Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza
Wydział Matematyki i Fizyki Stosowanej

Rzeszów, 28.09.2026

Streszczenie rozprawy doktorskiej

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

Autor: mgr inż. Marzena Malicka
Promotor: dr hab. Rafał Hakalla, prof. UR

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 ($J_{max} = 37$) [1–11]. 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 [4,12]. 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 [4]. 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 [4,12], 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.

Bibliografia

[1] Eidelsberg M, Rostas F. Spectroscopic, absorption and photodissociation data for CO and isotopic-species between 91 and 115 nm. Astron Astrophys 1990;235:472–89.

[2] 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. Astron Astrophys Suppl Ser 1991;90:231–82.

[3] 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. Astron Astrophys 1992;265:839–42.

[4] 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. Astrophys J Suppl Ser 1997;109:269–77. https://doi.org/10.1086/312976.

[5] Steinmann CM, Rohwer EG, Stafast H. Accurate laboratory wavelengths of the vacuum ultraviolet A(ν' = 3) - X(ν'' = 0) band $^{12}C^{17}O$ and $^{12}C^{18}O$. Astrophys J 2003;590:L123–6. https://doi.org/10.1086/376750.

[6] Du Plessis A, Rohwer EG, Steenkamp CM. Accurate laboratory wavelengths of the $A^1\Pi$(ν'=0-5) - $X^1\Sigma^+$(ν''=0) vibronic bands of $^{12}C^{17}O$ and $^{12}C^{18}O$. Astrophys J Suppl Ser 2006;165:432–7. https://doi.org/10.1086/504428.

[7] Du Plessis A, Rohwer EG, Steenkamp CM. Investigation of four carbon monoxide isotopomers in natural abundance by laser-induced fluorescence in a supersonic jet. J Mol Spectrosc 2007;243:124–33. https://doi.org/10.1016/j.jms.2007.01.009.

[8] 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. J Mol Spectrosc 1987;121:309–36. https://doi.org/10.1016/0022-2852(87)90055-5.

[9] Drabbels M, Heinze J, Termeulen JJ, Meerts WL. High-resolution double-resonance spectroscopy on Rydberg states of CO. J Chem Phys 1993;99:5701–11. https://doi.org/10.1063/1.465919.

[10] 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. J Mol Spectrosc 1995;174:388–96. https://doi.org/10.1006/jmsp.1995.0010.

[11] 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. Astron Astrophys 2018;614:A114. https://doi.org/10.1051/0004-6361/201732114.

[12] 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. J Mol Spectrosc 1994;167:334–52. https://doi.org/10.1006/jmsp.1994.1240.