

Załącznik 2.

---

## Autoreferat

---

Wojciech Szajna

Rzeszów, 2018 r.

## Spis treści

<b>1</b>	<b>Dane osobowe</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Posiadane dyplomy i stopnie naukowe</b>	<b>2</b>
<b>3</b>	<b>Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych</b>	<b>2</b>
<b>4</b>	<b>Osiągnięcie naukowe będące podstawą ubiegania się o stopień doktora habilitowanego</b>	<b>3</b>
4.1	Publikacje [H1–H8] stanowiące osiągnięcie naukowe . . . . .	3
4.2	Omówienie celu naukowego prac [H1–H8] oraz osiągniętych wyników i perspektyw ich wykorzystania . . . . .	4
4.2.1	Wstęp i motywacja badań . . . . .	4
4.2.2	Cel naukowy badań . . . . .	6
4.2.3	Uzyskane rezultaty . . . . .	7
4.2.4	Szczegóły doświadczalne . . . . .	18
4.3	Podsumowanie . . . . .	22
<b>5</b>	<b>Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo–badawczych</b>	<b>24</b>
5.1	Przebieg pracy naukowej przed uzyskaniem stopnia doktora . . . . .	24
5.2	Przebieg pracy naukowej po uzyskaniu stopnia doktora . . . . .	25
5.3	Plany naukowo–badawcze na najbliższe lata . . . . .	27
	<b>Literatura</b>	<b>30</b>

## 1. Dane osobowe

Imię i Nazwisko: Wojciech Szajna

Stopień naukowy: doktor nauk fizycznych

## 2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe

1999 | magister fizyki,  
Wydział Matematyczno–Przyrodniczy,  
Wyższa Szkoła Pedagogiczna w Rzeszowie.

2006 | doktor nauk fizycznych (z wyróżnieniem),  
Wydział Matematyczno–Przyrodniczy,  
Uniwersytet Rzeszowski.  
Tytuł rozprawy: *Analiza układu pierwszego ujemnego ( $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ ) w widmach izotopowych molekuł jonowych  $^{12}C^{16}O^+$ ,  $^{13}C^{16}O^+$  oraz  $^{12}C^{17}O^+$ .*  
Promotor: prof. dr hab. Ryszard Kępa,  
Dysertacja uhonorowana indywidualną nagrodą I-go stopnia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego w 2006 roku.

## 3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

1999 – 2001 | asystent,  
Instytut Fizyki, Wydział Matematyczno–Przyrodniczy,  
Wyższa Szkoła Pedagogiczna w Rzeszowie.

2001 – 2006 | asystent,  
Instytut Fizyki, Wydział Matematyczno–Przyrodniczy,  
Uniwersytet Rzeszowski.

2006 – 2014 | adiunkt,  
Instytut Fizyki, Wydział Matematyczno–Przyrodniczy,  
Uniwersytet Rzeszowski.

od 2014 | adiunkt,  
Katedra Fizyki Doświadczalnej,  
Wydział Matematyczno–Przyrodniczy,  
Uniwersytet Rzeszowski.

## 4. Osiągnięcie naukowe będące podstawą ubiegania się o stopień doktora habilitowanego

Na podstawie art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. 2016 poz. 882 ze zm. w Dz.U. 2016 poz. 1311), w związku z art. 179 ust. 2 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. (Dz.U. 2018 poz. 1669), jako osiągnięcie naukowe wskazuję cykl **ośmiu publikacji [H1–H8]<sup>1</sup>** powiązanych tematycznie pod wspólnym tytułem:

### Spektroskopia emisyjna wysokiej rozdzielczości cząsteczek AlH i AlD oraz ich jonów dodatnich.

#### 4.1. Publikacje [H1–H8] stanowiące osiągnięcie naukowe

**H1.** **W. Szajna**, M. Zachwieja.

Emission spectroscopy of the  $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$  system of AlH.

Eur. Phys. J. D. **55**, 549 – 555 (2009).

DOI: 10.1140/epjd/e2009-00253-y

**H2.** **W. Szajna**, M. Zachwieja.

The emission spectrum of the  $C^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$  system of AlH.

J. Mol. Spectrosc. **260**, 130 – 134 (2010).

DOI: 10.1016/j.jms.2010.02.004

**H3.** **W. Szajna**, M. Zachwieja, R. Hakalla, R. Kępa.

The emission spectroscopy of AlH: the  $X^1\Sigma^+$ ,  $A^1\Pi$  and  $C^1\Sigma^+$  states characteristics.

Acta Phys. Pol. A. **120**, 417 – 423 (2011).

DOI: 10.12693/APhysPolA.120.412

**H4.** **W. Szajna**, M. Zachwieja.

High-resolution emission spectroscopy of the  $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$  system of AlH<sup>+</sup>.

J. Mol. Spectrosc. **269**, 56 – 60 (2011).

DOI: 10.1016/j.jms.2011.05.002

**H5.** **W. Szajna**, M. Zachwieja, R. Hakalla.

Rotational analysis of the 0 – 0 and 1 – 1 bands of the  $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$  system of the AlD isotopologue.

J. Mol. Spectrosc. **318**, 78 – 83 (2015).

DOI: 10.1016/j.jms.2015.10.007

---

<sup>1</sup>Numeracja prac [H1–H8] wchodzących w skład osiągnięcia naukowego jest zgodna z wykazem publikacji i osiągnięć podanym w Załączniku 4.

- H6.** **W. Szajna**, R. Hakalla, P. Kolek, M. Zachwieja.  
The new investigation of the  $b^3\Sigma^- - a^3\Pi$  system of AlH.  
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. **187**, 167 – 177 (2017).  
DOI: 10.1016/j.jqsrt.2016.09.016
- H7.** **W. Szajna**, K. Moore, I.C. Lane.  
The emission spectroscopy of AlD in the visible region: experimental and theoretical investigations.  
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. **196**, 103 – 111 (2017).  
DOI: 10.1016/j.jqsrt.2017.03.044
- H8.** **W. Szajna**, R. Hakalla, K. Moore, I.C. Lane.  
Fourier transform emission spectroscopy and *ab initio* calculations on the visible spectrum of AlD<sup>+</sup>.  
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. **221**, 118 – 128 (2018).  
DOI: 10.1016/j.jqsrt.2018.09.028

#### 4.2. Omówienie celu naukowego prac [H1–H8] oraz osiągniętych wyników i perspektyw ich wykorzystania

##### 4.2.1. Wstęp i motywacja badań

Cząsteczki zawierające wodór są przedmiotem szczególnego zainteresowania spektroskopistów głównie za sprawą ich dużego znaczenia w astrofizycznych badaniach przestrzeni międzygwiazdowej oraz analizie składu atmosfery gwiazd i planet [1]. Wśród nich istotne miejsce zajmuje wodorek aluminium, którego występowanie wiąże się z dużą względną zawartością aluminium w przestrzeni kosmicznej [2].

Obecność molekuly AlH została potwierdzona w widmach gwiazd typu M, S i C [3]. Pierwszej identyfikacji dokonał Herbig [4] w roku 1956 na podstawie danych doświadczalnych zebranych przez Merrilla [5] z obserwacji widma emisyjnego zmiennej gwiazdy  $\chi$  w gwiazdozbiornie Łabędzia ( $\chi$  Cygni). Dalsze badania tego autora [6] bezsprzecznie potwierdziły obecność cząsteczki AlH w atmosferze gwiazdy na podstawie identyfikacji linii widmowych przejścia elektronowego  $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ . Pozwoliły one na pierwsze udokumentowanie zjawiska tzw. odwrotnej predysocjacji [7, 8] (*inverse predissociation*) jako procesu odpowiedzialnego za tworzenie się molekuly AlH w atmosferze gwiazd.

Najnowsze obserwacje linii absorpcyjnych molekuł zawierających aluminium (w tym AlH) w widmie gwiazdy *o* (Mira Ceti) w gwiazdozbiornie Wieloryba [9] dały podstawę do badań składu i procesów odpowiedzialnych za powstawanie pyłów międzygwiazdowych oraz ich ewentualnego związku z cyklem zmienności gwiazdy.

Potwierdziły one wyniki wcześniejszych, obszernych interpretacji widm gwiazd typu M dokonanych przez Merrilla *i in.* [10].

Wstępna identyfikacja linii AlH w widmie plam na Słońcu dokonana przez Wöhla [11] w 1971 roku, została ostatecznie dowiedziona przez Sotirovskiego [12] oraz Wallace'a *i in.* [13]. Dane z atlasu widmowego Słońca [13] posłużyły do oszacowania efektywnej temperatury rotacyjnej cząsteczki AlH [14].

Dwuatomowe cząsteczki zawierające wodór i deuter, w tym wodorek i deuterek aluminium, stanowią obszerną grupę molekuł badanych w ramach projektu ExoMol [15]. Jego celem jest opracowanie, w oparciu o dane doświadczalne, możliwie najszerszej bazy przewidywanych linii widmowych (*high temperature line lists*) [16] molekuł istotnych dla eksploracji atmosfery planet pozasłonecznych, zimnych gwiazd oraz środowiska okółogwiazdowego [17–19].

Ostatnie lata przyniosły nowe perspektywy badawcze wodorków [20, 21] i ich jonów [22, 23], za sprawą bardzo mocnych przesłanek do wykorzystania ich w eksperymentach z laserowym chłodzeniem molekuł. Cząsteczka  $\text{AlH}^+$ , z przejściem elektronowym  $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$ , jest wymieniana w grupie najbardziej perspektywicznych ze względu na dużą diagonalność tego systemu [22, 23]. Najnowsze doświadczenia [24], z chłodzeniem jonu  $\text{AlH}^+$  w liniowej pułapce Paula, zaowocowały uzyskaniem temperatury 3.8 K przy blisko 96–procentowym obsadzeniu stanu podstawowego ( $v = 0, N = 0$ ).

Fizyko–chemiczne własności cząsteczki AlH ujawniają dodatkowo jej potencjalne znaczenie w badaniach nad chemicznym paliwem raketowym [25], w eksperymentach z osadzaniem cienkich warstw metaloorganicznych [26], w pracach nad laserami gazowymi (*metal hydride photodissociation lasers*) [27] oraz kompleksami van der Waalsa [28–32].

Niewątpliwy impuls do podjęcia badań nad widmami emisyjnymi w/w cząsteczek stanowił brak współczesnego materiału doświadczalnego o zadowalającej jakości, pozwalającego na jego pełną i precyzyjną analizę. Większość dostępnych rezultatów opierała się na eksperymentach wykonanych metodami konwencjonalnej spektroskopii emisyjnej przeprowadzonych w latach 30. i 40. ubiegłego wieku. Dostępna wówczas zdolność rozdzielcza oraz mocno uproszczone graficzne metody interpretacji danych doświadczalnych nie dawały możliwości satysfakcjonującej analizy widm. Skutkiem czego opis struktury energetycznej molekuł będących przedmiotem obecnych badań pozostawał w wielu miejscach niekompletny lub wysoce nieprecyzyjny.

Wśród współczesnych prac doświadczalnych o wysokiej precyzji [33–43] tylko jedna [39] dotyczyła widma elektronowo–oscylacyjno–rotacyjnego przejścia  $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$  w molekule AlH. Pozostałe koncentrowały się wokół analizy emisyjnych pasm oscylacyjno–rotacyjnych w obrębie stanu podstawowego AlH [33, 35–38] i AlD [34, 36], zaś cztery prace [40–43] poświęcone były obserwowanym w absorpcji czysto rotacyjnym przejściom w stanie  $X^1\Sigma^+$  w obu odmianach izotopowych. Jeszcze ubożej przedstawiała

się sytuacja eksperymentalnych prac traktujących o widmach będących wynikiem przejść elektronowych w jonach  $\text{AlH}^+$  i  $\text{AlD}^+$ . Za „najnowsze” należało uznać prace odpowiednio z roku 1980 [44] i 1984 [45]. Obie oparte na technice klasycznej spektroskopii emisyjnej i fotograficznej rejestracji widm.

W literaturze przedmiotu dała się jednocześnie zauważyć stała obecność prac podejmujących od strony teoretycznej problematykę struktury energetycznej oraz widm cząsteczek  $\text{AlH}$  [21, 46–50],  $\text{AlD}$  [51] i jonu  $\text{AlH}^+$  [22]. Obliczenia *ab initio* wykorzystywane były głównie w celu oszacowania kształtu potencjałów, wartości podstawowych stałych molekularnych, funkcji dipolowego momentu przejścia czy wartości czynników Francka–Condon dla obserwowanych przejść.

Celowym i uzasadnionym więc stała się ponowna rejestracja i analiza widm emisyjnych cząsteczek  $\text{AlH}$ ,  $\text{AlD}$ ,  $\text{AlH}^+$  oraz  $\text{AlD}^+$  z zastosowaniem współczesnych technik spektroskopowych i nowoczesnych metod analitycznych gwarantujących odpowiednią rozdzielczość widm oraz wysoką dokładność uzyskanych rezultatów.

#### 4.2.2. Cel naukowy badań

Metody spektroskopowe dostarczają bardzo precyzyjnych danych pozwalających na właściwe zaplanowanie i przeprowadzenie eksperymentów z obszarów opisanych w poprzednim rozdziale. W głównej mierze dotyczy to częstotliwości obserwowanych przejść rotacyjnych, a tym samym znajomości energii poziomów oscylacyjno–rotacyjnych w poszczególnych stanach elektronowych, ale także prawdopodobieństw przejść pomiędzy stanami oraz obecności oddziaływań wewnątrz-molekularnych.

Powyższe wnioski stały się głównym wyznacznikiem prowadzonych przeze mnie badań, a tym samym celem naukowym prezentowanego cyklu publikacji [**H1–H8**], którym było: uzyskanie wysokorozdzielczych widm elektronowo–oscylacyjno–rotacyjnych wodorków i deuterków aluminium oraz ich jonów dodatnich, wyznaczenie dokładnych wartości parametrów struktury rowibronicznej tych molekuł oraz identyfikacja zaburzeń w obserwowanych stanach elektronowych. Realizacja tego celu wymagała:

- opracowania nowych źródeł widm emisyjnych badanych molekuł oraz metod ich rejestracji, gwarantujących jak najlepszą intensywność widm i wysoką dokładność pomiarów<sup>2</sup>,
- wykonania precyzyjnych analiz widm i wyznaczenia dokładnych wartości liczb falowych obserwowanych linii widmowych,
- wyznaczenia parametrów molekularnych badanych stanów elektronowych z uwzględnieniem danych eksperymentalnych dostępnych z pomiarów w zakresie podczerwieni,

<sup>2</sup>Warunki eksperymentalne zostały szczegółowo opisane w Rozdziale 4.2.4

- identyfikacji oraz analizy ewentualnych zaburzeń występujących w strukturze energetycznej obserwowanych stanów elektronowych badanych cząsteczek.

#### 4.2.3. Uzyskane rezultaty

**H1.** **W. Szajna**, M. Zachwieja. Emission spectroscopy of the  $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$  system of AlH. Eur. Phys. J. D. **55**, 549 – 555 (2009).

W pracy zarejestrowano i zanalizowano 6 pasm układu  $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$  w rejonie  $18\,000 - 25\,000\text{ cm}^{-1}$  w molekule AlH [39, 52]. W badaniach zastosowano układ pomiarowy bazujący na spektroskopii dyspersyjnej wysokiej dokładności (*high accuracy dispersive optical spectroscopy*, HADOS). Źródłem widm była chłodzona wodą lampa wyładowcza z aluminiową katodą wnątkową (*hollow-cathode*, HC) wypełniona mieszaniną neonu (pod ciśnieniem ok. 3 Tr) i śladowych ilości amoniaku. Rejestracji dokonano przy dyspersji odwrotnej wynoszącej  $0.08 - 0.13\text{ nm/mm}$  i teoretycznej zdolności rozdzielczej ok.  $2.28 \times 10^5$ .

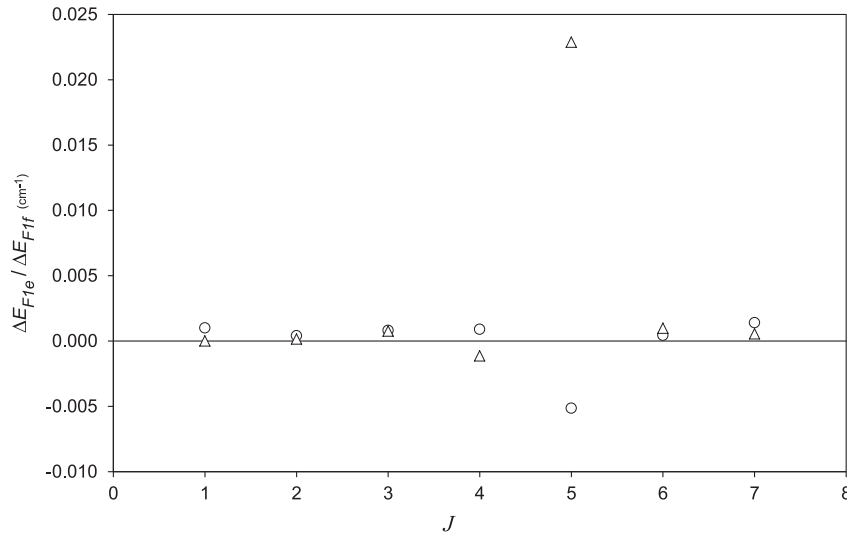
Łącznie zinterpretowano i zmierzono 163 linie widmowe należące do dwóch najsilniejszych pasm  $0 - 0$  i  $1 - 1$  oraz do czterech zdecydowanie słabszych pasm pozadiagonalnych  $0 - 1$  oraz  $1 - 0, 2, 3$ . Wymienione pasma pozadiagonalne zostały zarejestrowane i zanalizowane po raz pierwszy od 1954 roku [52]. Miało to istotny wpływ na pierwszą identyfikację zaburzeń występujących w stanie  $A^1\Pi$ ,  $v = 1$ . Rejestrowane linie miały szerokość połówkową (*full width at half maximum*, FWHM) ok.  $0.15\text{ cm}^{-1}$  i bardzo dobry stosunek sygnału do szumu (*signal-to-noise ratio*, SNR)  $250 : 1$ , dla najsilniejszych linii pasma  $0 - 0$ . W rezultacie absolutna dokładność wyznaczenia liczb falowych linii wyniosła  $\pm 0.0015\text{ cm}^{-1}$  i była porównywalna z tą osiągniętą w badaniach nad układem  $A - X$  cząsteczki AlH z wykorzystaniem 1-metrowego spektrometru fourierowskiego (FTS) [39].

Uzyskane częstotliwości przejść zostały zredukowane do parametrów molekularnych opisujących poziomy oscylacyjne obu kombinujących ze sobą stanów przy wykorzystaniu hamiltonianu Browna [53] dla stanów  $^1\Pi$  i  $^1\Sigma^+$ . Uzyskano odchylenie standardowe ( $1\sigma$ ) dopasowania modelu do pomiarów wynoszące  $0.0009\text{ cm}^{-1}$  dla pasma  $0 - 0$  oraz  $0.0014 - 0.0037\text{ cm}^{-1}$  dla pozostałych pasm.

W pracy [H1] poza indywidualną analizą pasm przeprowadzono pierwszy rachunek łączony [54, 55] obejmujący obecne rejestracje w rejonie widzialnym z fourierowskimi pomiarami przejść oscylacyjno-rotacyjnych w obrębie podstawowego stanu  $X^1\Sigma^+$  w rejonie bliskiej podczerwieni [36]. Taki zabieg pozwolił na znaczne udokładnienie parametrów molekularnych dla stanu  $A^1\Pi$  dzięki zwiększeniu zbioru doświadczalnych informacji o stanie  $X^1\Sigma^+$ . Po raz pierwszy wyznaczono wartości stałych podwojenia  $\Lambda$  dla poziomu  $v = 1$  oraz parametry równowagowe  $q_e, \alpha_{q_e}, q_{D_e}, \alpha_{q_{D_e}}$  stanu  $A^1\Pi$ .



Indywidualna analiza czterech pasm  $1 - 0, 1, 2, 3$  pozwoliła na odkrycie bardzo słabego zaburzenia w stanie  $A^1\Pi$ ,  $v = 1, J = 5$  dla obu składowych podwojenia  $\Lambda$  (Rysunek 1). Wspomniane nieregularności nie zostały ujawnione w pracy [39] pomimo wysokiej dokładności wyznaczenia częstotliwości przejść rotacyjnych pasma  $A - X$ ,  $1 - 1$  deklarowanej na ok.  $0.002 - 0.003 \text{ cm}^{-1}$ . Przesunięcie poziomów rotacyjnych  $J = 5e$  oraz  $J = 5f$ , wynoszące odpowiednio  $+0.023 \text{ cm}^{-1}$  i  $-0.005 \text{ cm}^{-1}$ , było obserwowane we wszystkich pasmach progresji  $1 - v''$ .



Rysunek 1: Perturbacje w stanie  $A^1\Pi$ ,  $v = 1, J = 5$  ( $\Delta$  składowa  $f$ ,  $\circ$  składowa  $e$ ) w molekule AlH przedstawione po raz pierwszy w pracy Szajna i Zachwieja [H1].

Podjęta próba identyfikacji stanu  $a^3\Pi$ ,  $v = 0$  jako odpowiedzialnego za zaobserwowaną perturbację stanu  $A^1\Pi$  wymaga doświadczalnej weryfikacji. Dotychczasowe obserwacje przejść z udziałem stanu  $a^3\Pi$  tj.  $b^3\Sigma^- - a^3\Pi$  [56–58] oraz  $c^3\Pi - a^3\Pi$  [59], nie pozwoliły na wyjaśnienie omawianego problemu. Powodem są duże nieregularności obserwowane w strukturze tych przejść za sprawą rozległych perturbacji stanów  $c^3\Pi$  [59] i  $b^3\Sigma^-$  [H6], których wielkość znacznie przekracza te zaobserwowane w stanie  $A^1\Pi$ ,  $v = 1$ .

Mój wkład w powstanie pracy: zgromadzenie dotychczasowego piśmiennictwa w temacie będącym przedmiotem badań; opracowanie koncepcji pracy; zaprojektowanie konstrukcji lampy wyładowczej oraz dobór warunków pracy lampy (wspólnie z M. Zachwieją); analiza danych doświadczalnych i przygotowanie wyników do publikacji (wspólnie z M. Zachwieją); zredagowanie kompletnego manuskryptu publikacji (za wyjątkiem Rozdziału 2 opracowanego wspólnie z M. Zachwieją). Mój udział procentowy szacuję na 50%.

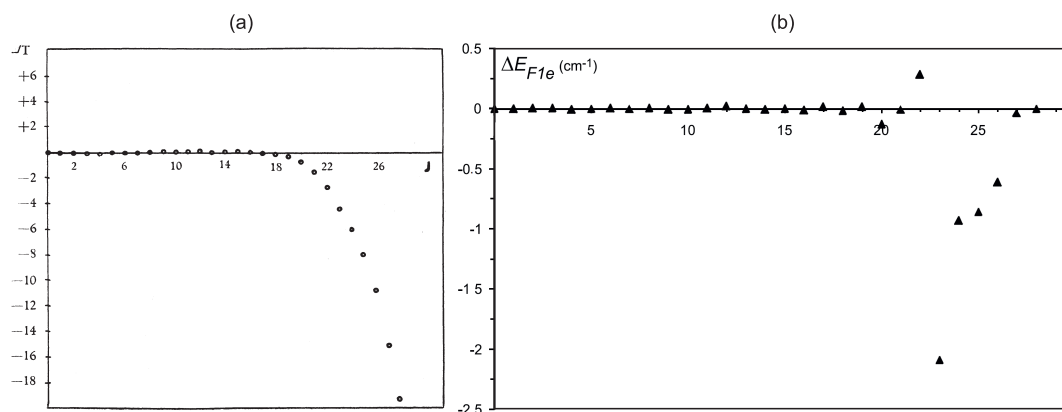
**H2. W. Szajna**, M. Zachwieja. The emission spectrum of the  $C^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$  system of AlH. *J. Mol. Spectrosc.* **260**, 130 – 134 (2010).

W pracy przedstawiono wyniki analizy widma układu  $C^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$  cząsteczki AlH zarejestrowanego w rejonie dalekiego nadfioletu 42 000 – 45 000  $\text{cm}^{-1}$ . Widmo zostało wzbudzone w chłodzonej wodą lampie wyładowczej z otwartą obustronnie aluminiową katodą i dwiema anodami [60] (*composite wall hollow-cathode*, CWHC), którą odpowiednio zmodyfikowano na potrzeby wzbudzenia molekuly AlH. Lampę wypełniono mieszaniną neonu i amoniaku w stosunku ilościowym ok. 15 : 1 przy ciśnieniu efektywnym mieszaniny ok. 2.7 Tr. Rejestracji dokonano z wykorzystaniem techniki HADOS, przy dyspersji odwrotnej 0.05 nm/mm i teoretycznej zdolności rozdzielczej ok.  $4.56 \times 10^5$ . Absolutna dokładność wyznaczenia liczb falowych pasm 0 – 0 i 1 – 1, 2 wynosiła  $\pm 0.004 \text{ cm}^{-1}$  dla pojedynczych linii o średniej intensywności. Weryfikacja wcześniejszych danych doświadczalnych wykazała błędne interpretacje niektórych linii rotacyjnych [61, 62] oraz znaczące różnice (wynoszące od 3 do 5  $\text{cm}^{-1}$ ) w wartościach liczb falowych obserwowanych przejść rotacyjnych [63].

Przeprowadzono redukcję widma układu  $C^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$  do stałych molekularnych stanu  $C^1\Sigma^+$ ,  $v = 0, 1$ , których wartości znacznie udokładniono względem dotychczasowych danych literaturowych [61–63]. Obliczono wartości parametrów równowagowych stanu  $C^1\Sigma^+$  oraz wartości czynników Francka–Condon (FCF) dla pasm układu C – X w molekule AlH. Wyznaczono doświadczalne wartości termów rotacyjnych stanu C,  $v = 0, 1$  metodą Curla–Dane’a–Watsona [64, 65]. Podejście to pozwala na odseparowanie informacji statystycznej regularnego stanu  $X^1\Sigma^+$  (reprezentowanego przez Hamiltonian efektywny) od zaburzonego stanu  $C^1\Sigma^+$  (reprezentowanego przez termy). Stałe molekularne dla stanu  $X^1\Sigma^+$ ,  $v = 0, 1$  zostały ustalone do wartości uzyskanych w pracy [H1]. Wartość  $1\sigma$  dopasowania modelu do pomiarów wyniosła 0.007  $\text{cm}^{-1}$  dla pasma 0–0 oraz 0.010  $\text{cm}^{-1}$  dla pasm 1 – 1 i 1 – 2.

Zweryfikowano obszar występowania i wielkość zaburzeń poziomu  $C^1\Sigma^+$ ,  $v = 0$  nakreślony we wcześniejszych obserwacjach [66] (Rysunek 2). Ustalono poziom rotacyjny  $J = 23$  jako ten, dla którego wspomniana perturbacja osiąga wartość największą ( $\Delta T = -2.09 \text{ cm}^{-1}$ ), w przeciwieństwie do poziomu  $J = 28$  uzyskanego w pracy [66] ( $\Delta T = -19.26 \text{ cm}^{-1}$ ). Potwierdzono także doświadczalnie obecność i charakter przewidzianych teoretycznie perturbacji w stanie  $C^1\Sigma^+$ ,  $v = 1, J \geq 5$  [67] oraz zweryfikowano wartości tych zaburzeń dla termów  $J = 5 - 9$  [66].

Mój wkład w powstanie pracy: opracowanie koncepcji pracy; zaprojektowanie konstrukcji lampy wyładowczej oraz dobór warunków pracy lampy (wspólnie z M. Zachwieją); analiza danych doświadczalnych i przygotowanie wyników do publikacji (wspólnie z M. Zachwieją); zredagowanie kompletnego manuskryptu publikacji



Rysunek 2: Perturbacje obserwowane w stanie  $C^1\Sigma^+$ ,  $v = 0$  w molekule AlH: (a) Nilsson [66]; (b) Szajna i Zachwieja [H2].

(za wyjątkiem Rozdziału 2 opracowanego wspólnie z M. Zachwieją). Mój udział procentowy szacuję na 50%.

**H3.** **W. Szajna**, M. Zachwieja, R. Hakalla, R. Kępa. The emission spectroscopy of AlH: the  $X^1\Sigma^+$ ,  $A^1\Pi$  and  $C^1\Sigma^+$  states characteristics. *Acta Phys. Pol. A.* **120**, 417 – 423 (2011).

W pracy dokonano rejestracji widma molekuly AlH w rejonie  $20\,000 - 21\,500\text{ cm}^{-1}$  w warunkach wysokiej zdolności rozdzielczej (dyspersja odwrotna  $0.09\text{ nm/mm}$ , teoretyczna zdolność rozdzielcza  $2.28 \times 10^5$ ) z wykorzystaniem techniki HADOS. Badane widmo zostało wytworzone w chłodzonej wodą lampie z otwartą katodą aluminiową CWHC i dwiema anodami, wypełnionej mieszaniną neonu i niewielkiej domieszki amoniaku.

Analizie poddano pasma  $0-0$  i  $1-1$  układu  $C^1\Sigma^+ - A^1\Pi$  oraz pasmo  $0-2$  układu  $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ , pierwotnie identyfikowane jako pasmo  $0-0$  układu  $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$  [68]. Ogółem zinterpretowano i zmierzono 121 linii widmowych, dla których wyznaczono wartości liczb falowych z absolutną dokładnością  $\pm 0.003\text{ cm}^{-1}$ . Przeprowadzono redukcję liczb falowych do parametrów molekularnych hamiltonianu efektywnego, uzyskując odchylenie standardowe dopasowania wynoszące  $0.0032\text{ cm}^{-1}$  dla pasma  $0-2$  układu  $A - X$  oraz  $0.0070\text{ cm}^{-1}$  dla pasm  $0-0$  i  $1-1$  układu  $C - A$ .

W ramach analizy danych doświadczalnych przeprowadzono rachunek [54, 55] łączący wyniki obecnych obserwacji z tymi uzyskanymi w pracach [H1, H2]. W rezultacie otrzymano precyzyjne stałe molekularne dla trzech najniżej leżących stanów singletowych cząsteczki AlH. Udokładniono także wartości termów oscylacyjnych i rotacyjnych dla poziomów  $A^1\Pi$ ,  $v = 0, 1$  oraz  $C^1\Sigma^+$   $v = 0, 1$ .

Mój wkład w powstanie pracy: opracowanie koncepcji pracy; zaprojektowanie konstrukcji lampy wyładowczej oraz dobór warunków pracy lampy (wspólnie

z M. Zachwieją); analiza danych doświadczalnych i przygotowanie wyników do publikacji (wspólnie z M. Zachwieją); zredagowanie kompletnego manuskryptu publikacji (za wyjątkiem Rozdziału 2 opracowanego wspólnie z M. Zachwieją). Mój udział procentowy szacuję na 40%.

**H4. W. Szajna**, M. Zachwieja. High-resolution emission spectroscopy of the  $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$  system of  $AlH^+$ . *J. Mol. Spectrosc.* **269**, 56 – 60 (2011).

Przedmiotem pracy była rejestracja i analiza widma układu  $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$  cząsteczki  $AlH^+$  w rejonie  $27\ 000 - 29\ 000\ \text{cm}^{-1}$ . Była to pierwsza obserwacja widma tego układu w warunkach wysokiej zdolności rozdzielczej. Dyspersja odwrotna,  $0.06\ \text{nm/mm}$ , ponad dwukrotnie przewyższała tę osiągniętą w poprzednich pracach [44, 69, 70]. Widmo uzyskano w chłodzonej wodą lampie z otwartą katodą aluminiową typu CWHC i dwiema anodami, wypełnionej mieszaniną neonu i śladowych ilości amoniaku.

Po raz pierwszy zarejestrowano pełną strukturę rotacyjną pasm  $0 - 0$  i  $1 - 1$  tj. 12 gałęzi aż do  $J = 36.5$  w paśmie  $0 - 0$ , co odpowiadało poziomowi dysocjacji stanu podstawowego  $X^1\Sigma^+$ ,  $v = 0$ . Tym samym zweryfikowano dotychczasowe podejrzenia o predysocjacji w stanie  $X^1\Sigma^+$ ,  $v = 0$ ,  $J = 28.5$  [69]. Pierwsza interpretacja linii należących do sześciu gałęzi satelitarnych pozwoliła na zaobserwowanie i pełną analizę podwojenia  $\Lambda$  w stanie  $A^1\Pi$  oraz rozszczepienia spinowego w stanie  $X^1\Sigma^+$ . Wyznaczono ponad 450 częstotliwości przejść rotacyjnych z absolutną dokładnością  $\pm 0.003\ \text{cm}^{-1}$ .

Na etapie analizy wstępnej stwierdzono znaczne nieregularności w rozszczepieniu termów rotacyjnych  $e$  i  $f$  poziomów  $v = 0, 1$  stanu  $A^2\Pi$ . Dalsze interpretacje potwierdziły występowanie anomalnego podwojenia  $\Lambda$ , które zinterpretowano jako wynik oddziaływania stanu  $A^2\Pi$  z leżącym powyżej stanem  $B^2\Sigma^+$ . Oddziaływanie to powoduje również rozległe perturbacje rotacyjne w stanie  $A^2\Pi$ ,  $v = 1$ , których obszary występowania i wartości określono po raz pierwszy w ramach przeprowadzonych analiz.

Metodą Curla–Dane’a–Watsona [64, 65] obliczono stałe molekularne regularnego stanu  $X^2\Sigma^+$ ,  $v = 0, 1$ , z których większość wyznaczono po raz pierwszy. Uzyskano odchylenie standardowe dopasowania modelu do pomiarów wynoszące  $0.0037\ \text{cm}^{-1}$  oraz  $0.0044\ \text{cm}^{-1}$ , odpowiednio dla pasma  $0 - 0$  i  $1 - 1$ . Wyznaczono pierwsze wartości termów rotacyjnych stanu  $A^2\Pi$ ,  $v = 0, 1$ .

Mój wkład w powstanie pracy: zgromadzenie dotychczasowego piśmiennictwa w temacie będącym przedmiotem badań; opracowanie koncepcji pracy; zaprojektowanie konstrukcji lampy wyładowczej oraz dobór warunków pracy lampy (wspólnie z M. Zachwieją); analiza danych doświadczalnych i przygotowanie wyników do publikacji (wspólnie z M. Zachwieją); zredagowanie kompletnego manuskryptu publikacji (za wyjątkiem Rozdziału 2 opracowanego wspólnie z M. Zachwieją). Mój udział procentowy szacuję na 50%.

**H5.** W. Szajna, M. Zachwieja, R. Hakalla. Rotational analysis of the 0 – 0 and 1 – 1 bands of the  $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$  system of the AID isotopologue. *J. Mol. Spectrosc.* **318**, 78 – 83 (2015).

Praca [H5] jest pierwszą z prezentowanych prac dotyczącą cząsteczki AID, w której zarejestrowano i zanalizowano dwa najmocniejsze pasma układu  $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ , 0–0 i 1–1. Widmo emisyjne uzyskane z lampy typu CWHC zarejestrowano przy użyciu techniki HADOS, przy dyspersji odwrotnej 0.10 nm/mm i teoretycznej zdolności rozdzielczej ok.  $2.28 \times 10^5$ . Lampę wyładowczą wypełniono mieszaniną neonu i deuteryzowanego amoniaku o 99 procentowej koncentracji molekuł  $ND_3$ . Zmierzono 133 linie widmowe z absolutną dokładnością  $\pm 0.003 \text{ cm}^{-1}$  dla najlepszych linii o wartości SNR ok. 150 : 1. Widmo układu A – X cząsteczki AID zostało zarejestrowane po raz pierwszy od 1948 roku, kiedy to Nilsson [66] opublikował wyniki badań przeprowadzonych w warunkach niskiej zdolności rozdzielczej, co stanowiło rozszerzenie poprzednich badań nad układem A – X [71].

Przeprowadzono redukcję widma do parametrów molekularnych hamiltonianu efektywnego [53], otrzymując odchylenie standardowe dopasowania modelu do pomiarów wynoszące  $0.0020 \text{ cm}^{-1}$  dla pasma 0 – 0 oraz  $0.0016 \text{ cm}^{-1}$  dla pasma 1 – 1. Wykonano pierwszy rachunek [54, 55] łączący obecne rejestracje z fourierowskimi pomiarami pasm oscylacyjno–rotacyjnych w obrębie stanu podstawowego cząsteczki AID w rejonie bliskiej podczerwieni [36]. Takie podejście zwiększyło liczbę danych doświadczalnych dotyczących podstawowego stanu  $X^1\Sigma^+$  i pozwoliło na znacznie lepsze określenie się parametrów molekularnych stanu  $A^1\Pi$ , wśród których większość wyznaczono po raz pierwszy. Między innymi wyznaczono komplet stałych podwojenia  $\Lambda$  dla poziomów  $v = 0, 1$  stanu  $A^1\Pi$ . Zweryfikowano położenie minimum krzywej potencjalnej tego stanu oraz udokładniono wartości głównych stałych równowagowych.

Mój wkład w powstanie pracy: zgromadzenie dotychczasowego piśmiennictwa w temacie będącym przedmiotem badań; opracowanie koncepcji pracy; zaprojektowanie konstrukcji lampy wyładowczej oraz dobór warunków pracy lampy (wspólnie z M. Zachwieją); rejestracja i kalibracja widm; kompletna analiza danych doświadczalnych i przygotowanie wyników do publikacji; zredagowanie kompletnego manuskryptu publikacji. Mój udział procentowy szacuję na 70%.

**H6.** W. Szajna, R. Hakalla, P. Kolek, M. Zachwieja. The new investigation of the  $b^3\Sigma^- - a^3\Pi$  system of AlH. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **187**, 167 – 177 (2017).

W pracy przedstawiono wyniki analizy pasm 0 – 0 i 1 – 1 pierwszego trypletowego układu  $b^3\Sigma^- - a^3\Pi$  w molekułe AlH zarejestrowanych w warunkach wysokiej zdolności

rozdzielczej z wykorzystaniem techniki HADOS w rejonie  $25\,900 - 26\,500\text{ cm}^{-1}$ . Dyspersja odwrotna,  $0.08\text{ nm/mm}$ , blisko dwukrotnie przewyższała tę osiągniętą w poprzednich konwencjonalnych badaniach nad tym układem [57, 72].

Źródłem widma emisyjnego była chłodzona wodą lampa z drażoną aluminiową katodą CWHC i dwiema anodami, wypełniona mieszaniną neonu i amoniaku, w stosunku ilościowym ok.  $10 : 1$  przy efektywnym ciśnieniu mieszaniny ok.  $2.7\text{ Tr}$ . Lampa pracowała w ekstremalnych warunkach prądowych. Na oba układy anoda–katoda podano prąd o natężeniu  $2 \times 180\text{ mA}$ , zaś dodatkowy prąd w układzie anoda–anoda wynosił  $250\text{ mA}$  (standardowe warunki zasilania to odpowiednio  $2 \times 80$  i  $150\text{ mA}$ ). Warunki te, bliskie granicy stabilności wyładowania w lampie, były konieczne do zarejestrowania bardzo słabego widma układu  $b^3\Sigma^- - a^3\Pi$ . Intensywność względną pasma  $0 - 0$  oszacowano na ok.  $0.01\%$  intensywności najmocniejszego pasma singletowego układu  $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ ,  $0 - 0$ . Późniejsze, autorskie próby rejestracji widma przejścia  $b^3\Sigma^- - a^3\Pi$  z wykorzystaniem spektrometru fourierowskiego potwierdziły szacowane relacje intensywności przejść singletowych i trypletowych w molekule AlH.

Warunki rejestracji pozwoliły na pierwszą interpretację i pomiar linii rotacyjnych mocno nakładających się gałęzi  $Q$  w obu obserwowanych pasmach. Ogółem wyznaczono  $260$  częstotliwości przejść rotacyjnych (w tym  $63$  dla linii gałęzi  $Q$ ) z absolutną dokładnością  $\pm 0.005\text{ cm}^{-1}$ . Ze względu na rozległe zaburzenia w stanie  $b^3\Sigma^-$ ,  $v = 0, 1$  analizę danych doświadczalnych przeprowadzono dwuetapowo.

W pierwszym etapie, metodą Curla–Dane’a–Watsona [64, 65] wyznaczono stałe molekularne regularnego stanu  $a^3\Pi$ ,  $v = 0, 1$  oraz termy rotacyjne zaburzonego stanu  $b^3\Sigma^-$ . Uzyskano wartości  $1\sigma$  wynoszące  $0.0053\text{ cm}^{-1}$  oraz  $0.0065\text{ cm}^{-1}$ , odpowiednio dla pasma  $0 - 0$  i  $1 - 1$ . Zweryfikowano i udokładniono wartości głównych stałych rotacyjnych stanu  $a^3\Pi$  uzyskanych we wcześniejszych badaniach [56–58, 72]. Otrzymano pierwsze doświadczalne wartości parametrów oddziaływania spin–orbita ( $A_v$ ) oraz stałych podwojenia  $\Lambda$  ( $o_v, p_v, q_v$ ) w stanie  $a^3\Pi$ ,  $v = 0, 1$ .

W kolejnym kroku zdecydowano się na wyznaczenie efektywnych parametrów molekularnych dla poziomu  $v = 0$  stanu  $b^3\Sigma^-$ , na podstawie regularnych linii pasma  $0 - 0$  (stałe dla stanu  $a^3\Pi$ ,  $v = 0$  ustalono do wartości uzyskanych w kroku poprzednim). Dopasowanie obejmowało linie gałęzi głównych, odpowiadające poziomom rotacyjnym aż do  $N = 16$  w stanie  $b^3\Sigma^-$ . W rezultacie otrzymano zestaw parametrów molekularnych opisujących stan  $b^3\Sigma^-$ ,  $v = 0$  wśród których większość obliczono po raz pierwszy, m. in. stałą sprzężenia spin–spin ( $\lambda$ ) oraz stałe oddziaływania spin–rotacja ( $\gamma, \gamma_D, \gamma_H$ ).

Zweryfikowano obszar występowania nieregularności w stanie  $b^3\Sigma^-$ ,  $v = 0$  wobec wcześniejszych doniesień [56] oraz odkryto nieznane do tej pory [72] zaburzenia termów rotacyjnych w poziomie  $v = 1$ . Podjęto próbę identyfikacji przyczyn nieregularności obserwowanych w stanie  $b^3\Sigma^-$ ,  $v = 0, 1$  na podstawie wyznaczonych teoretycznie punktów

przecięć termów ro–wibracyjnych stanu perturbowanego i leżących w pobliżu stanów  $C^1\Sigma^+$ ,  $d^3\Sigma^+$  oraz  $c^3\Pi$ . Wstępnie ustalono, iż wysoce prawdopodobne jest oddziaływanie poziomów  $b^3\Sigma^-, v = 0, 1$  z poziomami  $c^3\Pi, v = 0, 1$ . Wnioski te potwierdza opis rozległych perturbacji w stanie  $c^3\Pi$  podany przez Klemana na podstawie obserwacji widma układu  $c^3\Pi - a^3\Pi$  [59].

Mój wkład w powstanie pracy: opracowanie koncepcji pracy; zaprojektowanie konstrukcji lampy wyładowczej oraz dobór warunków pracy lampy (wspólnie z M. Zachwieją); rejestracja i kalibracja widm; kompletna analiza danych doświadczalnych (współudział R. Hakalli przy próbie identyfikacji poziomów zaburzających stan  $b^3\Sigma^-, v = 0, 1$ ); przygotowanie wyników do publikacji; zredagowanie kompletnego manuskryptu publikacji. Mój udział procentowy szacuję na 70%.

**H7. W. Szajna**, K. Moore, I.C. Lane. The emission spectroscopy of AID in the visible region: experimental and theoretical investigations. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **196**, 103 – 111 (2017).

Główną ideą pracy było pierwsze połączenie rezultatów doświadczalnych i wyników obliczeń *ab initio* dotyczących najniższych położonych stanów  $X^1\Sigma^+$ ,  $A^1\Pi$  i  $C^1\Sigma^+$  cząsteczki AID, oraz związanych z nimi elektronowo–oscylacyjno–rotacyjnych przejść emisyjnych obserwowanych w rejonie widzialnym. Część doświadczalną zrealizowano w Laboratorium Spektroskopii Materiałów Uniwersytetu Rzeszowskiego (LSM UR), zaś obliczenia teoretyczne w School of Chemistry and Chemical Engineering Queen’s University of Belfast w Irlandii Północnej.

Widmo emisyjne cząsteczki AID zarejestrowano z wykorzystaniem spektrometru fourierowskiego (BRUKER IFS 125 HR) stanowiącego wyposażenie LSM UR. Molekuły AID wzbudzano w chłodzonej wodą lampie z drażoną aluminiową katodą CWHC i dwiema anodami, wypełnionej mieszaniną neonu i deuteryzowanego amoniaku ( $2.7 \text{ Tr Ne} + 0.2 \text{ Tr ND}_3$ ). Rozdzielczość instrumentalna wyniosła  $0.03 \text{ cm}^{-1}$  dla badanego rejonu spektralnego  $11\,000 - 32\,000 \text{ cm}^{-1}$ . Obszar rejestracji został fizycznie ograniczony od strony niższych częstotliwości, aż do  $17\,700 \text{ cm}^{-1}$ , poprzez zastosowanie odpowiedniego filtra (575 nm, EDMUND Optics). Tym samym wyeliminowano z widma bardzo mocne linie atomowe Ne i ponad sześciokrotnie poprawiono stosunek sygnału do szumu dla badanego widma AID. Dla najsilniejszych linii molekularnych wartość SNR wyniosła ponad  $1400 : 1$ . Rejestracje objęły pasma  $0-0, 1; 1-0, 1, 2, 3$  układu  $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$  oraz pasma  $0-0; 1-1$  układu  $C^1\Sigma^+ - A^1\Pi$ . W uzyskanym widmie zidentyfikowano ogółem 465 linii spektralnych, dla których wyznaczono liczby falowe z absolutną dokładnością  $\pm 0.002 \text{ cm}^{-1}$ .

Uzyskane częstotliwości przejść zostały zredukowane do parametrów molekularnych stanów  $X^1\Sigma^+$ ,  $A^1\Pi$  oraz  $C^1\Sigma^+$ , przy użyciu programu PGOPHER [73]. Jako wejściowy zbiór

danych wykorzystano dodatkowo wyniki fourierowskich pomiarów pasm oscylacyjnych w obrębie stanu podstawowego [36] oraz częstotliwości czysto rotacyjnych przejść absorpcyjnych  $J = 2 \leftarrow 1$ ,  $J = 3 \leftarrow 2$  oraz  $J = 4 \leftarrow 3$  udostępnione przez dra D. Halfena [41]. Powyższe zestawy danych doświadczalnych zostały wprowadzone do rachunku z uwzględnieniem odpowiednich wag pomiarów, ustalonych na podstawie deklarowanej w pracach [36,41] dokładności wyznaczonych częstotliwości obserwowanych przejść rotacyjnych. Uwzględnienie tak obszernego zestawu danych doświadczalnych dotyczących stanu  $X^1\Sigma^+$  pozwoliło na znacznie lepsze określenie się parametrów stanów  $A^1\Pi$  i  $C^1\Sigma^+$ , głównie poprzez wyeliminowanie (lub znaczne zmniejszenie) korelacji pomiędzy wyznaczanymi parametrami stanu podstawowego i obu stanów wzbudzonych molekuly AID.

Łącznie 930 wartości liczb falowych zostało zredukowanych do 62 parametrów opisujących 12 poziomów oscylacyjnych stanów  $X^1\Sigma^+$ ,  $v = 0-7$ ,  $A^1\Pi$ ,  $v = 0, 1$  oraz  $C^1\Sigma^+$ ,  $v = 0, 1$ . Wartości większości z nich udokładniono i zweryfikowano, a część wyznaczono po raz pierwszy. Błąd średni kwadratowy (*root-mean-square error*, rmse) nieważonych reziduiów wszystkich liczb falowych linii użytych w rachunku wyniósł  $0.004 \text{ cm}^{-1}$  co wskazuje, że dopasowany model bardzo dobrze odtwarza ten obszerny zestaw danych doświadczalnych.

Rezultaty obliczeń *ab initio*, stanowiące uzupełnienie wyników doświadczalnych, zostały uzyskane z wykorzystaniem platformy obliczeniowej MOLPRO [74] metodami pola samouzgodnionego dla kompletnej przestrzeni aktywnej (*State-Average Complete Active Space Self-Consistent Field*, SA-CASSCF) oraz wieloreferencyjnego oddziaływania konfiguracji (*Multi-reference Configuration Interaction*, MRCI) w rozszerzonej bazie funkcyjnej aug-cc-pV5Z. Przestrzeń aktywna obejmowała orbitale molekularne utworzone ze wszystkich orbitali atomowych powłok walencyjnych ( $3s3p$  dla Al i  $1s$  dla H) oraz rydbergowskiego orbitalu  $4s$  dla atomu aluminium.

W rezultacie otrzymano krzywe potencjalne oraz szereg parametrów molekularnych dla trzech najniższych położonych stanów singletowych cząsteczki AID. Wartości stałych molekularnych, stanu podstawowego, pozostają w bardzo dobrej zgodności z rezultatami obecnych [H7] oraz wcześniejszych prac doświadczalnych [36,41,66] [H5] i teoretycznych [49]. Obliczona wartość rozszczepienia spin-orbita w podstawowym stanie Al ( $^2P$ ) wyniosła  $116 \text{ cm}^{-1}$ , co jest wartością bardzo zbliżoną do tej uzyskanej eksperymentalnie  $112.06495(6) \text{ cm}^{-1}$  [75].

Rezultaty pierwszych obliczeń *ab initio* dla stanów wzbudzonych cząsteczki AID znajdują swe potwierdzenie w najnowszych rezultatach prac doświadczalnych [H5] oraz tych przeprowadzonych w ramach obecnych badań. Obserwowane rozbieżności w wartościach stałych rotacyjnych nie przekraczają 0.5% dla stanu  $A^1\Pi$  oraz 2% dla stanu  $C^1\Sigma^+$ . Obliczone teoretycznie położenie minimum krzywej potencjalnej stanu



$A^1\Pi$  jest o zaledwie  $33\text{ cm}^{-1}$  mniejsze od wartości przedstawionej w pracy [H5]. Na uwagę zasługuje ponadto bardzo dobra zgodność, uzyskanych w obliczeniach *ab initio*, wartości podstawowych stałych molekularnych dla nieobserwowanego w ramach obecnych badań poziomu  $A^1\Pi$ ,  $v = 2$  (który leży powyżej pierwszego poziomu dysocjacji) z tymi wyznaczonymi doświadczalnie w pracy [71].

Mój wkład w powstanie pracy: opracowanie koncepcji pracy; nawiązanie współpracy z grupą z Uniwersytetu w Belfaście; zaprojektowanie konstrukcji lampy wyładowczej oraz dobór warunków pracy lampy; rejestracja i interpretacja oraz pomiar widm; kompletna analiza danych doświadczalnych; przeprowadzenie rachunku łączącego uzyskane dane oraz dostępne dane literaturowe z pomiarów w podczerwieni [36, 41]; analiza uzyskanych wyników doświadczalnych i przygotowanie do publikacji; zredagowanie kompletnego manuskryptu publikacji (za wyjątkiem Rozdziałów 3 i 5 opracowanych przez I. Lane'a i K. Moore'a); redakcja ostatecznego tekstu publikacji po uwagach współautorów. Mój udział procentowy szacuję na 70%.

**H8.** **W. Szajna**, R. Hakalla, K. Moore, I.C. Lane. Fourier transform emission spectroscopy and *ab initio* calculations on the visible spectrum of  $AID^+$ . *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **221**, 118 – 128 (2018).

Praca [H8] jest drugą powstałą we współpracy ze School of Chemistry and Chemical Engineering Queen's University of Belfast w Irlandii Północnej. Tym razem nasze zainteresowanie skupiło się na doświadczalnym i teoretycznym badaniu widma cząsteczki  $AID^+$  w rejonie widzialnym.

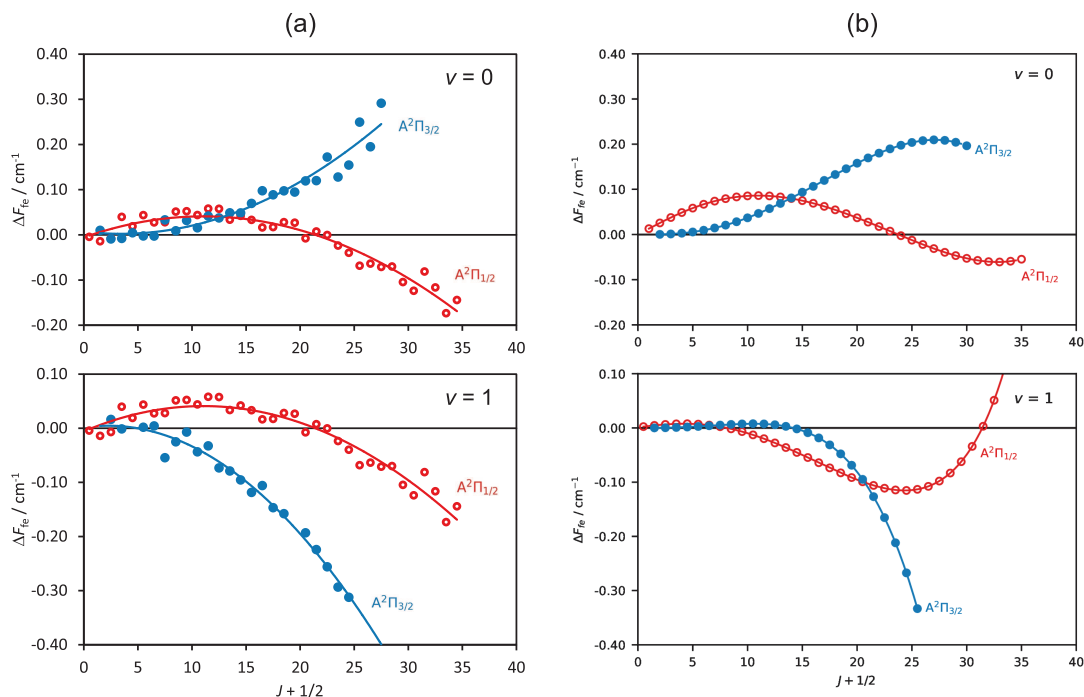
Fourierowskie rejestracje widma jonu  $AID^+$ , wykonane w LSM UR, objęły pasma  $0-0$  i  $1-1$  układu  $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$ , w rejonie  $27\,000-29\,000\text{ cm}^{-1}$ . Rejestracji dokonano przy rozdzielczości instrumentalnej  $0.03\text{ cm}^{-1}$  i liczbie skanów wynoszącej 128. Dla najlepszych linii molekularnych uzyskano wartość SNR ok.  $50 : 1$  oraz szerokość połówkową  $0.11\text{ cm}^{-1}$ . Jako źródło widma emisyjnego wykorzystano po raz pierwszy lampę wyładowczą nowego typu, opisaną w Rozdziale 4.2.4, wypełnioną mieszaniną Ne (1.5 Tr) oraz  $ND_3$  (0.8 Tr) i zasilaną prądem o natężeniu 250 mA. Obecne autorskie obserwacje widzialnego widma cząsteczki  $AID^+$  są drugimi po pracy Balfour i Lindgren z roku 1984 [45] i pierwszymi wykonanymi z wykorzystaniem spektrometru FTS.

W widmie zinterpretowano blisko 500 molekularnych linii widmowych, dla których wyznaczono odpowiadające im częstotliwości przejść z absolutną dokładnością  $\pm 0.005\text{ cm}^{-1}$ . Co jest wartością o rząd lepszą w porównaniu do wcześniejszych rejestracji z wykorzystaniem konwencjonalnej spektroskopii emisyjnej [45]. Zweryfikowano poprzednie pomiary liczb falowych linii  $AID^+$  [45], które okazały się mniejsze o stałą wartość ok.  $0.4\text{ cm}^{-1}$  od tych uzyskanych obecnie.

Analiza danych doświadczalnych pozwoliła na odkrycie nieregularności w układzie

termów  $e$  i  $f$  stanu  $A^2\Pi$ ,  $v = 0, 1$ . Za najbardziej prawdopodobną przyczynę obserwowanego anomalnego podwojenia  $\Lambda$  w stanie  $A^2\Pi$  przyjęto jego oddziaływanie ze stanem  $B^2\Sigma^+$ , który leży ok.  $3720\text{ cm}^{-1}$  powyżej [H8]. Metodą Curla–Dane’a–Watsona [64, 65] obliczono stałe molekularne regularnego stanu  $X^2\Sigma^+$ ,  $v = 0, 1$ , których wartości znacznie udokładniono względem wyników wcześniejszej pracy [45]. Dla stanu  $A^2\Pi$  wyznaczono pierwsze wartości termów ro–wibracyjnych, a z ich pomocą wykreślono doświadczalny przebieg podwojenia lambda dla poziomów  $v = 0, 1$  (Rysunek 3(a)).

W kolejnym kroku wyznaczono efektywne parametry molekularne dla stanu  $A^2\Pi$  przy wykorzystaniu programu PGOPHER [73]. Rezultaty w znacznym stopniu weryfikują te wcześniejsze [45], zwłaszcza w obszarze stałych struktury subtelnej stanu  $A^2\Pi$ ,  $v = 0, 1$ . Wyznaczono po raz pierwszy stałe oddziaływania spin–rotacja ( $\gamma_{0,1}$ ) oraz komplet parametrów podwojenia  $\Lambda$  ( $p_{0,1}$  oraz  $q_{0,1}$ ).



Rysunek 3: Podwojenie  $\Lambda$  w stanie  $A^2\Pi$ ,  $v = 0, 1$  w molekule  $\text{AlD}^+$  [H8]: (a) obserwowane doświadczalnie; (b) przewidywane teoretycznie.

Pierwsze obliczenia *ab initio* dla jonu  $\text{AlD}^+$ , objęły pięć najniżej położonych stanów elektronowych. W tym istotne z punktu widzenia analizy obserwowanego widma stany  $X^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$  oraz  $B^2\Sigma^+$  a także  $1^4\Sigma^+$  i  $1^4\Pi$ . Metodami SA–CASSCF oraz MRCI w rozszerzonej bazie funkcyjnej aug–cc–pV5Z, z wykorzystaniem platformy obliczeniowej MOLPRO [74] obliczono między innymi krzywe potencjalne rozważanych stanów oraz funkcje dipolowego momentu przejścia (TDM) dla przejść pomiędzy nimi. Przestrzeń aktywna obejmowała wszystkie orbitale walencyjne jonu aluminium oraz orbital  $1s$  atomu deuteru.

Programem DUO [76], wyznaczono wartości termów ro–wibracyjnych dla stanów

$X^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$  oraz  $B^2\Sigma^+$  cząsteczki  $AlD^+$ . Na ich podstawie wykreślono przewidywany teoretycznie kształt podwojenia  $\Lambda$  dla stanu  $A^2\Pi$  (Rysunek 3(b)). Wyniki obliczeń *ab initio* prezentują doskonałą zgodność z doświadczeniem dla  $v = 0$ , zarówno pod względem przebiegu jak i wartości bezwzględnych rozszczepienia. Odwzorowanie danych doświadczalnych dla  $v = 1$  można uznać za zadowalające, chociaż ich zgodność nie jest aż tak dobra. Przyczyny rozbieżności zdają się leżeć w małej dokładności teoretycznego oszacowania położenia stanu  $B^2\Sigma^+$  ( $\pm 100 \text{ cm}^{-1}$ ) oraz w kształcie samego potencjału dla tego stanu. Ponowne obliczenia uwzględniające zmianę położenia stanu  $B^2\Sigma^+$ , o wartość  $\pm 200 \text{ cm}^{-1}$ , nie dały znaczącego polepszenia zgodności obserwowanego i przewidywanego podwojenia  $\Lambda$  dla  $A^2\Pi$ ,  $v = 1$ .

Dopasowanie teoretycznych wartości termów rotacyjnych do Hamiltonianu dla stanów  $^2\Pi$  oraz  $^2\Sigma^+$ , w postaci zaproponowanej w pracy [45], pozwoliło na wyznaczenie parametrów molekularnych dla poziomów  $v = 0 - 4$  stanów  $X^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$  oraz  $B^2\Sigma^+$ . Uzyskano bardzo dobrą zgodność stałych *ab initio* z wynikami obecnych [H8] i wcześniejszych prac eksperymentalnych [45]. Analiza rezultatów wskazuje ponadto na występowanie silnego oddziaływania  $B^2\Sigma^+$ ,  $v = 0 \sim A^2\Pi$ ,  $v = 3$ .

Mój wkład w powstanie pracy: zgromadzenie dotychczasowego piśmiennictwa w temacie będącym przedmiotem badań; opracowanie koncepcji pracy; kontynuacja współpracy z grupą z Uniwersytetu w Belfaście; zaprojektowanie nowej konstrukcji lampy wyładowczej oraz dobór warunków pracy lampy; rejestracja i interpretacja oraz pomiar widm; kompletna analiza danych doświadczalnych; analiza uzyskanych wyników doświadczalnych i przygotowanie do publikacji; zredagowanie kompletnego manuskryptu publikacji (za wyjątkiem Rozdziałów 3 i 5 opracowanych przez I. Lane'a i K. Moore'a); redakcja ostatecznego tekstu publikacji po uwagach współautorów. Mój udział procentowy szacuję na 60%.

#### 4.2.4. Szczegóły doświadczalne

##### Źródła widm molekularnych

Do wytworzenia widma emisyjnego molekuly  $AlH$ , badanego w ramach pracy [H1], użyto konwencjonalnej, chłodzonej wodą lampy z wnekową katodą aluminiową o czystości  $Al$  99.5 %. Warunki wyładowania zoptymalizowano pod kątem stosowanego gazu nośnego i jego ciśnienia w lampie, mając na względzie uzyskanie jak najlepszych wartości FWHM oraz SNR dla linii molekularnych  $AlH$ . Lampę wypełniono mieszaniną neonu i amoniaku (w proporcji ok. 15 : 1 przy sumarycznym ciśnieniu ok. 3 Tr) zamiast standardowo stosowanego cząsteczkowego wodoru. Użycie  $NH_3$  umożliwiło operowanie znacznie niższymi wartościami natężenia prądu w obwodzie anoda–katoda. Lampę zasilano prądem o natężeniu 40 – 60 mA, uzyskując stabilność wyładowania jarzeniowego (i intensywności linii widmowych) przez ok. 4 godziny.

W eksperymentach, których rezultaty opublikowano w pracach [H2–H7] wykorzystano lampę wyładowczą typu CWHC z dwiema anodami o konstrukcji zaproponowanej przez Bacisa [60]. W swojej oryginalnej wersji lampa ta była przeznaczona do otrzymywania widm tych molekuł w fazie gazowej, z których „zbudowany” był materiał katody (np. spiek Cu i Se w celu otrzymania widma cząsteczki CuSe [60]).

Na potrzeby bieżących badań lampę odpowiednio zmodyfikowano i poddano testom w celu zoptymalizowania warunków pracy. Testy przeprowadzone przez zespół M. Zachwieja, W. Szajna, R. Hakalla obejmowały dobór materiałów, geometrii lampy oraz ciśnieniowych i prądowych warunków pracy. Podobnie jak poprzednio istotny okazał się wybór neonu jako gazu nośnego oraz amoniaku ( $\text{NH}_3/\text{ND}_3$ ) jako gazu „dostarczającego” atomy wodoru lub deuteru w obszar wyładowania. Ostatecznie lampę wyposażono w chłodzoną wodą aluminiową katodę w kształcie walca oraz dwie cylindryczne anody umieszczone w odległości nie większej niż 5 mm od powierzchni katody. Taki układ elektrod umożliwiał pracę lampy przy jednoczesnym podłączeniu trzech obwodów zasilania:

- anoda I –katoda,
- anoda II –katoda,
- anoda I – anoda II, gdzie jedna z anod staje się katodą.

Przy standardowych warunkach zasilania obwodów<sup>3</sup>, odpowiednio 80 mA, 80 mA oraz 150 mA, lampa ta daje blisko czterokrotnie większe natężenie molekularnych linii widmowych niż konwencjonalna lampa typu HC użyta w pracy [H1]. Lampę wypełniano mieszaniną Ne (ok. 2.5 Tr) oraz  $\text{NH}_3$  lub  $\text{ND}_3$  (ok. 0.2 Tr). Takie warunki gwarantowały stabilność wyładowania przez ok. 6 godzin, co było czasem w zupełności wystarczającym do wykonania satysfakcjonujących rejestracji widm.

Wzbudzenie widzialnego widma emisyjnego cząsteczki  $\text{AlD}^+$  wymagało opracowania nowego podejścia. Stosowanie dotychczasowych źródeł, lampy typu HC [H1] oraz CWHC [H2–H7], nie zaowocowało bowiem uzyskaniem poszukiwanego widma układu  $\text{A}^2\Pi - \text{X}^2\Sigma^+$  o intensywności pozwalającej na jego precyzyjną analizę. Przeprowadzone obserwacje dały natomiast podstawę do wnioskowania, iż długotrwałe wyładowanie powoduje zmniejszanie się intensywności pasm  $\text{AlH}$  i  $\text{AlH}^+$ , które były stale obecne w widmie jako „zanieczyszczenie” [H5, H7]. Jednocześnie dał się zauważyć istotny wzrost intensywności widm molekuł  $\text{AlD}$  oraz, co było szczególnie istotne,  $\text{AlD}^+$ . Proces ten okazał się być bardziej efektywny przy wyższych wartościach natężenia prądu zasilającego obwód anoda–katoda ( $I > 300$  mA).

<sup>3</sup>Wyjątek stanowiło uzyskanie i rejestracja widma układu  $\text{b}^3\Sigma^- - \text{a}^3\Pi$  w molekułce  $\text{AlH}$ , opisane w punkcie [H6] w Rozdziale 4.2.3.

Opierając się na wcześniejszych informacjach dotyczących lamp wyładowczych [77, 78] zaplanowałem budowę chłodzonej wodą lampy typu HC z konstrukcją zapewniającą odizolowanie katody (obszaru wyładowania w katodzie) od szklanej części lampy, w której zamocowana była anoda. Tym samym wyeliminowano możliwość wystąpienia wyładowania łukowego pomiędzy anodą i katodą [78]. Pozwoliło to na znaczne zwiększenie wartości dopuszczalnego natężenia prądu zasilającego lampę (aż do 0.5 A).

W czasie optymalizowania warunków pracy nowej lampy wykonałem szereg testów sprawdzających zależność położenia oraz szerokości linii widmowych od natężenia prądu w obwodzie anoda–katoda i efektywnego ciśnienia gazu nośnego (Ne) w lampie.

Testy prądowe przeprowadzone w zakresie 50 mA do 500 mA (co 50 mA) nie wykazały przesunięcia linii AID i AID<sup>+</sup> w zakresie deklarowanej dokładności liczb falowych szacowanej odpowiednio na  $\pm 0.002 \text{ cm}^{-1}$  [H7] i  $\pm 0.005 \text{ cm}^{-1}$  [H8]. Zaobserwowano jedynie dopplerowskie rozszerzenie linii od wartości FWHM  $0.08 \text{ cm}^{-1}$  do blisko  $0.10 \text{ cm}^{-1}$  dla AID i odpowiednio  $0.10 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 0.13 \text{ cm}^{-1}$  dla AID<sup>+</sup>. Będący przyczyną rozszerzenia wzrost temperatury rotacyjnej, od 450 K do 900 K, został określony na podstawie symulacji widma [73] wykonanej w oparciu o doświadczalne stałe molekularne AID i AID<sup>+</sup> i obserwowaną intensywność linii rotacyjnych.

Testy ciśnieniowe od 1 Tr do 20 Tr wykonano dla dziewięciu wartości ciśnienia Ne w tym zakresie, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 5.0, 7.5, 12.5 oraz 20.0 Tr, przy natężeniu prądu zasilającego 150 mA. Parametry graniczne testu wybrano mając na względzie zaistnienie i stabilność wyładowania jarzeniowego w lampie. Poza tymi wartościami, przy ustalonej średnicy wewnętrznej cylindrycznej katody aluminiowej wynoszącej 3.5 mm, nie obserwowano tzw. efektu katodowego. Nie znaleziono wpływu wzrostu ciśnienia na położenie oraz szerokość połówkową linii AID i AID<sup>+</sup>. Ponadto, przy deklarowanej na  $10^{-7}$  względnej dokładności pomiarów FTS, za zanedbywalnie małe należy uznać pozostałe efekty [79–83] mogące wpływać na kształt i położenie molekularnych linii widmowych.

Ostatecznie ustalono następujące parametry pracy nowego typu lampy: natężenie prądu 250 mA, ciśnienie gazu nośnego 1.5 Tr oraz ciśnienie ND<sub>3</sub> 0.8 Tr. Takie warunki były kompromisem pomiędzy obserwowaną intensywnością linii AID<sup>+</sup> (SNR 50 : 1) a zdominowaną przez rozszerzenie dopplerowskie ich szerokością spektralną (FWHM  $0.11 \text{ cm}^{-1}$ ) [H8].

Należy w tym miejscu podkreślić, że stabilność wyładowania wraz z możliwością operowania wyższymi wartościami prądu zasilającego stawia to nowe źródło widm molekularnych najwyżej spośród wszystkich dotychczas stosowanych<sup>4</sup>. Obserwowane, przy okazji rejestracji pasm układu A<sup>2</sup>Π – X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> w AID<sup>+</sup>, pasmo 0 – 0 układu A<sup>1</sup>Π – X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>

<sup>4</sup>Możliwości lampy wyładowczej nowego typu zostały już wykorzystane do rejestracji widma cząsteczki AID w rejonie ultrafioletu oraz widzialnego widma molekuł InD oraz <sup>12</sup>C<sup>17</sup>O<sup>+</sup>. Bliższe informacje zostały przedstawione w Rozdziałach 5.2 oraz 5.3.

w molekule AID miało stosunek sygnału do szumu ok. 3000 : 1. Jest to wartość ponad dwukrotnie lepsza od uzyskanej przy tych samych aparaturowych warunkach rejestracji w ramach pracy [H7], gdzie źródłem widma AID była lampa typu CWHC [60].

### Układ do rejestracji widm

Do rejestracji widm będących przedmiotem analiz, których rezultaty przedstawiono w pracach [H1–H6] wykorzystano układ pomiarowy HADOS bazujący na 2–metrowym dyspersyjnym spektrografie siatkowym (*plane grating spectrograph*, PGS). Nowy układ optycznej spektroskopii dyspersyjnej wysokiej dokładności jest konwersją tradycyjnego spektrografu PGS–2 na spektrometr wyposażony w fotopowielacz z unikalną możliwością jednoczesnego rejestrowania widma badanego i kalibracyjnego oraz precyzyjnym interferometrycznym pomiarem położenia linii widmowych.

Zmiany konstrukcyjne i adaptacyjne, przeprowadzone w zespole M. Zachwieja, W. Szajna, R. Hakalla, zostały szczegółowo opisane w pracy [H1] i obejmowały:

- zastosowanie fotopowielacza, pracującego w trybie zliczania pojedynczych fotonów, jako detektora promieniowania (zamiast tradycyjnie stosowanej kliszy fotograficznej);
- zbudowanie układu do precyzyjnego przesuwu fotopowielacza w płaszczyźnie ogniskowej spektrografu oraz interferometrycznego pomiaru jego położenia (stolik liniowy z silnikiem krokowym i przekładnią planetarną oraz interferometr laserowy);
- opracowanie metody jednoczesnej rejestracji kalibracyjnego widma Th bez utraty „jakości” widma badanego (chwilowe przekierowanie wiązki światła z ustawionego prostopadle źródła referencyjnego na szczelinę fotopowielacza przez ruchomy pryzmat kwarcowy z jednoczesnym odcięciem wiązki światła badanego);
- zapewnienie sztywności całego układu poprzez niwelację odkształceń mechanicznych (umieszczenie spektrometru na granitowej płycie przytwierdzonej do ściany nośnej budynku) i termicznych (izolacja urządzenia w połączeniu ze stabilizacją temperatury w zakresie  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ).

Opisane zmiany konstrukcyjne pozwoliły na kompensację fluktuacji położenia linii widmowych spowodowanych niewielkimi zakłóceniami mechanicznymi, termicznymi (do ok.  $1^\circ\text{C}$ ) oraz ciśnieniowymi (do ok. 1 hPa) w trakcie skanowania widma.

Zastosowanie ruchomego pryzmatu pozwala na kalibrację widma w czasie rzeczywistym skanowania. Wybrane programowo linie referencyjne Toru [84] „pojawiają się” w widmie badanym zajmując każda fragment o długości ok.  $80\ \mu\text{m}$ , który nie jest wówczas rejestrowany. Dzięki temu nie dochodzi do nakładania się obu widm jak ma to zwykle miejsce w przyrządach, w których standardowo stosuje się ustawione na stałe półprzepuszczalne zwierciadło lub *beamsplitter*.

Precyzja opisanego powyżej nowatorskiego sposobu rejestracji widma referencyjnego i kalibracji badanych widm molekularnych została sprawdzona poprzez rejestrację widma atomowego Th [84] z dwóch ustawionych prostopadle identycznych źródeł komercyjnych (lampy typu HC, HAMAMATSU). W rezultacie absolutną dokładność kalibracji oszacowano na  $\pm 0.0015 \text{ cm}^{-1}$  w zakresie  $11\ 000 - 22\ 000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\pm 0.0025 \text{ cm}^{-1}$  w rejonie  $22\ 000 - 30\ 000 \text{ cm}^{-1}$  i  $\pm 0.009 \text{ cm}^{-1}$  na granicy nadfioletu próżniowego ( $50\ 000 \text{ cm}^{-1}$ ).

Widma cząsteczek AID i AID<sup>+</sup>, [H7, H8], zarejestrowano przy użyciu spektrometru fourierowskiego (BRUKER IFS 125 HR). Spektrometr przystosowano do rejestracji widm ze źródła zewnętrznego poprzez zastosowanie kwarcowej płasko-wypukłej soczewki skupiającej kierującą wiązkę promieniowania na aperturę wejściową urządzenia. Spektrometr pracował w warunkach próżniowych przy efektywnym ciśnieniu wewnętrznym ok.  $2 \times 10^{-3} \text{ Tr}$ . Rejestracji widm w rejonie widzialnym dokonano przy rozdzielczości  $0.03 \text{ cm}^{-1}$ . Instrumentalna szerokość połówkowa nie miała znaczącego wpływu na efektywną FWHM linii molekularnych wynoszącej  $0.08 \text{ cm}^{-1}$  dla AID oraz  $0.11 \text{ cm}^{-1}$  dla jonu AID<sup>+</sup>. Widmo kalibrowano przy użyciu linii atomowych Ne [84] co ograniczało absolutną dokładność wyznaczenia liczb falowych najlepszych linii molekularnych do  $\pm 0.002 \text{ cm}^{-1}$ . Położenie linii widmowych wyznaczano przy założeniu profilu Voigta dla każdego konturu spektralnego, korzystając z dołączonego do spektrometru oprogramowania [85].

### 4.3. Podsumowanie

Jednym z głównych celów badań widm cząsteczek jest poznanie ich struktury energetycznej z możliwie najwyższą dokładnością. Na tej podstawie możemy wywieść informacje o strukturze elektronowej cząsteczki oraz jej ruchu oscylacyjnym i rotacyjnym [86]. Dalsze analizy pozwalają na określenie prawdopodobieństwa przejść między poszczególnymi stanami elektronowymi oraz obecności ewentualnych oddziaływań między nimi.

Celem, omówionego w Rozdziale 4.2.3 cyklu publikacji [H1–H8], była rejestracja i analiza widm emisyjnych cząsteczek AIH i AID oraz ich jonów dodatnich. Dzięki odpowiednio dobranym metodom eksperymentalnym otrzymano wysokorozdzielcze widma o bardzo dobrej jakości. Przeprowadzone interpretacje objęły łącznie 2171 linii widmowych z 27 pasm należących do 8 układów we wszystkich molekułach. Otrzymane linie charakteryzuje bardzo dobra wartość SNR (średnio ok 250 : 1, najwyższa 1400 : 1) oraz zadowalająca szerokość połówkowa  $0.08 - 0.15 \text{ cm}^{-1}$ .

Staranne analizy, łączące obecne pomiary i dostępne doświadczalne dane literaturowe z zakresu podczerwieni [36,41], zaowocowały wartościowymi wynikami, wśród których na szczególną uwagę zasługują:

- odkrycie bardzo słabej perturbacji w stanie  $A^1\Pi$ ,  $v = 1, J = 5$  w molekule AlH [**H1**],
- weryfikacja charakteru zaburzeń w stanie  $C^1\Sigma^+$ ,  $v = 0$  oraz potwierdzenie przewidzianych teoretycznie [67] nieregularności w poziomie  $C^1\Sigma^+$ ,  $v = 1$  w molekule AlH [**H2**],
- wyznaczenie bezwzględnych wartości termów rotacyjnych dla stanów  $A^1\Pi$ ,  $v = 0, 1$  oraz  $C^1\Sigma^+$ ,  $v = 0, 1$  w molekule AlH [**H3**],
- odkrycie anomalnego podwojenia  $\Lambda$  w stanie  $A^2\Pi$ ,  $v = 0, 1$  oraz zaburzeń termów rotacyjnych dla tych poziomów oscylacyjnych w molekule AlH<sup>+</sup> [**H4**],
- pierwsza obserwacja podwojenia  $\Lambda$  w stanie  $a^3\Pi$ ,  $v = 0, 1$  oraz weryfikacja i analiza perturbacji w stanie  $b^3\Sigma^-$ ,  $v = 0, 1$  w molekule AlH [**H6**],
- pierwsze wysokorozdzielcze fourierowskie rejestracje widma cząsteczki AlD w zakresie widzialnym oraz pierwsze połączenie rezultatów doświadczalnych i teoretycznych dla stanów  $X^1\Sigma^+$ ,  $A^1\Pi$  oraz  $C^1\Sigma^+$  [**H7**],
- pierwsza obserwacja emisyjnego widma VIS–FT układu  $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$  w molekule AlD<sup>+</sup> i pierwsze obliczenia *ab initio* dla stanów  $X^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$  i  $B^2\Sigma^+$  oraz odkrycie nieregularności w podwojeniu  $\Lambda$  w stanie  $A^2\Pi$  [**H8**].

Jako wynik standardowej analizy widm wyznaczono ponadto szereg stałych molekularnych i parametrów równowagowych charakteryzujących ogółem 10 stanów elektronowych (24 poziomy oscylacyjne) w czterech rozważanych cząsteczkach. Wartości większości stałych molekularnych znacznie udokładniono, a dużą część wyznaczono po raz pierwszy. Głównym przyczynkiem do uzyskania powyższych rezultatów były wydajne źródła widm emisyjnych, wysoka rozdzielczość zarejestrowanych widm oraz wysoka precyzja wyznaczenia liczb falowych obserwowanych linii rotacyjnych.

Dokładność zmierzonych częstotliwości przejść rotacyjnych oraz otrzymanych wartości stałych molekularnych [**H1**, **H2**, **H4**] pozwoliła na ich wykorzystanie w pracach z zakresu astrofizyki [9, 87], chemii [88] oraz w badaniach nad chłodzeniem laserowym molekuł [23, 89].

Autorskie rezultaty dla stanów  $X^1\Sigma^+$  oraz  $A^1\Pi$  w molekułach AlH oraz AlD, opublikowane w pracach [**H1**, **H2**, **H3**, **H5**] i cytowane w pracy [90], współtworzyły bazę danych doświadczalnych do opracowania przez zespół projektu ExoMol listy teoretycznych linii widmowych w zakresie widzialnym ( $0 - 27\,000\text{ cm}^{-1}$ ) dla trzech odmian izotopowych wodoru aluminium:  $^{27}\text{Al}^1\text{H}$ ,  $^{27}\text{Al}^2\text{H}$  oraz  $^{26}\text{Al}^1\text{H}$  [91].

Molekuły dwuatomowe zawierające wodór i deuter, ze swą względnie prostą strukturą elektronową, stanowią również przedmiot dużego zainteresowania teoretyków. W tym przypadku rezultaty prac doświadczalnych mogą stanowić wsparcie i swego rodzaju



„narzędzie weryfikacyjne” dla wyników uzyskiwanych różnymi metodami *ab initio*. Wyniki autorskich prac były kilkakrotnie wykorzystywane i cytowane w pracach podejmujących tę problematykę w cząsteczkach AlH [21, 49, 50] i AlH<sup>+</sup> [50].

Wyrażam nadzieję, iż w przyszłości nasze obecne i kolejne rezultaty analiz widm emisyjnych wodorków i deuterków metali grupy IIIA dostarczą bogatego materiału doświadczalnego użytecznego w wielu dziedzinach fizyki zarówno doświadczalnej jak i teoretycznej.

## 5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo–badawczych

### 5.1. Przebieg pracy naukowej przed uzyskaniem stopnia doktora

Pracę badawczą podjąłem w trakcie studiów, pod opieką dra hab. Ryszarda Kępy, przeprowadzając pierwszą analizę pasma 1 – 1 układu B<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> – X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> w widmie molekuly <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sup>+</sup> w rejonie dalekiego ultrafioletu. Dokonanie to stało się podstawą mojej pracy magisterskiej i zapoczątkowało moje zainteresowania widmem emisyjnym cząsteczki zjonizowanego tlenu węgla.

W październiku 1999 roku zostałem zatrudniony na stanowisku asystenta w Zakładzie Fizyki Atomowej i Molekularnej Wydziału Matematyczno–Przyrodniczego Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Rzeszowie, gdzie kontynuowałem badania nad widmami odmian izotopowych cząsteczki CO<sup>+</sup>. Przedmiotem mojego szczególnego zainteresowania było przejście elektronowe B<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> – X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>. Rezultatem tych badań była obszerna charakterystyka obu stanów elektronowych w molekułach <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>+</sup>, <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sup>+</sup>, <sup>12</sup>C<sup>17</sup>O<sup>+</sup> oraz <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sup>+</sup>. Rejestracje układu B – X w cząsteczce <sup>12</sup>C<sup>17</sup>O<sup>+</sup> były pierwszymi obserwacjami widma emisyjnego tej odmiany izotopowej CO<sup>+</sup>.

W celu otrzymania widma cząsteczki <sup>12</sup>C<sup>17</sup>O<sup>+</sup> zaproponowałem nową konstrukcję lampy wyładowczej z drażoną katodą, w której umieszczony został walec wykonany z czystego grafitu, zaś lampa wypełniania była cząsteczkowym tlenem <sup>17</sup>O<sub>2</sub> bez gazu nośnego. Podejście to pozwoliło na ominięcie problemów z dostępnością pożądaną odmiany izotopowej CO lub CO<sub>2</sub>, z których zwyczajowo uzyskiwane było widmo molekuly CO<sup>+</sup>. Zastosowanie bliskiej odległości pomiędzy elektrodami oraz brak gazu nośnego w obszarze wyładowania wpłynęło korzystnie na obniżenie wartości natężenia prądu zasilającego lampę i znacznie wydłużyło jej żywotność. Skutkiem tego możliwe były wielogodzinne ekspozycje i uzyskanie widm pasm o bardzo niskiej intensywności. Do rejestracji widm użyty został spektrograf siatkowy PGS–2 z kliszą fotograficzną jako rejestratorem widma.

Uzyskane rezultaty zostały opublikowane w dziewięciu artykułach [A1–A4, A6–A9, A11] i były prezentowane na kilku międzynarodowych konferencjach

tematycznych [B1–B7]<sup>5</sup>. Wyniki dotyczące cząsteczek  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^+$  oraz  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^+$  stały się podstawą mojej rozprawy doktorskiej pt. *Analiza układu pierwszego ujemnego ( $\text{B}^2\Sigma^+ - \text{X}^2\Sigma^+$ ) w widmach izotopowych molekuł jonowych  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^+$  oraz  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^+$* . Wyżej wymieniona dysertacja została wyróżniona przez Radę Naukową Wydziału Matematyczno–Przyrodniczego UR oraz uhonorowana indywidualną nagrodą I–go stopnia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego w 2006 roku.

## 5.2. Przebieg pracy naukowej po uzyskaniu stopnia doktora

Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora podjąłem działania w kierunku rozszerzenia obszaru badawczego o inne, nowe molekuły dwuatomowe. Mój wybór padł na wodorki i deuterki wybranych metali grupy IIIA tj. Al, In oraz Ga. Kolejnym, naturalnym krokiem było uwzględnienie w planach badawczych jonów dodatnich tych molekuł. Zwrócił moją uwagę fakt, iż pomimo blisko 80–letniej historii badań spektroskopowych nad tymi cząsteczkami, wciąż we współczesnej literaturze przedmiotu obecne były odwołania do danych doświadczalnych z lat 30. i 40. ubiegłego wieku. Z drugiej strony obserwacje astrofizyczne tych molekuł oraz rosnące zainteresowanie wykorzystaniem wodorków metali, i ich jonów, w chłodzeniu laserowym uzasadniały konieczność uaktualnienia badań z wykorzystaniem nowoczesnych metod eksperymentalnych a tym samym rozszerzenia, udokładnienia oraz usystematyzowania dostępnych rezultatów. Seria przeprowadzonych eksperymentów zaowocowała ośmioma publikacjami [H1–H8] stanowiącymi podstawę niniejszego wniosku habilitacyjnego.

Zdawałem sobie sprawę iż, brak aktualnych badań widm emisyjnych w/w molekuł może stanowić pewną przeszkodę przy poszukiwaniu ośrodków badawczych (partnerów naukowych) do prowadzenia wspólnych eksperymentów w obszarze będącym przedmiotem mojego zainteresowania. Braki te starałem się zrekompensować poprzez nawiązanie krajowej i międzynarodowej współpracy z jednostkami zajmującym się obliczeniami *ab initio* dla tych molekuł.

Badania rozpocząłem w 2008 roku od otrzymania widma cząsteczki zawierającej aluminium, AlH. Początek badań zbiegł się w czasie z finalizowaniem prac zespołu M. Zachwieja, W. Szajna, R. Hakalla nad uruchomieniem laboratorium spektroskopii dyspersyjnej dużej dokładności HADOS (opis w Rozdziale 4.2.4). Możliwości nowego oprzyrządowania zostały w pełni wykorzystane przy rejestracji, kalibracji i analizie widma singletowego przejścia  $\text{A}^1\Pi - \text{X}^1\Sigma^+$  w molekule AlH [H1].

W latach 2009 – 2012 kierowałem pracami zespołu (współpraca I. Piotrowska i M. Ostrowska–Kopeć), którego zadaniem było zaplanowanie celów badawczych, zaprojektowanie, przygotowanie i przeprowadzenie procedur przetargowych oraz zakup

<sup>5</sup>Użyta w tekście numeracja prac [A1–A21] oraz wystąpień konferencyjnych [B1–B53] jest zgodna z wykazem publikacji i osiągnięć zamieszczonym w Załączniku 4.

urządzeń pomiarowych do Pracowni Monitoringu i Detekcji Materiałów Radioaktywnych w powstającym Centrum Innowacji i Transferu Wiedzy Techniczno–Przyrodniczej Uniwersytetu Rzeszowskiego (CIITWTP). Główne wyposażenie pracowni stanowią między innymi dwa nowoczesne stanowiska pomiarowe (CANBERA PACKARD): czterotorowy niskotłłowy analizator promieniowania alfa wraz z systemem przygotowania próbek oraz analizator promieniowania gamma zintegrowany ze spektrometrem gamma umożliwiające analizę różnorodnych materiałów przemysłowych i próbek środowiskowych.

Równolegle uczestniczyłem w projektowaniu (współpraca z M. Zachwieją i R. Hakallą) wyposażenia do powstającej w strukturze CIITWTP Pracowni Spektroskopii Molekularnej w Laboratorium Spektroskopii Materiałów. Głównym nabytkiem stał się spektrometr fourierowski (BRUKER IFS 125 HR) na zakres spektralny  $1850 - 50\,000\text{ cm}^{-1}$ . W ramach pracy zespołu zaprojektowałem i przeprowadziłem procedurę przetargową na wykonanie stanowiska próżniowego opartego na pompie turbomolekularnej i szklanym układzie próżniowym.

W latach 2006 – 2012 współpracowałem przy badaniach nad widmami cząsteczek  $\text{CH}^+$  (układ  $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ ) [A5, A10],  $\text{CD}$  (układ  $A^2\Delta - X^2\Pi$ ) [A12] oraz  $\text{CO}$  (układ  $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$ ) [A13, A14]. W kolejnych latach, ze względów zdrowotnych, nie prowadziłem czynnej pracy badawczej. Mogłem jedynie uczestniczyć w analizach wyników badań nad cząsteczką  $\text{CO}$  prowadzonych w naszym laboratorium przez R. Kępe [A16] i R. Hakallę [A15, A17].

Powrót do aktywności naukowej, w końcu 2015 roku, pozwolił mi na dalsze rejestracje widm cząsteczek  $\text{AlH}$  [H6],  $\text{AlD}$  [H5, H7] oraz  $\text{AlD}^+$  [H8] i tym samym zamknięcie tematu badawczego. Prace [H7, H8] powstały w wyniku, rozpoczętej z mojej inicjatywy w 2016 roku, współpracy z grupą teoretyków, ze School of Chemistry and Chemical Engineering Queen’s University of Belfast, kierowaną przez dra I.C. Lane’a. Stanowią one pierwsze połączenie wyników doświadczalnych i rezultatów obliczeń *ab initio* dla cząsteczek  $\text{AlD}$  i  $\text{AlD}^+$ .

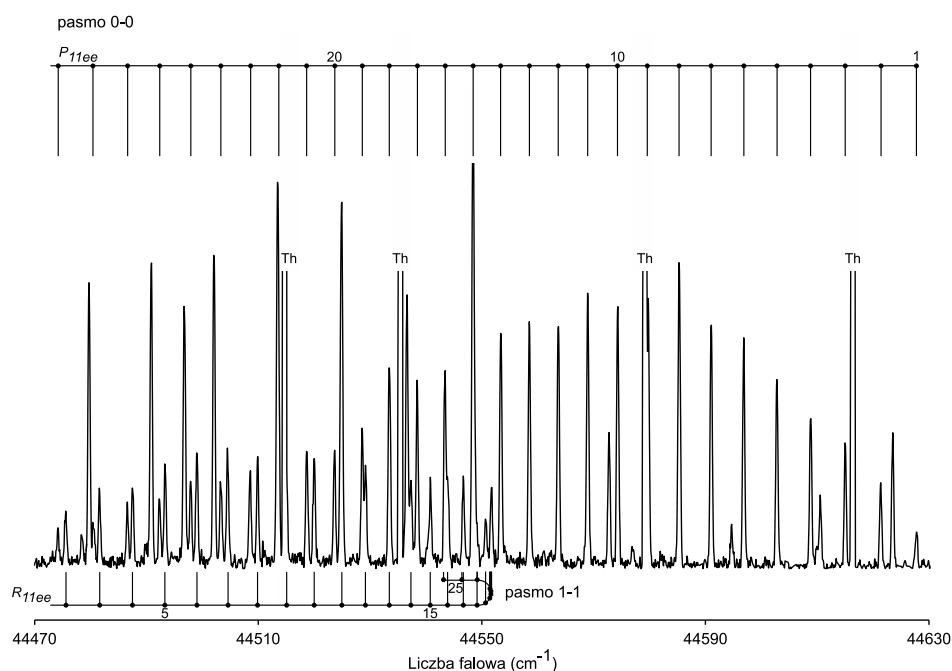
Uczestniczyłem także w badaniach mających na celu uzyskanie widma i publikację rezultatów dotyczących układów  $B^2\Sigma^- - X^2\Pi$  [A19] i  $C^2\Sigma^+ - X^2\Pi$  [A21] cząsteczki  $\text{CD}$  oraz w pracach międzynarodowego zespołu pod kierunkiem R. Hakalli nad analizą deperturbacyjną w stanie  $A^1\Pi$ ,  $v = 1 - 5$  cząsteczki  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  [A18].

Widząc stałe zainteresowanie cząsteczką  $\text{CO}^+$  [92–99], wynikające w głównej mierze z jej znaczenia w badaniach astrofizycznych, podjąłem się zadania wzbudzenia i rejestracji widma izotopologu  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^+$  w rejonie widzialnym, z wykorzystaniem lampy wyładowczej nowego typu jako źródła widma. Zarejestrowane przeze mnie, po raz pierwszy, przy pomocy spektrometru FTS widmo tej odmiany izotopowej  $\text{CO}^+$  objęło 11 pasm należących do dwóch układów:  $A^2\Pi_i - X^2\Sigma^+$  (9 pasm) oraz  $B^2\Sigma^+ - A^2\Pi_i$  (2 pasma) o łącznej liczbie linii rotacyjnych blisko 5000. Widmo układu

$A^2\Pi_i-X^2\Sigma^+$  stało się przedmiotem analizy przeprowadzonej wspólnie z I. Piotrowską i M. Ostrowską–Kopeć, której wyniki zostały zaprezentowane w formie kilku doniesień konferencyjnych [B44, B45, B47, B48, B51].

### 5.3. Plany naukowo–badawcze na najbliższe lata

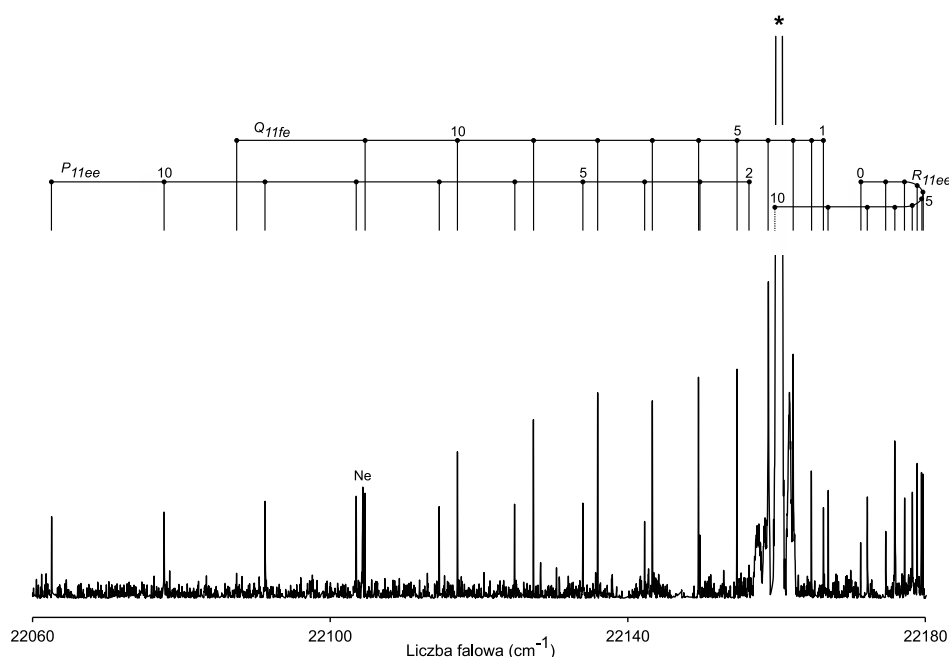
Najbliższe prace badawcze nakierowane będą na rejestrację widm emisyjnych układów  $E^1\Pi-A^1\Pi$  oraz  $G^1\Sigma^+-A^1\Pi$  w molekułe AlD. Da to podstawy do przeprowadzenia rachunku deperturbacyjnego w stanie  $E^1\Pi$  i weryfikację wstępnych rezultatów uzyskanych przez nas [B12] na podstawie danych doświadczalnych zgromadzonych przez Lagerqvista *i in.* [78]. Zakończone sukcesem wysoko rozdzielcze rejestracje widma układu  $C^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+$  w AlD (Rysunek 4) z wykorzystaniem lampy nowego typu i techniki HADOS, pozwalają z optymizmem patrzeć na możliwość wzbudzenia przejść emisyjnych ze stanów  $E^1\Pi$  oraz  $G^1\Sigma^+$ , leżących ok.  $10\,000\text{ cm}^{-1}$  powyżej stanu  $C^1\Sigma^+$ . Nadzieje te zdają się być tym bardziej uzasadnione, iż z powodzeniem zarejestrowałem analogiczne widmo układu  $E^1\Pi-A^1\Pi$  (pasmo 0–0) w molekułe AlH. Wyniki analizy występujących w nim nieregularności zostały już zaprezentowane w ramach jednej z międzynarodowych konferencji [B12].



Rysunek 4: Pasma 0–0 i 1–1 układu  $C^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+$  w molekułe AlD, zarejestrowane w rejonie  $44\,000\text{ cm}^{-1}$  z wykorzystaniem techniki HADOS i lampy wyładowczej nowego typu. Widmo zarejestrowano przy dyspersji odwrotnej ( $0.05\text{ nm/mm}$ ) trzykrotnie przewyższającej poprzednie rejestracje [62, 100].

Kolejnym etapem będzie otrzymanie wysoko rozdzielczych widm FTS wodorków i deuterków indu [101, 102], galu [103, 104] oraz ich jonów dodatnich. Szczególnie dużym wyzwaniem będzie wzbudzenie widm molekuł zjonizowanych, których do tej

pory nie obserwowano eksperymentalnie. Pierwsze fourierowskie widmo emisyjne układu  $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$  (trzy pasma progresji  $0 - v''$ ) cząsteczki InD w rejonie widzialnym zostało już przeze mnie zarejestrowane (Rysunek 5) i obecnie jest przedmiotem analizy. Trwają prace nad optymalizacją warunków wzbudzenia widm, których celem jest uzyskanie przejść pomiędzy wyższymi poziomami oscylacyjnymi stanów  $A^1\Pi$ , ( $v = 1, 2$ ) i  $X^1\Sigma^+$ , ( $v = 2, 3$ ). Podobnie jak w przypadku cząsteczek AID i AID<sup>+</sup> planuję kontynuować współpracę z grupą ze School of Chemistry and Chemical Engineering Queen's University of Belfast w Irlandii Północnej i połączyć wyniki doświadczalne z rezultatami obliczeń *ab initio*.



Rysunek 5: Pierwsze fourierowskie widmo emisyjne układu  $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$  w moleku InD. Pasma  $0 - 0$  zarejestrowano przy rozdzielczości instrumentalnej  $0.03 \text{ cm}^{-1}$ , uzyskując szerokość połówkową linii rotacyjnych ok.  $0.05 \text{ cm}^{-1}$  i stosunek sygnału do szumu ok.  $50 : 1$ . Gwiazdką oznaczono obecną w tym samym rejonie bardzo mocną linię atomową indu  $22\ 160.35 \text{ cm}^{-1}$ , <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>.

Równolegle kontynuowane będą, we współpracy z M. Ostrowską-Kopec oraz I. Piotrowską, rejestracje i analizy widm układu  $A^2\Pi_i - X^2\Sigma^+$  w kilku odmianach izotopowych molekuły  $\text{CO}^+$  tj.  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^+$ ,  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^+$ ,  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}^+$  oraz  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^+$ . Uzupełnienie powyższych rejestracji o fourierowskie widma układu  $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$  da podstawy do pierwszych eksperymentalnych identyfikacji zaburzeń oraz rachunków deperturbacyjnych w stanie  $A^2\Pi_i$  w tych izotopach  $\text{CO}^+$ .

Uzasadnionym też jest ponowna rejestracja i reanaliza pasma  $6 - 10$ ,  $B - X$  w cząsteczce  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$  w celu uzupełnienia charakterystyki oddziaływania  $X^2\Sigma^+$ ,  $v = 10 \sim A^2\Pi_i$ ,  $v = 0$  dla poziomów rotacyjnych  $J = 0 - 10$  [105]. Jedyne autorskie rejestracje tego pasma metodami spektroskopii konwencjonalnej [A3, A4] pozwoliły na

obserwację niewielkich nieregularności w jego strukturze i słabych efektów oddziaływania stanów  $X^2\Sigma^+ \sim A^2\Pi_i$ . Obecnie prowadzone są analizy deperturbacyjne (zespół R. Kępa, R. Hakalla, W. Szajna) wykorzystujące dane pomiarowe [A3, A4] oraz najnowsze fourierowskie rejestracje pasma 0 – 2 układu  $A^2\Pi_i - X^2\Sigma^+$  w podstawowej odmianie izotopowej  $CO^+$ .

W ostatnim czasie nawiązałem współpracę z dr hab. A. Plutą, wojewódzkim konsultantem ds. hematologii z Oddziału Hematologii Onkologicznej Szpitala Specjalistycznego w Brzozowie. Planowane wspólne badania nakierowane będą na uzyskanie i analizę widm ATR–FTIR (*Attenuated Total Reflectance*) próbek biologicznych istotnych w diagnozowaniu i planowaniu leczenia chorób szpiku [106–108]. Badania będą prowadzone z wykorzystaniem spektrometru FTIR (BRUKER Vertex 70v) będącego elementem wyposażenia Pracowni Spektroskopii w Dalekiej Podczerwieni LSM UR.

W podobnym kierunku zdążają, rozpoczęte już badania<sup>6</sup> nad widmem ATR–FRIT próbek moczu pacjentów, u których zdiagnozowano błoniaste kłębuszkowe zapalenie nerek (nefropatię błoniastą). Badania te prowadzę wspólnie z dr. A. Gałą–Błądzińską z Klinicznego Szpitala Wojewódzkiego Nr 2 w Rzeszowie, pracownikiem Wydziału Medycznego UR oraz wojewódzkim konsultantem w dziedzinie transplantologii klinicznej. Potwierdzenie dotychczasowych, bardzo wstępnych rezultatów badań [109], oraz znalezienie potencjalnych biomarkerów stwarzałoby możliwość wsparcia procesu diagnozowania choroby ograniczając (lub eliminując) konieczność wykonywania biopsji nerek.

Z końcem 2017 roku projekt pt. *Badania wysokiej rozdzielczości widm mgławic międzygwiazdnych i laboratoryjnych widm siarczków metali przejściowych*, w złożeniu którego brałem udział, uzyskał pozytywną opinię i finansowanie Narodowego Centrum Nauki w ramach konkursu OPUS 13. Projekt ten, pod kierownictwem prof. dr. hab. J. Krełowskiego z Centrum Astronomii UMK w Toruniu, realizowany jest w LSM Uniwersytetu Rzeszowskiego. Zadaniem badawczym zespołu, w ramach którego pracuję, jest uzyskanie laboratoryjnych widm siarczku żelaza jako potencjalnego nośnika DIB–ów (*Diffuse Interstellar Bands*) [110]. Widma te spodziewamy się uzyskać metodą LIF (*Laser Induced Fluorescence*) [111] lub w prowadzonych równolegle eksperymentach z wyładowaniem jarzeniowym w lampach i rejestracją widm spektrometrem FTS.

Podsumowując, wyrażam głęboką nadzieję, iż prowadzenie dotychczasowych prac, zdobyte doświadczenie oraz nawiązana współpraca pozwolą na efektywne kontynuowanie przeze mnie badań nad widmami molekuł dwu– i wieloatomowych w obszarze emisyjnej i absorpcyjnej spektroskopii FTS oraz ATR–FTIR.

<sup>6</sup>Zgoda Komisji Bioetycznej przy Uniwersytecie Rzeszowskim 2018/06/14.

## Literatura

- [1] P.F. Bernath. *Int. Rev. Phys. Chem.* **4**, 681 (2009).
- [2] K. Lodders, H. Palme. *Meteor. Planet. Sci. Suppl.* **72**, 5154 (2009).
- [3] J. Tennyson. *Molecules in space. Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry.* John Wiley & Sons Ltd., Chichester, GB (2003).
- [4] G.H. Herbig. *Pub. Astron. Soc. Pac.* **68**, 204 (1956).
- [5] P.W. Merrill. *Astrophys. J.* **118**, 453 (1953).
- [6] G.H. Herbig, R.R. Zappala. *Z. Astrophys.* **68**, 423 (1968).
- [7] E. Hulthén, R. Rydberg. *Nature.* **131**, 470 (1933).
- [8] G. Steinvinkel. *Z. Phys.* **114**, 602 (1939).
- [9] T. Kamiński, K.T. Wong, M.R. Schmidt, H.S.P. Müller, C.A. Gottlieb, I. Cherchneff, K.M. Menten, D. Keller, S. Brünken, N.A. Patel. *Astron. & Astrophys.* **592**, A42 (2016).
- [10] P.W. Merrill, A.J. Deutsch, P.C. Keenan. *Astrophys. J.* **136**, 21 (1962).
- [11] H. Wöhl. *Solar Phys.* **16**, 362 (1971).
- [12] P. Sotirovski. *Astron. Astrophys. Suppl.* **6**, 85 (1972).
- [13] L. Wallace, K. Hinkle, W. Livingston. *An atlas of sunspot umbral spectra in the visible from 15000 to 25000 cm<sup>-1</sup> (3920 to 6664 Å)*, Tech. Rep. 00-001, National Solar Observatory, Tucson, AZ (2000).
- [14] B. Karthikeyan, N. Rajamanickam, S.P. Bagare. *Solar Phys.* **264**, 279 (2010).
- [15] J. Tennyson, S.N. Yurchenko. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **425**, 21 (2012).
- [16] J. Tennyson, S.N. Yurchenko, *i in.* *J. Mol. Spectrosc.* **327**, 73 (2016).
- [17] A.S. Rajpurohit, C. Reylé, F. Allard, D. Homeier, M. Schultheis, M.S. Bessell, A.C. Robin. *Astron. & Astrophys.* **556**, A15 (2013).
- [18] J. Tennyson, S.N. Yurchenko. *Mol. Astrophys.* **8**, 1 (2017).
- [19] J. Tennyson, S.N. Yurchenko. *Atoms* **6**, 26 (2018).
- [20] M.D. Di Rosa. *Eur. Phys. J. D.* **31**, 395 (2004).
- [21] N. Wells, I.C. Lane. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 19018 (2011).
- [22] J.H.V. Nguyen, C.R. Viteri, E.G. Hohenstein, C.D. Sherrill, K.R. Brown, B. Odom. *New J. Phys.* **13** 063023 (2011).
- [23] C.Y. Lien, S.R. Williams, B. Odom. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 18825 (2011).
- [24] C.Y. Lien, C.M. Seck, Y.W. Lin, J.H.V. Nguyen, D.A. Tabor, B. Odom. *Nat. Commun.* **5**, 4783 (2014).
- [25] P.G. Carrick. *31st Joint Propulsion Conference and Exhibit.* AIAA-95-2892. (1995).
- [26] Y. Zhang, M. Stuke. *J. Cryst. Growth.* **93**, 143 (1988).
- [27] A.C. Erlanson, T.A. Cool. *J. Appl. Phys.* **56**, 1325 (1984).
- [28] M. Yang, M.H. Alexander, S. Gregurick, P.J. Dagdigian. *J. Chem. Phys.* **102**, 2413 (1995).
- [29] E. Hwang, P.J. Dagdigian. *J. Chem. Phys.* **102**, 2426 (1995).
- [30] X. Yang, P.J. Dagdigian. *J. Chem. Phys.* **109**, 8920 (1998).
- [31] B. Nizamow, P.J. Dagdigian. *J. Chem. Phys.* **113**, 4124 (2000).
- [32] M. Pamboundom, J.J. Fifen, C. Nkem, M. Nsangou. *Chem. Phys. Lett.* **600**, 21 (2014).
- [33] J.L. Deutsch, W.S. Neil, D.A. Ramsay. *J. Mol. Spectrosc.* **127**, 115 (1987).
- [34] R-D. Urban, H. Jones. *Chem. Phys. Lett.* **190**, 609 (1992).
- [35] C. Yamada, E. Hirota. *Chem. Phys. Lett.* **199**, 461 (1992).
- [36] J.B. White, M. Dulick, P.F. Bernath. *J. Chem. Phys.* **99**, 8371 (1993).
- [37] F. Ito, T. Nakanaga, H. Takeo, H. Jones. *J. Mol. Spectrosc.* **164**, 379 (1994).
- [38] M. Goto, S. Saito. *Astrophys. J.* **452**, L147 (1995).
- [39] R.S. Ram and P. F. Bernath, *Appl. Opt.* **35**, 2879 (1996).
- [40] D.T. Halfen, L.M. Ziurys. *Astrophys. J.* **607**, L63 (2010).
- [41] D.T. Halfen, L.M. Ziurys. *Astrophys. J.* **713**, 520 (2010).
- [42] D.T. Halfen, L.M. Ziurys. *Astrophys. J.* **791**, 65 (2014).
- [43] D.T. Halfen, L.M. Ziurys. *Astrophys. J.* **833**, 89 (2016).

- [44] M. Rafi, M.A. Baig, M. H. Qureshi. *Il Nuovo Cimento*. **56**, 289 (1980).
- [45] W.J. Balfour, B. Lindgren. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **17**, L861 (1984).
- [46] Y. Tsuchiya, T. Ishida, H. Katagiri. *Japan J.* **12**, 301 (2000).
- [47] A. Karton, J.M.L. Martin. *J. Chem. Phys.* **133**, 144102 (2010).
- [48] D-H. Shi, H. Liu, X-N. Zhang, J-F. Sun, Y-F. Liu, Z-L. Zhu. *Int. J. Quantum Chem.* **111**, 554 (2011).
- [49] A. Brown, R.E. Wasylshen. *J. Mol. Spectrosc.* **292**, 8 (2013).
- [50] F. Ferrante, A. Prestianni, N. Armata. *Theor. Chem. Acc.* **136**, 3 (2017).
- [51] F.P. Ureña, M.F. Gómez, J.J. López González, N. Rajamanickam. *Astrophys. Space Sci.* **272**, 345 (2000).
- [52] P.B. Zeeman and G. J. Ritter. *Can. J. Phys.* **32**, 555 (1954).
- [53] J.M. Brown, E.A. Colbourn, J.K.G. Watson, F.D. Wayne. *J. Mol. Spectrosc.* **74**, 294 (1974).
- [54] D.L. Albritton, A.L. Schmeltekopf, R.N. Zare. *J. Mol. Spectrosc.* **67**, 132 (1977).
- [55] J.A. Coxon. *J. Mol. Spectrosc.* **72**, 252 (1978).
- [56] V.W. Holst. *Z. Phys.* **86**, 338 (1933).
- [57] C.N. Challacombe, G.M. Almy. *Phys. Rev.* **51**, 930 (1937).
- [58] C. Tao, X. Tan, P. Dagdigian, M.H. Alexander. *J. Chem. Phys.* **118**, 10477 (2003).
- [59] B. Kleman. *Ark. Fys.* **6**, 407 (1953).
- [60] R. Bacis. *Phys. E: Sci. Instrum.* **9**, 1081 (1976).
- [61] E. Bengtsson. *Z. Phys.* **51**, 889 (1928).
- [62] B. Grabe and E. Hulthén. *Z. Phys.* **114**, 470 (1939).
- [63] Y. Zhu, R. Shehadeh, E. Grant. *J. Chem. Phys.* **97**, 883 (1992).
- [64] R.F. Curl, C.B. Dane. *J. Mol. Spectrosc.* **128**, 406 (1988).
- [65] J.K.G. Watson. *J. Mol. Spectrosc.* **138**, 302 (1989).
- [66] B.E. Nilsson. *Ark. Mat. Astro. Fysik.* **19**, 35A (1948).
- [67] J.M.O. Matos, P-A. Malmqvist, B.O. Roos. *J. Chem. Phys.* **86**, 5032 (1987).
- [68] V.W. Holst. *Z. Phys.* **90**, 735 (1934).
- [69] V.W. Holst. *Z. Phys.* **89**, 40 (1934).
- [70] G.M. Almy, M.C. Watson. *Phys. Rev.* **45**, 871 (1934).
- [71] V.W. Holst, E. Hulthén. *Z. Phys.* **90**, 712 (1934).
- [72] M. Rafi, M. A. Baig, M.A. Khan. *Il Nuovo Cimento*. **43**, 271 (1978).
- [73] C.M. Western. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **186**, 221 (2017).
- [74] H.J. Werner, P.J. Knowles, R. Lindh, F.R. Manby, *i in*. MOLPRO 2010, <http://www.molpro.net>.
- [75] J.M. Brown, K.M. Evenson. *Phys. Rev. A.* **60**, 956 (1999).
- [76] S.N. Yurchenko, L. Lodi, J. Tennyson, A.V. Stolyarov. *Comput. Phys. Commun.* **202**, 262 (2016).
- [77] H. Schüler, H. Gollnow. *Z. Phys.* **93**, 611 (1935).
- [78] A. Lagerqvist, L.E. Lundh, H. Neuhaus. *Phys. Scri.* **1**, 261 (1970).
- [79] P.R. Berman. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **12**, 1331 (1972).
- [80] L. Galatry. *Phys. Rev.* **122**, 1218 (1961).
- [81] M. Nelkin, A. Ghatak. *Phys. Rev.* **1935**, A4 (1964).
- [82] R. Blackmore. *J. Chem. Phys.* **87**, 791 (1987).
- [83] R. Ciuryło, J. Szudy, R.S. Trawiński. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **57**, 551 (1997).
- [84] B. A. Palmer, R. Engleman. *Atlas of the Thorium Spectrum*. Los Alamos Report LA-9615. Los Alamos, USA (1983).
- [85] OPUS<sup>TM</sup> BRUKER Optik GmbH v.7.5.18 (2014).
- [86] Herzberg G. *Molecular spectra and molecular structure. I. Spectra of Diatomic Molecules*. Van Nostrand-Reinhold. New York, USA (1950).
- [87] A.N. Heays, A.D. Bosman, E.F. van Dishoeck. *Astron. Astrophys.* **602**, 105 (2017).
- [88] P. Sriramachandran, B. Viswanathan, R. Shanmugavel. *Int. J. Thermodyn.* **17**, 27 (2014).
- [89] C.M. Seck, E.G. Hohenstein, C.Y. Lien, P.R. Stollenwerk, B.C. Odom. *J. Mol. Spectrosc.* **300**, 108 (2014).
- [90] S.N. Yurchenko, H. Williams, P.C. Leyland, L. Lodi, J. Tennyson. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **479**, 1401 (2018).



- [91] <http://exomol.com/data/molecules/AIH/>.
- [92] X.H. Yang, Y.Q. Chen, P.P. Cai, R.J. Wang, J.J. Lu. *Chin. J. Chem. Phys.* **13**, 406 (200).
- [93] H. Zhuang, X.H. Yang, S.H. Wu, Z.Y. Bi, L.S. Ma, Y.Y. Liu, Y.Q. Chen. *Mol. Phys.* **99**, 1447 (2001).
- [94] W. Li, X.H. Yang, Y.J. Gan, L. Wu, Y.C. Guo, Y.Y. Liu, Y.Q. Chen. *Spectrosc. Spect. Anal.* **25**, 1250 (2005).
- [95] X.H. Yang, Y.D. Wu, Y.Q. Chen. *J. Mol. Spectrosc.* **245** 84 (2007).
- [96] Y.D. Wu, X.H. Yang, Y.C. Guo, Y.Q. Chen. *J. Mol. Spectrosc.* **248**, 81 (2008).
- [97] D. Shi, W. li, J. Sun, Z. Zhu, Y. Liu. *Comput. Theor. Chem.* **978**, 126 (2011).
- [98] X.P. Shao, T.L. Gong, L. Wu, X.H. Yang. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **112**, 1005 (2011).
- [99] S.X. Ping, Z. Min, Y.X. Hua. *Chin. Phys. B.* **22**, 073302 (2013).
- [100] M.A. Khan. *Proc. Phys. Soc.* **79**, 745 (1962).
- [101] H. Neuhaus. *Z. Phys.* **150**, 4 (1958).
- [102] H. Neuhaus. *Z. Phys.* **152**, 402 (1958).
- [103] H. Neuhaus. *Nature.* **180**, 434 (1957).
- [104] H. Neuhaus. *Ark. Fys.* **14**, 551 (1958).
- [105] J.A. Coxon, R. Kępa, I. Piotrowska. *J. Mol. Spectrosc.* **262**, 107 (2010).
- [106] G.A. Raouf, W.F. Elkhateeb, H. Toumah, M. Quari, K.A. Jaouni, K. Elkebbba. *Int. J. Nano. Biomaterials.* **2**, 289 (2009).
- [107] G.A. Raouf, K. Soad, A. Jaouni. *J. Appl. Hem.* **4**, 102 (2010).
- [108] H. Ghimire, M. Venkataramani, B. Zhen, L. Yuan, A.G. Unil Perera. *Nature Sci. Rep.* **7**, 16993 (2017).
- [109] M.C. Yu, P. Rich, L. Foreman, J. Smith, M.S. Yu, A. Tanna, V. Dibbur, R. Unmin, F.W.K. Tam. *Nature Sci. Rep.* **7**, 16993 (2017).
- [110] H. Van Wincke, M. Cohen, T.R. Gull. *Astronom. Astrophys.* **390**, 147 (2002).
- [111] S. Zhang, J. Zhen, Q. Zhang, Y. Chen. *J. Mol. Spectrosc.* **255**, 101 (2009).

Rzeszów, 7 listopada 2018 r.

Wojciech Szajna