

# AUTOREFERAT

**Rafał Hakalla**

**Rzeszów, 2017 r.**

## Spis treści

1. Imię i nazwisko.....	3
2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe .....	3
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych.....	3
4. Osiągnięcie będące podstawą ubiegania się o stopień doktora habilitowanego .....	4
4.1. Cykl publikacji [H1 – H8] .....	4
4.2. Omówienie celu naukowego cyklu publikacji [H1 – H8] i osiągniętych wyników .....	6
4.2.1. Motywacja i cele badań .....	6
4.2.2. Osiągnięte wyniki .....	9
4.2.3. Perturbacje stanów $A^1\Pi$ oraz $B^1\Sigma^+$ w CO .....	20
4.2.4. Źródła uzyskanych widm molekularnych .....	24
4.3. Podsumowanie i znaczenie wyników cyklu publikacji [H1 – H8] oraz omówienie ich ewentualnego zastosowania .....	26
5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych .....	28
5.1. Przed otrzymaniem stopnia doktora .....	28
5.2. Po otrzymaniu stopnia doktora .....	29
5.3. Plany naukowo – badawcze na najbliższe lata .....	35
6. Literatura .....	37

## 1. Imię i nazwisko

Rafał Hakalla

## 2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe

- 1995 r. – stopień magistra fizyki,  
Wydział Matematyczno – Fizyczny, Wyższa Szkoła Pedagogiczna w Rzeszowie.
- 2003 r. – stopień doktora nauk fizycznych w zakresie fizyki (z wyróżnieniem),  
Wydział Matematyczno – Przyrodniczy, Uniwersytet Rzeszowski,  
Tytuł rozprawy: *Analiza układu  $3A (c^3\Pi - a^3\Pi)$  w widmach molekuł izotopowych  $^{12}C^{16}O$ ,  $^{13}C^{16}O$  oraz  $^{14}C^{16}O$ ,*  
Dysertacja wyróżniona nagrodą indywidualną (I-go stopnia) Ministra Edukacji  
Narodowej i Sportu w 2003 roku.

## 3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

- 1995 – 2001 asystent w Zakładzie Fizyki Atomowej i Molekularnej (ZFAM),  
Wydział Matematyczno – Fizyczny, WSP w Rzeszowie.
- 2001 – 2003 asystent w ZFAM, Wydział Matematyczno – Przyrodniczy,  
Uniwersytet Rzeszowski (UR).
- 2003 – 2012 adiunkt w ZFAM, Wydział Matematyczno – Przyrodniczy, UR.
- 2012 – 2016 adiunkt w Katedrze Fizyki Doświadczalnej, Laboratorium Spektroskopii  
Materiałów (LSM) w Centrum Innowacji i Transferu Wiedzy Techniczno –  
Przyrodniczej (CiITWTP), Wydział Matematyczno – Przyrodniczy, UR.
- 2015 – 2016 staże podoktorskie:
  - University College London (Wielka Brytania), Wydział Fizyki i Astronomii.  
Praca w grupie prof. Jonathana Tennysona.
  - Vrije University (Amsterdam, Holandia), Wydział Fizyki i Astronomii.  
Praca w grupie prof. Wima Ubachsa.
- od 2016 – starszy wykładowca w Katedrze Fizyki Doświadczalnej, LSM,  
CiITWTP, Wydział Matematyczno – Przyrodniczy, UR.

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

Jako osiągnięcie, w rozumieniu 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 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.), wskazuję cykl ośmiu publikacji [H1 – H8]\* powiązanych tematycznie, zatytułowany:

*Spektroskopia rzadkich izotopologów tlenku węgla  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  i  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$   
oraz analizy deperturbacyjne stanu  $A^1\Pi$ .*

### 4.1. Cykl publikacji [H1 – H8]

**H1.** R. Hakalla, M. Zachwieja

*Rotational analysis of the Ångström system ( $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$ ) in the rare  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  isotopologue*

Journal of Molecular Spectroscopy, **272**, 11 – 18 (2012)

DOI: 10.1016/j.jms.2011.12.002

Mój udział procentowy szacuję na 50%

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

*Extended analysis of the Ångström band system ( $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$ ) in the rare  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  isotopologue*

Journal of Physics B: Atomic, Molecular & Optical Physics, **45**, 215102 (2012)

DOI: 10.1088/0953 – 4075/45/21/215102

Mój udział procentowy szacuję na 80%

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

*First analysis of the  $1 - v''$  progression of the Ångström ( $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$ ) band system in the rare  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  isotopologue*

Journal of Physical Chemistry A, **117**, 12299 – 12312 (2013)

DOI: 10.1021/jp4077239

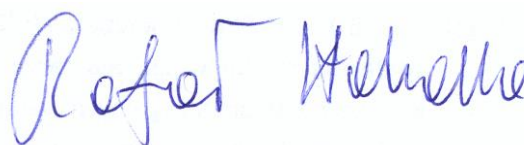
Mój udział procentowy szacuję na 80%

---

\* Numeracja prac [H1 – H8] wskazanych jako osiągnięcie w rozumieniu art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003r; jest zgodna z wykazem publikacji i osiągnięć podanym w Załączniku nr 3.

- H4.** R. Hakalla, W. Szajna, M. Zachwieja  
*First analysis of the  $B^1\Sigma^+$  ( $v = 1$ ) Rydberg state in the lesser – abundant  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  isotopologue on the basis of the  $1 - v''$  progression of the Ångström band system*  
Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, **140**, 7 – 17 (2014)  
DOI: 10.1016/j.jqsrt.2014.02.004  
Mój udział procentowy szacuję na 80%
- H5.** R. Hakalla  
*First analysis of the Herzberg ( $C^1\Sigma^+ - A^1\Pi$ ) band system in the less – abundant  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  isotopologue*  
Royal Society of Chemistry Advances, **4**, 44394 – 44407 (2014)  
DOI: 10.1039/c4ra08222b
- H6.** R. Hakalla  
*Investigation of the Herzberg ( $C^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$ ) band system in  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$*   
Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, **164**, 231 – 247 (2015)  
DOI: 10.1016/j.jqsrt.2015.06.016
- H7.** R. Hakalla, M. L. Niu, R. W. Field, E. J. Salumbides, A. N. Heays, G. Stark, J. R. Lyons, M. Eidelsberg, J. L. Lemaire, S. R. Federman, M. Zachwieja, W. Szajna, P. Kolek, I. Piotrowska, M. Ostrowska – Kopeć, R. Kępa, N. de Oliveira, W. Ubachs  
*VIS and VUV spectroscopy of  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  and deperturbation analysis of the  $A^1\Pi$ ,  $v = 1 - 5$  levels*  
Royal Society of Chemistry Advances, **6**, 31588 – 31606 (2016)  
DOI: 10.1039/c6ra01358a  
Mój udział procentowy szacuję na 60%
- H8.** R. Hakalla, M. L. Niu, R. W. Field, A. N. Heays, E. J. Salumbides, G. Stark, J. R. Lyons, M. Eidelsberg, J. L. Lemaire, S. R. Federman, N. de Oliveira, W. Ubachs  
*Fourier – transform spectroscopy of  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  and deperturbation analysis of the  $A^1\Pi$  ( $v = 0 - 3$ ) levels*  
Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, **189**, 312 – 328 (2017)  
DOI: 10.1016/j.jqsrt.2016.12.012  
Mój udział procentowy szacuję na 60%

Rzeszów, dn. 5.06.2017



## 4.2. Omówienie celu naukowego cyklu publikacji [H1 – H8] i osiągniętych wyników

### 4.2.1. Motywacja i cele badań

Tlenek węgla (CO) pozostaje w centrum uwagi głównie z powodu jego roli jako głównego, astrofizycznego znacznika gazów molekularnych w obłokach międzygwiazdowych [1], materii około – gwiazdowej [2], całych galaktykach [3], dopplerowskich przesunięciach ku czerwieni o dużej wartości [4] oraz w rozbłyskach gamma [5]. W przestrzeni kosmicznej, CO kontroluje większość reakcji chemicznych zachodzących w fazie gazowej [6] i jest prekursorem tworzenia molekuł wieloatomowych [7]. Obok cząsteczkowego wodoru, tlenek węgla jest najobficiej występującą molekułą w przestrzeni kosmicznej. Widmo CO, badane w szerokim zakresie spektralnym, od rejonu sub – milimetrowego [8,9] po promieniowanie X [10], zostało zaobserwowane m.in. w galaktykach [8,11], dyskach proto – planetarnych [12,13], kometach [14,15], zimnych karłach [16], kwazarach [17], pozostałościach po wybuchu supernowych [18], w molekularnych obłokach między – galaktycznych [19], na Słońcu [20], a także w atmosferach planet [21] oraz egzoplanet [15,22,23]. Widmo CO, będące rezultatem przejść ze wzbudzonych stanów  $B^1\Sigma^+$  ( $v = 0, 1$ ) oraz  $C^1\Sigma^+$  ( $v = 0$ ), zostało zarejestrowane m.in. w atmosferze Marsa i Wenus przez teleskop Hopkinsa [24], satelitę FUSE [25,26] oraz sondę CASSINI-HUYGENS [27]. Obfitość tlenku węgla w przestrzeni kosmicznej powoduje zauważalny sygnał spektralny, pochodzący nawet od rzadkich izotopologów, takich jak  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  czy  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  [28–30]. Ich badanie ma istotne znaczenie dla znaczącej eliminacji niekorzystnych efektów tzw. *głębi optycznej* w absorpcji międzygwiazdowej [29], szacowania gęstości kolumnowej gazów w obłokach molekularnych, a także precyzyjnego wyznaczenia stosunków  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$  oraz  $^{16}\text{O}/^{17}\text{O}/^{18}\text{O}$ , co jest wykorzystywane do: (i) określenia istotnych ograniczeń dla modeli chemicznej ewolucji Galaktyki, które przewidują stosunek zawartości naturalnej izotopów jako funkcji nukleosyntezy gwiazdowej, (ii) historii formowania gwiazd oraz (iii) stopnia zmieszania gazu w ISM [31,32]. Pierwsza obserwacja widma rzadkiej molekuły izotopowej  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  w środowisku astrofizycznym została dokonana w roku 1973 w Mgławicy Oriona przez Encrenaza i in. [33]. Z kolei widmo molekuły  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ , najrzadszego spośród stabilnych izotopologów tlenku węgla, zaobserwowano po raz pierwszy w roku 2001 w obłoku molekularnym  $\rho$ -Ophiuchi przez Bensch i in. [29]. W warunkach laboratoryjnych, te rzadkie odmiany izotopowe zostały zbadane kilkakrotnie:  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  [34–39] oraz  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  [34,37,40–45]. Jednak aż do roku 2012 nie dokonano w nich żadnej rejestracji ani analizy niezwykle istotnych, ze względu na ich położenie w zakresie widzialnym (*visible: VIS*), układów pasm Ångströma ( $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$ ) oraz Herzberga ( $C^1\Sigma^+ - A^1\Pi$ ).

Molekuła tlenku węgla ma także niebagatelne znaczenie w badaniach atmosfery Ziemi. Jej stężenie w poszczególnych warstwach troposfery, stratosfery i mezosfery różni się znacząco. Z powodu krótkiego czasu życia atmosferycznego, które wynosi około 2 miesiące,

zmiany warunków środowiskowych Ziemi znajdują odzwierciedlenie w stężeniach atmosferycznych CO znacznie szybciej niż to ma miejsce dla innych molekuł [46,47]. Molekuła CO odgrywa istotną rolę również w innych gałęziach nauki takich jak m.in. technologia nowych materiałów (tzw. karbonylków), metalurgia, medycyna, chemia fizyczna, mikrobiologia, biologia molekularna, procesy spalania, czy fizyka plazmy [48–55].

Z punktu widzenia fizyki molekularnej, tlenek węgla pełni znaczącą rolę dla modelowania dynamiki wewnątrz – cząsteczkowej, ponieważ jego widmo wykazuje bogactwo perturbacji wynikających z oddziaływań spinowo – orbitalnych, efektów zaburzeń odśrodkowych, jak również mieszania się wysoko – wzbudzonych stanów Rydberga [56–58]. Najsilniej i najrozleglej zaburzonym stanem elektronowym molekuly CO jest pierwszy spośród singletowych stanów wzbudzonych ( $2\pi^1$ )  $A^1\Pi$ . Podlega on wielostanowym zaburzeniom struktury elektronowo – oscylacyjno – rotacyjnej (*rowibronicznej*) [59–63]. Przyczynami tych nieregularności są oddziaływania blisko leżących poziomów oscylacyjno – rotacyjnych (*rowibronowych*), elektronowych stanów trypletowych  $d^3\Delta_i$ ,  $e^3\Sigma^-$ ,  $a^3\Sigma^+$  oraz singletowych  $I^1\Sigma^-$ ,  $D^1\Delta$ . Stan  $a^3\Pi$ , ze względu na jego pobliskie sąsiedztwo, również mógłby być bezpośrednią przyczyną obserwowanych zaburzeń stanu  $A^1\Pi$ , ale oscylacyjne całki nakrywania pomiędzy stanami  $a^3\Pi$  oraz  $A^1\Pi$  są zbyt małe ( $10^{-4} - 10^{-6}$ ) aby ich oddziaływanie mogło być zauważalne. W molekule podstawowej  $^{12}C^{16}O$ :

- Systematyczna klasyfikacja zaburzeń została przeprowadzona przez Krupenie’go [56] oraz Simmonsa i in. [64].
- Pierwszy rachunek deperturbacyjny stanu  $A^1\Pi$  został dokonany przez Fielda i in. [59,61].
- W pracy Le Flocha i in. [60] przeprowadzono rozszerzone badania zaburzeń najniższego poziomu oscylacyjnego  $\nu = 0$  stanu  $A^1\Pi$ .
- Nieregularności poziomów  $A^1\Pi$  ( $\nu = 0 - 4$ ) zostały zanalizowane przez Le Flocha [65,66], który obliczył również precyzyjne wartości termów poziomów  $A^1\Pi$  ( $\nu = 0 - 8$ ).
- Znaczący wkład w identyfikację i klasyfikację perturbacji stanu  $A^1\Pi$  został wniesiony przez R. Kępcę i M. Rytla [67,68].
- Ostatnio, Niu i in. [69,70] dokonali powtórnej, precyzyjniejszej niż u Fielda i in. [59,61], analizy zaburzeń poziomów  $A^1\Pi$  ( $\nu = 0 - 4$ ).

W innych izotopologach CO analizę zaburzeń stanu  $A^1\Pi$  przeprowadziła jedynie grupa prof. Le Flocha:

- Haridass i in. [71] oraz Gavilan i in. [72] w  $^{13}C^{16}O$ ,
- Haridass i in. [62,73] w  $^{12}C^{18}O$  i  $^{13}C^{18}O$ ,
- oraz Beaty i in. [74] w  $^{12}C^{18}O$ .

Jednak aż do roku 2015, analiza deperturbacyjna stanu  $A^1\Pi$  w rzadkich izotopologach tlenku węgla  $^{12}C^{17}O$  oraz  $^{13}C^{17}O$  nie została nigdy przeprowadzona.

Opisany powyżej stan wiedzy i badań molekuly CO skłonił mnie do nakreślenia następujących **celów badawczych**:

A) Cele główne:

- Wybór takich rodzajów źródeł promieniowania, metod wzbudzania próbek gazu, technik rejestracji widma oraz metod analitycznych, aby dokładność pomiarów liczb falowych pojedynczych linii o średniej intensywności i dobrym stosunku sygnału do szumu (*signal-to-noise ratio: SNR*) wyniosła około  $\pm 0,003 \text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta\lambda/\lambda = \pm 2 \times 10^{-7}$ ) w rejonie VIS, w celu zbadania wszelkich, nawet bardzo słabych perturbacji badanych poziomów energetycznych w  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  oraz  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ .

- Przeprowadzenie pierwszych rejestracji i analiz układów Ångströma ( $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$ ) oraz Herzberga ( $C^1\Sigma^+ - A^1\Pi$ ) w izotopologach  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  oraz  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ .

- Identyfikacja nieregularności badanych widm oraz wszystkich stanów odpowiedzialnych za zaobserwowane zaburzenia struktur rowibronicznych w  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  oraz  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ .

- Przeprowadzenie globalnych analiz deperturbacyjnych stanu  $A^1\Pi$  w izotopologach  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  oraz  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  na podstawie danych pochodzących z systemów  $B - A$  oraz  $C - A$ , przy jednoczesnym włączeniu do analizy układów  $B - X$  oraz  $C - X$  w celu zmniejszenia korelacji pomiędzy parametrami wyznaczanymi w rachunkach. Jako wynik tych analiz zaplanowano wyznaczenie wartości stałych molekularnych stanu  $A^1\Pi$  i jego stanów zaburzających, pozbawionych ich wzajemnego wpływu, a także wyznaczenie parametrów oddziaływań spinowo – orbitalnych oraz rotacyjno – elektronowych (typu  $L - uncoupling$ ) pomiędzy tymi stanami.

- Wyznaczenie termów oscylacyjno – rotacyjnych stanów  $A^1\Pi$ ,  $B^1\Sigma^+$ ,  $C^1\Sigma^+$  oraz  $d^3\Delta_i$ ,  $e^3\Sigma^-$ ,  $a^3\Sigma^+$ ,  $I^1\Sigma^-$ ,  $D^1\Delta$  w izotopologach  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  oraz  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ .

- Wyznaczenie niezależnych izotopowo, elektronowych parametrów perturbacyjnych spinowo – orbitalnych  $\mathbf{a}$  dla oddziaływań  $A^1\Pi \sim d^3\Delta_i$ ,  $A^1\Pi \sim e^3\Sigma^-$  oraz  $A^1\Pi \sim a^3\Sigma^+$ , a także rotacyjno – elektronowych ( $L - uncoupling$ )  $\mathbf{b}$  dla oddziaływań  $A^1\Pi \sim I^1\Sigma^-$  oraz  $A^1\Pi \sim D^1\Delta$ . Porównanie otrzymanych wartości  $\mathbf{a}$  oraz  $\mathbf{b}$  ze wszystkimi dotychczas uzyskanymi z innych izotopologów [60–62] w celu ostatecznej weryfikacji jakości rachunku deperturbacyjnego przeprowadzonego w molekułach  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  i  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ .

B) Cele dodatkowe:

- Wyznaczenie rotacyjnych i oscylacyjnych stałych równowagowych, początków pasm, przesunięć izotopowych, parametrów krzywych potencjalnych, względnych intensywności, parametrów struktury rowibronicznej w postaci różnic  $\nu_{00}^{CB}$ ,  $\nu_{01}^{CB}$ ,  $\Delta B_{00}^{CB}$ ,  $\Delta B_{01}^{CB}$ , a także  $r$  – centroidów i czynników Francka – Condon ( $FC$ ) rozważanych stanów i przejść w molekułach  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  oraz  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ .

- Przeprowadzenie analizy izotopowej wysoko wzbudzonych, rydbergowskich stanów  $B^1\Sigma^+$  oraz  $C^1\Sigma^+$  w przybliżeniu Borna – Oppenheimera ( $BO$ ), na podstawie danych z jak największej liczby odmian izotopowych molekuly CO oraz wyznaczenie na tej podstawie inwariantów izotopowych tych stanów.

- Identyfikacja i analiza predysocjacji stanu  $B^1\Sigma^+$ , która powinna pojawić się pomiędzy jego poziomami oscylacyjnymi  $\nu = 1$  i  $\nu = 2$  w izotopologach  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  oraz  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ . Wyznaczenie udokładnionej wartości energii dysocjacji tego stanu.



## 4.2.2. Osiągnięte wyniki

[H1] R. Hakalla, M. Zachwieja, *Rotational analysis of the Ångström system ( $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$ ) in the rare  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  isotopologue*, J. Mol. Spectrosc., **272**, 11 – 18 (2012).

W pracy po raz pierwszy zarejestrowano i zanalizowano układ pasm Ångströma ( $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$ ) w  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ , najrzadszym stabilnym izotopologu tlenku węgla. Układ pomiarowy bazował na wysoko rozdzielczej, optycznej spektroskopii dyspersyjnej dużej dokładności (*high-accuracy dispersive optical spectroscopy: HADOS\**), którego szczegóły opisałem w rozdziale 5.2 Autoreferatu. Dyspersja odwrotna wyniosła 0,09 – 0,14 nm/mm, a teoretyczna zdolność rozdzielcza  $1,82 - 2,28 \times 10^5$ . Molekuły  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  zostały wytworzone i wzbudzone w zmodyfikowanej lampie wyładowczej z katodą wnękową (*the composite wall hollow cathode: CWHC*). Jej zaprojektowanie, modyfikacja i przygotowanie do pomiarów opisano w rozdziale 4.2.4 Autoreferatu.

W wyniku otrzymano 192 linie emisyjne, w zakresie 19 300 – 21 200  $\text{cm}^{-1}$ , należące do najsilniejszych pasm (0, 1) oraz (0, 2) układu Ångströma w izotopologu  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ . Uzyskany SNR zmierzonych linii wyniósł 100 : 1 dla pasma (0, 1) oraz 130 : 1 dla pasma (0, 2). Absolutna dokładność wyznaczenia liczb falowych wyniosła około 0,002  $\text{cm}^{-1}$  dla pojedynczych linii o średniej intensywności.

W niniejszej pracy przeprowadzono pierwszą obserwację wielostanowych, rozległych zaburzeń występujących w skomplikowanym stanie  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$   $A^1\Pi$ ,  $\nu = 1, 2$  dla obydwóch składowych podwojenia  $\Lambda$ . Poziomy rowibroniczne  $a^3\Sigma^+$  ( $\nu = 10$ ) i  $D^1\Delta$  ( $\nu = 1$ ) oraz  $e^3\Sigma^-$  ( $\nu = 4$ ) i  $d^3\Delta_2$  ( $\nu = 7$ ) zidentyfikowano jako odpowiedzialne za zaobserwowane perturbacje poziomu  $A^1\Pi$  ( $\nu = 1$ ) oraz  $A^1\Pi$  ( $\nu = 2$ ), odpowiednio. Określono obszary występowania i wielkości tych zaburzeń.

Przeprowadzono redukcję widma do parametrów molekularnych hamiltonianu efektywnego metodą Curla – Dane’a – Watsona [75,76], która pozwala na odseparowanie informacji statystycznej stanu regularnego (reprezentowanego przez Hamiltonian efektywny) od zaburzonego (reprezentowanego przez termy). Otrzymano odchylenie standardowe ( $1\sigma$ ) dopasowania modelu do pomiarów wynoszące 0,0029  $\text{cm}^{-1}$  i 0,0013  $\text{cm}^{-1}$ , odpowiednio dla pasma  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  B – A (0, 1) i (0, 2). Pozwoliło to na wyznaczenie pierwszych stałych rotacyjnych  $B_0$  i  $D_0$  wysoko wzbudzonego stanu Rydberga  $B^1\Sigma^+$  ( $\nu = 0$ ), który uznano za regularny. Obliczono początki zbadanych pasm oraz wartości różnic termów teoretycznie niezaburzonych (obliczonych) względem doświadczalnych dla poziomów  $A^1\Pi$  ( $\nu = 1, 2$ ) w molekułe  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ . Wyznaczono także szacunkowe, efektywne wartości stałych molekularnych  $B_\nu$  i  $D_\nu$  poziomów  $A^1\Pi$  ( $\nu = 1, 2$ ).

Widma  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  były niezwykle skomplikowane, ze względu na występujące w nich jednocześnie analogiczne pasma aż trzech dodatkowych, niepożądanych w tym przypadku, izotopologów  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ ,  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  oraz  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ . Ich obecność wynika z zastosowania

\* Skrót HADOS będzie używany jedynie na potrzeby niniejszego Autoreferatu; nie jest on przyjęty w systematycznej nomenklaturze spektroskopowej.

w eksperymencie tlenu  $^{17}\text{O}_2$  o nie dość wysokiej czystości spektralnej, na co nie mieliśmy żadnego wpływu, gdyż najlepsza mieszanina izotopowa, jaką można było nabyć w latach 2010 – 2015 w dostępnej dla nas cenie, miała zawartość 70%  $^{17}\text{O}_2$  + 30%  $^{16}\text{O}_2$ . Z kolei, pojawienie się składnika  $^{12}\text{C}$  wynikało z procesu osadzania we wnęce katody lampy wyładowczej węgla  $^{13}\text{C}$ , w procesie rozpadu acetyleny  $^{13}\text{C}_2\text{D}_2$  o czystości spektralnej 99%  $^{13}\text{C}$  (patrz rozdział 4.2.4 Autoreferatu). Niepożądane linie zostały zidentyfikowane i uwzględnione przy wyznaczaniu położenia linii widm  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  w złożonych konturach. Jednak czas potrzebny na zinterpretowanie i wyznaczenie liczb falowych jednego pasma molekuly  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ , z uwzględnieniem wszystkich zaburzeń stanu  $A^1\Pi$  w czterech izotopologach jednocześnie, był około 5 – 6 razy dłuższy niż w przypadku typowego, regularnego pasma molekuly podstawowej  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ .

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zebraniu dotychczasowego piśmiennictwa związanego z tematyką niniejszych badań, zaprojektowaniu zmodyfikowanej konstrukcji lampy wyładowczej CWHC dedykowanej dla izotopologu  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  w fazie gazowej (wspólnie z M. Zachwieją), zaplanowaniu i przeprowadzeniu osadzania izotopu  $^{13}\text{C}$  we wnęce katody lampy wyładowczej, zaplanowaniu zakresu prac eksperymentalnych, optymalizacji warunków pracy lampy i warunków fizycznych eksperymentu, przeprowadzeniu pomiarów i kalibracji widm badanych pasm (wspólnie z M. Zachwieją), wyborze modeli fizycznych i metod analizy danych, zebraniu i opracowaniu wyników, identyfikacji perturbacji poziomów  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$   $A^1\Pi$  ( $\nu = 1, 2$ ), przygotowaniu i zredagowaniu kompletnego manuskryptu publikacji (za wyjątkiem rozdziału 2 opracowanego wspólnie z M. Zachwieją). Mój udział procentowy szacuję na 50%.

**[H2] R. Hakalla**, W. Szajna, M. Zachwieja, *Extended analysis of the Ångström band system ( $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$ ) in the rare  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  isotopologue*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., **45**, 215102 (2012).

W pracy dokonano pierwszej rejestracji i analizy układu pasm Ångströma ( $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$ ) w izotopologu  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ . Molekuly zostały wytworzone i wzbudzone w zmodyfikowanej lampie wyładowczej CWHC. Rejestracja została przeprowadzona w warunkach wysokiej zdolności rozdzielczej, przy dyspersji odwrotnej 0,09 – 0,14 nm/mm, z teoretyczną zdolnością rozdzielczą  $1,82 - 2,28 \times 10^5$ , za pomocą techniki HADOS. Otrzymano 200 linii emisyjnych należących do najsilniejszych pasm (0, 1) oraz (0, 2) systemu B – A, z absolutną dokładnością pomiaru liczb falowych sięgającą  $0,0013 \text{ cm}^{-1}$  w zakresie 19 250 – 21 300  $\text{cm}^{-1}$ . Uzyskano SNR zmierzonych linii 130 : 1 oraz 150 : 1, odpowiednio dla pasma (0, 1) oraz (0, 2). Wpływ niepożądanych linii pasm  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  B – A (0, 1) i (0, 2), które pojawiły się w badanych widmach, został zminimalizowany poprzez ich identyfikację i uwzględnienie przy wyznaczaniu położenia linii badanych w złożonych konturach.

Zaobserwowano po raz pierwszy perturbacje poziomów  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$   $A^1\Pi$  ( $\nu = 1, 2$ ) ujawniające się w obydwóch składowych podwojenia  $\Lambda$ . Poziomy rowibroniczne  $d^3\Delta_i$  ( $\nu = 5$ ),  $a^3\Sigma^+$  ( $\nu = 10$ ),  $D^1\Delta$  ( $\nu = 1$ ) oraz  $I^1\Sigma^-$  ( $\nu = 3$ ),  $e^3\Sigma^-$  ( $\nu = 4$ ),  $d^3\Delta_i$  ( $\nu = 7$ ) zidentyfikowano jako odpowiedzialne za zaobserwowane zaburzenia poziomów  $\nu = 1$  oraz  $\nu = 2$  stanu  $A^1\Pi$ . Określono obszary występowania i wielkości tych nieregularności.

Przeprowadzono redukcję widma do parametrów molekularnych hamiltonianu efektywnego metodą Curla – Dane’a – Watsona [75,76] otrzymując odchylenie standardowe ( $1\sigma$ ) dopasowania modelu do pomiarów wynoszące  $0,0012\text{ cm}^{-1}$  i  $0,0011\text{ cm}^{-1}$ , odpowiednio dla pasma (0, 1) i (0, 2). Pozwoliło to na wyznaczenie pierwszych stałych rotacyjnych  $B_0$  i  $D_0$  stanu Rydberga  $^{12}\text{C}^{17}\text{O B}^1\Sigma^+$  ( $\nu = 0$ ). Obliczono początki zbadanych pasm oraz wartości różnic pomiędzy termami teoretycznymi (niezaburzonymi) a doświadczalnymi dla poziomów  $\nu = 1$  i 2 stanu  $A^1\Pi$ . Wyznaczono także szacunkowe, efektywne wartości parametrów poziomów  $A^1\Pi$  ( $\nu = 1, 2$ ).

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaprojektowaniu konstrukcji zmodyfikowanej lampy wyładowczej CWHC dedykowanej dla izotopologu  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  w fazie gazowej, zaplanowaniu i przeprowadzeniu osadzania atomów  $^{12}\text{C}$  we wnęce katody lampy wyładowczej, zaplanowaniu zakresu prac eksperymentalnych, optymalizacji warunków pracy lampy i warunków fizycznych eksperymentu, przeprowadzeniu pomiarów i kalibracji widm badanego przejścia (wspólnie z M. Zachwieją), wyborze modeli fizycznych i metod analizy danych, identyfikacji perturbacji poziomów  $^{12}\text{C}^{17}\text{O A}^1\Pi$  ( $\nu = 1, 2$ ), zebraniu i opracowaniu wyników, przygotowaniu i zredagowaniu całego manuskryptu publikacji. Mój udział procentowy szacuję na 80%.

**[H3] R. Hakalla**, W. Szajna, M. Zachwieja, *First analysis of the  $1 - \nu''$  progression of the Ångström ( $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$ ) band system in the rare  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  isotopologue*, *J. Phys. Chem. A*, **117**, 12299 – 12312 (2013).

W pracy dokonano po raz pierwszy rejestracji i analizy progresji  $1 - \nu''$  układu pasm  $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$  oraz interkombinacyjnego systemu  $B^1\Sigma^+ - e^3\Sigma^-$  w  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ . Molekuły  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  zostały wytworzone i wzbudzone w zmodyfikowanej lampie CWHC. Pomiaru dokonano metodą HADOS. Eksperyment wykonano w warunkach wysokiej zdolności rozdzielczej przy dyspersji odwrotnej  $0,07 - 0,11\text{ nm/mm}$  i teoretycznej zdolności rozdzielczej  $2,28 - 2,73 \times 10^5$ . W badanym rejonie  $22\,700 - 24\,500\text{ cm}^{-1}$  zaobserwowano 146 linii spektralnych, z czego 118 zinterpretowano jako linie należące do pasm (1, 0) i (1, 1) systemu B – A, a kolejne 28 jako linie należące do pasma (1, 1) zabronionego przejścia  $B^1\Sigma^+ - e^3\Sigma^-$ . SNR zmierzonych linii wyniósł około 70 : 1. Absolutna dokładność najlepszych linii wyniosła około  $0,0025\text{ cm}^{-1}$ . Badane widma były dodatkowo skomplikowane przez nakładanie się pasm B – A (1, 0), (1, 1) oraz głowic pasm (0, 2), (0, 3) systemu Herzberga ( $C^1\Sigma^+ - A^1\Pi$ ) pochodzących od odmian izotopowych  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ ,  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  oraz  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ . Dzięki rozpoznaniu i uwzględnieniu tych zanieczyszczeń w złożonych konturach linii spektralnych, ich wpływ na badane widmo został zminimalizowany. Kolejnym utrudnieniem były dużo mniejsze intensywności oraz dużo gorsze SNR linii progresji  $1 - \nu''$  systemu B – A w porównaniu do progresji  $0 - \nu''$ .

Po raz pierwszy w molekułe  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  przeprowadzono obserwację perturbacji występujących w poziomie  $\nu = 0$  stanu  $A^1\Pi$ . Zidentyfikowano poziom  $\nu = 1$  stanu  $e^3\Sigma^-$  jako odpowiedzialny za odkryte nieregularności w rejonie  $A^1\Pi$  ( $\nu = 0, 0 < J < 20$ ). Określono obszary występowania i wielkości tych zaburzeń w obydwóch składowych podwojenia  $\Lambda$  stanu  $A^1\Pi$ .

Przeprowadzono redukcję widma do parametrów molekularnych hamiltonianu efektywnego metodą Curła – Dane’a – Watsona [75,76], otrzymując odchylenie standardowe ( $1\sigma$ ) dopasowania modelu do pomiarów wynoszące  $0,0024 \text{ cm}^{-1}$  i  $0,001 \text{ cm}^{-1}$ , odpowiednio dla pasma B – A (1, 0) i (1, 1).

W pracy, po raz pierwszy w molekułe  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  wyznaczono: stałe rotacyjne poziomu  $B^1\Sigma^+$  ( $\nu = 1$ ), indywidualne efektywne stałe rotacyjne poziomu  $A^1\Pi$  ( $\nu = 0$ ), kwant oscylacyjny  $\Delta G_{1/2}^B$ , oscylacyjne stałe równowagowe  $\omega_e$  i  $\omega_e x_e$  stanu  $B^1\Sigma^+$ , efektywną oscylacyjną stałą równowagową  $\omega_e$  stanu  $A^1\Pi$ , równowagową odległość międzyjądrową  $r_e$  w stanach  $B^1\Sigma^+$  oraz  $A^1\Pi$ , początki pasm B – A (1, 0) i (1, 1), początek układu pasm  $\sigma_e^{B \rightarrow A}$ , rotacyjne stałe równowagowe stanów  $B^1\Sigma^+$  oraz  $A^1\Pi$ , parametry RKR krzywych potencjalnych stanów  $B^1\Sigma^+$  i  $A^1\Pi$ , a także czynniki FC, względne intensywności i  $r$  – centroidy przejścia  $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$ . Dzięki wstępnej analizie zaburzeń poziomu  $A^1\Pi$  ( $\nu = 0$ ), opartej na różnicach kombinacyjnych, otrzymano po raz pierwszy w molekułe  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  stałą rotacyjną  $B_1$  poziomu  $e^3\Sigma^-$  ( $\nu = 1$ ) oraz początek pasma  $B^1\Sigma^+ - e^3\Sigma^-$  (1, 1).

Zaobserwowano także predysocjację stanu  $B^1\Sigma^+$  w molekułe  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ . Jest ona spowodowana przez niezidentyfikowany do tej pory stan elektronowy [77]. Zjawisko to występuje pomiędzy poziomami oscylacyjnymi  $\nu = 1$  i  $\nu = 2$  stanu  $B^1\Sigma^+$ , a ujawniło się poprzez nagłe, drastyczne osłabienie linii molekularnych dla  $J > 20$ , zarówno w paśmie B – A (1, 0) jak i (1, 1).

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na przeprowadzeniu osadzania izotopu  $^{13}\text{C}$  we wnęce katody lampy wyładowczej, zaplanowaniu zakresu prac eksperymentalnych, optymalizacji warunków pracy lampy i warunków fizycznych eksperymentu, przeprowadzeniu pomiarów i kalibracji widm badanego przejścia (wspólnie z M. Zachwieją), wyborze modeli fizycznych i metod analizy danych, zebraniu i analizie wyników, identyfikacji perturbacji poziomu  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$   $A^1\Pi$  ( $\nu = 0$ ), wstępnej analizie poziomu  $e^3\Sigma^-$  ( $\nu = 1$ ), przygotowaniu i zredagowaniu całego manuskryptu publikacji. Mój udział procentowy szacuję na 80%.

**[H4] R. Hakalla**, W. Szajna, M. Zachwieja, *First analysis of the  $B^1\Sigma^+$  ( $\nu = 1$ ) Rydberg state in the lesser – abundant  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  isotopologue on the basis of the  $1 - \nu''$  progression of the Ångström band system*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **140**, 7 – 17 (2014).

W pracy dokonano pierwszych pomiarów pasm progresji  $1 - \nu''$  systemu Ångströma ( $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$ ) w izotopologu  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  używając zmodyfikowanej lampy wyładowczej CWHC oraz techniki HADOS. Eksperyment wykonano w warunkach wysokiej zdolności rozdzielczej przy dyspersji odwrotnej  $0,10 - 0,12 \text{ nm/mm}$  i teoretycznej zdolności rozdzielczej  $1,82 - 2,28 \times 10^5$ . W przebadanych rejonach  $22\,700 - 23\,000 \text{ cm}^{-1}$  i  $17\,200 - 17\,500 \text{ cm}^{-1}$  zaobserwowano 114 linii spektralnych należących do pasm odpowiednio (1, 1) i (1, 5) systemu B – A ( $J_{\text{max}} = 21$ ). SNR zmierzonych linii wyniósł  $60 : 1$  oraz  $40 : 1$  odpowiednio dla pasma (1, 1) oraz (1, 5). Absolutna dokładność wyznaczenia liczb falowych najlepszych linii wyniosła około  $0,003 \text{ cm}^{-1}$ . Przy wyznaczaniu położenia linii występujących w złożonych

konturach uwzględniono nakładające się w tym rejonie pasma  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  B – A (1, 1) i (1, 5),  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  C – A (0, 3) oraz  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  C – A (0, 3).

Po raz pierwszy w  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  zaobserwowano perturbacje poziomu  $\nu = 5$  stanu  $A^1\Pi$ . Zidentyfikowano poziom oscylacyjny  $\nu = 8$  stanu  $e^3\Sigma^-$  odpowiedzialnym za odkryte nieregularności. Określono obszary występowania i szacowane wielkości zaburzeń spowodowanych przez ten poziom w obydwóch składowych podwojenia  $\Lambda$  stanu  $A^1\Pi$ .

Przeprowadzono redukcję widma do parametrów molekularnych hamiltonianu efektywnego metodą Curła – Dane’a – Watsona [75,76] otrzymując odchylenie standardowe ( $1\sigma$ ) dopasowania modelu do pomiarów wynoszące  $0,0016\text{ cm}^{-1}$  oraz  $0,001\text{ cm}^{-1}$ , odpowiednio dla pasma  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  (1, 1) oraz (1, 5).

W pracy, po raz pierwszy dla  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ , obliczono: stałe rotacyjne poziomu  $B^1\Sigma^+$  ( $\nu = 1$ ), indywidualne efektywne stałe rotacyjne poziomu  $A^1\Pi$  ( $\nu = 5$ ), kwant oscylacyjny  $\Delta G_{1/2}^B$ , oscylacyjne stałe równowagowe  $\omega_e$  i  $\omega_e x_e$  stanu  $B^1\Sigma^+$ , efektywną oscylacyjną stałą równowagową  $\omega_e$  stanu  $A^1\Pi$ , równowagową odległość międzyjądrową  $r_e$  w stanach  $B^1\Sigma^+$  oraz  $A^1\Pi$ , początki pasm (1, 1) oraz (1, 5) układu Ångströma i ich przesunięcia izotopowe, początek układu pasm  $\sigma_e^{B \rightarrow A}$ , rotacyjne stałe równowagowe stanów  $B^1\Sigma^+$  oraz  $A^1\Pi$ , parametry *RKR* krzywych potencjalnych stanów  $B^1\Sigma^+$  i  $A^1\Pi$ , a także czynniki *FC*, względne intensywności i *r* – centroidy układu pasm  $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$ .

Przeprowadzono analizę zależności izotopowych stanu  $B^1\Sigma^+$  w przybliżeniu *BO* na podstawie najlepszych danych z ośmiu odmian izotopowych molekuly CO [67,78, **H3**, **A10**]. Wyznaczono inwarianty izotopowe  $U_{10}$  oraz  $U_{01}$ , przy czym parametr  $U_{10}$  udokładniono o niemal dwa rzędy wielkości w stosunku do ref. [78].

W pracy zaobserwowano predysocjację stanu Rydberga  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$   $B^1\Sigma^+$ , którą do tej pory zanalizowano już w molekule  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  [**H3**] oraz pozostałych sześciu odmianach izotopowych molekuly CO [**A11**]. Symptomy tejże predysocjacji zauważono w paśmie B – A (1, 5), gdzie dla  $J' > 18$  nastąpiło nagłe osłabienie i poszerzenie linii spektralnych. Dzięki pierwszym obserwacjom i analizom tego zjawiska w izotopologach  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  [**H4**] oraz  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  [**H3**] udało się udokładnić wartość energii dysocjacji molekuly CO do wartości  $D_e = 90\,679,1\text{ (60)}\text{ cm}^{-1}$ , co opisaliśmy szczegółowo w oddzielnej naszej pracy [**A11**]. To pozwoliło potwierdzić, iż stan  $B^1\Sigma^+$  predysocjuje zmierzając do najniższej granicy dysocjacji  $\text{C}(^3\text{P}) + \text{O}(^1\text{P})$  i wykluczyć tym samym dyskutowane do tej pory przypuszczenia [79,80], że produktami dysocjacji są  $\text{C}(^1\text{D}) + \text{O}(^3\text{P})$  lub  $\text{C}(^3\text{D}) + \text{O}(^1\text{P})$ . Otrzymana przez nas wysoka dokładność energii dysocjacji pozwoliła dokonać także identyfikacji składników rozszczepienia trypletowego stanów energetycznych atomów węgla i tlenu jako  $\text{C}(^3\text{P}_0) + \text{O}(^3\text{P}_2)$  [**A11**].

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na przeprowadzeniu osadzania węgla  $^{12}\text{C}$  we wnęce katody lampy wyładowczej, zaplanowaniu zakresu prac eksperymentalnych, optymalizacji warunków pracy lampy i warunków fizycznych eksperymentu, przeprowadzeniu pomiarów oraz kalibracji widm badanego przejścia (wspólnie z M. Zachwieją), wyborze modeli fizycznych i metod analizy danych, zebraniu i opracowaniu wyników, identyfikacji perturbacji dla poziomu  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$   $A^1\Pi$  ( $\nu = 5$ ), przygotowaniu i zredagowaniu kompletnego manuskryptu publikacji. Mój udział procentowy szacuję na 80%.

**[H5] R. Hakalla**, *First analysis of the Herzberg ( $C^1\Sigma^+ - A^1\Pi$ ) band system in the less – abundant  $^{13}C^{17}O$  isotopologue*, *RSC Adv.*, **4**, 44394 – 44407 (2014).

Praca przedstawia pierwsze pomiary i analizy widm układu pasm Herzberga ( $C^1\Sigma^+ - A^1\Pi$ ) w rzadkim izotopologu  $^{13}C^{17}O$ . Pomiary przeprowadzono w warunkach wysokiej zdolności rozdzielczej (dyspersja odwrotna 0,07 – 0,11 nm/mm, teoretyczna zdolność rozdzielcza  $2,28 - 2,74 \times 10^5$ ) za pomocą techniki HADOS. Emisyjne pasma C – A (0, 1), (0, 2) i (0, 3) zarejestrowano w rejonie 22 950 – 26 050  $cm^{-1}$  ze SNR wynoszącym odpowiednio 60 : 1, 65 : 1 oraz 55 : 1. Molekuły  $^{13}C^{17}O$  zostały wytworzone i wzbudzone w zmodyfikowanej lampie CWHC. Łącznie zmierzono i rotacyjnie zanalizowano 224 linie spektralne, do  $J_{max} = 30$ , z dokładnością absolutną wyznaczenia liczb falowych sięgającą  $0,003 cm^{-1}$ .

W stanie  $^{13}C^{17}O A^1\Pi$  ( $\nu = 3$ ) znaleziono złożoną, wielostanową perturbację, a także stany odpowiedzialne za zaobserwowane nieregularności. Są to poziomy rowibronowe  $d^3\Delta_i$  ( $\nu = 8$ ) oraz  $a^3\Sigma^+$  ( $\nu = 13$ ). Określono obszary występowania i wielkości spowodowanych przez nie zaburzeń w obydwóch składowych podwojenia  $\Lambda$  stanu  $A^1\Pi$ .

Do liczb falowych linii przejścia  $^{13}C^{17}O C - A$  dopasowano model teoretyczny metodą Curla – Dane’a – Watsona [75,76] uzyskując odchylenie standardowe ( $1\sigma$ ) dopasowania równe  $0,0011 - 0,0016 cm^{-1}$ . Następujące parametry zostały wyznaczone po raz pierwszy w izotopologu  $^{13}C^{17}O$ : stałe rotacyjne stanu Rydberga  $C^1\Sigma^+$  ( $\nu = 0$ ), efektywne stałe rotacyjne stanu  $A^1\Pi$  ( $\nu = 3$ ), kwant oscylacyjny  $\Delta G_{1/2}^C$ , rotacyjne stałe równowagowe stanu  $C^1\Sigma^+$ , początki pasm (0, 1) (0, 2) i (0, 3) układu Herzberga oraz ich przesunięcia izotopowe, oscylacyjne stałe równowagowe stanu  $C^1\Sigma^+$  wyznaczone za pomocą kwantów oscylacyjnych  $\Delta G_{1/2}^C$  pięciu odmian izotopowych:  $^{12}C^{16}O$ ,  $^{12}C^{17}O$ ,  $^{13}C^{16}O$ ,  $^{12}C^{18}O$  oraz  $^{13}C^{18}O$ . Przeprowadzono łączoną analizę pasm układu  $C^1\Sigma^+ - A^1\Pi$  oraz  $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$  **[H1, H3]**, co pozwoliło na wykonanie precyzyjnej charakterystyki względnej rydbergowskich stanów  $C^1\Sigma^+$  ( $\nu = 0$ ) i  $B^1\Sigma^+$  ( $\nu = 0, 1$ ) molekule  $^{13}C^{17}O$ , a więc m.in. obliczenie kwantów oscylacyjnych  $\nu_{00}^{CB}$ ,  $\nu_{01}^{CB}$ . Wyznaczono parametry *RKR* krzywej potencjalnej stanu  $C^1\Sigma^+$  oraz pierwsze eksperymentalne czynniki *FC*, względne intensywności i *r*-centroidy układu Herzberga, a także izotopowe inwarianty  $U_{10}$  oraz  $U_{01}$  w przybliżeniu *BO* w molekule  $^{13}C^{17}O$ . Udokładniono wiele oscylacyjnych oraz rotacyjnych stałych równowagowych stanu  $C^1\Sigma^+$  w sześciu odmianach izotopowych molekule  $CO$ , a mianowicie:  $^{12}C^{16}O$ ,  $^{12}C^{17}O$ ,  $^{13}C^{16}O$ ,  $^{12}C^{18}O$  oraz  $^{13}C^{18}O$ . Przy tej okazji rozstrzygnięto nierozwiązany od 1969 roku problem niezgodności pomiędzy oscylacyjnymi stałymi równowagowymi  $^{12}C^{16}O C^1\Sigma^+$  ( $\omega_e = 2175,92 cm^{-1}$ ,  $\omega_e x_e = 14,76 cm^{-1}$ ) podanymi przez Tilford i in. [57,81], a analogicznymi wartościami podanymi przez Kępcę i in. [82,83] ( $\omega_e = 2119,23 cm^{-1}$ ,  $\omega_e x_e = 36,353 cm^{-1}$ ). Obydwie wspomniane analizy bazowały na danych tylko z jednego izotopologu. Wartości opublikowane przez Tilford i in. [57,81] okazały się zgodne z wartościami uzyskanymi w niniejszej pracy **[H5]**:  $\omega_e = 2173,6 (15) cm^{-1}$ ,  $\omega_e x_e = 13,45 (76) cm^{-1}$ .



**[H6] R. Hakalla**, *Investigation of the Herzberg ( $C^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$ ) band system in  $^{12}C^{17}O$* , J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **164**, 231 – 247 (2015).

W pracy otrzymano i zanalizowano układ pasm Herzberga ( $C^1\Sigma^+ - A^1\Pi$ ) po raz pierwszy w rzadkim izotopologu  $^{12}C^{17}O$ . Emisyjne pasma (0, 1), (0, 2) oraz (0, 3) zarejestrowano techniką HADOS w rejonie 22 800 – 26 100  $cm^{-1}$  w warunkach wysokiej zdolności rozdzielczej (dyspersja odwrotna 0,07 – 0,11 nm/mm, teoretyczna zdolność rozdzielcza  $2,28 - 2,74 \times 10^5$ ). SNR zmierzonych linii wyniósł około 70 : 1. Molekuły  $^{12}C^{17}O$  wytworzono i wzbudzone w zmodyfikowanej lampie wyładowczej CWHC. Zinterpretowano 261 linii spektralnych systemu  $^{12}C^{17}O C - A$ . Liczby falowe zmierzono z absolutną dokładnością sięgającą  $0,0025 cm^{-1}$ .

Znaleziono i zinterpretowano rozległe, wielostanowe perturbacje rotacyjne poziomu  $\nu = 3$  w stanie  $^{12}C^{17}O A^1\Pi$  oraz zidentyfikowano rowibroniczne poziomy zaburzające  $d^3\Delta_i$  ( $\nu = 8$ ) i  $a^3\Sigma^+$  ( $\nu = 13$ ). Określono obszary występowania i wielkości spowodowanych przez nie nieregularności. Przeprowadzono dyskusję nad możliwością pojawienia się perturbacji poziomu  $^{12}C^{17}O C^1\Sigma^+$  ( $\nu = 0$ ) przez znajdujące się w pobliżu poziomy  $k^3\Pi$  ( $\nu = 1, 2$ ),  $c^3\Pi$  ( $\nu = 0$ ) oraz  $D^1\Sigma^+$  ( $\nu = 7$ ) w rejonie 92 000  $cm^{-1}$ .

Do liczb falowych linii  $C^1\Sigma^+ - A^1\Pi$  (0, 1), (0, 2) i (0, 3) dopasowano model teoretyczny metodą Curla – Dane’a – Watsona [75,76] uzyskując odchylenie standardowe ( $1\sigma$ ) dopasowania równe  $0,0012 - 0,0025 cm^{-1}$ . Otrzymano po raz pierwszy w molekułe  $^{12}C^{17}O$ : indywidualne i równowagowe stałe rotacyjne oraz parametry krzywych potencjalnych RKR stanu Rydberga  $C^1\Sigma^+$ , początki pasm C – A (0, 1) (0, 2) i (0, 3) oraz ich przesunięcia izotopowe, kwant oscylacyjny  $\Delta G_{1/2}^C$ , a także czynniki FC, względne intensywności i  $r$  – centroidy układu Herzberga.

Wyznaczono pierwsze oscylacyjne stałe równowagowe stanu  $^{12}C^{17}O C^1\Sigma^+$  (za pomocą kwantów oscylacyjnych  $\Delta G_{1/2}^C$  sześciu odmian izotopowych molekuły CO). Oscylacyjne stałe równowagowe stanu  $C^1\Sigma^+$  w molekułach  $^{12}C^{16}O$ ,  $^{13}C^{16}O$ ,  $^{12}C^{18}O$ ,  $^{13}C^{17}O$  oraz  $^{13}C^{18}O$  zostały ulepszone. Wyznaczono względne parametry struktury rowibronicznej stanów Rydberga  $C^1\Sigma^+$  oraz  $B^1\Sigma^+$ , w postaci różnic  $\nu_{00}^{CB}$ ,  $\nu_{01}^{CB}$ ,  $\Delta B_{00}^{CB}$ ,  $\Delta B_{01}^{CB}$  w ośmiu izotopologach  $^{12}C^{16}O$ ,  $^{12}C^{17}O$ ,  $^{13}C^{16}O$ ,  $^{12}C^{18}O$ ,  $^{13}C^{17}O$ ,  $^{13}C^{18}O$ ,  $^{14}C^{16}O$  oraz  $^{14}C^{18}O$  i skonfrontowano je z wartościami przewidzianymi teoretycznie. Wykreślono parametry RKR krzywych potencjalnych stanów  $C^1\Sigma^+$ ,  $k^3\Pi$ ,  $c^3\Pi$ ,  $E^1\Pi$ ,  $B^1\Sigma^+$ , oraz  $D^1\Sigma^+$  leżących pomiędzy pierwszą granicą dysocjacji, a energią jonizacji molekuły  $^{12}C^{17}O$ . W pracy przeprowadzono również globalną analizę izotopową rydbergowskiego stanu  $C^1\Sigma^+$  na podstawie danych z ośmiu odmian izotopowych molekuły CO. Pozwoliło to na ulepszenie inwariantów izotopowych, szczególnie  $U_{10}$ , stanu  $C^1\Sigma^+$  w przybliżeniu BO.

**[H7] R. Hakalla**, M. L. Niu, R. W. Field, E. J. Salumbides, A. N. Heays, G. Stark, J. R. Lyons, M. Eidelsberg, J. L. Lemaire, S. R. Federman, M. Zachwieja, W. Szajna, P. Kolek, I. Piotrowska, M. Ostrowska – Kopeć, R. Kępa, N. de Oliveira, W. Ubachs, *VIS and VUV spectroscopy of  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  and deperturbation analysis of the  $A^1\Pi$ ,  $v = 1 - 5$  levels*, RSC Adv., **6**, 31588 – 31606 (2016).

W pracy przeprowadzono pierwszą analizę deperturbacyjną stanu  $A^1\Pi$  w molekułe  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ . Wykorzystano w niej cały zgromadzony do tej pory materiał doświadczalny w przeprowadzonych przeze mnie badaniach dotyczących tego izotopologu **[H2, H4, H6]**. Dołączono do niej także nieobserwowane do tej pory pasma  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  (0, 3), (0, 4) i (0, 5) systemu Ångströma ( $B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$ ) **[H7]**, a także pasma  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$   $B^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$  (0, 0) oraz  $C^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$  (0, 0) układów Hopfielda – Birge’a **[H7]**. W celu zarejestrowania tych nowych pasm, zaprezentowanych w niniejszej pracy, posłużono się dwoma różnymi metodami eksperymentalnymi: (1) HADOS widm emisyjnych w zakresie VIS oraz (2) spektroskopią fourierowską (*Fourier – transform spectroscopy: FTS*) widm absorpcyjnych w zakresie próżniowego ultrafioletu (*vacuum ultraviolet: VUV*).

W pierwszym eksperymencie, VIS – HADOS, zaobserwowano pasma (0, 3), (0, 4) i (0, 5) przejścia  $B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$  w warunkach wysokiej zdolności rozdzielczej (dyspersja odwrotna 0,11 – 0,19 nm/mm, teoretyczna zdolność rozdzielcza  $1,37 - 1,82 \times 10^5$ ) w rejonie  $15\ 100 - 18\ 400\ \text{cm}^{-1}$ . SNR wyniósł około 100 : 1. Absolutna dokładność zmierzonych liczb falowych sięgnęła  $0,003\ \text{cm}^{-1}$ . Molekuły  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  otrzymano i wzbudzono w zmodyfikowanej lampie wyładowczej CWHC.

W drugim z eksperymentów, VUV – FTS, zarejestrowano widma pasm  $B^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$  (0, 0) oraz  $C^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$  (0, 0) za pomocą spektrometru Fouriera (*Fourier-transform spectrometer: FT spectrometer*) zainstalowanego na wiązce DESIRS synchrotronu SOLEIL [84,85,87]. Pomiarów dokonano w warunkach wysokiej zdolności rozdzielczej (około  $3 \times 10^5$ ) w rejonie  $86\ 900 - 92\ 100\ \text{cm}^{-1}$ . SNR wyniósł 20 : 1. Absolutna dokładność zmierzonych liczb falowych wyniosła około  $0,01\ \text{cm}^{-1}$ . Rezultaty analiz systemów  $B^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$  oraz  $C^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$  zostały wprowadzone do rachunku deperturbacyjnego w celu:

- uzyskania absolutnego odniesienia termów badanego stanu  $A^1\Pi$ ,
- weryfikacji czy analiza ta nie jest obciążona wpływem ewentualnej nieregularności rydbergowskich stanów  $B^1\Sigma^+$  oraz/lub  $C^1\Sigma^+$ , biorących udział w przejściach B – A i C – A,
- włączenia do rachunku niezależnego zestawu stałych molekularnych poziomów rowibronicznych  $B^1\Sigma^+$  ( $v = 0$ ) oraz  $C^1\Sigma^+$  ( $v = 0$ ), co miało w znacznym stopniu zredukować korelacje pomiędzy wyznaczanymi parametrami modelu; to z kolei miało spowodować oczekiwaną zbieżność rachunku przy większej liczbie wyliczanych, statystycznie uzasadnionych parametrów.

Łącznie w przebadanych rejonach zmierzono i zinterpretowano 429 linii spektralnych systemów  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  B – A oraz B – X i C – X. Nowe dane eksperymentalne połączono z wynikami otrzymanymi w poprzednich pracach **[H2, H4, H6]**. Ten obszerny zestaw danych, 982 linie spektralne należące do 27-miu pasm (12 – stu pasm głównych tj. B – A, B – X i C – X



oraz 15 – stu pasm złożonych z tzw. *ekstra – linii*) został włączony do przeprowadzonej po raz pierwszy w molekułe  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  analizy deperturbacyjnej stanu  $A^1\Pi$ . Ekstra – linie są to przejścia spektralne z udziałem stanów zaburzających badany stan  $A^1\Pi$  i zapożyczające intensywności od linii głównych, z powodu zmieszania funkcji falowych stanów biorących udział w tych perturbacjach. Analiza uwzględniła oddziaływania poziomów rowibronowych stanu  $A^1\Pi$  ze stanami  $d^3\Delta_i$ ,  $e^3\Sigma^-$ ,  $a^3\Sigma^+$ ,  $l^1\Sigma^-$  oraz  $D^1\Delta$ . Rachunek przeprowadzono za pomocą metody bazującej na Hamiltonianie efektywnym, wykorzystywanej w programie PGOPHER autorstwa C. Westerna [88] (istotne szczegóły metody podaję w rozdziałach 4.2.3 oraz 5.2 Autoreferatu). W wyniku niniejszej analizy deperturbacyjnej, stan  $A^1\Pi$  oraz jego stany zaburzające zostały opisane zestawem 52 – ch niezależnych parametrów: zdepertubowanych stałych molekularnych, parametrów sprzężenia spinowo – orbitalnego (w przypadku oddziaływania  $A^1\Pi \sim d^3\Delta_i$ ,  $A^1\Pi \sim e^3\Sigma^-$  oraz  $A^1\Pi \sim a^3\Sigma^+$ ) i rotacyjno – elektronowego typu  $L - uncoupling$  (w przypadku oddziaływania  $A^1\Pi \sim l^1\Sigma^-$  oraz  $A^1\Pi \sim D^1\Delta$ ). Macierz korelacji była szczegółowo weryfikowana na każdym etapie rachunku i ostatecznie wykazała satysfakcjonująco niski stopień wzajemnego skorelowania pomiędzy wyznaczanymi parametrami modelu. Błąd średni kwadratowy (*root – mean – square error: RMSE*) ważonych rezyduów wszystkich liczb falowych linii użytych w rachunku deperturbacyjnym wyniósł  $0,006 \text{ cm}^{-1}$ , a zatem dopasowany model bardzo dobrze odtworzył ten obszerny zestaw danych doświadczalnych. W pracy obliczono pierwsze zdepertubowane rotacyjne stałe równowagowe stanu  $^{12}\text{C}^{17}\text{O } A^1\Pi$  oraz czynniki  $FC$  dla przejść  $^{12}\text{C}^{17}\text{O } B^1\Sigma^+ (\nu = 0 - 2) \rightarrow A^1\Pi (\nu = 0 - 6)$ ,  $C^1\Sigma^+ (\nu = 0 - 2) \rightarrow A^1\Pi (\nu = 0 - 6)$ ,  $A^1\Pi (\nu = 0 - 6) \rightarrow X^1\Sigma^+ (\nu = 0 - 10)$ . Wyznaczono także 309 termów rowibronicznych należących do stanów  $^{12}\text{C}^{17}\text{O } A^1\Pi (\nu = 1 - 5)$ ,  $B^1\Sigma^+ (\nu = 0)$ ,  $C^1\Sigma^+ (\nu = 0)$ ,  $d^3\Delta_i (\nu = 11)$ ,  $e^3\Sigma^- (\nu = 4)$ ,  $a^3\Sigma^+ (\nu = 10, 13)$ ,  $l^1\Sigma^- (\nu = 3, 6)$  oraz  $D^1\Delta (\nu = 1)$ .

Precyzyjna, globalna analiza deperturbacyjna stanu  $A^1\Pi$  pozwoliła również na wyznaczenie niezależnych izotopowo, elektronowych parametrów perturbacyjnych spinowo – orbitalnych  $a_{A^1\sim d, e, a}$  oraz rotacyjno – elektronowych  $b_{A^1\sim l, D}$ , które do tej pory były wyznaczone zaledwie trzykrotnie: w  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  przez Fielda i in. [61] i Le Flocha i in. [60] oraz w  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$  przez Haridass i in. [62]. Porównanie tych wartości z naszymi rezultatami pokazało ich satysfakcjonującą zgodność w zakresie trzech odchyłeń standardowych ( $3\sigma$ ), co świadczy o poprawności i wysokiej jakości przeprowadzonego przez nas rachunku deperturbacyjnego.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na pozyskaniu trzech grantów [**P1**, **P2**, **P4**]\* na przeprowadzenie badań i skonsultowanie metod analizy deperturbacyjnej; osadzeniu węgla  $^{12}\text{C}$  we wnęce katody lampy wyładowczej; zaplanowaniu zakresu i warunków prac eksperymentalnych w metodzie HADOS; przeprowadzeniu pomiarów oraz kalibracji widm  $^{12}\text{C}^{17}\text{O } B - A (0, 3), (0, 4)$  i  $(0, 5)$  (wspólnie z M. Zachwieją); zebraniu i opracowaniu wyników pomiarów pasm  $^{12}\text{C}^{17}\text{O } B - A (0, 3), (0, 4)$  i  $(0, 5)$ ; identyfikacji perturbacji odkrytych dla poziomu  $^{12}\text{C}^{17}\text{O } A^1\Pi (\nu = 4)$ ; przeprowadzeniu globalnego rachunku deperturbacyjnego stanu  $A^1\Pi (\nu = 1 - 5)$  konsultowanego na etapie początkowym i końcowym przez M. Niu, R. Fielda, W. Ubachsa oraz E. Salumbidesa; wyznaczeniu parametrów kwantowo – mechanicznych oraz

\* Numeracja projektów i grantów badawczych [**P1** – **P6**] jest zgodna z wykazem publikacji i osiągnięć (Załącznik nr 3).

oscylacyjnych całek nakrywania, a także niezależnych izotopowo elektronowych parametrów perturbacyjnych  $\mathbf{a}$  i  $\mathbf{b}$ ; przygotowaniu kompletnego manuskryptu publikacji (za wyjątkiem rozdziału 1 przygotowanego wspólnie z W. Ubachsem oraz rozdziału 2.2, rysunków 4 i 5 oraz tabeli 4, przygotowanych przez A. Heaysa); ostatecznym zredagowaniu manuskryptu po uwagach współautorów. Mój udział procentowy szacuję na 60%.

**[H8]** R. Hakalla, M. L. Niu, R. W. Field, A. N. Heays, E. J. Salumbides, G. Stark, J. R. Lyons, M. Eidelsberg, J. L. Lemaire, S. R. Federman, N. de Oliveira, W. Ubachs, *Fourier – transform spectroscopy of  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  and perturbation analysis of the  $A^1\Pi$  ( $v = 0 - 3$ ) levels*, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **189**, 312 – 328 (2017).

W pracy przeprowadzono pierwszą analizę deperturbacyjną stanu  $A^1\Pi$  w izotopologu  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ . Uwzględniono w nim rezultaty wszystkich badań przeprowadzonych w pracach **[H1, H3, H5]** oraz dołączono nowe, nieobserwowane dotąd pasma (0, 0) i (0, 3) systemu Ångströma ( $B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$ ) **[H8]**, a także pasm  $B^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$  (0,0) i (1,0) oraz  $C^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$  (0, 0) systemów Hopfielda – Birge’a **[H8]**. W celu otrzymania tych pasm posłużono się dwoma metodami eksperymentalnymi wykorzystującymi spektroskopię fourierowską: (1) VIS – FTS oraz (2) VUV – FTS.

W pierwszym z doświadczeń, VIS – FTS, zarejestrowano emisyjne widma pasm  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$   $B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$  (0, 0) i (0, 3) za pomocą spektrometru FT wykalibrowanego i pracującego w Laboratorium Spektroskopii Materiałów Uniwersytetu Rzeszowskiego. Rozdzielczość instrumentalna wyniosła  $0,018 \text{ cm}^{-1}$  dla badanego rejonu  $17\,950 - 22\,500 \text{ cm}^{-1}$ . Molekuły  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  były wytwarzane i wzbudzane w zmodyfikowanej lampie CWHC. W otrzymanym widmie zidentyfikowano 315 linii spektralnych, z czego aż 122 stanowią ekstra – linie będące wynikiem przejść ze stanu górnego  $B^1\Sigma^+$  do stanów zaburzających stan  $A^1\Pi$ . SNR wyniósł około 70 : 1 oraz 100 : 1 odpowiednio dla pasma (0, 0) oraz (0, 3). Absolutna dokładność wyznaczonych liczb falowych sięgnęła  $0,003 \text{ cm}^{-1}$ .

W drugim z eksperymentów, VUV – FTS, zarejestrowano absorpcyjne pasma  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$   $B^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$  (0,0) i (1,0) oraz  $C^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$  (0,0) za pomocą spektrometru FT pracującego w zakresie próżniowego ultrafioletu, zainstalowanego na wiązce DESIRS synchrotronu SOLEIL. W rejonie  $86\,800 - 92\,100 \text{ cm}^{-1}$ , przy rozdzielczości instrumentalnej  $0,20 \text{ cm}^{-1}$ , zmierzono i zidentyfikowano 165 linii spektralnych z absolutną dokładnością sięgającą  $0,04 \text{ cm}^{-1}$ . SNR zaobserwowanych linii wyniósł około 20 : 1.

W przebadanych w niniejszej pracy rejonach zanalizowano łącznie 480 linii należących do pięciu pasm systemów  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$   $B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$ ,  $B^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$  oraz  $C^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$ . Te nowe dane eksperymentalne zostały połączone z rezultatami uzyskanymi z analizy pasm systemów  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$   $B \rightarrow A$  oraz  $C \rightarrow A$  **[H1, H3, H5]**. łącznie, 1003 linie spektralne pochodzące z 30 – stu pasm (12 – stu pasm głównych oraz 18 – stu pasm złożonych z ekstra – linii) użyto do pierwszej analizy deperturbacyjnej stanu  $A^1\Pi$  w  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ . W rachunku uwzględniono oddziaływania tego stanu z rowibronowymi poziomami stanów  $d^3\Delta_i$ ,  $e^3\Sigma^-$ ,  $a^3\Sigma^+$ ,  $l^1\Sigma^-$  i  $D^1\Delta$ , a także słabe nieregularności  $0,05 - 0,075 \text{ cm}^{-1}$ , które zauważono dla poziomu  $v = 0$  stanu  $B^1\Sigma^+$ . Rachunek przeprowadzono za pomocą programu PGOPHER **[88]**. Model

z powodzeniem opisał poziomy rowibroniczne  $A^1\Pi$  ( $\nu = 0 - 3$ ),  $B^1\Sigma^+$  ( $\nu = 0, 1$ ),  $C^1\Sigma^+$  ( $\nu = 0$ ),  $d^3\Delta_i$  ( $\nu = 4, 7, 8$ ),  $e^3\Sigma^-$  ( $\nu = 1, 2, 4$ ),  $a^1\Sigma^+$  ( $\nu = 10, 12, 13$ ),  $I^1\Sigma^-$  ( $\nu = 2, 3, 5$ ), oraz  $D^1\Delta$  ( $\nu = 1, 4$ ), a także homogeniczne sprzężenia spinowo – orbitalne  $A^1\Pi \sim d^3\Delta_i$ ,  $A^1\Pi \sim e^3\Sigma^-$  i  $A^1\Pi \sim a^1\Sigma^+$  oraz heterogeniczne oddziaływania rotacyjno – elektronowe  $A^1\Pi \sim I^1\Sigma^-$  i  $A^1\Pi \sim D^1\Delta$  typu  $L - uncoupling$ . Macierz korelacji wykazała satysfakcjonująco niski stopień wzajemnych korelacji pomiędzy ostatecznie określonymi parametrami modelu. W wyniku niniejszej analizy deperturbacyjnej, stan  $A^1\Pi$  oraz jego stany zaburzające zostały opisane zestawem 62 – ch niezależnych parametrów: zdepertubowanych stałych molekularnych oraz parametrów sprzężenia spinowo – orbitalnego i rotacyjno – elektronowego ( $L - uncoupling$ ). Wartość RMSE ważonych rezyduów liczb falowych linii użytych w rachunku deperturbacyjnym wyniosła  $0,007 \text{ cm}^{-1}$ , co świadczy o bardzo dobrze dopasowanym modelu do tego obszernego zestawu danych doświadczalnych. Wyznaczono także 335 termów molekuly  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  należących do stanów  $A^1\Pi$  ( $\nu = 0 - 3$ ),  $e^3\Sigma^-$  ( $\nu = 1, 4$ ),  $d^3\Delta_i$  ( $\nu = 4, 7, 8$ ),  $a^1\Sigma^+$  ( $\nu = 10, 13$ ),  $I^1\Sigma^-$  ( $\nu = 2, 3$ ) oraz  $D^1\Delta$  ( $\nu = 1, 4$ ).

Na koniec wyznaczono niezależne izotopowo elektronowe parametry perturbacyjne spinowo – orbitalne  $\mathbf{a}_{A\sim d,e,a'}$  oraz rotacyjno – elektronowe  $\mathbf{b}_{A\sim I,D}$ . Wartości wyznaczonych niezmienników skonfrontowano z wynikami pochodzącymi z innych przeprowadzonych do tej pory rachunków deperturbacyjnych stanu  $A^1\Pi$  molekuly CO (Field i in. [61] oraz Le Floch i in. [60] na podstawie  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ , Haridass i in. [62] na podstawie  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$  oraz Hakalla i in. [H7] na podstawie  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ ) i znaleziono je w satysfakcjonującej zgodności w zakresie  $3\sigma$ . Świadczy to o poprawności i wysokiej dokładności przeprowadzonego rachunku deperturbacyjnego w molekule  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ .

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na pozyskaniu dwóch grantów [P3, P5]\* na przeprowadzenie badań i konsultację rezultatów analizy deperturbacyjnej; przeprowadzeniu osadzania izotopu  $^{13}\text{C}$  we wnęce katody zmodyfikowanej lampy wyładowczej CWHC; zaplanowaniu zakresu i warunków prac eksperymentalnych VIS – FTS; przeprowadzeniu pomiarów oraz kalibracji widm  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  B – A (0, 0) i (0, 3) za pomocą spektrometru FT (LSM, UR); zebraniu i opracowaniu wyników dotyczących pasm  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  B – A (0, 0) i (0, 3); identyfikacji perturbacji odkrytych dla poziomu  $\nu = 3$  oraz  $\nu = 0$  ( $J > 21$ ) w stanie  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$   $A^1\Pi$ ; zauważeniu nieregularności poziomu  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$   $B^1\Sigma^+$  ( $\nu = 0$ ) (wspólnie z A. Heaysem) oraz przeprowadzeniu weryfikacji ewentualnych stanów zaburzających (wspólnie z R. Fieldem); samodzielnym przeprowadzeniu globalnego rachunku deperturbacyjnego stanu  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$   $A^1\Pi$ ,  $\nu = 0 - 3$  (końcowe rezultaty skonsultowałem z M. Niu, R. Fieldem oraz W. Ubachsem); wyznaczeniu parametrów kwantowo – mechanicznych oraz całek nakrywania; wyznaczeniu niezależnych izotopowo elektronowych parametrów perturbacyjnych  $\mathbf{a}$  i  $\mathbf{b}$ ; przygotowaniu kompletnego manuskryptu publikacji (z wyjątkiem rozdziału 1 przygotowanego wspólnie z W. Ubachsem, rozdziału 2.2 i rysunków 3 – 5 przygotowanych przez A. Heaysa i J. Lemaire’a oraz rozdziału 3.1 opracowanego wspólnie z R. Fieldem); ostatecznym zredagowaniu manuskryptu po uwagach współautorów. Mój udział procentowy szacuję na 60%.

\* Numeracja projektów i grantów badawczych [P1 – P6] jest zgodna z wykazem publikacji i osiągnięć (Załącznik nr 3).

### 4.2.3. Perturbacje stanów $A^1\Pi$ oraz $B^1\Sigma^+$ w $CO^*$

Orbitale molekularne cząsteczki CO są zwyczajowo oznakowane w kolejności energii i symetrii w następujący sposób:  $1\sigma$  ( $\sigma 1s$ ),  $2\sigma$  ( $\sigma^* 1s$ ),  $3\sigma$  ( $\sigma 2s$ ),  $4\sigma$  ( $\sigma^* 2s$ ),  $1\pi$  ( $\pi 2p$ ),  $5\sigma$  ( $\sigma 2p$ ),  $2\pi$  ( $\pi^* 2p$ ),  $6\sigma$  ( $3s\sigma$ ),  $7\sigma$  ( $3p\sigma$ ), gdzie  $(1 - 2)\sigma$  są to orbitale jądrowe,  $(3 - 5)\sigma$  i  $(1 - 2)\pi$  są orbitalami walencyjnymi, a  $(6 - 7)\sigma$  są orbitalami Rydberga. Podstawowe konfiguracje stanów elektronowych CO rozważanych w pracach [H1 – H8] mają postać:

$$\begin{aligned} X^1\Sigma^+ &: & 1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2, \\ A^1\Pi \text{ oraz } a^3\Pi &: & 1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^1 2\pi^1, \\ a^3\Sigma^+, e^3\Sigma^-, d^3\Delta_i, I^1\Sigma^-, \text{ oraz } D^1\Delta &: & 1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^3 5\sigma^2 2\pi^1, \\ B^1\Sigma^+ \text{ oraz } C^1\Sigma^+ &: & 1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^1 (6\sigma^1 \text{ lub } 7\sigma^1), \end{aligned}$$

Oddziaływania spinowo – orbitalne pomiędzy stanami  $A^1\Pi$  oraz  $a^3\Sigma^+$ ,  $e^3\Sigma^-$ ,  $d^3\Delta_i$ , a także rotacyjno – elektronowe typu  $L$  – *uncoupling* pomiędzy stanami  $A^1\Pi$  oraz  $I^1\Sigma^-$ ,  $D^1\Delta$ , są związane z orbitalną promocją elektronu  $1\pi \rightarrow 5\sigma$ . Relacje pomiędzy parametrami perturbacyjnymi wymienionych oddziaływań, a niezależnymi izotopowo elektronowymi czynnikami  $\mathbf{a}_{A\sim d,e,a'}$  oraz  $\mathbf{b}_{A\sim I,D}$  przedstawiają się następująco [60]:

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

$$\alpha_{A\sim e} = \langle A^1\Pi, v_A | \mathbf{H}^{SO} | e^3\Sigma^-, v_e \rangle = -\left(\frac{1}{4}\right) \mathbf{a}_{A\sim e} \langle v_A | v_e \rangle, \quad (2)$$

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

$$2\beta_{A\sim I} \sqrt{x} = \langle A^1\Pi, v_A | \mathbf{H}^{RE} | I^1\Sigma^-, v_I \rangle = -\sqrt{x} \mathbf{b}_{A\sim I} \langle v_A | \mathbf{B}(\mathbf{R}) | v_I \rangle, \quad (4)$$

$$\beta_{A\sim D} \sqrt{x-2} = \langle A^1\Pi, v_A | \mathbf{H}^{RE} | D^1\Delta, v_D \rangle = \sqrt{x-2} \mathbf{b}_{A\sim D} \langle v_A | \mathbf{B}(\mathbf{R}) | v_D \rangle, \quad (5)$$

gdzie  $x = \sqrt{J(J+1)}$ ,  $\alpha_i$  – parametr oddziaływania spinowo – orbitalnego,  $\beta_i$  – parametr oddziaływania rotacyjno – elektronowego,  $\mathbf{H}^{SO}$  – operator spinowo – orbitalny,  $\mathbf{H}^{RE}$  – operator rotacyjno – elektronowy,  $\langle v_A | v_{d,e,a'} \rangle$  oraz  $\langle v_A | \mathbf{B}(\mathbf{R}) | v_{I,D} \rangle$  – oscylacyjne całki nakrywania. Zależności pomiędzy parametrami perturbacji  $\alpha_i$ ,  $\beta_{A\sim I}$ ,  $\beta_{A\sim D}$  użytymi w pracach Field i in. [61], Le Floch i in. [60] oraz Haridass i in. [62], a  $\eta_i$ ,  $\xi_{A\sim I}$ ,  $\xi_{A\sim D}$  użytymi w pracach [H7 – H8], przedstawiają się następująco [H7 – H8]:

$$\eta_i = \alpha_i \sqrt{3}, \quad (6)$$

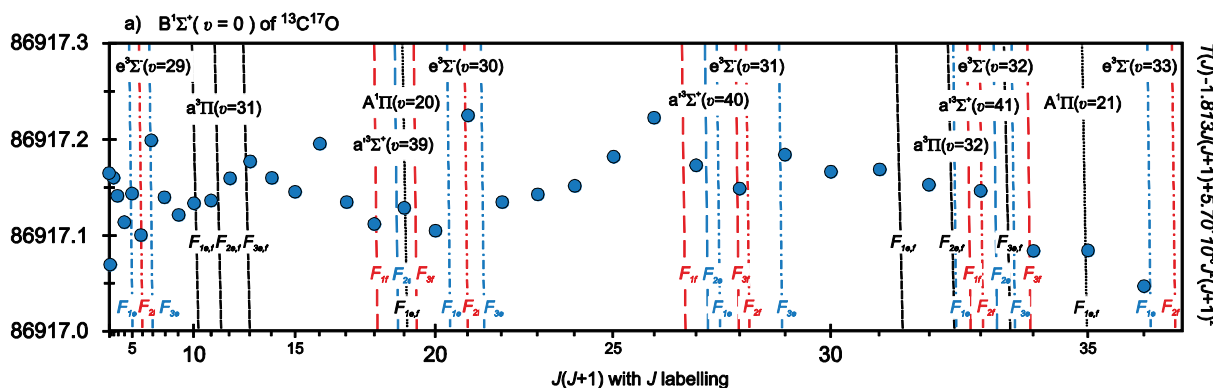
$$\xi_{A\sim I} = \beta_{A\sim I} \sqrt{2}, \quad (7)$$

$$\xi_{A\sim D} = \beta_{A\sim D}, \quad (8)$$

gdzie indeks dolny „i” oznacza oddziaływania spinowo – orbitalne  $A \sim d$ ,  $A \sim I$  lub  $A \sim D$ . Przedstawione relacje wynikają z różnic w zdefiniowaniu parametrów oddziaływań, będących częścią składową niediagonalnych elementów macierzowych Hamiltonianów użytych w rachunkach deperturbacyjnych w pracach [H7 – H8] oraz w publikacji [60]. W tabeli 1 przedstawiono Hamiltonian efektywny i jego elementy macierzowe użyte w rachunkach opisanych w pracach [H7] i [H8].

\* Rozdział opracowany na podstawie publikacji [H8].

Dzięki precyzyjnym metodom doświadczalnym i analitycznym zastosowanym w pracy [H8] ujawniono, po raz pierwszy w molekułe  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ , bardzo słabe ( $0,05 - 0,075 \text{ cm}^{-1}$ ) perturbacje w najniższym poziomie oscylacyjnym  $\nu = 0$  stanu Rydberga  $B^1\Sigma^+$  dla poziomów rotacyjnych  $J = 0, 7, 16, 21, 26$ , oraz  $34 - 36$ , co zaprezentowano na rysunku 1:



Rys. 1. [H8] Termi zredukowane (w  $\text{cm}^{-1}$ ) poziomu  $B^1\Sigma^+$  ( $\nu = 0$ ) w rzadkim izotopologu  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  wraz z hipotetycznie niezaburzonymi termami stanów elektronowych podejrzanych o powodowanie nieregularności.

W pracy [H8] rozważyliśmy szczegółowo wszystkie możliwości perturbacji poziomu  $B^1\Sigma^+$  ( $\nu = 0$ ) przez zbadane do tej pory w molekułe  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  [H1, H3, H5, H8] poziomy rowibronowe stany elektronowe pojawiających się w jego pobliżu, a zatem przez  $A^1\Pi$ ,  $e^3\Sigma^-$ ,  $a^3\Sigma^+$ ,  $d^3\Delta_i$ ,  $D^1\Delta$ , lub/oraz  $I^1\Sigma^-$ :

- Możliwe oddziaływanie rotacyjno – elektronowe typu  $L$  – *uncoupling* pomiędzy stanami  $B^1\Sigma^+$  oraz  $A^1\Pi$  wiąże się z orbitalną promocją elektronu  $2\pi \rightarrow 6\sigma$ . Wartość elementu macierzowego takiej perturbacji ( $2\pi \rightarrow 6\sigma$ ) jest przypuszczalnie mniejsza niż dla zaburzenia tego samego typu związanego z przeniesieniem  $1\pi \rightarrow 5\sigma$ . Powinno się tak dzieć, ponieważ orbitale  $1\pi$  oraz  $5\sigma$  mają zlokalizowany w większości na atomie tlenu charakter  $2p$ , podczas gdy  $2\pi$  przypomina orbital rydbergowski  $d\delta$ , a  $6\sigma$  jest rydbergowskim orbitalem  $s\sigma$ . Kształt molekularnego, walencyjnego orbitalu anty – wiążącego  $2\pi$  przypomina atomowy orbital rydbergowski z orbitalnym momentem pędu  $2\hbar$  i rzutem momentu pędu na oś międzyjądrową molekuly  $1\hbar$ :  $|2,1\rangle$ .
- Oddziaływanie spinowo – orbitalne ( $s - o$ )  $B^1\Sigma^+ \sim e^3\Sigma^-$  musiałoby zachodzić przy podwójnej promocji elektronu ( $2\pi, 5\sigma \rightarrow 1\pi, 6\sigma$ ). Ponieważ operator ( $s - o$ ) jest operatorem jedno – elektronowym, który podlega regule wyboru  $\Delta S = 0, 1$ , dlatego element macierzowy  $s - o$  oddziaływania  $e \sim B$  jest zerowy w przybliżeniu pierwszego rzędu. Dopiero oddziaływanie drugiego rzędu, za pośrednictwem blisko położonych poziomów oscylacyjnych stanu  $a^3\Pi$  lub  $A^1\Pi$ , może prowadzić do bardzo słabej, niebezpośredniej perturbacji  $B \sim a/A \sim e$ .

Tabela 1. Hamiltonian efektywny oraz elementy macierzowe użyte w rachunkach deperturbacyjnych stanu  $A^1\Pi$  w molekułach  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  [H7] oraz  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  [H8]  $a, b, c, d$

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

<sup>a</sup> Według opracowania C. Westerna [88] oraz opisu znajdującego się w jego programie PGOPHER [89].

<sup>b</sup>  $T_v$  to energia bez-rotacyjna wyznaczana względem poziomu  $v = 0$  stanu podstawowego  $X^1\Sigma^+$ ,  $\eta_i$ : spinowo – orbitalny parametr oddziaływania,  $\xi_i$ : rotacyjno – elektronowy parametr oddziaływania typu  $L$  – *uncoupling*. Znaczenie pozostałych symboli jest zgodne ze standardem wprowadzonym przez IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) dla parametrów struktury subtelnej i nadsubtelnej molekuł [90].

<sup>c</sup> Macierz jest symetryczna, stąd znajdujące się w lewej i dolnej części macierzy elementy niediagonalne (nie pokazane *explicite* w Hamiltonianie) są tożsame z elementami znajdującymi się w prawej i górnej, pozadiagonalnej części. Wzajemne oddziaływania pomiędzy stanami zaburzającymi są zaniedbane.

<sup>d</sup> Znaki '+' oraz '-' dla diagonalnego elementu stanu  $A^1\Pi$  oznaczają poziomy o symetrii odpowiednio  $e$  oraz  $f$ .

- c) Możliwość bezpośredniej perturbacji  $s - o$   $B^1\Sigma^+ \sim a^1\Sigma^+$  jest wykluczona ze względu na reguły wyboru  $\Delta\Omega = 0$  oraz  $\pm \leftrightarrow \pm$  dla tego rodzaju oddziaływania. Stan  $a^1\Sigma^+$  posiada bowiem tylko składową  $0^-$ , natomiast stan  $B^1\Sigma^+$  wyłącznie składową  $0^+$ . Niemniej jednak, w tym przypadku możliwe jest oddziaływanie pomiędzy stanami B oraz  $a^1$ , ale tylko za pośrednictwem składowej  $\Omega = 1$  stanu  $a^3\Pi$  lub  $A^1\Pi$ :

$$\langle {}^3\Sigma_1^+ | \mathbf{H}^{SO} | {}^3\Pi_1 \rangle \langle {}^3\Pi_1 | \mathbf{H}^{rot}(S - uncoupling) | {}^3\Pi_0 \rangle \langle {}^3\Pi_0 | \mathbf{H}^{SO} | {}^1\Sigma_0^+ \rangle, \quad (9)$$

lub

$$\langle {}^3\Sigma_1^+ | \mathbf{H}^{SO} | {}^1\Pi_1 \rangle \langle {}^1\Pi_1 | \mathbf{H}^{rot}(L - uncoupling) | {}^1\Sigma_0^+ \rangle. \quad (10)$$

Zawsze można określić element macierzowy używając funkcji bazowych wyrażonych w dowolnym przypadku sprzężenia Hunda. Jednak przypadek (a) Hunda uważamy za najwygodniejszy model do opisu stanów walencyjnych prawie wszystkich molekuł dwuatomowych. Operator  $s - o$  jest diagonalny w  $\Omega$  w przypadku (a) Hunda. Wartość elementu macierzowego  $s - o$  pomiędzy stanami  $\Omega = 0$  oraz 1 wynosi ściśle zero. Jest to prawdą dla wszystkich stanów bazowych  $S$  oraz  $\Lambda$ . Wszystkie wyrażenia w Hamiltonianie, dla przypadku wolnego od pól zewnętrznych, są diagonalne, jeśli chodzi o parzystość. Stany własne  ${}^3\Sigma^+$  dla każdej wartości  $J$  ( $J$  jest rygorystycznie zachowywane przy braku pola elektrycznego; niezerowe spiny jądrowe mogą nieznacznie łamać tę regułę, ale efekt ten jest zaniedbywalny dla  ${}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ ) są liniową kombinacją  $\Omega = 0, 1$  dla symetrii  $f$  oraz wyłącznie  $\Omega = 1$  dla symetrii  $e$ . Stan bazowy  ${}^3\Sigma^+$  ( $\Omega = 0$ ) ma symetrię  $f$ , ale stan  ${}^1\Sigma^+$  składa się wyłącznie ze stanów bazowych  $\Omega = 0$  o symetrii  $e$ . Zatem nie może być bezpośredniej perturbacji pomiędzy stanami  $B^1\Sigma^+$  oraz  $a^1\Sigma^+$ . W przeciwieństwie do opinii Kovácsa, wyrażonej w jego pracy [91] (Fig. 4.55 p. 267), składowa  $F_2$  stanu  ${}^3\Sigma^+$  jest  $\Omega = 1$ . Nie może więc ona zaburzać stanu  ${}^1\Sigma^+$  poprzez oddziaływanie  $s - o$ , ponieważ jest on czystym stanem  $\Omega = 0$ . Aby takie oddziaływanie mogło zaistnieć, potrzebny jest blisko leżący pośrednik w postaci trzeciego stanu elektronowego,  ${}^3\Pi$  lub  ${}^1\Pi$ , który mógłby zaburzać rozważany stan poprzez kombinację mechanizmów  $L - uncoupling$  oraz  $s - o$ , co zostało wspomniane w równaniach (9) i (10).

Wymienione powyżej możliwości mogą być jednak niewystarczające do wyjaśnienia pojawiających się w stanie  ${}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$   $B^1\Sigma^+$  ( $u = 0$ ) nieregularności, ponieważ wyznaczone w pracy [H8] oscylacyjne całki nakrywania pomiędzy stanami  $B^1\Sigma^+$  oraz  $A^1\Pi$  i/lub  $a^3\Pi$ ,  $\langle v_B | \mathbf{B}(\mathbf{R}) | v_A \rangle \approx 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  oraz  $\langle v_B | v_a \rangle \approx 10^{-5}$ , są zbyt małe, aby takie zaburzenia były zauważalne. Z tego samego powodu, dozwolone, bezpośrednie oddziaływanie pomiędzy stanami  $B^1\Sigma^+$  i  $a^3\Pi_{0+}$  także nie wyjaśnia omawianego problemu. Trzeba jednak zwrócić uwagę, że rozważany obszar energetyczny znajduje się w rejonie pierwszej granicy dysocjacji  $\text{C}({}^3\text{P}_0) + \text{O}({}^3\text{P}_2)$ , która tworzy asymptotyczną granicę zbieżności m.in. dla stanu  $A^1\Pi$  oraz  $a^3\Pi$ . Wyznaczanie wartości tak wysoko położonych termów za pomocą stałych równowagowych, uzyskanych na podstawie kilku pierwszych poziomów oscylacyjnych, jest oparte na bardzo silnych ekstrapolacjach, co prowadzi do dużych niepewności położenia tych poziomów energetycznych.

d) Wreszcie, oddziaływania pomiędzy poziomami rowibronowymi stanów  $B^1\Sigma^+$  i  $d^3\Delta_i$ ,  $B^1\Sigma^+$  i  $D^1\Delta$  oraz  $B^1\Sigma^+$  i  $I^1\Sigma^-$  są zabronione przez reguły wyboru dla perturbacji rotacyjnych:

- $\Delta S = 0$  oraz  $\Delta\Omega = 0, \pm 1$  (dla  $B^1\Sigma^+ \sim d^3\Delta_i$ ),
- $\Delta\Omega = 0, \pm 1$  (dla  $B^1\Sigma^+ \sim D^1\Delta$ ),
- $\pm \leftrightarrow \pm$  (dla  $B^1\Sigma^+ \sim I^1\Sigma^-$ ).

Z wyżej wymienionych powodów, nie udało nam się na razie zidentyfikować stanu/ stanów zaburzających poziom  $B^1\Sigma^+$  ( $\nu = 0$ ) molekuly  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ . Jednym z prawdopodobnych rozwiązań jest istnienie w badanym rejonie innego, nieznanego dotychczas stanu Rydberga typu  $^1\Pi$ ,  $^3\Pi$ , lub  $^3\Sigma^-$ . Hipoteza ta wymaga jednak dalszych badań, które planuję wykonać w najbliższym czasie.

#### 4.2.4. Źródła uzyskanych widm molekularnych

W celu otrzymania widm emisyjnych izotopologów  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  oraz  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ , zarówno w metodzie HADOS jak i VIS – FTS, użyłem zmodyfikowane lampy CWHC [92] z wyładowaniem jarzeniowym, chłodzone wodą, z otwartą obustronnie katodą wewnęką wykonaną ze stali i wkładką Cr – Ni oraz dwiema anodami, zaprojektowane i wykonane w LSM UR przez zespół: M. Zachwieja, W. Szajna oraz R. Hakalla. Najważniejszą z modyfikacji był taki dobór materiałów, zależności geometrycznych ich elementów składowych i metod przygotowania obszarów roboczych, aby synteza molekuł  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  i  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  zachodziła bez udziału jakiegokolwiek gazu nośnego. Tym samym udało nam się pokonać jedno z ograniczeń lamp CWHC polegające na produkcji widma z gotowego kompozytu umieszczanego na ściankach katody wewnętrznej (*composite wall*), którego atomy lub cząsteczki są wybijane w obecności właśnie gazu nośnego. Jest on bowiem jednym z najbardziej destruktywnych czynników w procesie tworzenia i wzbudzania rzadkich izotopologów  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  i  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ , ponieważ powoduje niekontrolowane, gwałtowne wyrzucenie całego, osadzonego uprzednio (patrz poniższy opis), nano – depozytu węgla z obszaru wnętrza katodowej, co skutkuje bardzo szybkim jego zużyciem i zgaśnięciem lampy. Jednocześnie zaczyna się niekorzystny proces wybijania materiału katody (w tym przypadku głównie Cr, Ni, Fe oraz C), którego linie atomowe zanieczyszczają badane widma i powodują znaczny wzrost ich tła. Możliwość wyeliminowania gazu nośnego była zatem niezbędna do odpowiednio długotrwałego procesu tworzenia, wzbudzania i relaksacji interesujących mnie izotopologów.

Lampa CWHC może pracować w trzech trybach:

- (I) anoda – katoda,
- (II) anoda – katoda oraz katoda – anoda,
- (III) anoda – katoda, katoda – anoda oraz anoda – anoda, gdzie jedna z anod staje się katodą.

Dzięki temu możliwym stało się uzyskiwanie wysoko – wzbudzonych widm elektronowo – oscylacyjno – rotacyjnych izotopologów  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  oraz  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ .



Obszar roboczy lampy przygotowałem do syntezy rzadkich molekuł  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  [H2, H4, H6, H7] i  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  [H1, H3, H5, H8] oraz ich wzbudzenia, a także do stabilnej, długotrwałej relaksacji tych cząsteczek w następujący sposób:

a) Początkowo lampy CWHC zostały napełnione mieszaniną helu i acetyleny  $^{12}\text{C}_2\text{D}_2$  (Cambridge Isotopes, czystość spektralna  $^{12}\text{C}$ : 99.99%) [H2, H4, H6, H7] lub  $^{13}\text{C}_2\text{D}_2$  (Cambridge Isotopes, czystość spektralna  $^{13}\text{C}$ : 99 – 99.96 %) [H1, H3, H5, H8, A10, A15] pod ciśnieniem ok. 6 – 7 Tr.

b) Następnie przez mieszaniny te przepuszczano stały prąd elektryczny ( $U \approx 350 - 400\text{V}$ ,  $I = 30 - 40\text{ mA}$ ) przez 80 – 200 godzin.

c) Po osadzeniu odpowiedniej ilości atomów  $^{12}\text{C}$  lub  $^{13}\text{C}$  we wnękach katod lamp, były one odpompowywane. Następnie wprowadzano do nich tlen zawierający izotop  $^{17}\text{O}_2$  (Sigma– Aldrich, o czystości spektralnej 60% [H1, H2, H7, A10] lub 70% [H3, H4, H5, H6, H8, A15]) pod stałym ciśnieniem ok. 2 Tr. Od tego momentu lampy były gotowe do pracy.

d) Lampy zostały użyte w trybie (II). Dołączenie wyładowania (III) okazało się niekorzystne, ponieważ wówczas następowało niekontrolowane, zbyt szybkie wyrzucenie z wnęk katod całego nano – depozytu węgla w obszar roboczy lamp, co skutkowało bardzo szybkim jego zużyciem i zgaśnięciem lampy. Jednocześnie zaczynały się niekorzystne procesy wybijania materiałów katod.

e) Elektrody pracowały pod stałym napięciem  $2 \times 600 - 700\text{ V}$  oraz  $2 \times 35 - 50\text{ mA}$ . W tym czasie następowało powolne wybijanie osadzonego we wnęce katody węgla, rozbijanie molekularnego tlenu na pojedyncze atomy i synteza molekuł  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  lub  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ .

f) Odpowiednie dobranie ciśnienia panującego wewnątrz lampy (ok. 2 Tr) do celowo ustalonej wcześniej średnicy wnęki katodowej (5 mm), czyli dobranie długości drogi swobodnej elektronów w odniesieniu do tejże średnicy, skutkowało tzw. *efektem katodowym*, czyli skupieniem poświaty ujemnej plazmy we wnętrzu wnęki i znacznym wzrostem natężenia prądu, a poprzez to jasności źródła. Oszacowana temperatura tak uformowanej plazmy  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  lub  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  wynosiła 600 – 700 K.

Warunki te przetestowano i uznano za optymalne dla uzyskania widm rzadkich izotopologów  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  oraz  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ , ponieważ *plateau* natężenia linii molekularnych utrzymywało się przez ok. 6 godzin pracy lamp. Jest to czas w zupełności wystarczający do wykonania satysfakcjonujących rejestracji pojedynczego pasma systemu B – A lub C – A metodą HADOS (o średniej szerokości  $500\text{ cm}^{-1}$  w rejonie VIS, przy czasie otwarcia bramki licznika 200 ms), jak i całego zakresu VIS metodą FTS (przy sprzętowej rozdzielczości  $0,018\text{ cm}^{-1}$  i liczbie skanów 128).

### 4.3. Podsumowanie i znaczenie wyników cyklu publikacji [H1 – H8] oraz omówienie ich ewentualnego zastosowania

Opisany powyżej cykl publikacji [H1 – H8] stanowi pierwsze obserwacje i analizy układów pasm Ångströma ( $B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$ ), Herzberga ( $C^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$ ), a także systemów  $B^1\Sigma^+ \rightarrow d^3\Delta_i$ ,  $B^1\Sigma^+ \rightarrow e^3\Sigma^-$ ,  $B^1\Sigma^+ \rightarrow a^3\Sigma^+$ ,  $B^1\Sigma^+ \rightarrow I^1\Sigma^-$  oraz  $B^1\Sigma^+ \rightarrow D^1\Delta$  w rzadkich izotopologach tlenku węgla  $^{12}C^{17}O$  oraz  $^{13}C^{17}O$ . Dzięki odpowiednio dobranym metodom eksperymentalnym:

- (I) zmodyfikowanym lampom CWHC,
- (II) optycznej spektroskopii dyspersyjnej dużej dokładności (HADOS),
- (III) oraz spektroskopii fourierowskiej (VIS – FTS),

otrzymano wysoko – rozdzielcze widma bardzo dobrej jakości. Dla każdego pasma wykonano niezwykle skomplikowane, ze względu na specyfikę badania poziomów zawierających wielostanowe perturbacje oraz analizowania widm rzadkich molekuł izotopowych, interpretacje rotacyjne widm. Zakończyły się one rozpoznaniem 1722 linii należących do 52 – ch pasm przejść  $B \rightarrow A$ ,  $C \rightarrow A$ ,  $B \rightarrow d$ ,  $B \rightarrow e$ ,  $B \rightarrow a$ ,  $B \rightarrow I$  oraz  $B \rightarrow D$ . Uzyskane linie charakteryzują się dobrym SNR dochodzącym do 150 : 1 oraz szerokością połówkową (*full width at half maximum: FWHM*) od 0,08 do 0,15  $cm^{-1}$ , przy fizycznej szerokości 0,06  $cm^{-1}$  linii CO w badanym zakresie widzialnym. Dzięki temu możliwa stała się obserwacja nawet bardzo niewielkich nieregularności struktur rowibronicznych pasm, a poprzez to precyzyjna identyfikacja stanów zaburzających.

Na podstawie tak przygotowanego, obszernego materiału doświadczalnego [H1 – H8], przeprowadzono pierwsze analizy deperturbacyjne stanu  $A^1\Pi$  w molekułach izotopowych  $^{12}C^{17}O$  [H7] oraz  $^{13}C^{17}O$  [H8]. Obliczenia te należały do bardzo trudnych nie tylko ze względu na rozległe i wielostanowe perturbacje, ale także z uwagi na znikomą informację doświadczalną na temat pozostałych stanów elektronowych w tych izotopologach. Do rachunków włączono niezależny zestaw stałych molekularnych stanów  $B^1\Sigma^+$  oraz  $C^1\Sigma^+$  uzyskanych z analiz systemów  $B^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$  oraz  $C^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$  w izotopologach  $^{12}C^{17}O$  oraz  $^{13}C^{17}O$  [H7 – H8]. Spowodowało to znaczną redukcję korelacji pomiędzy wyznaczanymi parametrami modelu, powodując zbieżność rachunku przy większej liczbie uzasadnionych statystycznie parametrów. Łącznie w obydwu rachunkach użyto 1985 linii molekularnych pochodzących z 57 pasm. Globalne analizy deperturbacyjne trwały blisko dwa lata. Otrzymano w nich satysfakcjonujący zestaw 114 – stu niezależnych parametrów molekularnych, w tym 27 – miu parametrów oddziaływań pomiędzy stanem  $A^1\Pi$ , a jego stanami zaburzającymi w izotopologach  $^{12}C^{17}O$  oraz  $^{13}C^{17}O$ . Wyznaczono także 644 termy rowibroniczne stanów  $A^1\Pi$ ,  $B^1\Sigma^+$ ,  $C^1\Sigma^+$ ,  $d^3\Delta_i$ ,  $e^3\Sigma^-$ ,  $a^3\Sigma^+$ ,  $I^1\Sigma^-$ , oraz  $D^1\Delta$ .

Przy okazji gromadzenia materiału doświadczalnego do przeprowadzenia rachunków deperturbacyjnych stanu  $A^1\Pi$  w molekułach  $^{12}C^{17}O$  oraz  $^{13}C^{17}O$ , otrzymano po raz pierwszy cały szereg parametrów kwantowo – mechanicznych: rotacyjne i oscylacyjne stałe równowagowe,  $r$  – centroidy, parametry krzywych potencjalnych RKR, względne parametry struktury rowibronicznej w postaci różnic  $\nu_{00}^{CB}$ ,  $\nu_{01}^{CB}$ ,  $\Delta B_{00}^{CB}$ ,  $\Delta B_{01}^{CB}$  dla stanów  $B^1\Sigma^+$  oraz  $C^1\Sigma^+$ ,

początki pasm oraz ich przesunięcia izotopowe, względne intensywności oraz czynniki  $FC$  dla przejść  $B-A$  oraz  $C-A$ . Przeprowadzono identyfikację i analizę predysocjacji stanu  $B^1\Sigma^+$  w molekułach  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  oraz  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ . Przeprowadzono analizy izotopowe stanów Rydberga  $B^1\Sigma^+$  oraz  $C^1\Sigma^+$  w przybliżeniu  $BO$  i wyznaczono inwarianty izotopowe  $U_{10}$  oraz  $U_{01}$  tych stanów. Dzięki precyzyjnym metodom doświadczalnym i analitycznym ujawniono niezwykle słabe ( $0.05 - 0.075 \text{ cm}^{-1}$ ) nieregularności w najniższym poziomie oscylacyjnym  $\nu = 0$  stanu Rydberga  $B^1\Sigma^+$ , dla którego przeprowadzono najszerszą jak do tej pory, choć wciąż wstępną, analizę.

Otrzymane parametry kwantowo – mechaniczne molekuł  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  i  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ , a szczególnie rotacyjne i oscylacyjne stałe równowagowe mogą być istotnym przyczynkiem do precyzyjnego wyznaczania oscylacyjnych całek nakrywania pomiędzy poziomami rowibronicznymi, a ich domniemanymi poziomami zaburzającymi w molekułe  $\text{CO}$ , co może stanowić nieocenioną pomoc dla każdej następczej analizy deperturbacyjnej.

Zwieńczeniem analiz stało się wyznaczenie niezależnych izotopowo, elektronowych parametrów perturbacyjnych spinowo – orbitalnych  $\mathbf{a}$  oraz rotacyjno – elektronowych  $\mathbf{b}$  dla oddziaływań odpowiednio  $A^1\Pi \sim d^3\Delta_i$ ,  $A^1\Pi \sim e^3\Sigma^-$  i  $A^1\Pi \sim a^3\Sigma^+$  oraz  $A^1\Pi \sim I^1\Sigma^-$  i  $A^1\Pi \sim D^1\Delta$  w molekułe  $\text{CO}$ . Wartości te skonfrontowano ze wszystkimi analogicznymi wynikami, dotychczas wyznaczonymi przez Fielda i in. [61] w  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ , Le Flocha i in. [60] w  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  oraz Haridassa i in. [62] w  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ . Ich zgodność świadczy o wysokiej jakości i dokładności analiz deperturbacyjnych przeprowadzonych przeze mnie w pracach [H7] i [H8]. Tak wyznaczone czynniki elektronowe perturbacji mogą być wykorzystane do przewidywania zaburzeń pojawiających się w stanie  $A^1\Pi$  we wszystkich innych odmianach izotopowych molekuły  $\text{CO}$ , a także do interpretowania widm, otrzymanych zarówno w warunkach laboratoryjnych jak i z przestrzeni kosmicznej, które są związane z wyższymi poziomami oscylacyjnymi stanu  $A^1\Pi$  oraz jego stanów zaburzających.

Rezultaty globalnych analiz deperturbacyjnych stanu  $A^1\Pi$  w izotopologach  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  [H7] oraz  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  [H8] staną się, między innymi, jednym z głównych składników poszukiwania wyjaśnienia anomalnego elektronowego przesunięcia izotopowego w  $\text{CO}$  [93], które nie może być wyjaśnione ani w ramach przybliżenia  $BO$ , ani nie da się go na razie wytłumaczyć znanymi efektami typu *non – BO* [93,94]. Projekt SOLEIL 20160118, w którym aktualnie biorę udział, ma na celu wyjaśnienie tego niezwyklego, być może zupełnie nowego zjawiska fizyki molekularnej. Więcej informacji na ten temat przedstawiłem w rozdziale 5.3 Autoreferatu.

Rzeszów, dn. 5.06.2017



## 5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych\*

Moje zainteresowania badawcze skupione są wokół udoskonalania metod spektroskopii eksperymentalnej oraz precyzyjnych analiz danych doświadczalnych, szczególnie z wykorzystaniem globalnych analiz deperturbacyjnych.

### 5.1. Przed otrzymaniem stopnia doktora

Pracę badawczą podjąłem jeszcze w trakcie studiów (pod opieką dr hab. Ryszarda Kępy) przeprowadzając precyzyjną, powtórzną analizę pasm (1, 0) oraz (0, 0) należących do układu  $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$  w molekule izotopowej  $^{14}C^{16}O$ . Dokonanie to stało się tematem mojej pracy magisterskiej. Wtedy po raz pierwszy zainteresowałem się problemem skomplikowanych zaburzeń struktury energetycznej molekuly tlenku węgla.

W październiku 1995 roku zostałem zatrudniony na stanowisku asystenta w Zakładzie Fizyki Atomowej i Molekularnej Wydziału Matematyczno – Fizycznego Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Rzeszowie. W latach 1995 – 2001 moją uwagę skierowałem na nieregularności wzbudzonych stanów elektronowych molekuly CO m.in. wysoko położonego stanu trypletowego  $c^3\Pi$ . Specyficzne jego ulokowanie ponad pierwszą granicą dysocjacji CO oraz towarzyszące mu skomplikowane zaburzenia, przy znikomej wiedzy na temat jego struktury (znany był jedynie najniższy poziom oscylacyjny  $c^3\Pi, v = 0$ ), było poważnym wyzwaniem spektroskopowym tamtego czasu. Zastosowana przeze mnie konwencjonalna metoda emisyjnej spektroskopii wysokich rozdzielczości, wykorzystująca płasko – siatkowy spektrograf kliszowy pracujący w układzie optycznym Eberta, pozwoliła na zarejestrowanie wielu pasm układu  $3A (c^3\Pi - a^3\Pi)$ , co w konsekwencji zaowocowało precyzyjnymi analizami stanu  $c^3\Pi$  w trzech izotopologach  $^{12}C^{16}O$ ,  $^{13}C^{16}O$  oraz  $^{14}C^{16}O$ . Wyniki badań opisałem w jednej współautorskiej [A1] oraz dwóch jedno-autorskich publikacjach [A2, A3], które ukazały się w renomowanym czasopiśmie spektroskopowym *Journal of Molecular Spectroscopy*. Zostały one także zaprezentowane podczas czterech międzynarodowych konferencji tematycznych [K1, K4, K6, K7], a ostatecznie stały się głównym tematem mojej rozprawy doktorskiej pt.: *Analiza układu 3A ( $c^3\Pi - a^3\Pi$ ) w widmach molekuł izotopowych  $^{12}C^{16}O$ ,  $^{13}C^{16}O$  oraz  $^{14}C^{16}O$* , która została wyróżniona przez Radę Naukową Wydziału Matematyczno – Przyrodniczego Uniwersytetu Rzeszowskiego oraz uhonorowana nagrodą I – go stopnia Ministra Edukacji Narodowej i Sportu w 2003 roku.

---

\* Numeracja pozostałych prac [A1 – A16] oraz wystąpień konferencyjnych [K1 – K45] jest zgodna z wykazem publikacji i osiągnięć podanym w Załączniku nr 3.

## 5.2. Po otrzymaniu stopnia doktora

Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora w 2003 roku postanowiłem rozszerzyć swoje zainteresowania badawcze na inne molekuly oraz nowe metody doświadczalne spektroskopii molekularnej. Kierunek ten zaowocował analizą rodnika  $\text{CH}^+$  [A4], dla którego otrzymałem m.in.:

- najdokładniejsze, jak na tamten czas [95], stałe molekularne zarówno stanu wzbudzonego  $A^1\Pi$ , jak i podstawowego  $X^1\Sigma^+$ ,
- czynniki  $FC$  i  $r$  – centroidy układu pasm  $A - X$ ,
- parametry  $RKR$  krzywych potencjalnych oraz energie dysocjacji stanów  $A^1\Pi$  oraz  $X^1\Sigma^+$ ,
- pierwsze eksperymentalne oscylacyjne i rotacyjne stałe równowagowe stanu  $A^1\Pi$ ,
- a także pierwsze eksperymentalne wartości termów rowibronowych poziomów  $A^1\Pi$  ( $\nu = 0, 1, 2$  oraz  $3$ ).

Przeprowadziłem także szczegółową analizę poziomów  $A^1\Pi$ ,  $\nu = 0 - 4$ , a szczególnie  $\nu \geq 3$ , pod kątem ich ewentualnych nieregularności [A6]. Molekuła  $\text{CH}^+$ , oprócz dużego znaczenia dla badań astrofizycznych, przyciąga uwagę (tak jak molekula  $\text{AlH}$  lub  $\text{BH}$ ) również ze względu na swoje niezwykle właściwości magnetyczne, podobne do niezależnego od temperatury paramagnetyzmu: anty-ekranowanie, bardzo dużą wartość stałej spin – rotacja atomu C oraz niespotykane dużą i ujemną wartość rotacyjnego czynnika  $g$  (co zdarza się bardzo rzadko w molekułach zamknięto – powłokowych). Wiele prac teoretycznych i doświadczalnych [96–110], które w kolejnych latach podjęło tę problematykę, wspomniało i wykorzystało moje wyniki badań [A4, A6] nad rodnikiem  $\text{CH}^+$ .

W latach 2004 – 2007 uczestniczyłem także w analizach wyników badań układu pasm  $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$  molekuly jonowej  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^+$  [A5, A7]. Badania [A4 – A7] przeprowadziłem jeszcze w oparciu o konwencjonalną spektroskopię optyczną, której szczegółowy opis znajduje się m.in. w publikacjach [A1 – A3].

Na tym etapie musiałem zdecydować o wyborze tematyki mogącej stanowić osiągnięcie będące podstawą ubiegania się o stopień doktora habilitowanego. Rozwazałem pomiędzy rodnikiem  $\text{CH}^+$  oraz cząsteczką  $\text{CO}$ . Podstawowa odmiana izotopowa  $\text{CH}^+$  zawsze cieszyła się sporą popularnością [96–110]. Rodnik ten jest jednak bardzo dobrze poznany wraz ze wszystkimi swoimi izotopologami. Jego struktura energetyczna jest dość uboga i niemal zupełnie regularna [96,104,108], a zatem niezbyt ciekawa z punktu widzenia badania złożonych oddziaływań wewnątrz – cząsteczkowych. Zupełnie inaczej przedstawiała się kwestia z molekułą  $\text{CO}$ :

- (I) Ma ona liczne odmiany izotopowe, z których  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  i  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  były niemal niezbadane.
- (II) Wykazuje bogactwo różnorodnych poziomów energetycznych, a przede wszystkim perturbacji wynikających z wielostanowych oddziaływań spinowo – orbitalnych, efektów zaburzeń odśrodkowych, jak również mieszania się wysoko – wzbudzonych stanów Rydberga [56–58].

(III) W izotopologach  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  i  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  nigdy nie przeprowadzono analiz deperturbacyjnych najbardziej interesującego pod tym względem stanu  $A^1\Pi$ . Ostatecznie zdecydowałem się na zbadanie rzadkich izotopologów  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  i  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  molekuly tlenku węgla, ponieważ były one znacznie większym wyzwaniem naukowym niż rodnik  $\text{CH}^+$ . Mój wybór wiązał się jednak w oczywisty sposób z mniejszą tzw. „cytowalnością” publikacji dotyczących tego zagadnienia, gdyż niewielu spektroskopistów decyduje się zająć analizą, szczególnie deperturbacyjną, wielostanowo zaburzonych struktur energetycznych. Dodatkowo, widma odmian izotopowych innych niż podstawowa są uciążliwe do analiz ze względu na względnie niską intensywność oraz nakładanie się na nie widm pasm wielu pozostałych odmian izotopowych danej cząsteczki. Równocześnie informacja doświadczalna na ich temat jest zwykle dość uboga. Z powodu tych trudności, bynajmniej nie braku zainteresowania, niewielu decyduje się zająć tym zagadnieniem, szczególnie po raz pierwszy. Wszystkie 8 moich prac tematycznych [H1 – H8] stanowi pierwsze badania układów pasm Ångströma i Herzberga w rzadkich molekułach  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  i  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ , a prace [H7] i [H8] zawierają pierwsze analizy deperturbacyjne stanu  $A^1\Pi$  w tych izotopologach.

Poniżej opiszę krótko przygotowania do przeprowadzenia globalnych analiz deperturbacyjnych stanu  $A^1\Pi$  w  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  oraz  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ , z uwzględnieniem wszystkich rozległych i wielostanowych zaburzeń, także tych słabych. Aby poradzić sobie z tym zadaniem, potrzebowałem udoskonalenia zarówno metod doświadczalnych jak i analitycznych. Miały one doprowadzić do zwiększenia absolutnej dokładności wyznaczania liczb falowych linii z dotychczasowej  $0,02 - 0,05 \text{ cm}^{-1}$  do około  $0,003 \text{ cm}^{-1}$ . W tym celu, w latach 2006 – 2009, współpracowałem z M. Zachwieją i W. Szajną w budowie laboratorium optycznej spektroskopii dyspersyjnej dużej dokładności (HADOS) oraz przy zakupie i uruchamianiu rotacyjno – dyfuzyjnego układu próżniowego, w którym osiągnięto ciśnienie rzędu  $10^{-5}$  Tr. Zaprojektowaliśmy także wykonanie i modyfikację lamp CWHC [92] z wyładowaniem jarzeniowym, chłodzonych wodą, z otwartą obustronnie katodą wnąkową wykonaną ze stali i dwiema anodami, co zostało szczegółowo opisane w rozdziale 4.2.4 Autoreferatu.

System HADOS, przedstawiony w publikacjach [H1 – H7], opiera się na konwersji konwencjonalnego, 2 – metrowego spektrografu z układem optycznym typu Eberta i rejestracją kliszową na spektrometr wyposażony w fotopowielacz (*photomultiplier: PMT*) pracujący w trybie zliczania pojedynczych fotonów z kwantową efektywnością około 20%, kontrolowany interferometrycznie za pomocą lasera He – Ne. Odbiciowa siatka dyfrakcyjna tego układu zostaje unieruchomiona, a detektor porusza się ruchem jednostajnym wzdłuż płaszczyzny ogniskowej spektrografu, gdzie do tej pory zakładano kliszę fotograficzną. Absolutna dokładność wyznaczania liczb falowych, nawet  $\pm 0,0015 \text{ cm}^{-1}$  w zakresie VIS, została osiągnięta głównie dzięki innowacyjnemu sposobowi kalibracji widma. Dokonuje się on w czasie rzeczywistym skanowania (a nie przed lub po jego zakończeniu, jak to zwykle ma miejsce w tego typu spektrometrach), poprzez jednoczesną rejestrację widma molekularnego i wzorcowego, którym są atomowe linie toru (Th). Dzięki temu kompensowane są wszelkie fluktuacje położeń linii spowodowane niewielkimi zakłóceniami mechanicznymi, termicznymi (do ok.  $1^\circ\text{C}$ ), czy ciśnieniowymi (do ok. 1 hPa), w trakcie

skanowania widma. Linie kalibracyjne pojawiają się w widmie badanym dzięki kontrolowanemu komputerem, ruchomemu pryzmatowi kwarcowemu, który na krótką chwilę „odcina” światło źródła i wpuszcza na to miejsce widmo referencyjne Th. Owo „wycięcie” liczy około 80  $\mu\text{m}$  długości skanu. Dzięki temu, w zarejestrowanym widmie wynikowym pojawia się kilkadziesiąt wybranych linii atomowych Th, nie „zmieszanych” z konturami widma molekularnego, jak to ma zwykle miejsce w tego typu przyrządach, gdzie stosuje się nieruchome zwierciadło półprzepuszczalne lub *beamsplitter*.

W 2010 roku, po kalibracji układu HADOS oraz licznych testach zmodyfikowanych lamp CWHC, rozpoczęliśmy pierwsze rejestracje rzadkich izotopologów  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  oraz  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ . Otrzymywanie widma tlenku węgla za pomocą optycznej spektroskopii dyspersyjnej dużej dokładności trwało aż do końca roku 2014. Rezultatem było zarejestrowanie po raz pierwszy pasm układów Ångströma ( $\text{B}^1\Sigma^+ \rightarrow \text{A}^1\Pi$ ) oraz Herzberga ( $\text{C}^1\Sigma^+ \rightarrow \text{A}^1\Pi$ ) w  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  and  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  [H1 – H7]. Za pomocą metody HADOS otrzymaliśmy także widma molekuł AIH [A8, A16], AID [A13] oraz CD [A9, A14].

Wciąż jednak rozdzielczość instrumentalna układu pomiarowego HADOS ( $0,15 \text{ cm}^{-1}$ ) nie była w pełni satysfakcjonująca do badania linii CO, zdominowanych przez poszerzenie dopplerowskie, o fizycznej szerokości połówkowej (FWHM)  $0,06 \text{ cm}^{-1}$  w rejonie widzialnym. Problem ten dotyczył szczególnie molekuly  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ , której każde zarejestrowane pasmo zawierało analogiczne pasma trzech innych odmian izotopowych tlenku węgla:  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ ,  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  oraz  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ , przez co wiele badanych linii występowało w złożonych konturach spektralnych. Zacząłem w związku z tym poszukiwać kolejnych, nowych metod, które gwarantowałyby znacznie lepszą rozdzielczość rejestrowanych widm. W tym celu zaprojektowaliśmy, wraz z M. Zachwieją i W. Szajną, nowe laboratorium (Laboratorium Spektroskopii Materiałów) w oddanym do użytku w 2012 roku Centrum Innowacji i Transferu Wiedzy Techniczno-Przyrodniczej Uniwersytetu Rzeszowskiego. Głównym nabytkiem stał się spektrometr Fouriera (Bruker IFS 125HR) o teoretycznej zdolności rozdzielczej rzędu  $10^6$ . Maksymalna rozdzielczość sprzętowa tego urządzenia w zakresie VIS wynosi  $0,0021 \text{ cm}^{-1}$  –  $0,0045 \text{ cm}^{-1}$ , dzięki czemu instrumentalna szerokość połówkowa (FWHM) nie miała już więcej istotnego wpływu na efektywną FWHM badanych linii CO.

Ze względu na niskie wartości ciśnienia ( $p \approx 2 \text{ Tr}$ ) badanych gazów w lampach CWHC, rozszerzenie i przesunięcie ciśnieniowe były zanedbywalnie małe. Dodatkowo, przy dokładności względnej pomiarów liczb falowych około  $10^{-7}$ , którą osiągnęliśmy przy użyciu zarówno spektrometru HADOS jak i FT, pozostałe efekty mogące wpływać na kształt linii (m. in. zderzenia cząsteczkowe zmieniające prędkość prowadzące do tzw. zwężenia Dickego [111–114], korelacje między zderzeniami zmieniającymi stan i zderzeniami zmieniającymi prędkość cząsteczek prowadzące do tzw. profili skorelowanych [111,113], czy skończony czas trwania zderzenia zderzacz-absorber prowadzące do tzw. asymetrii zderzeniowej [115]) były zanedbywalne. Wyznaczanie położenia linii spektralnych otrzymanych w doświadczeniach przeprowadzonych za pomocą układu FTS odbywało się więc poprzez dopasowywanie profilu Voigta do kształtu linii eksperymentalnych nieliniową metodą najmniejszych kwadratów w wersji Levenberga – Marqardta [116,117].

Ważnym wyposażeniem LSM UR stała się także pompa turbomolekularna wraz z zaprojektowanym przez nas szklanym układem próżniowym. Dzięki temu układowi, wstępna próżnia wewnątrz lamp CWHC spadła do wartości  $9 \times 10^{-7}$  Tr. Zabieg ten poprawił więc czystość spektralną uzyskiwanych widm, a poprzez to ich SNR.

Kalibracja spektrometru Fouriera, w której brałem istotny udział, trwała do roku 2015. Wytestowałem m.in. dokładność kalibracji widm z wykorzystaniem linii laserowej He – Ne (używanej zwyczajowo do kontrolowania pozycji ruchomego zwierciadła) poprzez:

- wytwarzanie gazowych mieszanin tlenku węgla z atomami Ne lub Ar,
- otrzymywanie widm tak przygotowanych próbek i wyznaczanie liczb falowych kluczowych linii,
- weryfikacje za pomocą linii atomowych Th oraz Pb.

Oprócz tego przeprowadzałem testy ciśnieniowe spektrometru FT oraz optymalizację jego parametrów pracy w różnych zakresach spektralnych w celu uzyskania jak najlepszej jakości widm. Za pomocą tak przygotowanego spektrometru FT, zarejestrowałem w pierwszej kolejności emisyjne widmo izotopologu  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  w rejonie  $12\,000 - 25\,000\text{ cm}^{-1}$  z rozdzielczością sprzętową  $0,018\text{ cm}^{-1}$ . Efektywne szerokości połówkowe otrzymanych, pojedynczych linii tlenku węgla wyniosły  $0,08\text{ cm}^{-1}$  [**H8, A15**]. Wartości te były całkowicie satysfakcjonujące z punktu widzenia interpretacji i analiz widm, ponieważ ilość złożonych konturów spektralnych w widmie  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  zmniejszyła się ponad 4 – ro krotnie w stosunku do analogicznych widm otrzymywanych metodą HADOS.

W celu przeprowadzenia globalnych rachunków deperturbacyjnych stanu  $A^1\Pi$  w izotopologach  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  oraz  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  potrzebowałem następnie odpowiedniej metody opracowania danych, która uwzględniałaby rozległe i wielostanowe zaburzenia tego stanu. Aby skonsultować właściwe podejście analityczne wystąpiłem do konsorcjum LaserLab Europe, a także do mojej rodzimej Uczelni o przyznanie mi grantów na ten cel. Przedstawiony przeze mnie, dotychczasowy dorobek naukowy oraz plany badawcze spotkały się z pozytywnym przyjęciem, dzięki czemu otrzymałem trzy indywidualne granty: dwa europejskie sponsorowane przez LaserLab Europe (nr 284464 – *European Community's Seventh Framework Programme* oraz 654148 – *European Union's Horizon 2020 Research and Innovation Programme*) [**P1, P3**] i jeden przyznany przez Dziekana Wydziału Matematyczno – Przyrodniczego UR [**P2**].

W ramach realizacji grantu [**P2**], w 2015 roku wyjechałem na staż podoktorski do University College London (Wielka Brytania), gdzie pracowałem w grupie prof. Jonathana Tennysona na Wydziale Fizyki i Astronomii. Podczas tego pobytu podjąłem próby przeprowadzenia deperturbacji stanu  $A^1\Pi$  w izotopologach  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  i  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  w oparciu o metodę *Coupled – Channel deperturbation approach* [118–121] (tzw. metoda CC), używana przez zespół profesora Tennysona w stworzonym przez nich programie *DUO* [121]. Okazało się, że metoda ta pozwala reprezentować z tą samą dokładnością, w ramach tego samego modelu, zarówno perturbacje lokalne (zwykle silne), jak i pochodzące od odległych stanów energetycznych (zwykle słabe i równomierne). Potrzebuje ona jednak parametrów początkowych w postaci kompletnej informacji o empirycznych krzywych



energii potencjalnej dla wszystkich stanów biorących udział w rachunku oraz dla stanów odległych, a także krzywych momentów dipolowych, sprzężeń i korekcji [121]. Wymaganie to nie jest możliwe do zrealizowania na obecnym etapie badań molekuł  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  i  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ , ponieważ zdecydowana większość stanów elektronowych, a szczególnie ich wysoko wzbudzonych poziomów rowibronowych, pozostaje wciąż niezbadana. Dodatkowy, istotny problem numeryczny programu DUO pojawiał się przy niedostatecznej ilości początkowych wartości rowibronicznych termów doświadczalnych, w którym to przypadku program *DUO* „mieszał” interpretację stanów elektronowo – oscylacyjnych w miejscach silnych perturbacji.

W latach 2015 – 2016, w ramach realizacji grantów europejskich **[P1]** oraz **[P3]**, wyjechałem na staże podoktorskie do LaserLab Amsterdam (LLAMS), Wydział Fizyki i Astronomii, Vrije University, gdzie pracowałem w grupie prof. Wima Ubachsa. W czasie tych pobytów zajmowałem się m.in. doborem takiej metody deperturbacyjnej, która byłaby adekwatna do zgromadzonego materiału doświadczalnego dla izotopologów  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  i  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ . Wybór padł na podejście wykorzystywane przez prof. C. Westerna (University of Bristol) w jego programie komputerowym *PGOPHER* [88]. Metoda ta bazuje na hamiltonianie efektywnym. Wyliczane energie poziomów, częstotliwości linii spektralnych i ich intensywności są rezultatem diagonalizacji macierzy zawierającej wyłącznie lokalnie oddziałujące stany. Niediagonalne elementy macierzowe opisują w tym przypadku oddziaływania stanu perturbowanego, w tym przypadku  $A^1\Pi$ , z jego stanami zaburzającymi (czyli  $d^3\Delta_i$ ,  $e^3\Sigma^-$ ,  $a^3\Sigma^+$ ,  $I^1\Sigma^-$  oraz  $D^1\Delta$ ), podczas gdy oddziaływania pomiędzy stanami perturbującymi są zaniedbywane. Aby była możliwa dokładna diagonalizacja, oddziaływania z odległymi stanami są uwzględniane bez faktycznego ich włączania do tej macierzy blokowo-diagonalnej. Dzieje się to za pomocą transformacji Van Vlecka [122], w celu poprawienia elementów macierzowych wewnątrz podmacierzy (bloków) [88]. Program *PGOPHER* znakomicie radzi sobie także z problemem „mieszania” interpretacji poziomów energetycznych w obszarach silnych perturbacji lokalnych poprzez utworzenie pod – baz za pomocą współczynników funkcji falowej. Dzięki temu każdy stan elektronowo – oscylacyjny jest przypisany do innej pod – bazy, a w ramach danej pod – bazy ma on jasno określoną kolejność energetyczną, indeksowaną za pomocą  $N$  oraz  $F_n$ , zamiast  $\Omega$ , aby oczekiwana kolejność energetyczna była niezależna od stałych molekularnych. Ewentualne pomyłki w interpretacji stanów elektronowo – oscylacyjnych występują dość rzadko i są łatwe do rozpoznania dzięki odpowiednio zaprojektowanym wyróżnikom w interfejsie graficznym wykazu liczb falowych (tzw. *LineList*) używanych w rachunku. Niniejsza metoda okazała się satysfakcjonująca na obecnym etapie badań cząsteczek  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  i  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ .

W trakcie przeprowadzania analiz deperturbacyjnych zaistniał jednak problem wynikający z braku powiązania informacji molekularnej badanych stanów  $C^1\Sigma^+$ ,  $B^1\Sigma^+$  oraz  $A^1\Pi$  ze stanem podstawowym  $X^1\Sigma^+$ , zarówno w cząsteczce  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  jak i  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ . Wszystkie zarejestrowane przeze mnie pasma pochodziły bowiem z przejść pomiędzy stanami wzbudzonymi:  $B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$  [**H1 – H4, H7 – H8**] oraz  $C^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$  [**H5, H6**]. W rezultacie nie mogłem wyznaczyć satysfakcjonujących wartości wielu parametrów molekularnych z powodu silnych korelacji utrzymujących się pomiędzy wartościami energii termów

elektronowo – oscylacyjnych biorących udział w rachunku, a także pomiędzy tymi termami, a parametrami sprzężenia spinowo – orbitalnego i rotacyjno – elektronowego. Aby więc uzyskać absolutne odniesienie tych termów, a także zweryfikować regularność stanów  $B^1\Sigma^+$  oraz  $C^1\Sigma^+$ , nawiązałem współpracę z amerykańsko – francuską grupą badawczą (G. Stark, J. L. Lemaire, J. R. Lyons, M. Eidelsberg, S. R. Federman, A. Heays oraz N. de Oliveira). Wykonali oni pomiary wykorzystując promieniowanie generowane w synchrotronie SOLEIL (St. Aubin, Francja), którego widmo absorpcyjne jest rejestrowane w jednej ze stacji końcowych o nazwie DESIRS (*fr. Dichroïsme Et Spectroscopie par Interaction avec le Rayonnement Synchrotron*) [84–87]. Zainstalowano tam spektrometr FT z dwuzwierciadłowym interferometrem Fresnela bazującym na zjawisku podziału czoła fali, rejestrujący widma w rejonie VUV (nawet do  $250\,000\text{ cm}^{-1}$ ). Dzięki tej współpracy otrzymano i zanalizowano widma absorpcyjne pasm  $^{12}\text{C}^{17}\text{O } B^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+ (0, 0)$  oraz  $C^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+ (0, 0)$  [H7], a także  $^{13}\text{C}^{17}\text{O } B^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+ (0, 0), (1, 0)$  oraz  $C^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+ (0, 0)$  [H8], położonych w rejonie  $86\,000 - 93\,000\text{ cm}^{-1}$ . Zakres ten jest niedostępny metodzie HADOS. Nie jest on osiągalny także w klasycznej spektroskopii fourierowskiej z wykorzystaniem *beamsplittera*, ponieważ powyżej częstotliwości fali padającej około  $71\,500\text{ cm}^{-1}$  ten element optyczny, bazujący na podziale amplitudy czoła fali, przestaje spełniać swoją rolę [85]. Otrzymane w ten sposób pasma włączyłem do analiz deperturbacyjnych. Zabieg ten w znacznym stopniu zredukował wspomniane powyżej korelacje pomiędzy wyznaczanymi parametrami i uczynił je statystycznie uzasadnionymi. To z kolei spowodowało oczekiwaną zbieżność rachunków przy znacznie większej liczbie wyliczonych parametrów. Spotkałem się także osobiście z prof. R. W. Fieldem, z którym skonsultowałem poprawność przeprowadzonych przeze mnie analiz. Okazały się one w pełni satysfakcjonujące. Wyniki zostały opublikowane w pracach [H7] oraz [H8].

Podczas pracy w grupie prof. Ubachsa uczestniczyłem także w precyzyjnych pomiarach i analizach systemu  $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$  w izotopologach  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ ,  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$  oraz  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ . Część rezultatów została już opublikowana [A15], a kolejne są w trakcie opracowywania. Badania [A15] przeprowadzono trzema różnymi technikami spektroskopowymi w warunkach wysokiej zdolności rozdzielczej:

- (I) Dwufotonową bezdopplerowską absorpcyjną spektroskopią laserową, dzięki której zarejestrowano pasmo  $^{13}\text{C}^{16}\text{O } A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+ (0, 0)$  w rejonie ultrafioletowym (*ultraviolet: UV*) z absolutną dokładnością  $0,002\text{ cm}^{-1}$ . Pomiary te wykonałem wspólnie z grupą prof. Ubachsa w LLAMS Amsterdam.
- (II) Fourierowską spektroskopią emisyjną pasma  $^{13}\text{C}^{16}\text{O } B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi (0, 0)$  w rejonie VIS z absolutną dokładnością  $0,003 - 0,03\text{ cm}^{-1}$ . Były to pierwsze użytkowe dane uzyskane za pomocą spektrometru FT LSM UR. Wszystkie te pomiary i analizy zostały wykonane przeze mnie, samodzielnie.
- (III) Absorpcyjną spektroskopią fourierowską (SOLEIL) pasma  $^{13}\text{C}^{16}\text{O } A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+ (0, 0)$  w rejonie VUV w trzech temperaturach: 90K, 295K, 900K, z absolutną dokładnością  $0,01 - 0,03\text{ cm}^{-1}$ . Pomiary te wykonali: G. Stark, J. L. Lemaire, J. R. Lyons, M. Eidelsberg, S. R. Federman, A. Heays oraz N. de Oliveira.

Częstotliwości wszystkich 397 – miu zinterpretowanych linii otrzymanych powyższymi trzema metodami zostały użyte do przeprowadzenia rachunku deperturbacyjnego poziomu  $^{13}\text{C}^{16}\text{O } A^1\Pi (\nu = 0)$ , który wykonałem razem z M. Niu z grupy LLAMS.

Publikacja [A15] została uznana przez prestiżowe czasopismo spektroskopowe *Molecular Physics* [123] za jedną z czterech najlepszych prac roku 2016 dokonanych przez młodych naukowców (M. Niu).

We współpracy z grupą prof. Ubachsa przeprowadziłem do tej pory trzy globalne analizy deperturbacyjne wielostanowo i rozległe zaburzonego stanu  $A^1\Pi$ : w  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  [H7],  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  [H8] oraz  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  [A15]. W rachunkach tych wykorzystano łącznie 2382 doświadczalnych wartości liczb falowych pochodzących z 64 pasm systemów B – A, C – A, C – X, C – X, B – d, B – e, B – a, B – l, B – D, a także A – X, e – X oraz d – X. W wyniku otrzymano 135 niezależne parametry molekularne rozważanych stanów (w szczególności stanu  $A^1\Pi$ ), w tym 31 perturbacyjne parametry oddziaływań spinowo – orbitalnych i rotacyjno – elektronowych (typu *L – uncoupling*). Wyznaczono 796 termy rotacyjne rozważanych stanów [H7 – H8, A15] oraz 10 niezależnych izotopowo elektronowych parametrów perturbacyjnych [H7 – H8].

Zdobyte przeze mnie doświadczenie w różnorodnych technikach eksperymentalnych spektroskopii molekularnej wysokich rozdzielczości o dużej dokładności oraz metodach analitycznych uwzględniających różnorodne oddziaływania wewnątrz – cząsteczkowe, a także satysfakcjonujące rezultaty przeprowadzonych przeze mnie globalnych analiz deperturbacyjnych, motywują mnie do dalszych badań cząsteczek dwuatomowych o bogatej strukturze wewnętrznej, które mają jednocześnie duże znaczenie dla procesów astrofizycznych, fizykochemicznych i biologicznych, a także badań materiałów i środowiska naturalnego Ziemi.

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

Wstępne rezultaty prac zespołu prof. Wima Ubachsa, z którym współpracuję w zakresie rejestracji i analiz widm tlenku węgla, ujawniły zaskakującą właściwość tej molekuly. Badając system  $a^3\Pi – X^1\Sigma^+$  w sześciu odmianach izotopowych CO za pomocą spektroskopii laserowej VUV [93], zaobserwowali oni nietypowe przesunięcie izotopowe, które nie może być wyjaśnione jako zwykła zależność energii poziomów oscylacyjnych od masy zredukowanej molekuly w ramach przybliżenia *BO*. Przesunięcie to jest jednocześnie zbyt duże, aby mogło być wytłumaczone znanymi efektami typu *non – BO*. Teoria efektów *non – BO* bierze pod uwagę nie tylko zmiany masy zredukowanej molekuł podczas izotopowego podstawienia ich jąder, ale także dokładny rozkład mas pomiędzy jądrami, a elektronami. Zmierzone w pracy [93] początki pasm układu a – X zostały skorygowane z uwzględnieniem przybliżenia *BO* dla każdego izotopologu, a pomimo tego nadal ujawniały elektronowe przesunięcie izotopowe o wartości 4 GHz przy zastąpieniu jądra  $^{12}\text{C}$  przez  $^{13}\text{C}$ . Tak więc, znaleziono zjawisko przesunięcia izotopowego, które nie zależy od masy zredukowanej molekuly, ale od

składowych atomowych  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ . Poprawki *non-BO* tego typu, zależne od atomów, zostały otrzymane dla stanu podstawowego  $X^1\Sigma^+$  molekuly CO przez Coxon i in. [124], ale ich wartości były dużo mniejsze niż 4 GHz. Z przeprowadzonych dotychczas pomiarów i analiz nie wynika jednak, czy rozważane zjawisko jest spowodowane przez przesunięcie w stanie wzbudzonym  $a^3\Pi$ , czy też w stanie podstawowym  $X^1\Sigma^+$ . Rozróżnienie to staje się zatem kluczową kwestią. Dodatkową komplikacją są liczne perturbacje występujące w stanach wzbudzonych molekuly CO. Uważamy, iż w wyjaśnieniu tej kwestii pomogą nam rejestracje i analizy pasm z udziałem stanu podstawowego oraz m. in. stanu  $A^1\Pi$ . Jeśli to nieznane do tej pory zjawisko zostanie potwierdzone w naszych eksperymentach będzie to miało fundamentalne znaczenie dla całej fizyki molekularnej. Dlatego też w roku 2016, wraz z prof. W. Ubachsem (jako kierownikiem) złożyliśmy do rady naukowej synchrotronu SOLEIL projekt (nr 20160118), w którym zaproponowaliśmy rejestrację pasm systemu  $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$  w dalekim ultrafiolecie (*far ultraviolet, FUV*) w rejonie 250 nm, a także pasm systemu  $a^3\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$  na granicy FUV i VUV w rejonie 180 nm, w sześciu molekułach izotopowych  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ ,  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ ,  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ ,  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ ,  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ , oraz  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ . Wyniki miały zostać połączone z rezultatami otrzymanymi w izotopologach  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  [69,125,126],  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  i  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  [H1 – H8] oraz  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  [A15]. Nasz projekt został zrecenzowany i pozytywnie oceniony. W lutym tego roku, wspólnie z W. Ubachsem, A. Heaysem i N. de Oliveirą, wykonałem serię pomiarów za pomocą spektrometru VUV – FT zainstalowanego w synchrotronie SOLEIL. Spektrometr ten jest dedykowany do otrzymywania widm w rejonach FUV, a przede wszystkim VUV, aż do 40 nm. Dodatkowe pomiary objęły również systemy  $a^3\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$ ,  $a^3\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ ,  $e^3\Sigma^- \leftarrow X^1\Sigma^+$ ,  $d^3\Delta_1 \leftarrow X^1\Sigma^+$ ,  $I^1\Sigma^- \leftarrow X^1\Sigma^+$ ,  $D^1\Delta \leftarrow X^1\Sigma^+$  oraz  $K^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ . Jesteśmy obecnie w trakcie przygotowań do analiz zarejestrowanych pasm. Mają one zweryfikować czy faktycznie mamy do czynienia z nowym, niezwykłym zjawiskiem. Pomiary te były, jak przewidujemy, rozpoczęciem pewnego cyklu wizyt roboczych w synchrotronie SOLEIL, podczas których wezmę udział w otrzymywaniu widm kolejnych systemów w różnych odmianach izotopowych molekuly tlenku węgla.

Równoległe do powyższego projektu zamierzam dokonać znacznie szerszego zbadania izotopologów  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ ,  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$  oraz  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ . Chciałbym zarejestrować w tych odmianach izotopowych kolejne pasma układów Ångströma ( $B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$ ) i Herzberga ( $C^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$ ) za pomocą VIS/UV – FTS (LSM UR), systemów Hopfielda – Birge’a ( $B^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$ ,  $C^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$ ) za pomocą VUV – FTS (SOLEIL), a także pasm układu Czwartego Dodatniego ( $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ ) za pomocą dwufotonowej bezdopplerowskiej spektroskopii laserowej w LLAMS Amsterdam. Celem jest wykonanie globalnych analiz deperturbacyjnych z udziałem stanu  $A^1\Pi$  w  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ ,  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$  oraz  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ .

Za pomocą spektroskopii absorpcyjnej (LLAMS oraz SOLEIL) spodziewam się także zaobserwować przejścia z udziałem poziomów oscylacyjnych  $v > 2$  stanu  $B^1\Sigma^+$  we wszystkich możliwych odmianach izotopowych molekuly CO. Poziomy te nie są bowiem osiągalne dla spektroskopii emisyjnej z powodu ich położenia powyżej pierwszej granicy dysocjacji  $\text{C}(^3\text{P}_0) + \text{O}(^3\text{P}_2)$  molekuly CO ( $90\,679,1 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$  [A11]).

Wyzwaniem stojącym przede mną w najbliższym czasie będzie także znalezienie przyczyn słabych zaburzeń struktury rotacyjnej poziomu  $^{13}\text{C}^{17}\text{O B}^1\Sigma^+$  ( $v = 0$ ) dla  $J = 0, 7, 16, 21, 26, 34 - 36$ , zauważonych w pracy [H8]. Ufam, że rejestracje i analizy kolejnych systemów i pasm związanych z wysoko wzbudzonymi poziomami rowibronicznymi rzadkiego izotopologu  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ , które zamierzam wykonać w nadchodzących latach, przyniosą rozwiązanie tego problemu.

Wymienione powyżej, rozbudowane analizy widm wielu różnych układów pasm izotopologów CO, a szczególnie ich rzadkich odmian, staną się następnie przedmiotem analiz deperturbacyjnych, wykonanych za pomocą metody CC, a także wyznaczenia rzeczywistych potencjałów cząsteczkowych dla tych odmian izotopowych za pomocą metody odwrotnej analizy perturbacyjnej (*Inverse Perturbation Analysis: IPA*) [127–129].

Jednocześnie z szeroko zakrojonymi badaniami molekuly CO, biorę cały czas udział w badaniu kolejnych systemów i pasm molekuł AIH, AID, CH, CD, CO<sup>+</sup>, AIH<sup>+</sup>, AID<sup>+</sup>, CD<sup>+</sup>. W celu ich otrzymania wykorzystujemy w LSM UR wysokiej dokładności spektroskopię UV – VIS (zarówno FT jak i HADOS).

Przetestowany i wykalibrowany spektrometr FT (LSM UR) jest obecnie gotowy do rejestrowania wysokiej jakości widm molekuł dwu – , a także wieloatomowych. Tworzy to możliwość dalszego rozwijania współpracy z innymi grupami badawczymi w dziedzinie emisyjnej oraz absorpcyjnej spektroskopii UV – VIS wysokiej rozdzielczości i dokładności, a także korzystania przez te grupy z czasu pomiarowego udostępnianego w LSM UR.

## 6. Literatura

- [1] S. Kong, C.J. Lada, E.A. Lada, C. Román-Zúñiga, J.H. Bieging, M. Lombardi, J. Forbrich, J.F. Alves, *Astroph J* 805 (2015) 58.
- [2] K.M. Flaherty, A.M. Hughes, K.A. Rosenfeld, S.M. Andrews, E. Chiang, J.B. Simon, S. Kerzner, D.J. Wilner, *Astroph J* 813 (2015) 99.
- [3] A.D. Bolatto, S.R. Warren, A.K. Leroy, F. Walter, S. Veilleux, E.C. Ostriker, J. Ott, M. Zwaan, D.B. Fisher, A. Weiss, E. Rosolowsky, J. Hodge, *Nature* 499 (2013) 450–453.
- [4] S.A. Levshakov, F. Combes, F.B.I.I. Agafonova, D. Reimers, M.G. Kozlov, *Astron Astroph* 540 (2012) L9.
- [5] J.X. Prochaska, Y. Sheffer, D.A. Perley, J.S. Bloom, L.A. Lopez, M. Dessauges-Zavadsky, H.-W. Chen, A.V. Filippenko, M. Ganeshalingam, W. Li, A.A. Miller, D. Starr, *Astrophys J Lett* 691 (2009) L27.
- [6] J.R. Lyons, E.D. Young, *Nature* 435 (2005) 317–320.
- [7] R.T. Garrod, S.L. Widicus Weaver, E. Herbst, *Astrophys. J.* 682 (2008) 283–302.
- [8] E. Bayet, M. Gerin, T.G. Phillips, A. Contursi, *Astron. Astrophys.* 460 (2006) 467–485.
- [9] T.R. Greve, F. Bertoldi, I. Smail, R. Neri, S.C. Chapman, A.W. Blain, R.J. Ivison, R. Genzel, A. Omont, P. Cox, L. Tacconi, J.-P. Kneib, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 359 (2005) 1165–1183.
- [10] T.K. Sham, B.X. Yang, J. Kirz, J.S. Tse, *Phys. Rev. A* 40 (1989) 652–669.
- [11] J. Tauber, i in., *Astron. Astrophys.* 571 (2014) A13.
- [12] J. Najita, J.S. Carr, R.D. Mathieu, *Astrophys. J.* 589 (2003) 931.
- [13] S. Perez, S. Casassus, F. Ménard, P. Roman, G. Van Der Plas, L. Cieza, C. Pinte, V. Christiaens, A.S. Hales, *Astrophys. J.* 798 (2015).
- [14] D. Jewitt, C.A. Garland, H. Aussel, *Astron. J.* 135 (2008) 400–407.
- [15] H.A. Weaver, P.D. Feldman, M.F. A’Hearn, N. Dello Russo, S.A. Stern, *Astrophys. J.* 734 (2011) L5–L9.
- [16] C. Visscher, J.I. Moses, *Astrophys. J.* 738 (2011) 72.
- [17] M. Daprà, M.L. Niu, E.J. Salumbides, M.T. Murphy, W. Ubachs, *Astrophys. J.* 826 (2016) 192.
- [18] J. Rho, T.H. Jarrett, W.T. Reach, H. Gomez, M. Andersen, *Astrophys. J.* 693 (2009) L39–L43.

- [19] T.M. Dame, D. Hartmann, P. Thaddeus, *Astrophys. J.* 547 (2001) 792.
- [20] Hall J.A., Schamps J., Robbe J.M., Lefebvre-Brion H., *J. Chem. Phys.* 59 (1973) 3271–3283.
- [21] D.C. Catling, *Planetary Atmospheres*. In: Shubert D (Editor), *Treatise on Geophysics*, 2nd ed., Oxford, Elsevier, 2015.
- [22] Q.M. Konopacky, T.S. Barman, B.A. Macintosh, C. Marois, *Science* 339 (2013) 1398–1401.
- [23] K. Heng, J.R. Lyons, *Astrophys. J.* 817 (2016).
- [24] P.D. Feldman, E.B. Burgh, S.T. Durrance, A.F. Davidsen, *Astrophys. J.* 538 (2000) 395–400.
- [25] V.A. Krasnopolsky, P.D. Feldman, *Icarus* 160 (2002) 86–94.
- [26] P.D. Feldman, H.A. Weaver, E.B. Burgh, *Astrophys. J.* 576 (2002) L91–L94.
- [27] J.-C. Gérard, B. Hubert, J. Gustin, V.I. Shematovich, D. Bisikalo, G.R. Gladstone, L.W. Esposito, *Icarus* 211 (2011) 70–80.
- [28] J.G.A. Wouterloot, J. Brand, C. Henkel, *Astron. Astrophys.* 430 (2005) 549–560.
- [29] F. Bensch, I. Pak, J.G.A. Wouterloot, G. Klapper, G. Winnewisser, *Astrophys. J. Lett.* 562 (2001) L185–L188.
- [30] S.R. Federman, D.L. Lambert, Y. Sheffer, J.A. Cardelli, B.-G. Andersson, E.F. Van Dishoeck, J. Zsargó, *Astrophys. J.* 591 (2003) 986–999.
- [31] N. Prantzos, O. Aubert, J. Audouze, *Astron. Astrophys.* 309 (1996) 760–774.
- [32] T.L. Wilson, R.T. Rood, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* 32 (1994) 191–226.
- [33] P.J. Encrenaz, P.G. Wannier, K.B. Jefferts, A.A. Penzias, R.W. Wilson, *Astrophys. J.* 186 (1973) L77–L80.
- [34] G. Guelachvili, *J. Mol. Spectrosc.* 75 (1979) 251–269.
- [35] P. Cacciani, W. Hogervorst, W. Ubachs, *J. Chem. Phys.* 102 (1995) 8308–8320.
- [36] W. Ubachs, P.C. Hinnen, P. Hansen, S. Stolte, W. Hogervorst, P. Cacciani, *J. Mol. Spectrosc.* 174 (1995) 388–396.
- [37] W. Ubachs, I. Velchev, P. Cacciani, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 547–560.
- [38] A. Du Plessis, E.G. Rohwer, C.M. Steenkamp, *J. Mol. Spectrosc.* 243 (2007) 124–133.
- [39] G. Stark, A.N. Heays, J.R. Lyons, P.L. Smith, M. Eidelsberg, S.R. Federman, J.L. Lemaire, L. Gavilan, N. de Oliveira, D. Joyeux, L. Nahon, *Astrophys. J.* 788 (2014) 67.
- [40] G. Guelachvili, D. de Villeneuve, R. Farrenq, W. Urban, J. Vergès, *J Mol Spectr* 98 (1983) 64–79.
- [41] G. Winnewisser, B.S. Dumes, I. Pak, L.A. Surin, F. Lewen, D.A. Roth, F.S. Rusin, *J. Mol. Spectrosc.* 192 (1998) 243–246.
- [42] C. Puzzarini, L. Dore, G. Cazzoli, *J. Mol. Spectrosc.* 217 (2003) 19–25.
- [43] D. Goorvitch, *Astrophys. J. Suppl. Ser.* 95 (1994) 535.
- [44] G. Klapper, L. Surin, F. Lewen, H.S.P. Müller, I. Pak, G. Winnewisser, *Astrophys. J.* 582 (2003) 262–268.
- [45] J.L. Lemaire, M. Eidelsberg, A.N. Heays, L. Gavilan, S.R. Federman, G. Stark, J.R. Lyons, N. de Oliveira, D. Joyeux, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* 49 (2016) 154001.
- [46] M.A.K. Khalil, *Eos Trans. Am. Geophys. Union* 76 (1995) 353–353.
- [47] B. Sumpf, J.P. Burrows, A. Kissel, H.-D. Kronfeldt, O. Kurtz, I. Meusel, J. Orphal, S. Voigt, *J. Mol. Spectrosc.* 190 (1998) 226–231.
- [48] W. Ubachs, K.S.E. Eikema, W. Hogervorst, P.C. Cacciani, *J. Opt. Soc. Am. B* 14 (1997) 2469–2476.
- [49] M. Balat-Pichelin, J. Iacono, P. Boubert, *Ceram. Int.* 42 (2016) 2761–2769.
- [50] L. Li, A. Hsu, P.K. Moore, *Pharmacol. Ther.* 123 (2009) 386–400.
- [51] G.P. Roberts, H. Youn, R.L. Kerby, *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* 68 (2004) 453–473.
- [52] C.M. Kormos, N.E. Leadbeater, *Org. Biomol. Chem.* 5 (2007) 65.
- [53] A. Du Plessis, C.A. Strydom, H. Uys, L.R. Botha, *J. Chem. Phys.* 135 (2011).
- [54] H.T. Le, S.M. Lang, J.D. Haeck, P. Lievens, E. Janssens, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 9350.
- [55] N. Yan, Q. Chen, F. Wang, Y. Wang, H. Zhong, L. Hu, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 637.
- [56] P.H. Krupenie, *The Band Spectrum of Carbon Monoxide*, National Standard Reference Data Series, National Bureau of Standards, Washington, DC, 1966.
- [57] S.G. Tilford, J.D. Simmons, *J Phys Chem Ref Data* 1 (1972) 147–188.
- [58] M. Eidelsberg, F. Launay, K. Ito, T. Matsui, P.C. Hinnen, E. Reinhold, W. Ubachs, K.P. Huber, *J. Chem. Phys.* 121 (2004) 292.
- [59] R.W. Field, Ph.D. Thesis, Harvard University, 1971.
- [60] A.C. Le Floch, F. Launay, J. Rostas, R.W. Field, C.M. Brown, K. Yoshino, *J. Mol. Spectrosc.* 121 (1987) 337–379.
- [61] R.W. Field, B.G. Wicke, J.D. Simmons, S.G. Tilford, *J. Mol. Spectrosc.* 44 (1972) 383–399.
- [62] C. Haridass, S.P. Reddy, A.C. Le Floch, *J. Mol. Spectrosc.* 167 (1994) 334–352.
- [63] B.A. Garetz, C. Kittrell, A.C. Le Floch, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 843–853.
- [64] J.D. Simmons, A.M. Bass, S.G. Tilford, *Astrophys. J.* 155 (1969) 345–358.

- [65] A.C. Le Floch, Ph.D. Thesis, University Paris-Sud, 1989.
- [66] A. Le Floch, *J. Mol. Spectrosc.* 155 (1992) 177–183.
- [67] R. Kępa, M. Rytel, *J. Phys. B* 26 (1993) 3355–3362.
- [68] R. Kępa, *Can. J. Phys.* 66 (1988) 1012–1024.
- [69] M.L. Niu, E.J. Salumbides, D. Zhao, N. de Oliveira, D. Joyeux, L. Nahon, R.W. Field, W. Ubachs, *Mol. Phys.* 111 (2013) 2163–2174.
- [70] M.L. Niu, E.J. Salumbides, A.N. Heays, N. de Oliveira, R.W. Field, W. Ubachs, *Mol. Phys.* 114 (2016) 627–636.
- [71] C. Haridass, K.P. Huber, *Astrophys. J.* 420 (1994) 433–438.
- [72] L. Gavilan, J.L. Lemaire, M. Eidelsberg, S.R. Federman, G. Stark, A.N. Heays, J.-H. Fillion, J.R. Lyons, N. de Oliveira, *J. Phys. Chem. A* 117 (2013) 9644–9652.
- [73] C. Haridass, S.P. Reddy, A.C. Le Floch, *J. Mol. Spectrosc.* 168 (1994) 429–441.
- [74] L.M. Beaty, V.D. Braun, K.P. Huber, A.C. Le Floch, *Astrophys. J. Suppl. Ser.* 109 (1997) 269–277.
- [75] R.F. Curl, C.B. Dane, *J. Mol. Spectrosc.* 128 (1988) 406–412.
- [76] J.K.G. Watson, *J. Mol. Spectrosc.* 138 (1989) 302–308.
- [77] W.-Ü.L. Tchang-Brillet, P.S. Julienne, J.-M. Robbe, C. Letzelter, F. Rostas, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 6735–6745.
- [78] M. Eidelsberg, J.-Y. Roncin, A. Le Floch, F. Launay, C. Letzelter, J. Rostas, *J. Mol. Spectrosc.* 121 (1987) 309–336.
- [79] A.E. Douglas, C.K. Moller, *Can. J. Phys.* 33 (1955) 125–132.
- [80] A.G. Gaydon, *Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules*, Chapman and Hall, London, 1968.
- [81] S.G. Tilford, J.T. Vanderslice, *J. Mol. Spectrosc.* 26 (1968) 419–431.
- [82] R. Kępa, *Acta Phys. Pol.* A36 (1969) 1109.
- [83] R. Kępa, *J. Mol. Spectrosc.* 135 (1989) 119–130.
- [84] N. de Oliveira, M. Roudjane, D. Joyeux, D. Phalippou, J.-C. Rodier, L. Nahon, *Nat. Photonics* 5 (2011) 149–153.
- [85] N. de Oliveira, D. Joyeux, D. Phalippou, J.C. Rodier, F. Polack, M. Vervloet, L. Nahon, *Rev. Sci. Instrum.* 80 (2009) 043101.
- [86] L. Nahon, N. De Oliveira, G.A. Garcia, J.-F. Gil, B. Pilette, O. Marcouillé, B. Lagarde, F. Polack, *J. Synchrotron Radiat.* 19 (2012) 508–520.
- [87] N. de Oliveira, D. Joyeux, M. Roudjane, J.-F. Gil, B. Pilette, L. Archer, K. Ito, L. Nahon, *J. Synchrotron Radiat.* 23 (2016) 887–900.
- [88] C.M. Western, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 186 (2017) 221–242.
- [89] C.M. Western, *PGOPHER, a Program for Simulating Rotational, Vibrational and Electronic Spectra.*, Bristol, UK: University of Bristol, 2016.
- [90] E. Hirota, J.M. Brown, J.T. Hougen, T. Shida, N. Hirota, *Pure Appl. Chem.* 66 (1994) 571–576.
- [91] I. Kovács, *Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules*, Adam Hilger Ltd., London, England, 1969.
- [92] R. Bacis, *J Phys E Sci Instrum* 9 (1976) 1081–1086.
- [93] A.J. de Nijs, E.J. Salumbides, K.S.E. Eikema, W. Ubachs, H.L. Bethlem, *Phys. Rev. A* 84 (2011) 052509.
- [94] A.J. de Nijs, D. Zhao, H.L. Bethlem, H. Linnartz, W. Ubachs, *Jms* 292 (2013) 20–22.
- [95] A. Carrington, D.A. Ramsay, *Phys. Scr.* 25 (1982) 272.
- [96] U. Hechtfisher, J. Rostas, M. Lange, J. Linkemann, D. Schwalm, R. Wester, A. Wolf, D. Zajfman, *J. Chem. Phys.* 127 (2007).
- [97] K. Hammami, L.C. Owono Owono, N. Jaidane, Z. Ben Lakhdar, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 853 (2008) 18–26.
- [98] T. Amano, *Astrophys. J. Lett.* 716 (2010) L1–L3.
- [99] T. Amano, *J. Chem. Phys.* 133 (2010).
- [100] H.S.P. Müller, *Astron. Astrophys.* 514 (2010).
- [101] S.P.A. Sauer, *J. Chem. Phys.* 133 (2010).
- [102] F. Turpin, T. Stoecklin, A. Voronin, *Astron. Astrophys.* 511 (2010).
- [103] M. Danko, J. Orszagh, M. Ďurian, J. Kočišek, M. Daxner, S. Zöttl, J.B. Maljković, J. Fedor, P. Scheier, S. Denifl, Š. Matejčík, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* 46 (2013).
- [104] B. Godard, J. Cernicharo, *Astron. Astrophys.* 550 (2013) A8.
- [105] S.P.A. Sauer, V. Špirko, *J. Chem. Phys.* 138 (2013).
- [106] Z. Biglari, A. Shayesteh, A. Maghari, *Comput. Theor. Chem.* 1047 (2014) 22–29.
- [107] P.G. Hajigeorgiou, *J. Mol. Spectrosc.* 296 (2014) 17–23.
- [108] Y.-S. Cho, R.J. Le Roy, *J. Chem. Phys.* 144 (2016) 024311.

- [109] B. Gans, F. Holzmeier, J. Krüger, C. Falvo, A. Röder, A. Lopes, G.A. Garcia, C. Fittschen, J.-C. Loison, C. Alcaraz, *J. Chem. Phys.* 144 (2016).
- [110] M. Solimannejad, B.S. Mirhoseini, M.D. Esrafil, *J. Theor. Comput. Chem.* 15 (2016) 1650018.
- [111] L. Galatry, *Phys. Rev.* 122 (1961) 1218–1223.
- [112] R. Ciuryło, J. Szudy, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 57 (1997) 411–423.
- [113] M. Nelkin, A. Ghatak, *Phys. Rev.* 135 (1964) A4–A9.
- [114] R. Blackmore, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 791–800.
- [115] R. Ciuryło, J. Szudy, R.S. Trawiński, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 57 (1997) 551–557.
- [116] K. Levenberg, *Q. Appl. Math.* 2 (1944) 164–168.
- [117] D.W. Marquardt, *J. Soc. Ind. Appl. Math.* 11 (1963) 431–441.
- [118] W. Kołos, L. Wolniewicz, *Rev. Mod. Phys.* 35 (1963) 473–483.
- [119] H. Lefebvre-Brion, R.W. Field, *The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules*, Elsevier Academic Press, Amsterdam, The Netherlands, 2004.
- [120] M. Tamanis, R. Ferber, A. Zaitsevskii, E.A. Pazyuk, A.V. Stolyarov, H. Chen, J. Qi, H. Wang, W.C. Stwalley, *J. Chem. Phys.* 117 (2002) 7980–7988.
- [121] S.N. Yurchenko, L. Lodi, J. Tennyson, A.V. Stolyarov, *Comput. Phys. Commun.* 202 (2016) 262–275.
- [122] J.H. Van Vleck, *Phys Rev* (1929) 467.
- [123] <http://explore.tandfonline.com/page/est/molecular-physics-longuet-higgins-prize>, (2017).
- [124] J.A. Coxon, P.G. Hajigeorgiou, *J. Chem. Phys.* 121 (2004) 2992–3008.
- [125] M.L. Niu, F. Ramirez, E.J. Salumbides, W. Ubachs, *J. Chem. Phys.* 142 (2015) 044302.
- [126] M.L. Niu, A.N. Heays, S. Jones, E.J. Salumbides, E.F. van Dishoeck, N.D. Oliveira, L. Nahon, W. Ubachs, *J Mol Spectr* 315 (2015) 137–146.
- [127] W.M. Kosman, J. Hinze, *J. Mol. Spectrosc.* 56 (1975) 93–103.
- [128] C.R. Vidal, H. Scheingraber, *J. Mol. Spectrosc.* 65 (1977) 46–64.
- [129] A. Pashov, W. Jastrzębski, P. Kowalczyk, *Comput. Phys. Commun.* 128 (2000) 622–634.

Rzeszów, dn. 5.06.2017

Rafał Hakalla