\hat{\sigma}_{xz}|n\Lambda = +1\rangle}{V_n(R) - V_{n'}(R)}$$

Zależności izotopowe*:

$A_n(R), \gamma_n(R)\mu, \lambda_n(R), o_n(R), p_n(R)\mu, q_n(R)\mu^2$ są niezmiennicze izotopowo.

$B(R)\mu$ jest inwariantem izotopowym, podczas gdy niezmiennik związany z wyrażeniem $B_n^{(2)}(R)$ ma bardziej skomplikowaną zależność [129,178]:

$$\frac{B_n^{(2)}(R)\mu^{(a)}}{\left\{1+m_e\left[\frac{\Delta_{01}^a}{M_a}+\frac{\Delta_{01}^b}{M_b}\right]\right\}},$$

gdzie M_a i M_b to masy odpowiednich atomów, $\mu^{(a)}$ jest zredukowaną masą atomową, natomiast Δ_{01}^a i Δ_{01}^b to poprawki związanymi z odstępstwami od przybliżenia Borna-Oppenheimera.

[*] μ jest masą zredukowaną jąder. Różnica pomiędzy masami atomowymi, a jądrowymi jest rzędu κ^4, gdzie κ^4 jest parametrem przybliżenia Borna-Oppenheimera [98]. Ma to znaczenie jedynie dla tych własności molekularnych, jak np. $B_n(R)$, które mogą być zmierzone z taką właśnie precyzją względną.

Załącznik B. Zsymetryzowane elementy macierzowe stanów elektronowych biorących udział w analizie deperturbacyjnej stanu $A^1\Pi$ (v = 1–3) w molekule $^{12}C^{18}O$ [91,126]

$A^1\Pi$

$\Delta\Omega = 0$

<J,Lambda=1,Omega=1 + |H| + J,Lambda=1,Omega=1> =
+ Origin*1
+ B*(J*(J+1))
+ q*((J*(J+1))/2)
+ D*(-J^2*(J*(J+2)+1))
+ H*(J^3*(J*(J*(J+3)+3)+1))

<J,Lambda=1,Omega=1 - |H| - J,Lambda=1,Omega=1> =
+ Origin*1
+ B*(J*(J+1))
+ q*((-J*(J+1))/2)
+ D*(-J^2*(J*(J+2)+1))
+ H*(J^3*(J*(J*(J+3)+3)+1))

$I^1\Sigma^-$

$\Delta\Omega = 0$

<J,Lambda=0,Omega=0|H|J,Lambda=0,Omega=0> =
+ Origin*1
+ B*(J*(J+1))
+ D*(-J^2*(J*(J+2)+1))
+ H*(J^3*(J*(J*(J+3)+3)+1))

$D^1\Delta$

$\Delta\Omega = 0$

<J,Lambda=2,Omega=2 + |H| + J,Lambda=2,Omega=2> =
+ Origin*1
+ B*(J*(J+1))
+ D*(-J^2*(J*(J+2)+1))
+ H*(J^3*(J*(J*(J+3)+3)+1))
<J,Lambda=2,Omega=2 - |H| - J,Lambda=2,Omega=2> =
+ Origin*1
+ B*(J*(J+1))
+ D*(-J^2*(J*(J+2)+1))
+ H*(J^3*(J*(J*(J+3)+3)+1))

$e^3\Sigma^-$

$\Delta\Omega = 0$

```
<J,Lambda=0,Omega=1 + |H| + J,Lambda=0,Omega=1> =
+ Origin*1
+ B*(J*(J+1))
+ LambdaSS*(2/3)
+ D*(-J*(J*(J*(J+2)+5)+4))
+ H*(J*(J*(J*(J*(J*(J+3)+15)+25)+20)+8))
<J,Lambda=0,Omega=1 - |H| - J,Lambda=0,Omega=1> =
+ Origin*1
+ B*(J*(J+1))
+ LambdaSS*(2/3)
+ D*(-J^2*(J*(J+2)+1))
+ H*(J^3*(J*(J*(J+3)+3)+1))

<J,Lambda=0,Omega=0|H|J,Lambda=0,Omega=0> =
+ Origin*1
+ B*(J*(J+1)+2)
+ LambdaSS*(-4/3)
+ D*(-J*(J*(J*(J+2)+9)+8)-4)
+ H*(J*(J*(J*(J*(J*(J+3)+21)+37)+46)+28)+8)
```

$\Delta\Omega = \pm 1$

```
<J,Lambda=0,Omega=1 + |H|J,Lambda=0,Omega=0> =
+ B*(-2*sqrt(J*(J+1)))
+ D*(4*(J*(J+1)+1)*sqrt(J*(J+1)))
+ H*(2*(J*(J*(-3*J*(J+2)-13)-10)-4)*sqrt(J*(J+1)))
<J,Lambda=0,Omega=0|H| + J,Lambda=0,Omega=1> =
+ B*(-2*sqrt(J*(J+1)))
+ D*(4*(J*(J+1)+1)*sqrt(J*(J+1)))
+ H*(2*(J*(J*(-3*J*(J+2)-13)-10)-4)*sqrt(J*(J+1)))
```

$a'^3\Sigma^+$

$\Delta\Omega = 0$

<J,Lambda=0,Omega=1 + |H| + J,Lambda=0,Omega=1> =
+ Origin*1
+ B*(J*(J+1))
+ LambdaSS*(2/3)
+ gamma*-1
+ D*(-J*(J*(J*(J+2)+5)+4))
+ H*(J*(J*(J*(J*(J*(J+3)+15)+25)+20)+8))
<J,Lambda=0,Omega=1 - |H| - J,Lambda=0,Omega=1> =
+ Origin*1
+ B*(J*(J+1))
+ LambdaSS*(2/3)
+ gamma*-1
+ D*(-J^2*(J*(J+2)+1))
+ H*(J^3*(J*(J*(J+3)+3)+1))

<J,Lambda=0,Omega=0|H|J,Lambda=0,Omega=0> =
+ Origin*1
+ B*(J*(J+1)+2)
+ LambdaSS*(-4/3)
+ gamma*-2
+ D*(-J*(J*(J*(J+2)+9)+8)-4)
+ H*(J*(J*(J*(J*(J*(J+3)+21)+37)+46)+28)+8)

$\Delta\Omega = \pm 1$

<J,Lambda=0,Omega=1 + |H|J,Lambda=0,Omega=0> =
+ B*(-2*sqrt(J*(J+1)))
+ gamma*sqrt(J*(J+1))
+ D*(4*(J*(J+1)+1)*sqrt(J*(J+1)))
+ H*(2*(J*(J*(-3*J*(J+2)-13)-10)-4)*sqrt(J*(J+1)))
<J,Lambda=0,Omega=0|H| + J,Lambda=0,Omega=1> =
+ B*(-2*sqrt(J*(J+1)))
+ gamma*sqrt(J*(J+1))
+ D*(4*(J*(J+1)+1)*sqrt(J*(J+1)))
+ H*(2*(J*(J*(-3*J*(J+2)-13)-10)-4)*sqrt(J*(J+1)))

$d^3\Delta$

$\Delta\Omega = 0$

<J,Lambda=2,Omega=3 + |H| + J,Lambda=2,Omega=3> =
+ Origin*1
+ B*(J*(J+1)-4)
+ A*2
+ LambdaSS*(2/3)
+ gamma*1
+ D*(-J*(J*(J*(J+2)-5)-6)-4)
+ H*(J^2*(J*(J*(J*(J+3)-3)-11)-6)+8)
+ AD*(2*(J*(J+1)-4))
<J,Lambda=2,Omega=3 - |H| - J,Lambda=2,Omega=3> =
+ Origin*1
+ B*(J*(J+1)-4)
+ A*2
+ LambdaSS*(2/3)
+ gamma*1
+ D*(-J*(J*(J*(J+2)-5)-6)-4)
+ H*(J^2*(J*(J*(J*(J+3)-3)-11)-6)+8)
+ AD*(2*(J*(J+1)-4))

<J,Lambda=2,Omega=2 + |H| + J,Lambda=2,Omega=2> =
+ Origin*1
+ B*(J*(J+1)+2)
+ LambdaSS*(-4/3)
+ gamma*-2
+ D*(-J*(J*(J*(J+2)+9)+8)+12)
+ H*(J*(J*(J*(J*(J*(J+3)+21)+37)-2)-20)-24)
<J,Lambda=2,Omega=2 - |H| - J,Lambda=2,Omega=2> =
+ Origin*1
+ B*(J*(J+1)+2)
+ LambdaSS*(-4/3)
+ gamma*-2
+ D*(-J*(J*(J*(J+2)+9)+8)+12)
+ H*(J*(J*(J*(J*(J*(J+3)+21)+37)-2)-20)-24)

<J,Lambda=2,Omega=1 + |H| + J,Lambda=2,Omega=1> =
+ Origin*1
+ B*(J*(J+1)+4)
+ A*-2
+ LambdaSS*(2/3)
+ gamma*-3
+ D*(-J*(J*(J*(J+2)+11)+10)-12)
+ H*(J*(J*(J*(J*(J*(J+3)+21)+37)+74)+56)+24)
+ AD*(2*(-J*(J+1)-4))
<J,Lambda=2,Omega=1 - |H| - J,Lambda=2,Omega=1> =
+ Origin*1
+ B*(J*(J+1)+4)
+ A*-2
+ LambdaSS*(2/3)

+ gamma*-3
+ D*(-J*(J*(J*(J+2)+11)+10)-12)
+ H*(J*(J*(J*(J*(J*(J+3)+21)+37)+74)+56)+24)
+ AD*(2*(-J*(J+1)-4))

ΔΩ = ± 1

<J,Lambda=2,Omega=3 + |H| + J,Lambda=2,Omega=2> =
+ B*(-sqrt(2*(J*(J+1)-6)))
+ gamma*(sqrt(2*(J*(J+1)-6))/2)
+ D*(-2*(-J*(J+1)+1)*sqrt(2*(J*(J+1)-6)))
+ H*((J*(J*(-3*J*(J+2)-1)+2)+4)*sqrt(2*(J*(J+1)-6)))
+ AD*(-sqrt(2*(J*(J+1)-6)))
<J,Lambda=2,Omega=3 - |H| - J,Lambda=2,Omega=2> =
+ B*(-sqrt(2*(J*(J+1)-6)))
+ gamma*(sqrt(2*(J*(J+1)-6))/2)
+ D*(-2*(-J*(J+1)+1)*sqrt(2*(J*(J+1)-6)))
+ H*((J*(J*(-3*J*(J+2)-1)+2)+4)*sqrt(2*(J*(J+1)-6)))
+ AD*(-sqrt(2*(J*(J+1)-6)))

<J,Lambda=2,Omega=2 + |H| + J,Lambda=2,Omega=3> =
+ B*(-sqrt(2*(J*(J+1)-6)))
+ gamma*(sqrt(2*(J*(J+1)-6))/2)
+ D*(-2*(-J*(J+1)+1)*sqrt(2*(J*(J+1)-6)))
+ H*(J*(J*(-3*J*(J+2)+1)+4)*sqrt(2*(J*(J+1)-6))-2*sqrt(2*(J*(J*(J*(J*(J*(J+3)-7)-19)+18)+28)-24)))
+ AD*(-sqrt(2*(J*(J+1)-6)))
<J,Lambda=2,Omega=2 - |H| - J,Lambda=2,Omega=3> =
+ B*(-sqrt(2*(J*(J+1)-6)))
+ gamma*(sqrt(2*(J*(J+1)-6))/2)
+ D*(-2*(-J*(J+1)+1)*sqrt(2*(J*(J+1)-6)))
+ H*(J*(J*(-3*J*(J+2)+1)+4)*sqrt(2*(J*(J+1)-6))-2*sqrt(2*(J*(J*(J*(J*(J*(J+3)-7)-19)+18)+28)-24)))
+ AD*(-sqrt(2*(J*(J+1)-6)))

<J,Lambda=2,Omega=2 + |H| + J,Lambda=2,Omega=1> =
+ B*(-sqrt(2*(J*(J+1)-2)))
+ gamma*(sqrt(2*(J*(J+1)-2))/2)
+ D*(2*(J*(J+1)+3)*sqrt(2*(J*(J+1)-2)))
+ H*(J*(J*(-3*J*(J+2)-23)-20)*sqrt(2*(J*(J+1)-2))-2*sqrt(2*(J*(J*(J*(J*(J*(J+3)-11)-27)+46)+60)-72))-24*sqrt(2*(J*(J+1)-2)))
+ AD*sqrt(2*(J*(J+1)-2))
<J,Lambda=2,Omega=2 - |H| - J,Lambda=2,Omega=1> =
+ B*(-sqrt(2*(J*(J+1)-2)))
+ gamma*(sqrt(2*(J*(J+1)-2))/2)
+ D*(2*(J*(J+1)+3)*sqrt(2*(J*(J+1)-2)))
+ H*(J*(J*(-3*J*(J+2)-23)-20)*sqrt(2*(J*(J+1)-2))-2*sqrt(2*(J*(J*(J*(J*(J*(J+3)-11)-27)+46)+60)-72))-24*sqrt(2*(J*(J+1)-2)))
+ AD*sqrt(2*(J*(J+1)-2))

<J,Lambda=2,Omega=1 + |H| + J,Lambda=2,Omega=2> =
+ B*(-sqrt(2*(J*(J+1)-2)))

+ gamma*(sqrt(2*(J*(J+1)-2))/2)
+ D*(2*(J*(J+1)+3)*sqrt(2*(J*(J+1)-2)))
+ H*((J*(J*(-3*J*(J+2)-25)-22)-12)*sqrt(2*(J*(J+1)-2)))
+ AD*sqrt(2*(J*(J+1)-2))

<J,Lambda=2,Omega=1 - |H| - J,Lambda=2,Omega=2> =
+ B*(-sqrt(2*(J*(J+1)-2)))
+ gamma*(sqrt(2*(J*(J+1)-2))/2)
+ D*(2*(J*(J+1)+3)*sqrt(2*(J*(J+1)-2)))
+ H*((J*(J*(-3*J*(J+2)-25)-22)-12)*sqrt(2*(J*(J+1)-2)))
+ AD*sqrt(2*(J*(J+1)-2))

ΔΩ = ± 2

<J,Lambda=2,Omega=3 + |H| + J,Lambda=2,Omega=1> =
+ D*(-2*sqrt(J*(J*(J*(J+2)-7)-8)+12))
+ H*(2*(3*J*(J+1)+2)*sqrt(J*(J*(J*(J+2)-7)-8)+12))

<J,Lambda=2,Omega=3 - |H| - J,Lambda=2,Omega=1> =
+ D*(-2*sqrt(J*(J*(J*(J+2)-7)-8)+12))
+ H*(2*(3*J*(J+1)+2)*sqrt(J*(J*(J*(J+2)-7)-8)+12))

<J,Lambda=2,Omega=1 + |H| + J,Lambda=2,Omega=3> =
+ D*(-2*sqrt(J*(J*(J*(J+2)-7)-8)+12))
+ H*(2*(3*J*(J+1)+2)*sqrt(J*(J*(J*(J+2)-7)-8)+12))

<J,Lambda=2,Omega=1 - |H| - J,Lambda=2,Omega=3> =
+ D*(-2*sqrt(J*(J*(J*(J+2)-7)-8)+12))
+ H*(2*(3*J*(J+1)+2)*sqrt(J*(J*(J*(J+2)-7)-8)+12))

$a^3\Pi$

$\Delta\Omega = 0$

<J,Lambda=1,Omega=2 + |H| + J,Lambda=1,Omega=2> =
+ Origin*1
+ B*(J*(J+1)-3)
+ A*1
+ LambdaSS*(2/3)
+ D*(-J*(J*(J*(J+2)-3)-4)-5)
+ AD*(J*(J+1)-3)
<J,Lambda=1,Omega=2 - |H| - J,Lambda=1,Omega=2> =
+ Origin*1
+ B*(J*(J+1)-3)
+ A*1
+ LambdaSS*(2/3)
+ D*(-J*(J*(J*(J+2)-3)-4)-5)
+ AD*(J*(J+1)-3)

<J,Lambda=1,Omega=1 + |H| + J,Lambda=1,Omega=1> =
+ Origin*1
+ B*(J*(J+1)+1)
+ LambdaSS*(-4/3)
+ gamma*-2
+ q*((J*(J+1))/2)
+ D*(-J*(J*(J*(J+2)+7)+6)+3)
<J,Lambda=1,Omega=1 - |H| - J,Lambda=1,Omega=1> =
+ Origin*1
+ B*(J*(J+1)+1)
+ LambdaSS*(-4/3)
+ gamma*-2
+ q*((-J*(J+1))/2)
+ D*(-J*(J*(J*(J+2)+7)+6)+3)

<J,Lambda=1,Omega=0 + |H| + J,Lambda=1,Omega=0> =
+ Origin*1
+ B*(J*(J+1)+1)
+ A*-1
+ LambdaSS*(2/3)
+ o*1
+ gamma*-2
+ p*1
+ q*1
+ D*(-J*(J*(J*(J+2)+5)+4)-1)
+ AD*(-J*(J+1)-1)
<J,Lambda=1,Omega=0 - |H| - J,Lambda=1,Omega=0> =
+ Origin*1
+ B*(J*(J+1)+1)
+ A*-1
+ LambdaSS*(2/3)
+ o*-1
+ gamma*-2

+ p*-1
+ q*-1
+ D*(-J*(J*(J+2)+5)+4)-1)
+ AD*(-J*(J+1)-1)

ΔΩ = ± 1

<J,Lambda=1,Omega=2 + |H| + J,Lambda=1,Omega=1> =
+ B*(-sqrt(2*(J*(J+1)-2)))
+ gamma*(sqrt(2*(J*(J+1)-2))/2)
+ D*(-2*(-J*(J+1)+1)*sqrt(2*(J*(J+1)-2)))
+ AD*((-sqrt(2*(J*(J+1)-2)))/2)
<J,Lambda=1,Omega=2 - |H| - J,Lambda=1,Omega=1> =
+ B*(-sqrt(2*(J*(J+1)-2)))
+ gamma*(sqrt(2*(J*(J+1)-2))/2)
+ D*(-2*(-J*(J+1)+1)*sqrt(2*(J*(J+1)-2)))
+ AD*((-sqrt(2*(J*(J+1)-2)))/2)

<J,Lambda=1,Omega=1 + |H| + J,Lambda=1,Omega=2> =
+ B*(-sqrt(2*(J*(J+1)-2)))
+ gamma*(sqrt(2*(J*(J+1)-2))/2)
+ D*(-2*(-J*(J+1)+1)*sqrt(2*(J*(J+1)-2)))
+ AD*((-sqrt(2*(J*(J+1)-2)))/2)
<J,Lambda=1,Omega=1 - |H| - J,Lambda=1,Omega=2> =
+ B*(-sqrt(2*(J*(J+1)-2)))
+ gamma*(sqrt(2*(J*(J+1)-2))/2)
+ D*(-2*(-J*(J+1)+1)*sqrt(2*(J*(J+1)-2)))
+ AD*((-sqrt(2*(J*(J+1)-2)))/2)

<J,Lambda=1,Omega=1 + |H| + J,Lambda=1,Omega=0> =
+ B*(-sqrt(2*J*(J+1)))
+ gamma*(sqrt(2*J*(J+1))/2)
+ p*((-sqrt(2*J*(J+1)))/2)
+ q*(-sqrt(2*J*(J+1)))
+ D*(2*(J*(J+1)+1)*sqrt(2*J*(J+1)))
+ AD*(sqrt(2*J*(J+1))/2)
<J,Lambda=1,Omega=1 - |H| - J,Lambda=1,Omega=0> =
+ B*(-sqrt(2*J*(J+1)))
+ gamma*(sqrt(2*J*(J+1))/2)
+ p*(sqrt(2*J*(J+1))/2)
+ q*sqrt(2*J*(J+1))
+ D*(2*(J*(J+1)+1)*sqrt(2*J*(J+1)))
+ AD*(sqrt(2*J*(J+1))/2)

<J,Lambda=1,Omega=0 + |H| + J,Lambda=1,Omega=1> =
+ B*(-sqrt(2*J*(J+1)))
+ gamma*(sqrt(2*J*(J+1))/2)
+ p*((-sqrt(2*J*(J+1)))/2)
+ q*(-sqrt(2*J*(J+1)))
+ D*(2*(J*(J+1)+1)*sqrt(2*J*(J+1)))
+ AD*(sqrt(2*J*(J+1))/2)
<J,Lambda=1,Omega=0 - |H| - J,Lambda=1,Omega=1> =

+ B*(-sqrt(2*J*(J+1)))
+ gamma*(sqrt(2*J*(J+1))/2)
+ p*(sqrt(2*J*(J+1))/2)
+ q*sqrt(2*J*(J+1))
+ D*(2*(J*(J+1)+1)*sqrt(2*J*(J+1)))
+ AD*(sqrt(2*J*(J+1))/2)

ΔΩ = ± 2

<J,Lambda=1,Omega=2 + |H| + J,Lambda=1,Omega=0> =
+ q*(sqrt(J*(J*(J+1)-2)*(J+1))/2)
+ D*(-2*sqrt(J*(J*(J*(J+2)-1)-2)))
<J,Lambda=1,Omega=2 - |H| - J,Lambda=1,Omega=0> =
+ q*((-sqrt(J*(J*(J+1)-2)*(J+1)))/2)
+ D*(-2*sqrt(J*(J*(J*(J+2)-1)-2)))
<J,Lambda=1,Omega=0 + |H| + J,Lambda=1,Omega=2> =
+ q*(sqrt(J*(J*(J+1)-2)*(J+1))/2)
+ D*(-2*sqrt(J*(J*(J*(J+2)-1)-2)))
<J,Lambda=1,Omega=0 - |H| - J,Lambda=1,Omega=2> =
+ q*((-sqrt(J*(J*(J+1)-2)*(J+1)))/2)
+ D*(-2*sqrt(J*(J*(J*(J+2)-1)-2)))

Załącznik C. Rodzaje perturbacji spektroskopowych zbadanych w ramach obecnej pracy

Podczas analizy deperturbacyjnej poziomu $A^1\Pi(v = 1–3)$ w molekule $^{12}C^{18}O$ przeprowadzonej w ramach niniejszej dysertacji, występujące w badanym stanie perturbacje miały homogeniczną naturę typu spin-orbita i spin-elektron oraz heterogeniczną typu elektron-rotacja ($\hat{\boldsymbol{L}}$-uncoupling).

a) Oddziaływanie spin-orbita

W przypadku homogenicznego zaburzenia spin-orbita postać hamiltonianu została podana przez Van Vlecka [179]. Stanowi ona rozszerzenie na cząsteczki dwuatomowe rozwiązania równania relatywistycznego, pierwotnie wyprowadzonego dla atomu dwuelektronowego:

$$\begin{aligned}\hat{H}^{SO} = \frac{gs\mu_B}{c}\sum_i \Bigg\{ & \frac{Z_A e}{R_{iA}^3}\left[\left(\hat{R}_i - \hat{R}_A\right) \times \hat{v}_i/2\right] \cdot \hat{s}_i + \\ & + \frac{Z_B e}{R_{iB}^3}\left[\left(\hat{R}_i - \hat{R}_B\right) \times \hat{v}_i/2\right] \cdot \hat{s}_i \Bigg\} - \\ & - \frac{gs\mu_B}{c}\sum_{i\neq j} \frac{e}{R_{ij}^3}\left[\left(\hat{R}_i - \hat{R}_j\right) \times \left(\frac{1}{2}\hat{v}_i - \hat{v}_j\right)\right]\hat{s}_i\end{aligned} \tag{C.1}$$

gdzie:

– pierwsze dwie linijki równania wyrażają bezpośrednie zaburzenie spin-orbita,

– ostatnia linijka równania wyraża interakcję spin-(inna orbita),

– $\hat{v}_i$ jest prędkością i-tego elektronu mierzoną w ustalonym układzie współrzędnych cząsteczki,

– g_s jest współczynnikiem elektronowym Landégo, który wynosi około 2,

– μ_B jest magnetonem Bohra, $\frac{e\hbar}{2mc}$.

Jeśli $\hat{v}_i$ zostanie zastąpione przez $\hat{p}_i/m$, gdzie $\hat{p}_i$ jest pędem elektronu mierzonym w ustalonym układzie współrzędnych cząsteczki i jeśli operator momentu pędu $\hat{l}_i$ zostanie wprowadzony w postaci:

$$\hat{l}_{iA} = \left(\frac{1}{\hbar}\right)\left(\hat{R}_{iA} \times \hat{p}_i\right), \qquad \hat{l}_{iB} = \left(\frac{1}{\hbar}\right)\left(\hat{R}_{iB} \times \hat{p}_i\right) \tag{C.2}$$

wówczas wyrażenie na hamiltonian oddziaływania spin-orbita przyjmuje postać:

$$\hat{H}^{SO} = \frac{\alpha^2}{2}\sum_i \left\{ \frac{Z_A}{R_{iA}^3}\hat{l}_{iA}\cdot\ \hat{s}_i + \frac{Z_B}{R_{iB}^3}\hat{l}_{iB}\cdot\hat{s}_i \right\} - \\ -\frac{\alpha^2}{2}\sum_{i\neq j}\frac{1}{R_{ij}^3}\left(\hat{r}_{ij}\times\hat{p}_i\right)\left(\hat{s}_i + 2\hat{s}_j\right) \tag{C.3}$$

gdzie α jest stałą struktury subtelnej, $\alpha = e^2/\hbar c = 1/137{,}036$. Jeśli elementy macierzy operatorów sum równania (C.3) są obliczane w jednostkach atomowych, wynik końcowy należy pomnożyć przez $109737{,}3\alpha^2 = 5{,}8436$, aby uzyskać wartość w cm^{-1}.

Pierwsza część równania (C.3) przedstawia sprzężenie spin-orbita każdego elektronu w polu dwóch odosobnionych jąder o ładunkach Z_A i Z_B. Jest to operator jednoelektronowy.

Druga część, czyli perturbacje spin-(inna orbita), wynika z oddziaływań między elektronami i powoduje efekt częściowego kompensowania pola jąder odosobnionych. Jej znak jest przeciwny do znaku pierwszej części. Ten operator jest operatorem dwuelektronowym ze względu na człon R_{ij}^{-3}.

Można wykazać [180], że wszystkie odległości elektron-jądro, R_{iK}, można odnieść do wspólnego źródła, zaniedbując jedynie wkład między niesparowanymi elektronami. Zatem dwuelektronową część hamiltonianu spin-orbita można włączyć do pierwszej jednoelektronowej części jako efekt ekranowania. Hamiltonian spin-orbita (C.3) można więc zapisać jako:

$$\hat{H}^{SO} = \sum_i \hat{a}_i\,\hat{l}_i\cdot\hat{s}_i \quad \text{z} \quad \hat{a}_i\hat{l}_i = \sum_K \frac{\alpha^2}{2}\frac{Z_{eff,K}}{R_{iK}^3}\hat{l}_{iK} \tag{C.4}$$

gdzie $\hat{l}_{iK}$ jest orbitalnym momentem pędu i-tego elektronu wokół jądra K, a $Z_{eff,K}$ to efektywny ładunek K-tego jądra, który jest mniejszy niż Z_K, ponieważ część spin-(inna orbita) powoduje efekt ekranowania ładunku jądrowego zazwyczaj o 20–50%. [181–183]. Należy zauważyć, że $\hat{a}$ jest operatorem, który działa tylko na radialną część funkcji falowej.

W równaniu (C.4), $\hat{H}^{SO}$ jest operatorem jednoelektronowym. Rozsądnie jest unikać dyskusji na temat dalszych uproszczonych efektywnych form tego operatora, takich jak $A\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}$, ponieważ formy takie doprowadziły do wielu błędów w literaturze [84]. Reguły wyboru mikroskopowego operatora $\hat{H}^{SO}$ opierają się na jego symetrii względem operacji grupy punktowej cząsteczki dwuatomowej, $C_{\infty v}$ (heteronuklearnej) lub $D_{\infty v}$ (homonuklearnej). Czynnik $\hat{a}$ operatora $\hat{H}^{SO}$ jest niezmienny pod wszystkimi operacjami

symetrii. Termin $\hat{l}_i \cdot \hat{s}_i$ można rozszerzyć jako

$$\hat{l}_i \cdot \hat{s}_i = \hat{l}_{iZ} \cdot \hat{s}_{iZ} + \frac{1}{2}\left(\hat{l}_i^+ \hat{s}_i^- + \hat{l}_i^- \hat{s}_i^+\right), \quad \text{gdzie } \hat{l}_{iZ} = \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial \phi} \tag{C.5}$$

Operator $\partial/\partial\phi$ zmienia swój znak (podobnie jak ϕ) po odbiciu przez dowolną płaszczyznę zawierającą dwa jądra [84]. W konsekwencji, jak można było się spodziewać, dla stanów $\Sigma^{\pm}$ operator spin-orbita musi mieć zerowe elementy macierzy diagonalnej, ale co mniej oczywiste, niezerowe elementy macierzy pozadiagonalnej pomiędzy stanami $\Sigma^{\pm}$ i $\Sigma^{\mp}$. Nieznajomość tej reguły wyboru elementów macierzy spin-orbita $\Sigma^+ \sim \Sigma^-$ doprowadziła do wielu błędów w literaturze.

Reguły wyboru elementów macierzy $\widehat{H}^{SO}$ można podsumować następująco [184]:

$$\begin{aligned} &\Delta J = 0 \quad \Delta\Omega = 0 \quad g \nleftrightarrow u \quad e \nleftrightarrow f \quad \Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^- \\ &\Delta S = 0 \quad \text{lub} \quad \Delta S = \pm 1 \quad \Delta\Lambda = \Delta\Sigma = 0 \quad \text{lub} \quad \Delta\Lambda = -\Delta\Sigma = \pm 1. \end{aligned} \tag{C.6}$$

W przybliżeniu pojedynczej konfiguracji, jeśli dwa oddziałujące stany należą do tej samej konfiguracji, to $\Delta\Lambda = \Delta\Sigma = 0$, lub, jeśli dwa stany różnią się co najwyżej o jeden spin-orbital, to $\Delta\Lambda = -\Delta\Sigma = \pm 1$. Jeśli używana jest bardziej złożona forma operatora spin-orbita $\widehat{H}^{SO}$, reguły wyboru są identyczne, ale, ponieważ oddziaływanie spin-(inna orbita) jest operatorem dwuelektronowym, należy wziąć pod uwagę dodatkowe elementy macierzy, różne od zera między konfiguracjami, które różnią się o dwa spin-orbitale. Ponadto oddziaływanie spin-(inna orbita) będzie znacząco przyczyniać się do diagonalnych stałych spin-orbita w przypadkach, gdy bezpośrednie oddziaływanie tego typu wynosi zero (np. stany $^2\Delta$ wynikające z konfiguracji $\sigma\pi^2$ [185], $^3\Delta_g$ pochodzące z konfiguracji $\pi_u^2\pi_g^2$ [186]).

Dla elementów macierzy diagonalnej (diagonalnej we wszystkich liczbach kwantowych, w tym *S*), możemy zdefiniować stałą sprzężenia spin-orbita *A* jako

$$\left\langle \Lambda, \Sigma, S, \Omega, v \left| \widehat{H}^{SO} \right| \Lambda, \Sigma, S, \Omega, v \right\rangle = A_{\Lambda,v}\Lambda\Sigma. \tag{C.7}$$

Oznacza to, że poziomy struktury subtelnej powinny być równomiernie rozmieszczone (proporcjonalnie do czynnika $A\Lambda$), jednak efekty spin-orbita drugiego rzędu mogą zniekształcać równo-odległy wzór struktury subtelnej.

Dla stanów $\Lambda > 0$ efekty spin-orbita drugiego rzędu powodują dwa typy przesunięć poziomów niezależnych od *J*: proporcjonalne do $\Lambda\Sigma$ (postać elementu macierzy diagonalnej spin-orbita) lub do $[3\Sigma^2 - S(S+1)]$ (postać elementu macierzy diagonalnej spin-spin). Efekty spin-orbita drugiego rzędu nie są obserwowalne dla stanów $^1\Sigma$ i $^2\Sigma$,

ponieważ nie powodują one żadnych nowych podziałów poziomów ani zmian w istniejących separacjach. W przypadku stanów Σ ze spinem wypadkowym $S > \frac{1}{2}$, efekty spin-orbita drugiego rzędu są obserwowalne tylko jako przesunięcia podobne do formy oddziaływania spin-spin [187].

b) <u>Oddziaływanie spin-elektron</u>

Podczas analizy deperturbacyjnej poziomu $A^1\Pi(v = 3)$ uwzględniono również oddziaływanie spin-elektron, będące typem perturbacji homogenicznej, rotacyjnej. Dla niediagonalnych elementów operatora $\widehat{H}^{SE}$ $(1/2\mu R^2)\left(\hat{L}^+\hat{S}^- + \hat{L}^-\hat{S}^+\right)$ reguły wyboru są takie same ($\Delta\Omega = 0$, $\Delta\Lambda = -\Delta\Sigma = \pm 1$) jak dla części operatora spin-orbita:

$$\frac{1}{2}\sum_i \hat{a}_i\left(\hat{l}_i^+\hat{s}_i^- + \hat{l}_i^-\hat{s}_i^+\right), \tag{C.8}$$

z tą różnicą, że dla $\widehat{H}^{SE}$, $\Delta S = 0$.

Subtelna, ale bardzo ważna różnica pomiędzy operatorami $\widehat{H}^{SE}$ oraz $\widehat{H}^{SO}$ jest taka, iż $\widehat{H}^{SE}$ angażuje dwa elektrony:

$$\hat{L}^+\hat{S}^- = \sum_i \hat{l}_i^+ \sum_j \hat{s}_j^- = \sum_i \hat{l}_i^+\hat{s}_i^- + \sum_{i<j} \hat{l}_i^+\hat{s}_j^-, \tag{C.9}$$

podczas gdy $\widehat{H}^{SO}$ zawiera tylko sumowanie $\sum_i \hat{l}_i^+\hat{s}_i^-$ angażujące ten sam elektron zarówno dla $\hat{l}^+$ jak i $\hat{s}^-$. W operatorze $\widehat{H}^{SE}$, $\sum_{i<j} \hat{l}_i^+\hat{s}_j^-$, są zatem operatory dwu-elektronowe i mogą powodować niezerowe elementy macierzy pomiędzy funkcjami falowymi, które różnią się dwoma orbitalami spinowymi.

Ponadto operator $B(R) = \hbar^2/2\mu R^2$ oddziałuje na część oscylacyjną funkcji falowej,

$$\langle v|B(R)|v'\rangle = \langle v|\hbar^2/2\mu R^2|v'\rangle. \tag{C.3.10}$$

$\langle v|\hbar^2/2\mu R^2|v'\rangle$ można przybliżyć wartością $(\hbar^2/2\mu R_C^2)\ \langle v|v'\rangle$, gdzie R_C jest punktem przecięcia dwóch elektronowych krzywych potencjalnych. Jeśli te dwa oddziałujące stany elektronowe mają identyczne krzywe potencjalne (w przybliżeniu typu *pure precession*), to

$$B_{vv'} \equiv \langle v|B(R)v'|\rangle \approx B_v\delta_{vv'}. \tag{C.3.11}$$

Gdy te dwie krzywe potencjalne są dobrze scharakteryzowane, elementy macierzowe $B_{vv'}$ można obliczyć numerycznie. Dla niemal identycznych potencjałów, elementy macierzowe $B_{vv'}$ wykazują znacznie mniejsze podobieństwo do funkcji Diraca $\delta_{vv'}$ niż oscylacyjne całki nakrywania $\langle v|v'\rangle$.

c) Oddziaływanie elektron-rotacja typu $\hat{\boldsymbol{L}}$-uncoupling

Trzecim typem zaburzenia występującym w stanie $A^1\Pi(v = 1–3)$ molekuły $^{12}C^{18}O$ jest heterogeniczna perturbacja elektron-rotacja typu $\hat{\boldsymbol{L}}$-uncoupling. Zachodzi ona pomiędzy stanami o różnej liczbie kwantowej Ω i Λ ($\Delta\Omega = \Delta\Lambda = \pm 1$), ale charakteryzujących się taką samą liczbą S oraz Σ ($\Delta S = \Delta\Sigma = 0$).

W części rotacyjnej hamiltonianu, $\hat{H}^{rot}$, jednym z członów, który jest pomijany w przybliżeniu Borna-Oppenheimera jest: $-(1/2\mu R^2)\left(\hat{J}^+\hat{L}^- + \hat{J}^-\hat{L}^+\right)$, który jest operatorem $\hat{\boldsymbol{L}}$-uncoupling. Operator ten odpowiada za przejście wraz ze wzrostem J od przypadku *(a)* Hunda do przypadku *(d)*. Ten specyficzny typ zaburzenia rotacyjnego jest często nazywany *perturbacją żyroskopową*.

Ponieważ $\hat{J}^+\hat{L}^- = \hat{J}^+\sum_i \hat{l}_i^-$, operator $\hat{\boldsymbol{L}}$-uncoupling jest operatorem jednoelektronowym, a co za tym idzie, w przybliżeniu pojedynczej konfiguracji, układ dwóch oddziałujących stanów może różnić się nie więcej niż o jeden spin-orbital. Część elektronowa elementu macierzy zaburzeń jest wtedy proporcjonalna do tego samego parametru $\langle\pi^+|\hat{l}^+|\sigma\rangle$ lub b, który pojawił się już w zaburzeniu spin-elektron. Jednak ze względu na obecność operatora $\hat{J}^+$, całkowity element macierzy operatora $B(R)\,\hat{J}^+\hat{L}^-$ między $\langle\Omega - 1|$ i $|\Omega\rangle$ jest proporcjonalny do $[J(J+1) - \Omega(\Omega-1)]^{1/2}$.

Jeśli dwa oddziałujące stany są wystarczająco odległe od siebie pod względem energii, ten typ interakcji powoduje rozszczepienie między składowymi *e* i *f* zdegenerowanego stanu Λ. Podwojenie Λ stanu $^1\Pi_1$, spowodowane interakcją ze stanem $^1\Sigma_0$ za pośrednictwem operatora $\hat{\boldsymbol{L}}$-uncoupling, zostało omówione przez Hougena [93].

Zaburzenia elektron-rotacja typu $\hat{\boldsymbol{L}}$-uncoupling występują zarówno pomiędzy stanami rydbergowskimi jaki i nierydbergowskimi. W mojej pracy miałam do czynienia z jedynie tym drugim przypadkiem. Zaburzenia $\hat{\boldsymbol{L}}$-uncoupling pojawiają się dla stanów, których konfiguracje różnią się jednym orbitalem. W literaturze znanych jest wiele przykładów zaburzeń między niemal zdegenerowanymi poziomami różnych v np. $A^1\Pi(v = 1) \sim D^1\Delta(v = 1)$, $A^1\Pi(v = 3) \sim D^1\Delta(v = 4)$ oraz $A^1\Pi(v = 1, 2, 3) \sim [I^1\Sigma^-(v = 2, 3, 5)]$ [86], jak również $A^1\Pi(v = 1) \sim [D^1\Delta(v = 1),\ I^1\Sigma^-(v = 1),\ I^1\Sigma^-(v = 2)]$ [171]. Zaburzenia te powodują silnie zależne od J podwojenie Λ, które zmienia znak w punkcie kulminacyjnym zaburzenia.

Załącznik D. Charakterystyka zaobserwowanych przejść powstałych w wyniku oddziaływań wewnątrz-molekularnych

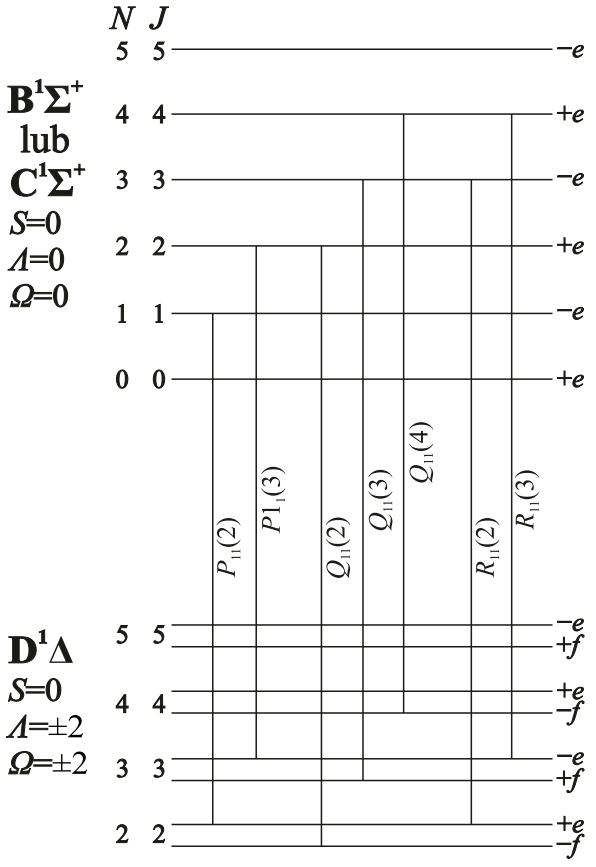
W wyniku oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych następuje częściowe zmieszanie funkcji falowych poziomów energetycznych. To oznacza, że zaburzone poziomy przejmują wzajemnie od siebie część swojego charakteru. Najważniejszą konsekwencją takiej wymiany jest pojawienie się dodatkowych linii (tzw. *ekstralinii*) w widmach przejść promienistych związanych z zaburzonymi poziomami. Ekstralinie są zwykle słabsze niż główne przejścia danej gałęzi. Im bliżej siebie znajdują się poziomy niezaburzone spełniające reguły wyboru dla perturbacji (*7.1. Czym są perturbacje*) i im większe jest prawdopodobieństwo ich oddziaływania wyrażone wielkością czynnika Francka-Condona, tym bardziej mieszają się ich funkcje falowe.

Sposób w jaki powstają takie dodatkowe linie można wyjaśnić na podstawie przejścia $^{12}C^{18}O$ $B^1\Sigma^+ - D^1\Delta(0, 1)$ w paśmie $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 1)$ opisanego w niniejszej dysertacji. $B^1\Sigma^+(v = 0)$ i $A^1\Pi(v = 1)$ to odpowiednio górny i dolny poziom tego pasma, natomiast $D^1\Delta(v = 1)$ leżąc w energetycznym sąsiedztwie poziomu $A^1\Pi(v = 1)$, powoduje jego zaburzanie. W obszarze tego oddziaływania, poziom $D^1\Delta(v = 1)$ częściowo przejmuje charakter poziomu $A^1\Pi(v = 1)$ i tym samym zaczyna brać udział w niektórych przejściach promienistych związanych ze stanem $B^1\Sigma^+(v = 0)$. Prowadzi to do pojawienia się w widmie pasma $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 1)$ ekstralinii należących do pasma $B^1\Sigma^+ - D^1\Delta(0, 1)$, tj. ${}^pP_{11ee}(27)$, ${}^qQ_{11ef}(27)$, oraz ${}^rR_{11ee}(27)$. W wyniku oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych spada intensywność linii głównych w miejscach oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych. Ponadto suma intensywności każdej pary linii, czyli zaburzonej i ekstralinii jest równa intensywności linii w przypadku braku zaburzenia. Można więc powiedzieć, że ekstralinie „zapożyczają" intensywność od linii zaburzonych, powodując ich osłabienie oraz przesuniecie w skali energii.

Wszystkie zaobserwowane w tej pracy przejścia spektralne, które powstały w wyniku oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych są zabronione regułami wyboru (6.2.1) $\Delta\Lambda = 0 \pm 1$, (6.2.2) $\Delta S = 0$ oraz zakazem kombinowania stanów Σ^+ i Σ^-. Mogły więc one powstać wyłącznie na skutek perturbacji $A^1\Pi \sim [D^1\Delta, I^1\Sigma^-, a'^3\Sigma^+, e^3\Sigma^-, d^3\Delta]$. W ramach analizy trzynastu pasm emisyjnych i absorbcyjnych w molekule $^{12}C^{18}O$ zaobserwowałam ekstralinie należące do następujących pasm:

a) System $^1\Sigma^+ - {}^1\Delta$ w pasmach $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 1)$, $C^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 1)$ oraz $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 3)$.

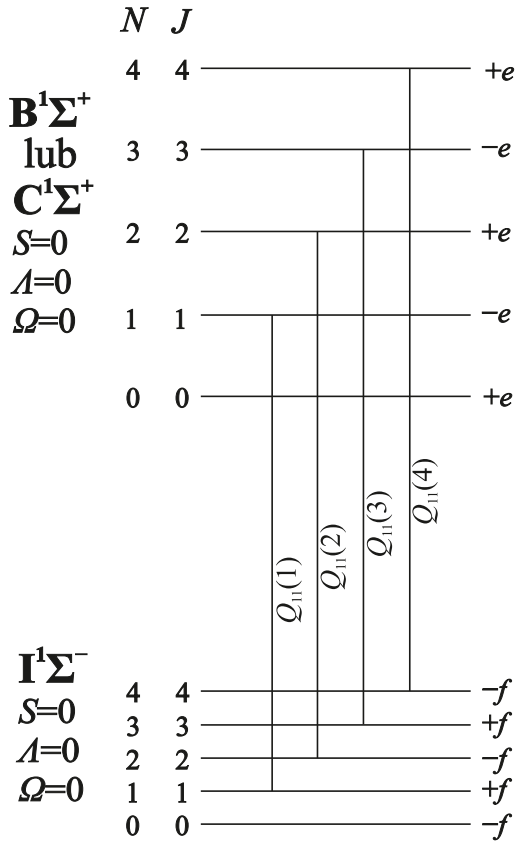
Przejścia promieniste w ramach systemu $^1\Sigma^+ - {}^1\Delta$ są zabronione regułą wyboru (6.2.1) $\Delta\Lambda = 0 \pm 1$. Powstają więc one na skutek zapożyczenia części charakteru $A^1\Pi$ przez stan $D^1\Delta$ w oddziaływaniu $A^1\Pi \sim D^1\Delta$. W przejściu $^1\Sigma^+ - {}^1\Delta$ stan dolny $D^1\Delta$ posiada zerowy wypadkowy spin elektronowy, a więc nie wykazuje rozszczepienia multipletowego oraz rozróżnienia przypadku Hunda. Z uwagi na niezerowy rzut orbitalnego momentu pędu ($\Lambda = 2$) na oś cząsteczki wyróżnioną przez pole elektryczne, występuje w nim podwójna degeneracja poziomów rotacyjnych. Degenerację tę likwidują słabe oddziaływania z innymi stanami elektronowymi, często dość odległymi w skali energii, co skutkuje nieznacznym rozsunięciem składowych $F_e(J)$ i $F_f(J)$. Całkowity elektronowy moment pędu Ω dla stanu $D^1\Delta$ wynosi 2, stąd $J_{min} = 2$ zgodnie z zależnością ($J_{min} = |\Lambda|$). Schemat przejść rotacyjnych w ramach systemu $^1\Sigma^+ - {}^1\Delta$, na przykładzie zaobserwowanych układów pasm $B^1\Sigma^+ - D^1\Delta$ oraz $C^1\Sigma^+ - D^1\Delta$, przedstawia rys. 40. W przejściach tych powstają trzy gałęzie: $P_{11ee}(J)$, $Q_{11ef}(J)$ i $R_{11ee}(J)$. Kombinacja składowych *e* stanu górnego ze składowymi *f* stanu dolnego tworzy gałąź $Q_{11ef}(J)$. Przejścia pomiędzy podpoziomami *e* tworzą gałęzie $R_{11ee}(J)$ i $P_{11ee}(J)$.

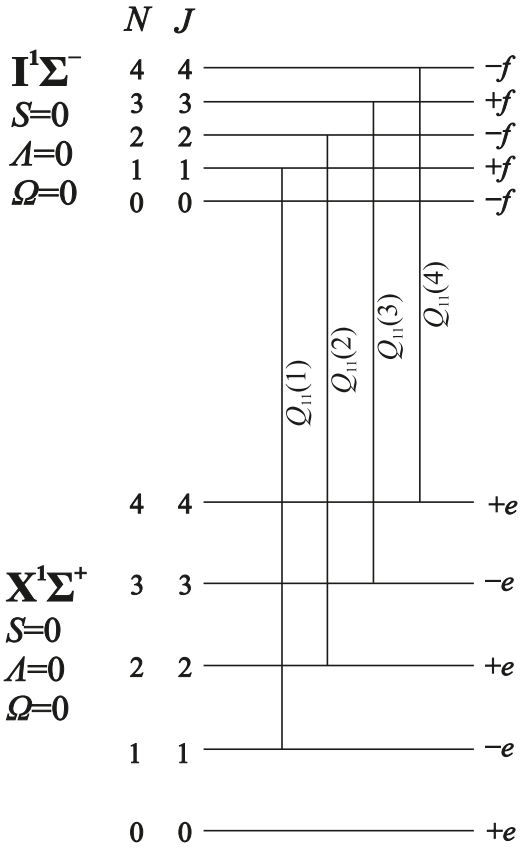


Rys. 40. Schemat przejść rotacyjnych systemu $^1\Sigma^+ - {}^1\Delta$ na przykładzie układów pasm $B^1\Sigma^+ - D^1\Delta$ oraz $C^1\Sigma^+ - D^1\Delta$.

b) System $^1\Sigma^+ - {}^1\Sigma^-$ w pasmach $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 1)$, $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 2)$, $C^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 2)$, $A^1\Pi - X^1\Sigma^+(2, 0)$ oraz $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ (3, 0).

Przejścia w ramach systemu $^1\Sigma^+ - {}^1\Sigma^-$ są zabronione zakazem kombinowania stanów Σ^+ i Σ^- (reguła 6.2.5). Powstają więc one dzięki perturbacji stanu $I^1\Sigma^-$ ze stanem $A^1\Pi$ i tym samym zapożyczeniu części charakteru $A^1\Pi$ przez stan $I^1\Sigma^-$. Oddziaływanie to ma naturę rotacyjno-elektronową, czyli jest zależne od J, a więc znika dla $J = 0$. Dlatego też przejście $Q_{11ef}(0)$ nie powstaje. W związku z tym gałąź ta rozpoczyna się od $J = 1$. W omawianym przejściu gałęzie P_{11ee} i R_{11ee} nie powstają ze względu na brak składowych e podwojenia Λ w stanie $^1\Sigma^-$. Schemat przejść systemu $^1\Sigma^+ - {}^1\Sigma^-$ na przykładzie zaobserwowanych układów pasm $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^-$, $C^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^-$ oraz $I^1\Sigma^- - X^1\Sigma^+$ przedstawia rys. 41.





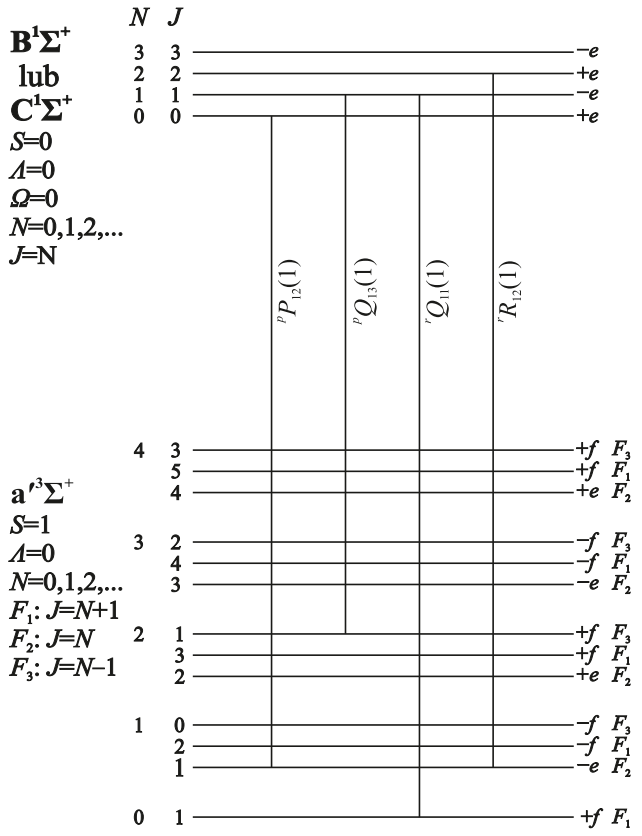
Rys. 41. Schemat przejść rotacyjnych systemu $^1\Sigma^+ - {}^1\Sigma^-$ na przykładzie układów pasm $B^1\Sigma^+ - I^1\Sigma^-$, $C^1\Sigma^+ - I^1\Sigma^-$ oraz $I^1\Sigma^- - X^1\Sigma^+$.

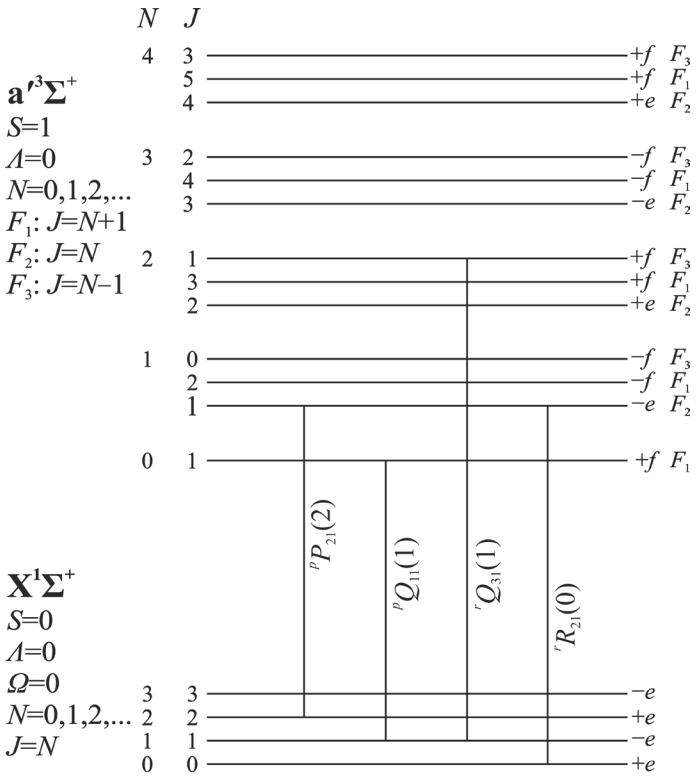
Stany $^1\Sigma^+$ oraz $^1\Sigma^-$ różnią się parzystością całkowitą, a więc poziomy rotacyjne stanu $^1\Sigma^-$ o parzystej rotacyjnej liczbie kwantowej są ujemne, a o nieparzystej – dodatnie. Z kolei w stanie $^1\Sigma^+$ rzecz się ma dokładnie odwrotnie. Ze względu na zerowy wypadkowy spin elektronowy oba typy stanów są singletowe. Z tego powodu brak jest w nich rozszczepienia multipletowego oraz rozróżnienia przypadku Hunda.

c) System $^1\Sigma^+ - {}^3\Sigma^+$ w pasmach $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 1)$, $(1, 1)$, $C^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 1)$, $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 3)$, $C^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 3)$, $A^1\Pi - X^1\Sigma^+(1, 0)$, $A^1\Pi - X^1\Sigma^+(2, 0)$ oraz $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ $(3, 0)$.

Zgodnie z regułą (6.2.2) dozwolone są tylko przejścia między stanami o tej samej multipletowości, zatem przejścia w ramach systemu $^1\Sigma^+ - {}^3\Sigma^+$ są zabronione. Powstają one wyłącznie dzięki perturbacji $a'^3\Sigma^+ \sim A^1\Pi$ powodującej zapożyczenie części charakteru $A^1\Pi$ przez stan $a'^3\Sigma^+$. Stan typu $^1\Sigma^+$ został już wcześniej scharakteryzowany. W stanie $^3\Sigma^+$, ze względu na wypadkowy spin elektronowy wynoszący $S = 1$, ma miejsce

rozszczepienie multipletowe (spinowe) na trzy składowe (F_1, F_2 oraz F_3), co oznacza, że każdej wartości liczby kwantowej całkowitego momentu pędu bez spinu (N) odpowiadają trzy wartości rotacyjnej liczby kwantowej J. Ze względu na zerowy rzut wypadkowego orbitalnego momentu pędu ($\Lambda = 0$) brak jest podwojenia Λ w tym stanie. Z tego powodu stan ten należy w całości do przypadku *(b)* Hunda. Schemat przejść rotacyjnych systemu $^1\Sigma^+ - {}^3\Sigma^+$ został przedstawiony na rys. 42 na przykładzie zaobserwowanych układów pasm $B^1\Sigma^+$(lub $C^1\Sigma^+$) – $a'^3\Sigma^+$ oraz $a'^3\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$, w których powstają 4 gałęzie: ${}^pP_{12ee}$, ${}^rQ_{11ef}$, ${}^pQ_{13ef}$, ${}^rR_{12ee}$ oraz ${}^pP_{21ee}$, ${}^pQ_{11fe}$, ${}^rQ_{31fe}$, ${}^rR_{21ee}$ odpowiednio.





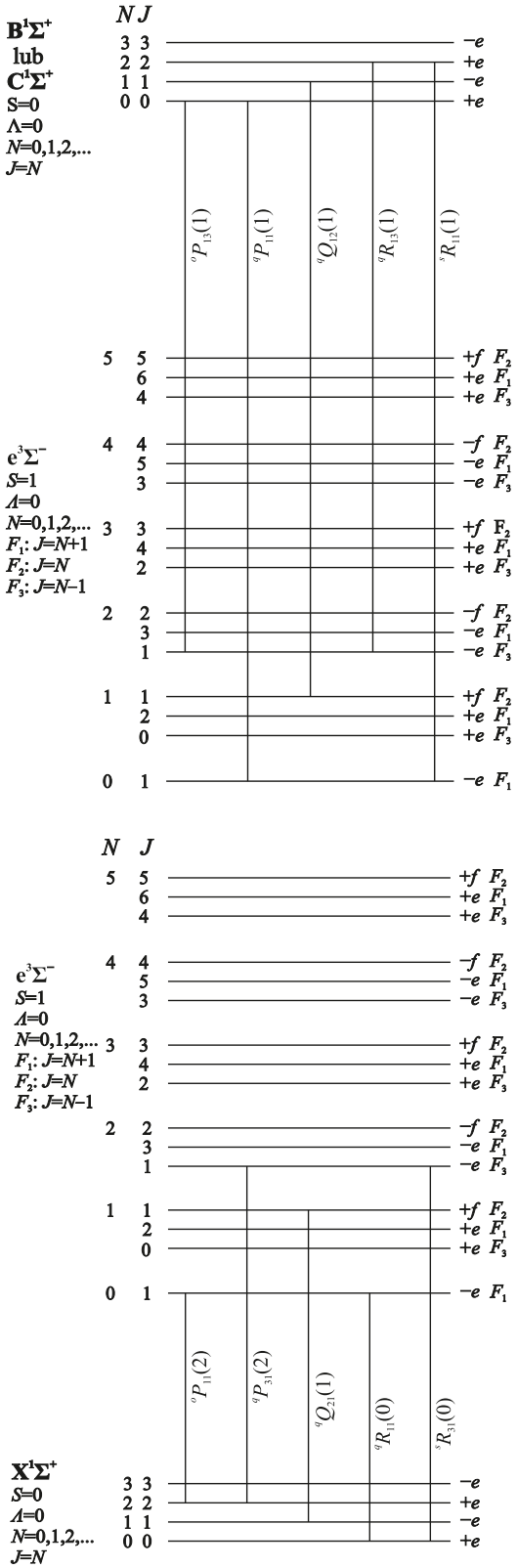
Rys. 42. Schemat przejść rotacyjnych systemu $^1\Sigma^+ - {}^3\Sigma^+$ na przykładzie układów pasm $B^1\Sigma^+ - a'^3\Sigma^+$, $C^1\Sigma^+ - a'^3\Sigma^+$ oraz $a'^3\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$.

O kolejności energetycznej składowych rozszczepienia spinowego F_1, F_2, F_3 decyduje sprzężenie spin-rotacja $\left(\gamma\widehat{\boldsymbol{N}}\cdot\widehat{\boldsymbol{S}},\right)$ oraz wewnątrz-stanowe oddziaływanie spin-spin $\left(\widehat{H}^{ss}=\lambda\left(3\hat{S}_z^2-\widehat{\boldsymbol{S}}^2\right)\right)$. Znaki i wartości stałych λ oraz γ determinują, które kombinacje $J = N+1,\ N,\ N-1$ znajdują się wyżej, a które niżej. Dlatego też kolejność składowych multipletowych ze względu na liczbę kwantową J jest w znacznej mierze nieintuicyjna, jak to można zaobserwować na rys. 42 dla stanu $a'^3\Sigma^+$.

d) System $^1\Sigma^+ - {}^3\Sigma^-$ w pasmach $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0,\ 2)$, $C^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0,\ 2)$ oraz $A^1\Pi - X^1\Sigma^+(2,\ 0)$

Przejścia spektralne w ramach systemu $^1\Sigma^+ - {}^3\Sigma^-$ są zabronione ze względu na regułę wyboru $\Delta S = 0$. Powstają one z powodu oddziaływania stanów $e^3\Sigma^-$ oraz $A^1\Pi$. Stan typu $^3\Sigma^+$ został opisany w poprzednim akapicie, a stan $^3\Sigma^-$ różni się od niego jedynie tym, iż jego poziomy rotacyjne o parzystej liczbie kwantowej J są ujemne, a o nieparzystej – dodatnie. Schemat przejścia typu $^1\Sigma^+ - {}^3\Sigma^-$ został przedstawiony na rys. 43 na przykładzie układów pasm $B^1\Sigma^+$(lub $C^1\Sigma^+$) – $e^3\Sigma^-$ oraz $e^3\Sigma^- - X^1\Sigma^+$, dla których powstaje 5 gałęzi: ${}^oP_{13ee}$, ${}^qP_{11ee}$, ${}^qQ_{12ef}$, ${}^qR_{13ee}$, ${}^sR_{11ee}$ oraz ${}^oP_{11ee}$, ${}^qP_{31ee}$, ${}^qQ_{21fe}$, ${}^qR_{11ee}$, ${}^sR_{31ee}$

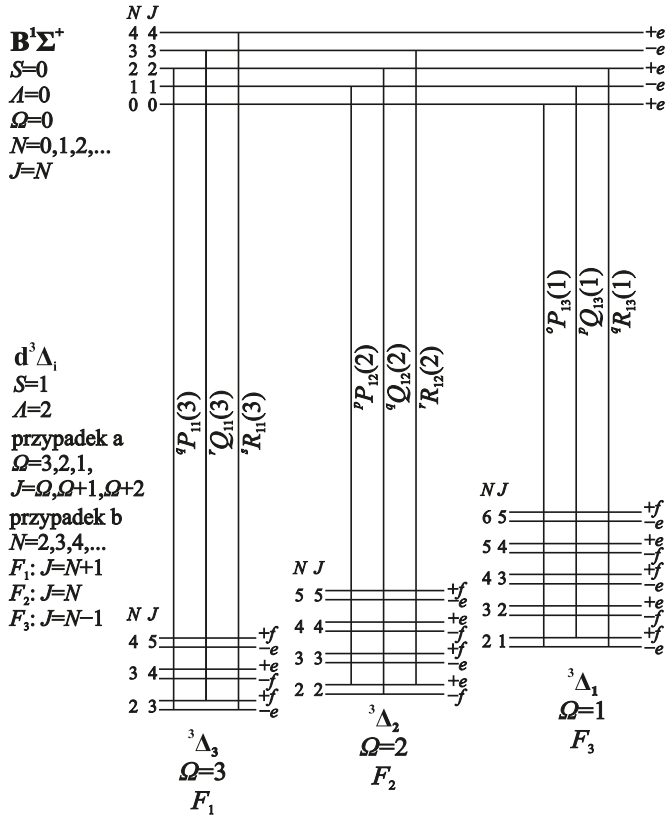
odpowiednio.

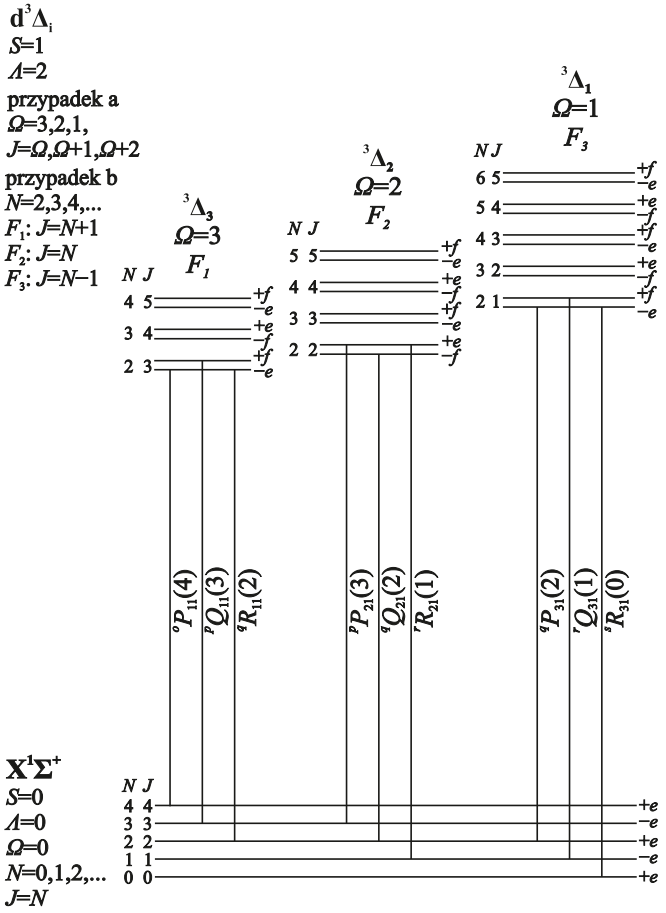


Rys. 43. Schemat przejść rotacyjnych systemu $^1\Sigma^+ - {}^3\Sigma^-$ na przykładzie układów pasm $B^1\Sigma^+ - e^3\Sigma^-$ lub $C^1\Sigma^+ - e^3\Sigma^-$ oraz $e^3\Sigma^- - X^1\Sigma^+$.

e) System $^1\Sigma^+ - {}^3\Delta$ w paśmie pasmach $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi(0, 2)$ oraz $A^1\Pi - X^1\Sigma^+(2, 0)$.

Przejścia rotacyjne systemu $^1\Sigma^+ - {}^3\Delta$ należą do podwójnie wzbronionych ze względu na reguły wyboru $\Delta\Lambda = 0, \pm1$ oraz $\Delta S = 0$. Powstają one dzięki zmieszaniu charakterów stanów $d^3\Delta$ oraz $A^1\Pi$ podczas ich oddziaływania typu spin-orbita. W stanie $^3\Delta$ występuje podwojenie Λ z uwagi na niezerowy rzut orbitalnego momentu pędu ($\Lambda = 2$) na oś cząsteczki skutkujące składowymi $F_e(J)$ oraz $F_f(J)$. Ze względu na wypadkowy spin wszystkich elektronów wynoszący $S = 1$, omawiany stan posiada trzy składowe multipletu: F_1, F_2 oraz F_3. W tym przypadku poziomy rotacyjne przechodzą zwykle od przypadku *(a)* do *(b)* Hunda w miarę wzrastającej szybkości rotacji zrębów atomowych molekuły. W przejściach tych powstaje po 9 gałęzi: ${}^qP_{11ee}, {}^pP_{12ee}, {}^oP_{13ee}, {}^rQ_{11ef}, {}^qQ_{12ef}, {}^pQ_{13ef}, {}^sR_{11ee}, {}^rR_{12ee}, {}^qR_{13ee}$ dla systemu $^1\Sigma^+ - {}^3\Delta$ oraz ${}^oP_{11ee}, {}^pP_{21ee}, {}^qP_{31ee}, {}^pQ_{11fe}, {}^qQ_{21fe}, {}^rQ_{31fe}, {}^qR_{11ee}, {}^rR_{21ee}, {}^sR_{31ee}$ dla systemu $^3\Delta - {}^1\Sigma^+$. Schemat przejść został przedstawiony na rys. 44 na przykładzie układów pasm $B^1\Sigma^+ - d^3\Delta$ oraz $d^3\Delta - X^1\Sigma^+$.





Rys. 44. Schemat przejść rotacyjnych systemu $^3\Delta - {}^1\Sigma^+$ na przykładzie układów pasm $B^1\Sigma^+ - d^3\Delta$ oraz $d^3\Delta - X^1\Sigma^+$.

Bibliografia

[1] Malicka MI, Ryzner S, Heays AN, de Oliveira N, Field RW, Ubachs W, et al. High-resolution Fourier-transform spectroscopy and deperturbation analysis of the $A^1\Pi$ (v=1) level in $^{12}C^{18}O$. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer 2020;255:107243. https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2020.107243.

[2] Malicka MI, Ryzner S, Heays AN, de Oliveira N, Field RW, Ubachs W, et al. Deperturbation analysis of the $A^1\Pi$(v=2) level in the $^{12}C^{18}O$ isotopologue. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer 2021;273:107837. https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2021.107837.

[3] Malicka MI, Field RW, Ryzner S, Stasik A, Ubachs W, Heays AN, et al. FT-spectroscopy of the $^{12}C^{18}O$ rare isotopologue and deperturbation analysis of the $A^1\Pi$ (v=3) level. Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy 2024;312:124011. https://doi.org/10.1016/j.saa.2024.124011.

[4] Eidelsberg M, Rostas F. Spectroscopic, absorption and photodissociation data for CO and isotopic-species between 91 and 115 nm. Astronomy & Astrophysics 1990;235:472–89.

[5] Eidelsberg M, Benayoun JJ, Viala Y, Rostas F. Atlas of the absorption dissociation spectra of CO and its isotopes between 91.2-nm and 115.2-nm. Astronomy & Astrophysics Supplement Series 1991;90:231–82.

[6] Eidelsberg M, Benayoun JJ, Viala Y, Rostas F, Smith PL, Yoshino K, et al. Recalibration of the absorption photodissociation spectra of CO and its isotopes between 91 nm and 115 nm. Astronomy & Astrophysics 1992;265:839–42.

[7] Beaty LM, Braun VD, Huber KP, Le Floch AC. A High-Resolution ^{18}O Isotope Study in the Vacuum Ultraviolet of the $A^1\Pi$ - $X^1\Sigma^+$ 4th Positive System of CO. Astrophysical Journal Supplement Series 1997;109:269–77. https://doi.org/10.1086/312976.

[8] Steinmann CM, Rohwer EG, Stafast H. Accurate laboratory wavelengths of the vacuum ultraviolet A(v’ = 3) - X(v’’ = 0) band $^{12}C^{17}O$ and $^{12}C^{18}O$. Astrophysical Journal 2003;590:L123–6. https://doi.org/10.1086/376750.

[9] Du Plessis A, Rohwer EG, Steenkamp CM. Accurate laboratory wavelengths of the $A^1\Pi$(v’=0-5) - $X^1\Sigma^+$(v”=0) vibronic bands of $^{12}C^{17}O$ and $^{12}C^{18}O$. Astrophysical Journal Supplement Series 2006;165:432–7. https://doi.org/10.1086/504428.

[10] Du Plessis A, Rohwer EG, Steenkamp CM. Investigation of four carbon monoxide

isotopomers in natural abundance by laser-induced fluorescence in a supersonic jet. Journal of Molecular Spectroscopy 2007;243:124–33. https://doi.org/10.1016/j.jms.2007.01.009.

[11] Eidelsberg M, Roncin JY, Le Floch A, Launay F, Letzelter C, Rostas J. Reinvestigation of the vacuum ultraviolet-spectrum of CO and isotopic-species – the $B^1\Sigma^+ \leftrightarrow X^1\Sigma^+$ transition. Journal of Molecular Spectroscopy 1987;121:309–36. https://doi.org/10.1016/0022-2852(87)90055-5.

[12] Drabbels M, Heinze J, Termeulen JJ, Meerts WL. High-resolution double-resonance spectroscopy on Rydberg states of CO. Journal of Chemical Physics 1993;99:5701–11. https://doi.org/10.1063/1.465919.

[13] Ubachs W, Hinnen PC, Hansen P, Stolte S, Hogervorst W, Cacciani P. Laser spectroscopic studies of the $C^1\Sigma^+$, ($\nu = 0$) and ($\nu = 1$) states of CO. Journal of Molecular Spectroscopy 1995;174:388–96. https://doi.org/10.1006/jmsp.1995.0010.

[14] Lemaire JL, Heays AN, Eidelsberg M, Gavilan L, Stark G, Federman SR, et al. Atlas of new and revised high-resolution spectroscopy of six CO isotopologues in the 101-115nm range Transition energies of the ν'=0, 1, 2, and 3 to ν''=0 bands of the $B^1\Sigma^+$, $C^1\Sigma^+$, and $E^1\Pi$ to $X^1\Sigma^+$ states, related term values, and molecular constants. Astronomy & Astrophysics 2018;614:A114. https://doi.org/10.1051/0004-6361/201732114.

[15] Haridass C, Reddy SP, Le Floch AC. The Fourth Positive ($A^1\Pi$ - $X^1\Sigma^+$) System of $^{12}C^{18}O$ and $^{13}C^{18}O$: Perturbations in the $A^1\Pi$ State. Journal of Molecular Spectroscopy 1994;167:334–52. https://doi.org/10.1006/jmsp.1994.1240.

[16] Visser R, van Dishoeck EF, Black JH. The photodissociation and chemistry of CO isotopologues: applications to interstellar clouds and circumstellar disks. Astronomy & Astrophysics 2009;503:323-U56. https://doi.org/10.1051/0004-6361/200912129.

[17] Garrod RT, Weaver SLW, Herbst E. Complex chemistry in star-forming regions: An expanded gas-grain warm-up chemical model. Astrophysical Journal 2008;682:283–302. https://doi.org/10.1086/588035.

[18] Lyons JR, Young ED. CO self-shielding as the origin of oxygen isotope anomalies in the early solar nebula. Nature 2005;435:317–20. https://doi.org/10.1038/nature03557.

[19] Sheffer Y, Federman SR, Lambert DL, Cardelli JA. Fractionation of CO in the

Diffuse Clouds toward zeta Ophiuchi. Astrophysical Journal 1992;397:482–91. https://doi.org/10.1086/171805.

[20] Lambert DL, Sheffer Y, Gilliland RL, Federman SR. Interstellar Carbon Monoxide toward zeta Ophiuchi. Astrophysical Journal 1994;420:756–71. https://doi.org/10.1086/173600.

[21] Lyu CH, Smith AM, Bruhweiler FC. A Statistical Equilibrium Analysis of Interstellar CO toward zeta Ophiuchi as Recorded by the Goddard High Resolution Spectrograph. Astrophysical Journal 1994;426:254–68. https://doi.org/10.1086/174060.

[22] Daprà M, Niu ML, Salumbides EJ, Murphy MT, Ubachs W. Constraint on a cosmological variation in the proton-to-electron mass ratio from electronic CO absorption. Astrophysical Journal 2016;826:192. https://doi.org/10.3847/0004-637X/826/2/192.

[23] Ubachs W, Eikema KSE, Hogervorst W, Cacciani PC. Narrow-band tunable extreme-ultraviolet laser source for lifetime measurements and precision spectroscopy. Journal of the Optical Society of America B: Optical Physics 1997;14:2469–76. https://doi.org/10.1364/JOSAB.14.002469.

[24] de Nijs AJ, Salumbides EJ, Eikema KSE, Ubachs W, Bethlem HL. UV-frequency metrology on CO ($a^3\Pi$): Isotope effects and sensitivity to a variation of the proton-to-electron mass ratio. Physical Review A 2011;84:052509. https://doi.org/10.1103/PhysRevA.84.052509.

[25] Jansen P, Xu L-H, Kleiner I, Ubachs W, Bethlem HL. Methanol as a Sensitive Probe for Spatial and Temporal Variations of the Proton-to-Electron Mass Ratio. Physical Review Letters 2011;106:100801. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.100801.

[26] Salumbides EJ, Niu ML, Bagdonaite J, de Oliveira N, Joyeux D, Nahon L, et al. CO A-X system for constraining cosmological drift of the proton-electron mass ratio. Physical Review A 2012;86:022510. https://doi.org/10.1103/PhysRevA.86.022510.

[27] Jansen P, Bethlem HL, Ubachs W. Perspective: Tipping the scales: Search for drifting constants from molecular spectra. Journal of Chemical Physics 2014;140:010901. https://doi.org/10.1063/1.4853735.

[28] Bagdonaite J, Ubachs W, Murphy MT, Whitmore JB. Constraint on a Varying Proton-Electron Mass Ratio 1.5 Billion Years after the Big Bang. Physical Review

Letters 2015;114:071301. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.071301.

[29] Dame TM, Hartmann D, Thaddeus P. The milky way in molecular clouds: A new complete CO survey. Astrophysical Journal 2001;547:792–813. https://doi.org/10.1086/318388.

[30] Catling DC. 10.13 - Planetary Atmospheres, in: G. Schubert (Ed.), Treatise Geophys. Second Ed., Elsevier, Oxford, 2015; pp. 429–72. https://doi.org/ 10.1016/B978-0-444-53802-4.00185-8.

[31] Konopacky QM, Barman TS, Macintosh BA, Marois C. Detection of Carbon Monoxide and Water Absorption Lines in an Exoplanet Atmosphere. Science 2013;339:1398–401. https://doi.org/10.1126/science.1232003.

[32] Noterdaeme P, Krogager JK, Balashev S, Ge J, Gupta N, Krühler T, et al. Discovery of a Perseus-like cloud in the early Universe HI-to-H_2 transition, carbon monoxide and small dust grains at $z_{abs} \approx 2.53$ towards the quasar J0000+0048. Astronomy & Astrophysics 2017;597:A82. https://doi.org/10.1051/0004-6361/201629173.

[33] Fox JL. Models for aurora and airglow emissions from other planetary-atmospheres. Canadian Journal of Physics 1986;64:1631–56. https://doi.org/10.1139/p86-288.

[34] Billebaud F, Brillet J, Lellouch E, Fouchet T, Encrenaz T, Cottini V, et al. Observations of CO in the atmosphere of Mars with PFS onboard Mars Express. Planetary and Space Science 2009;57:1446–57. https://doi.org/10.1016/j.pss.2009.07.004.

[35] Ubachs W, Velchev I, Cacciani P. Predissociation in the $E^1\Pi$, ν=1 state of the six natural isotopomers of CO. Journal of Chemical Physics 2000;113:547–60. https://doi.org/10.1063/1.481830.

[36] Cacciani P, Lynga C, L'Huillier A, Wahlstrom CG, Ubachs W, Hinnen PC. Lifetime measurements of the $E^1\Pi$, υ=0 and υ=1 states of $^{12}C^{16}O$, $^{13}C^{16}O$, and $^{13}C^{18}O$. Astrophysical Journal 1998;499:L223–6. https://doi.org/10.1086/311378.

[37] Balat-Pichelin M, Iacono J, Boubert P. Recombination coefficient of atomic oxygen on ceramic materials in a CO_2 plasma flow for the simulation of a Martian entry. Ceramics International 2016;42:2761–9. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.007.

[38] Li L, Hsu A, Moore PK. Actions and interactions of nitric oxide, carbon monoxide and hydrogen sulphide in the cardiovascular system and in inflammation - a tale of

three gases! Pharmacology & Therapeutics 2009;123:386–400. https://doi.org/10.1016/j.pharmthera.2009.05.005.

[39] Roberts GP, Youn H, Kerby RL. CO-sensing mechanisms. Microbiology and Molecular Biology Reviews 2004;68:453–73. https://doi.org/10.1128/MMBR.68.3.453-473.2004.

[40] Kormos CM, Leadbeater NE. Alkoxycarbonylation of aryl iodides using gaseous carbon monoxide and pre-pressurized reaction vessels in conjunction with microwave heating. Organic and Biomolecular Chemistry 2007;5:65–8. https://doi.org/10.1039/b614025d.

[41] du Plessis A, Strydom CA, Uys H, Botha LR. Laser induced and controlled chemical reaction of carbon monoxide and hydrogen. Journal of Chemical Physics 2011;135:204303. https://doi.org/10.1063/1.3662129.

[42] Le HT, Lang SM, De Haeck J, Lievens P, Janssens E. Carbon monoxide adsorption on neutral and cationic vanadium doped gold clusters. Physical Chemistry Chemical Physics 2012;14:9350–8. https://doi.org/10.1039/c2cp23427k.

[43] Gordon IE, Rothman LS, Hill C, Kochanov RV, Tan Y, Bernath P, et al. The HITRAN2016 molecular spectroscopic database. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer 2017;203:3–69. https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2017.06.038.

[44] Cygan A, Wojtewicz S, Kowzan G, Zaborowski M, Wcislo P, Nawrocki J, et al. Absolute molecular transition frequencies measured by three cavity-enhanced spectroscopy techniques. Journal of Chemical Physics 2016;144:214202. https://doi.org/10.1063/1.4952651.

[45] Bielska K, Kyuberis AA, Reed ZD, Li G, Cygan A, Ciurylo R, et al. Subpromille Measurements and Calculations of CO (3-0) Overtone Line Intensities. Physical Review Letters 2022;129:043002. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.129.043002.

[46] Bally J, Langer WD. Isotope-selective photodestruction of carbon-monoxide. Astrophysical Journal 1982;255:143–8. https://doi.org/10.1086/159812.

[47] Glassgold AE, Huggins PJ, Langer WD. Shielding of CO from dissociating radiation in interstellar clouds. Astrophysical Journal 1985;290:615–26. https://doi.org/10.1086/163019.

[48] Bennett CJ, Jamieson CS, Kaiser RI. Mechanistical studies on the formation and destruction of carbon monoxide (CO), carbon dioxide (CO_2), and carbon trioxide

(CO_3) in interstellar ice analog samples. Physical Chemistry Chemical Physics 2010;12:4032–55. https://doi.org/10.1039/b917162b.

[49] Sheffer Y, Lambert DL, Federman SR. Ultraviolet detection of interstellar $^{12}C^{17}O$ and the CO isotopomeric ratios toward X Persei. Astrophysical Journal 2002;574:L171–4. https://doi.org/10.1086/342501.

[50] Bensch F, Pak I, Wouterloot JGA, Klapper G, Winnewisser G. Detection of $^{13}C^{17}O$and observations of rare CO isotopomers toward the ρ Ophiuchi molecular cloud. Astrophysical Journal 2001;562:L185–8. https://doi.org/10.1086/338253.

[51] Smith RL, Pontoppidan KM, Young ED, Morris MR, van Dishoeck EF. High-precision $C^{17}O$, $C^{18}O$, and $C^{16}O$ measurements in young stellar objects: analogues for CO self-shielding in the early solar system. Astrophysical Journal 2009;701:163–75. https://doi.org/10.1088/0004-637X/701/1/163.

[52] Bayet E, Gerin M, Phillips TG, Contursi A. A survey of submillimeter C and CO lines in nearby galaxies. Astronomy & Astrophysics 2006;460:467–85. https://doi.org/10.1051/0004-6361:20053872.

[53] Bolatto AD, Warren SR, Leroy AK, Walter F, Veilleux S, Ostriker EC, et al. Suppression of star formation in the galaxy NGC 253 by a starburst-driven molecular wind. Nature 2013;499:450–3. https://doi.org/10.1038/nature12351.

[54] Weaver HA, Feldman PD, A'Hearn MF, Dello Russo N, Stern SA. The carbon monoxide abundance in comet 103P/Hartley 2 during the epoxi flyby. Astrophysical Journal Letters 2011;734:L5. https://doi.org/10.1088/2041-8205/734/1/L5.

[55] Kong S, Lada CJ, Lada EA, Román-Zúñiga C, Bieging JH, Lombardi M, et al. The relationship between the dust and gas-phase CO across the california molecular cloud. Astrophysical Journal 2015;805:58. https://doi.org/10.1088/0004-637X/805/1/58.

[56] Flaherty KM, Hughes AM, Rosenfeld KA, Andrews SM, Chiang E, Simon JB, et al. Weak Turbulence in the HD 163296 Protoplanetary Disk Revealed by ALMA CO Observations. Astrophysical Journal 2015;813:99. https://doi.org/10.1088/0004-637X/813/2/99.

[57] Bouche J, Bauduin S, Giuranna M, Robert S, Aoki S, Vandaele AC, et al. Retrieval and characterization of carbon monoxide (CO) vertical profiles in the Martian atmosphere from observations of PFS/MEX. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer 2019;238:106498.

https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2019.05.009.

[58] Li G, Gordon IE, Rothman LS, Tan Y, Hu SM, Kassi S, et al. Rovibrational Line Lists for Nine Isotopologues of the CO Molecule in the $X^1\Sigma^+$ Ground Electronic State. Astrophysical Journal Supplement Series 2015;216:15. https://doi.org/10.1088/0067-0049/216/1/15.

[59] Chubb KL, Rocchetto M, Yurchenko SN, Min M, Waldmann I, Barstow JK, et al. The ExoMolOP database: Cross sections and k-tables for molecules of interest in high-temperature exoplanet atmospheres. Astronomy & Astrophysics 2021;646:A21. https://doi.org/10.1051/0004-6361/202038350.

[60] Hall JA, Schamps J, Robbe JM, Lefebvre H. Theoretical study of perturbation parameters in the $a^3\Pi$ and $A^1\Pi$ states of CO. Journal of Chemical Physics 1973;59:3271–83. https://doi.org/10.1063/1.1680469.

[61] Farrenq R, Guelachvili G, Sauval AJ, Grevesse N, Farmer CB. Improved Dunham coefficients for CO from infrared solar lines of high rotational-excitation. Journal of Molecular Spectroscopy 1991;149:375–90. https://doi.org/10.1016/0022-2852(91)90293-J.

[62] Rytel M. Ångström system of the $^{12}C^{18}O$ molecule. Acta Physica Polonica 1970;38:299–308.

[63] Janjić J, Danielak J, Kępa R, Rytel M. The Ångström bands of $^{13}C^{16}O$ and $^{12}C^{18}O$ molecules. Acta Physica Polonica A 1972;41:757–61.

[64] Kępa R. High-resolution emission-spectra of the 0-0, 0-1 and 0-2 bands of $E^1\Pi$-$A^1\Pi$ and $B^1\Sigma^+$- $A^1\Pi$ transitions in $^{12}C^{18}O$ molecule. Acta Physica Hungarica 1986;60:227–37. https://doi.org/10.1007/BF03156045.

[65] Kępa R, Ostrowska-Kopeć M, Piotrowska I, Zachwieja M, Hakalla R, Szajna W, et al. Ångström ($B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$) 0–1 and 1–1 bands in isotopic CO molecules: further investigations. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics 2014;47:045101. https://doi.org/10.1088/0953-4075/47/4/045101.

[66] Trivikram TM, Hakalla R, Heays AN, Niu ML, Scheidegger S, Salumbides EJ, et al. Perturbations in the $A^1\Pi$, v=0 state of $^{12}C^{18}O$ investigated via complementary spectroscopic techniques. Molecular Physics 2017;115:3178–91. https://doi.org/10.1080/00268976.2017.1356477.

[67] Kępa R. Note on the Herzberg system of the isotopic CO molecules. Acta Physica Polonica 1969;A36:1109.

[68] Janjić JD, Conkic LJU, Pesic DS, Kępa R, Rytel M. Herzberg system of $^{12}C^{18}O$

molecule. Journal of Molecular Spectroscopy 1978;72:297–300. https://doi.org/10.1016/0022-2852(78)90130-3.

[69] Kępa R, Rytel M, Rzeszut Z. The $E^1\Pi$ - $A^1\Pi$ system bands in $^{13}C^{16}O$ and $^{12}C^{18}O$ molecules. Acta Physica Polonica A 1978;54:355–61.

[70] Eidelsberg M, Launay F, Ito K, Matsui T, Hinnen PC, Reinhold E, et al. Rydberg-valence interactions of CO, and spectroscopic evidence characterizing the $C`^1\Sigma^+$ valence state. Journal of Chemical Physics 2004;121:292–308. https://doi.org/10.1063/1.1756579.

[71] Stark G, Heays AN, Lyons JR, Smith PL, Eidelsberg M, Federman SR, et al. High-resolution oscillator strength measurements of the ν'=0,1 bands of the B-X, C-X, and E-X systems in five isotopologues of carbon monoxide. Astrophysical Journal 2014;788:67–80. https://doi.org/10.1088/0004-637X/788/1/67.

[72] Cacciani P, Brandi F, Velchev I, Lyngâ C, Wahlström CG, Ubachs W. Isotope dependent predissociation in the $C^1\Sigma^+$, ν=0 and ν=1 states of CO. The European Physical Journal D 2001;15:47–56. https://doi.org/10.1007/s100530170182.

[73] Roncin JY, Ross A, Boursey E. The C→B (0,0) band of 4 isotopes of carbon-monoxide. Journal of Molecular Spectroscopy 1993;162:353–7. https://doi.org/10.1006/jmsp.1993.1290.

[74] Lefebvre-Brion H, Eidelsberg M. New experimental study and theoretical model of the extreme UV absorption spectrum of CO isotopologs. Journal of Molecular Spectroscopy 2012;271:59–65. https://doi.org/10.1016/j.jms.2011.11.008.

[75] Guan LC, Jiang P, Zhang GD, Yin TH, Chi XP, Bai Y, et al. Vacuum Ultraviolet Photodissociation Branching Ratios of $^{12}C^{16}O$, $^{13}C^{16}O$, and $^{12}C^{18}O$ from 100500 to 102320 cm^{-1}. Journal of Physical Chemistry A 2020;124:9382–91. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c08026.

[76] Chi XP, Jiang P, Zhu QH, Cheng M, Gao H. Photodissociation branching ratios of $^{13}C^{16}O$ and $^{12}C^{18}O$ in the vacuum ultraviolet region from 107 800 to 109 700 cm^{-1}. Astronomy & Astrophysics 2020;637:A37. https://doi.org/10.1051/0004-6361/202037453.

[77] Jiang P, Chi XP, Zhang GD, Yin TH, Guan LC, Cheng M, et al. Reinvestigation of the Rydberg $W^1\Pi$(ν=1) level of $^{12}C^{16}O$, $^{13}C^{16}O$, and $^{12}C^{18}O$ through rotationally dependent photodissociation branching ratio measurements. Journal of Chemical Physics 2020;152:234308. https://doi.org/10.1063/5.0009931.

[78] Eidelsberg M, Lemaire JL, Federman SR, Stark G, Heays AN, Gavilan L, et al.

High-resolution study of oscillator strengths and predissociation rates for $^{13}C^{16}O$ and $^{12}C^{18}O$ W-X bands and Rydberg complexes in the 92.5-97.5 nm range. Astronomy & Astrophysics 2014;566:A96. https://doi.org/10.1051/0004-6361/201423453.

[79] Rostas F, Eidelsberg M, Jolly A, Lemaire JL, Le Floch A, Rostas J. Band oscillator strengths of the intersystem transitions of CO. Journal of Chemical Physics 2000;112:4591–603. https://doi.org/10.1063/1.481082.

[80] Eidelsberg M, Rostas F. An atlas of the intersystem transitions of CO. Astrophysical Journal Supplement Series 2003;145:89–109. https://doi.org/10.1086/345596.

[81] Eidelsberg M, Lemaire JL, Fillion JH, Rostas F, Federman SR, Sheffer Y. Oscillator strengths for transitions to Rydberg levels in $^{12}C^{16}O$,$^{13}C^{16}O$ and $^{13}C^{18}O$ between 967 and 972 Å. Astronomy & Astrophysics 2004;424:355–61. https://doi.org/10.1051/0004-6361:20041017.

[82] Eidelsberg M, Lemaire JL, Federman SR, Stark G, Heays AN, Sheffer Y, et al. High-resolution study of oscillator strengths and predissociation rates for $^{12}C^{16}O$. Astronomy & Astrophysics 2012;543:A69. https://doi.org/10.1051/0004-6361/201118766.

[83] Heays AN, Bosman AD, van Dishoeck EF. Photodissociation and photoionisation of atoms and molecules of astrophysical interest. Astronomy & Astrophysics 2017;602:A105. https://doi.org/10.1051/0004-6361/201628742.

[84] Lefebvre-Brion H, Field RW. The spectra and dynamics of diatomic molecules, in: The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules, Elsevier, 2004; pp. 621– 739, https://doi.org/10.1016/B978-012441455-6/50012-3.

[85] Hakalla R, Niu ML, Field RW, Salumbides EJ, Heays AN, Stark G, et al. VIS and VUV spectroscopy of $^{12}C^{17}O$ and deperturbation analysis of the $A^1\Pi$, v=1-5 levels. RSC Advances 2016;6:31588–606. https://doi.org/10.1039/C6RA01358A.

[86] Hakalla R, Niu ML, Field RW, Heays AN, Salumbides EJ, Stark G, et al. Fourier-transform spectroscopy of $^{13}C^{17}O$ and deperturbation analysis of the $A^1\Pi$ (v=0-3) levels. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer 2017;189:312–28. https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2016.12.012.

[87] Hakalla R, Trivikram TM, Heays AN, Salumbides EJ, de Oliveira N, Field RW, et al. Precision spectroscopy and comprehensive analysis of perturbations in the $A^1\Pi$ (v=0) state of $^{13}C^{18}O$. Molecular Physics 2019;117:79–96.

https://doi.org/10.1080/00268976.2018.1495848.

[88] Krupenie PH . The band spectrum of carbon monoxide. vol. 5. National Standard Reference Data Series. Washington, DC: National Bureau of Standards,1966.

[89] R.W. Field, Spectroscopy and Perturbation Analysis in Excited States of CO and CS, PhD Thesis. Harvard University: 1971.

[90] Field RW, Simmons JD, Tilford SG, Wicke BG. Analysis of perturbations in the $a^3\Pi$ and $A^1\Pi$ states of CO. Journal of Molecular Spectroscopy 1972;44:383–99. https://doi.org/10.1016/0022-2852(72)90111-7.

[91] Western CM. PGOPHER: A program for simulating rotational, vibrational and electronic spectra. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer 2017;186:221–42. https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2016.04.010.

[92] Brown JM, Colbourn EA, Watson JKG, Wayne FD. Effective hamiltonian for diatomic-molecules - abinitio calculations of parameters of HCl^+. Journal of Molecular Spectroscopy 1979;74:294–318. https://doi.org/10.1016/0022-2852(79)90059-6.

[93] Hougen JT. Calculation of of Rotational Energy Levels and Rotational Line Intensities in Diatomic Molecules. National Bureau of Standards Monographs 1970;115. https://doi.org/10.6028/NBS.MONO.115.

[94] Féménias JL. Study on diatomic-molecules .1. Hamiltonian. Canadian Journal of Physics 1977;55:1733–74. https://doi.org/10.1139/p77-218.

[95] Kovács I. Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules, Akadémiai Kiadó, Budapest, and Hilger, London, 1969.

[96] Herzberg G. Molecular Spectra and Molecular Structure I, Spectra of Diatomic Molecules, 2 nd ed., Van Nostrand, New York, 1950.

[97] Hirota E, Brown JM, Hougen JT, Shida T, Hirota N. Symbols for fine and hyperfine-structure parameters. Pure and Applied Chemistry 1994;66:571–6. https://doi.org/10.1351/pac199466030571.

[98] Born M, Oppenheimer JR. Quantum theory of molecules. Annals of Physics 1927;84:457–84. https://doi.org//10.1002/andp.19273892002.

[99] Pauling L, Wilson EB. Introduction to Quantum Mechanics. McGraw-Hill, New York 1935.

[100] Kronig R de L. Band Spectra and Molecular Structure, Cambridge University Press, Cambridge, England, 1930.

[101] Rydberg R. Graphical Representation of some bound spectroscopic Results.

Zeitschrift für Physik 1932;73:376–85. https://doi.org/10.1007/BF01341146.

[102] Klein O. For the calculation of potential curves for diatomic molecules with spectral help. Zeitschrift für Physik 1932;76:226–35. https://doi.org/10.1007/BF01341814.

[103] Rees ALG. The calculation of potential-energy curves from band-spectroscopic data. Proceedings of the Physical Society of London 1947;59:998–1008. https://doi.org/10.1088/0959-5309/59/6/310.

[104] Dunham JL. The Energy Levels of a Rotating Vibrator. Physical Review 1932;41:721–31. https://doi.org/10.1103/PhysRev.41.721.

[105] Hund F. Zur Deutung der Molekelspektren. II. Zeitschrift Für Physik 1927;42:93–120. https://doi.org/10.1007/BF01397124.

[106] Hund F. Allgemeine Quantenmechanik des Atom- und Molekelbaues. Handbuch Der Physik 1933;24, I:561–694.

[107] Hund F. Zur Deutung der Molekelspektren V Die angeregten Elektronenterme von Molekeln mit zwei gleichen Kernen (H_2, He_2, Li_2, N_2^+, N_2, …). Zeitschrift Für Physik 1930;63:719–51. https://doi.org/10.1007/BF01339271.

[108] Franck J. Elementary processes of photochemical reactions. Transactions of the Faraday Society 1926;21:536–42. https://doi.org/10.1039/tf9262100536.

[109] Condon EU. Nuclear motions associated with electron transitions in diatomic molecules. Physical Review 1928;32:0858–72. https://doi.org/10.1103/PhysRev.32.858.

[110] Kronig R de L. On the significance of Band spectrum. 2. Zeitschrift für Physik 1928;50:347–62. https://doi.org/10.1007/BF01347513.

[111] Mulliken RS. Solved and unsolved problems in the spectra of diatomic molecules. Journal of Physical Chemistry 1937;41:5–45. https://doi.org/10.1021/j150379a002.

[112] Lagerqvist A, Miescher E. Absorptionsspektrum des NO-Moleküls Feinstruktur-Analyse der δ- und β-Banden und homogene Störung $C^2\Pi$--$B^2\Pi$. Helvetica Physica Acta 1958;31:221.

[113] Felenbok P, Lefebvre-Brion H. Etude theorique des perturbations homogenes .i. application aux interactions Π-Π et Δ-Δ de no. Canadian Journal of Physics 1966;44:1677–83. https://doi.org/10.1139/p66-142.

[114] Lewis JK, Hougen JT. Avoided Crossings in Bound Potential-Energy Curves of Diatomic Molecules - Derivation and Analysis of Vibrational Hamiltonian. Journal

of Chemical Physics 1968;48:5329–36. https://doi.org/10.1063/1.1668224.

[115] Weizel W. Building the Molecular States of Atomic States and Dissociations of these. Zeitschrift für Physik 1930;59:320–32. https://doi.org/10.1007/BF01339907.

[116] Herzberg G. Die Prädissoziation und verwandte Erscheinungen. Erg D Exakt Naturwiss 1931;10:207–84.

[117] Diecke GH. The Perturbations in the Helium Band Spectrum. Physical Review 1931;38:646–57. https://doi.org/10.1103/PhysRev.38.646.

[118] Herzberg G. Band spectrum, predissociation and structure of the P_2-molecule. Annalen der Physik 1932;15:677–706.

[119] Herzberg G, Herzberg L, Milne GG. On the spectrum of the P_2 molecule. Canadian Journal of Research 1940;18:139–43. https://doi.org/10.1139/cjr40a-012.

[120] Marais EJ. Perturbations in the Ultraviolet Band Spectrum of P_2. Physical Review 1946;70:499–510. https://doi.org/10.1103/PhysRev.70.499.

[121] Dieke GH. A Class of Perturbations of Molecular Levels. Physical Review 1935;47:0870–6. https://doi.org/10.1103/PhysRev.47.870.

[122] Dieke GH. Intensities in Perturbations. Physical Review 1941;60:523. https://doi.org/10.1103/PhysRev.60.523.

[123] Neumann JV, Wigner E. Uber merkwürdige diskrete Eigenwerte. Uber das Verhalten von Eigenwerten bei adiabatischen Prozessen. Physikalische Zeitschrift 1929;30:467–70.

[124] Buenker RJ, Peyerimhoff SD. Ab initio study of the mixing of valence and Rydberg states in O_2: CI potential curves for the $^3\Sigma_u^-$, $^3\Delta_u$ and $^3\Pi_u$ states. Chemical Physics Letters 1975;34:225–31. https://doi.org/10.1016/0009-2614(75)85260-2.

[125] Kowalczyk P. Fizyka cząsteczek, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2000.

[126] Western CM PGOPHER: Simulates Rotational, Vibrational and Electronic Spectra.11.0.142 (developed, beta version), Bristol: UK: University of Bristol;2021.http://pgopher.chm.bris.ac.uk/pgopher-beta/. 2021.

[127] Brown JM, Hougen JT, Huber KP, Johns JWC, Kopp I, Lefebvre-Brion H, et al. Labeling of parity doublet levels in linear molecules. Journal of Molecular Spectroscopy 1975;55:500–3. https://doi.org/10.1016/0022-2852(75)90291-X.

[128] Van Vleck JH. On σ-type doubling and electron spin in the spectra of diatomic molecules. Physical Review 1929;33:467–506.

https://doi.org/10.1103/PhysRev.33.467.

[129] Watson JKG. Isotope dependence of equilibrium rotational constants in $^1\Sigma$ states of diatomic-molecules. Journal of Molecular Spectroscopy 1973;45:99–113. https://doi.org/10.1016/0022-2852(73)90179-3.

[130] Brown JM, Cheung ASC, Merer AJ. Λ-Type doubling parameters for molecules in Δ electronic states. Journal of Molecular Spectroscopy 1987;124:464–75. https://doi.org/10.1016/0022-2852(87)90157-3.

[131] Brown JM, Howard BJ. An approach to the anomalous commutation relations of rotational angular momenta in molecules. Molecular Physics 1976;31:1517–25. https://doi.org/10.1080/00268977600101191.

[132] Albritton DL, Schmeltekopf AL, Zare RN. An introduction to the least – squares fitting of spectroscopic data, in Molecular Spectroscopy, Modern Research II (K. Narahari Rao, Ed.), Vol. 2, Academic Press, New York, 1976; pp. 1-67.

[133] Levenberg K, Marquardt L. A Method for the Solution of Certain Non-Linear Problems in Least Squares. Applied Mathematics 1944;2:164–8. https://doi.org/10.1090/qam/10666.

[134] Papoušek D, Pliva J. Mathematical resolution of overlapping spectrum lines by method of damped least squares. Collection of Czechoslovak Chemical Communications 1965;30:3007–15. https://doi.org/10.1135/cccc19653007.

[135] Féménias JL. Interdependence of parameters in spectroscopic data reduction. Journal of Molecular Spectroscopy 1990;144:212–23. https://doi.org/10.1016/0022-2852(90)90315-H.

[136] Majanc LS. Teorija i raszczot kolebanij molekuł, Izd-vo Akademii Nauk SSSR, Moskow, 1960.

[137] Curl RF, Dane CB. Unbiased least-squares fitting of lower states. Journal of Molecular Spectroscopy 1988;128:406–12. https://doi.org/10.1016/0022-2852(88)90157-9.

[138] Watson JKG. On the use of term values in the least-squares fitting of spectra. Journal of Molecular Spectroscopy 1989;138:302–8. https://doi.org/10.1016/0022-2852(89)90119-7.

[139] Coxon JA. Merging of least-squares parameters: The approach of stepwise merging. Journal of Molecular Spectroscopy 1978;72:252–63. https://doi.org/10.1016/0022-2852(78)90125-X.

[140] Bunker P. Electronic isotope shift in diatomic molecules and partial breakdown of

Born-Oppenheimer approximation. Journal of Molecular Spectroscopy 1968;28:422–43. https://doi.org/10.1016/0022-2852(68)90176-8.

[141] Bruker, OPUS: spectroscopy software for state-of-the-art measurement, processing and evaluation of IR, NIR and Raman Spectra. v.8.5.29., Bruker Optik GmbH 2019.

[142] Keens A. IFS120HR manual, III. Acceptance Specifications, C. Mid IR Region, Bruker Optik GmbH 2010.

[143] Toth RA. Line-frequency measurements and analysis of N_2O between 900 and 4700 cm $^{-1}$. Applied Optics 1991;30:5289–315. https://doi.org/10.1364/AO.30.005289.

[144] Marquardt DW. An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters. Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics 1963;11:431–41. https://doi.org/10.1137/0111030.

[145] Brault JW. High-Precision Fourier-Transform Spectrometry: The Critical Role of Phase Corrections. Mikrochimica Acta 1987;93:215–27. https://doi.org/10.1007/BF01201691.

[146] Niu ML, Heays AN, Jones S, Salumbides EJ, van Dishoeck EF, de Oliveira N, et al. VUV-synchrotron absorption studies of N_2 and CO at 900 K. Journal of Molecular Spectroscopy 2015;315:137–46. https://doi.org/10.1016/j.jms.2015.02.011.

[147] de Oliveira N, Joyeux D, Phalippou D, Rodier JC, Polack F, Vervloet M, et al. A Fourier transform spectrometer without a beam splitter for the vacuum ultraviolet range: From the optical design to the first UV spectrum. Review of Scientific Instruments 2009;80:043101. https://doi.org/10.1063/1.3111452.

[148] de Oliveira N, Roudjane M, Joyeux D, Phalippou D, Rodier JC, Nahon L. High-resolution broad-bandwidth Fourier-transform absorption spectroscopy in the VUV range down to 40 nm. Nature Photonics 2011;5:149–53. https://doi.org/10.1038/NPHOTON.2010.314.

[149] de Oliveira N, Joyeux D, Roudjane M, Gil JF, Pilette B, Archer L, et al. The high-resolution absorption spectroscopy branch on the VUV beamline DESIRS at SOLEIL. Journal Of Synchrotron Radiation 2016;23:887–900. https://doi.org/10.1107/S1600577516006135.

[150] Niu ML, Salumbides EJ, Zhao D, de Oliveira N, Joyeux D, Nahon L, et al. High resolution spectroscopy and perturbation analysis of the CO $A^1\Pi$ - $X^1\Sigma^+$ (0,0) and

(1,0) bands. Molecular Physics 2013;111:2163–74. https://doi.org/10.1080/00268976.2013.793889.

[151] Dreissen LS, Roth C, Gründeman EL, Krauth JJ, Favier M, Eikema KSE. High-Precision Ramsey-Comb Spectroscopy Based on High-Harmonic Generation. Physical Review Letters 2019;123:143001. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.123.143001.

[152] Brandi F, Velchev I, Hogervorst W, Ubachs W. Vacuum-ultraviolet spectroscopy of Xe: Hyperfine splittings, isotope shifts, and isotope-dependent ionization energies. Physical Review A 2001;64:032505. https://doi.org/10.1103/PhysRevA.64.032505.

[153] Li F, Klette R. Analysis of the rubberband algorithm. Image and Vision Computing 2007;25:1588–98. https://doi.org/10.1016/j.imavis.2006.06.021.

[154] Field RW, Tilford SG, Simmons JD, Howard RA. Fine structure and perturbation analysis of $a^3\Pi$ state of CO. Journal of Molecular Spectroscopy 1972;44:347–82. https://doi.org/10.1016/0022-2852(72)90110-5.

[155] Le Floch AC, Launay F, Rostas J, Field RW, Brown CM, Yoshino K. Reinvestigation of the CO $A^1\Pi$ state and its perturbations – the ν=0 levels. Journal of Molecular Spectroscopy 1987;121:337–79. https://doi.org/10.1016/0022-2852(87)90056-7.

[156] Le Floch A, Rostas J, Schamps J. The $A^1\Pi \sim D^1\Delta$ rotation-electronic interaction in CO. Molecular Physics 1988;63:677–84. https://doi.org/10.1080/00268978800100481.

[157] Coxon JA, Hajigeorgiou PG. Direct potential fit analysis of the $X^1\Sigma^+$ ground state of CO. Journal of Chemical Physics 2004;121:2992–3008. https://doi.org/10.1063/1.1768167.

[158] Tilford SG, Howard RA, Ginter ML. Fluorescence of carbon-monoxide excited by 1306-Å oxygen resonance line. Journal of Chemical Physics 1972;56:1413–5. https://doi.org/10.1063/1.1677380.

[159] Garetz BA, Kittrell C, Le Floch AC. Analysis of the two-photon $D^1\Delta$ – $X^1\Sigma^+$ transition in CO: Perturbations in the (10-0) band. Journal of Chemical Physics 1991;94:843–53. https://doi.org/10.1063/1.459973.

[160] Kittrell C, Garetz BA. Analysis of the $D^1\Delta$ - $X^1\Sigma^+$ transition in CO observed by two-photon excitation. Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy 1989;45:31–40. https://doi.org/10.1016/0584-8539(89)80024-8.

[161] Åslund N. A numerical-method for simultaneous determination of term values and molecular-constants. Journal of Molecular Spectroscopy 1974;50:424–34. https://doi.org/10.1016/0022-2852(74)90245-8.

[162] Focsa C, Poclet A, Pinchemel B, Le Roy RJ, Bernath PF. Fourier transform spectroscopy of the $A'^1\Pi$ - $X^1\Sigma^+$ system of CaO. Journal of Molecular Spectroscopy 2000;203:330–8. https://doi.org/10.1006/jmsp.2000.8187.

[163] Amiot C, Roncin JY, Verges J. First observation of the CO $E^1\Pi$ to $B^1\Sigma^+$ and $C^1\Sigma^+$ to $B^1\Sigma^+$ band systems. Predissociation in the $E^1\Pi$ (v=0) level. Journal of Physics B: Atomic Molecular and Optical Physics 1986;19:L19–23. https://doi.org/10.1088/0022-3700/19/1/004.

[164] Yamamoto S, Saito S. The microwave spectra of CO in the electronically excited states $a^3\Pi$ and $a'^3\Sigma^+$. Journal of Chemical Physics 1988;89:1936–44. https://doi.org/10.1063/1.455091.

[165] Le Roy RJ. LEVEL 8.2: A Computer Program for Solving the Radial Schrödinger Equation for Bound and Quasibound Levels 2014.

[166] Jung Ch. FRACON-Programmdokumentation Quantenchemie 1979.

[167] Jakubek Z. FRACONB-Programmdokumentation Quantenchemie FRACON (ver. B) 1988.

[168] Watson JKG. Rounding errors in the reporting of least-squares parameters. Journal of Molecular Spectroscopy 1977;66:500–2. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-2852(77)90308-3.

[169] Niu ML, Salumbides EJ, Heays AN, de Oliveira N, Field RW, Ubachs W. Spectroscopy and perturbation analysis of the CO $A^1\Pi$ - $X^1\Sigma^+$ (2,0), (3,0) and (4,0) bands. Molecular Physics 2016;114:627–36. https://doi.org/10.1080/00268976.2015.1108472.

[170] Niu ML, Hakalla R, Trivikram TM, Heays AN, de Oliveira N, Salumbides EJ, et al. Spectroscopy and perturbation analysis of the $A^1\pi$(v=0) state of $^{13}C^{16}O$. Molecular Physics 2016;114:2857–67. https://doi.org/10.1080/00268976.2016.1218078.

[171] Ryzner S, Malicka MI, Heays AN, Field RW, de Oliveira N, Szajna W, et al. VUV-VIS FT spectroscopy of the rare of $^{13}C^{18}O$ isotopologue of carbon monoxide: Analysis of the $A^1\Pi$(v=1) multiply-perturbed level. Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy 2022;279:121367. https://doi.org/10.1016/j.saa.2022.121367.

[172] Ryzner S. praca doktorska – w przygotowaniu – komunikacja prywatna.

[173] Haridass C, Reddy SP, Le Floch AC. Precise Rovibronic Term Values of Some Vibrational Levels of the $A^1\Pi$, $B^1\Sigma^+$, $C^1\Sigma^+$, and $E^1\Pi$ States of $^{12}C^{18}O$ and $^{13}C^{18}O$. Journal of Molecular Spectroscopy 1994;168:429–41. https://doi.org/10.1006/jmsp.1994.1291.

[174] Crosswhite HM. Iron-Neon Hollow-Cathode Spectrum. Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A-Physics and Chemistry 1975;A 79:17–69. https://doi.org/10.6028/jres.079A.002.

[175] Kaufman V, Edlén B. Reference Wavelengths From Atomic Spectra in the Range 15 Å to 25000 Å. Journal of Physical and Chemical Reference Data 1974;3:825–95. https://doi.org/10.1063/1.3253149.

[176] Herzberg G, Simmons JD, Bass AM, Tilford SG. Forbidden $I^1\Sigma^+$- $X^1\Sigma^+$ absorption bands of carbon monoxide. Canadian Journal of Physics 1966;44:3039–45. https://doi.org/10.1139/p66-249.

[177] Nahon L, de Oliveira N, Garcia GA, Gil JF, Pilette B, Marcouillé O, et al. DESIRS: a state-of-the-art VUV beamline featuring high resolution and variable polarization for spectroscopy and dichroism at SOLEIL. Journal Of Synchrotron Radiation 2012;19:508–20. https://doi.org/10.1107/S0909049512010588.

[178] Bunker PR. Nuclear mass dependence of Dunham coefficients and breakdown of Born-Oppenheimer approximation. Journal of Molecular Spectroscopy 1977;68:367–71. https://doi.org/10.1016/0022-2852(77)90241-7.

[179] Van Vleck JH. The Coupling of Angular Momentum Vectors in Molecules. Reviews of Modern Physics 1951;23:213–27. https://doi.org/10.1103/RevModPhys.23.213.

[180] Veseth L. Spin-orbit and spin-other-orbit interaction in diatomic molecules. Theoretica Chimica Acta 1970;18:368–84. https://doi.org/10.1007/BF00526455.

[181] Blume M, Watson RE. Theory of spin-orbit coupling in atoms I. Derivation of the spin-orbit coupling constant. Proceedings of the Royal Society A 1962;270:127–43. https://doi.org/10.1098/rspa.1962.0207.

[182] Blume M, Watson RE. Theory of spin-orbit coupling in atoms, II. Comparison of theory with experiment. Proceedings of the Royal Society A 1963;271:565–78. https://doi.org/10.1098/rspa.1963.0036.

[183] Blume M, Freeman AJ, Watson RE. Theory of Spin-Orbit Coupling in Atoms. III. Physical Review A 1964;134:A320-27.

https://doi.org/10.1103/PhysRev.134.A320.

[184] Kayama K, Baird JC. Spin − Orbit Effects and the Fine Structure in the $^3\Sigma_g^-$ Ground State of O_2. Journal of Chemical Physics 1967;46:2604–18. https://doi.org/10.1063/1.1841090.

[185] Lefebvre-Brion H, Bessis N. Spin–orbit splitting in $^2\Delta$ states of diatomic molecules. Canadian Journal of Physics 1969;47:2727. https://doi.org/10.1139/p69-333.

[186] Veseth L. On the calculation of molecular parameters for triplet states in diatomic molecules. Molecular Physics 1973;26:101–7. https://doi.org/10.1080/00268977300101411.

[187] Levy DH. Gas-Phase Magnetic Resonance of Electronically Excited Molecules. Journal of Magnetic Resonance 1973;6:1.