

Autoreferat

1. Imię i Nazwisko:

Piotr Masłowski

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/ artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania:

2008 r. Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, stopień doktora nauk fizycznych w zakresie fizyki

2003 r. Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, tytuł magistra fizyki, specjalność: fizyka komputerowa

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/ artystycznych:

2008 r. – 2012 r. Asystent, Instytut Fizyki, Wydział Fizyki Astronomii i Informatyki Stosowanej, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Toruń, Polska

2009 r. – 2011 r. *Associate Researcher*, JILA, University of Colorado, Boulder, USA

od 2012 r. – Adiunkt, Instytut Fizyki, Wydział Fizyki Astronomii i Informatyki Stosowanej, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Toruń, Polska

od 2015 r. – Dyrektor ds. naukowych Instytutu Fizyki UMK, Toruń, Polska

4. Wskazanie osiągnięcia* wynikającego z 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.):

4.1 tytuł osiągnięcia naukowego:

Szerokopasmowa spektroskopia molekularna wysokiej zdolności rozdzielczej z grzebieniem częstotliwości optycznych.

4.2 Lista publikacji składających się na osiągnięcie wraz z krótkim opisem i szacowanym wkładem:

Jako osiągnięcie naukowe wybrałem jednotematyczny cykl ośmiu publikacji potwierdzających mój wkład w rozwój szerokopasmowej spektroskopii absorpcyjnej o wysokiej zdolności rozdzielczej, wykorzystującej grzebienie częstotliwości optycznych (w skrócie nazywany w dalszej części pracy *grzebieniem*). Przy każdej z publikacji podaję współczynnik *Impact factor* czasopisma z roku publikacji, liczbę cytowań artykułu (wg bazy Web of Science w przypadku artykułów i wg bazy Google Scholar w przypadku

rozdziału książki) i oszacowany przeze mnie mój wkład procentowy. Szerszy kontekst i omówienie znaczenia prac zamieszczony jest w dalszej części autoreferatu.

H1: F. Adler, **P. Masłowski**, A. Foltynowicz, K. Cossel, T. Briles, I. Hartl, J. Ye, *Mid-infrared Fourier transform spectroscopy with a broadband frequency comb*, *Opt. Express*, **18**, 21861 (2010)

Impact factor: 3,939, Liczba cytowań (wg WOS): 130, mój udział w pracy: 35%

W pracy tej wykorzystano skonstruowany wcześniej w laboratorium JILA femtosekundowy optyczny oscylator parametryczny do pierwszych szerokopasmowych pomiarów z wykorzystaniem spektrometru fourierowskiego i grzebienia częstotliwości optycznych w zakresie średniej podczerwieni (zakres pomiarowy spektrometru 2100-3700 cm^{-1}). Wykonano pomiary widm pięciu cząsteczek ważnych dla badań atmosfery i zastosowań w medycynie, wykazując możliwość pomiarów w szerokim zakresie widma ($>200 \text{ cm}^{-1}$) z dużym stosunkiem sygnału do szumu, wysoką rozdzielczością spektralną (do 170 MHz (0.0056 cm^{-1})) i krótkim czasem akwizycji (30 s). Z uwagi na zakres działania spektrometru obejmujący tzw. 'fingerprint region' – zakres widmowy w średniej podczerwieni, obejmujący widma oscylacyjno-rotacyjne wielu molekuł, pomiary te były przełomowe dla technik spektroskopowych z grzebieniem częstotliwości optycznych.

Mój udział w tej pracy polegał na czynnym uczestnictwie w budowie układu pomiarowego, zaprojektowaniu i oprogramowaniu układu do akwizycji danych pomiarowych, współdziałanie w pomiarach i analizie danych pomiarowych oraz edycji manuskryptu.

H2: A. Foltynowicz, **P. Masłowski**, T. Ban, F. Adler, K. C. Cossel, T.C. Briles, J. Ye, *Optical Frequency Comb Spectroscopy*, *Faraday Discussions*, **150**, 1 (2011)

Impact factor: 4,687, Liczba cytowań (wg WOS):51, mój udział w pracy: 35%

Praca ta jest pracą konferencyjną z konferencji *Frontiers in Spectroscopy: Faraday Discussion 150* organizowanej cyklicznie przez Royal Society of Chemistry, w której brałem aktywny udział. W pierwszej części raportuje ona wyniki eksperymentów w zakresie średniej podczerwieni wykorzystujących komórkę absorpcyjną, opisanych w pracy [H1]. W części drugiej przedstawia po raz pierwszy schemat pomiarowy i wyniki ciasnego dowiązania grzebienia częstotliwości do wnęki optycznej o wysokim

współczynnika finezji. Warto podkreślić, że było to pierwsze zaprezentowanie takiego dowiązania w szerokim zakresie widmowym, ograniczonym jedynie przez dyspersję zwierciadeł zastosowanego do pomiarów spektroskopowych. Dzięki takiemu dowiązaniu możliwe było zwiększenie o 2 rzędy wielkości natężenie światła transmitowanego przez wnękę i jednocześnie zawężenie spektralne zębów grzebienia do wartości wyraźnie mniejszych niż szerokość modów wnęki (około 30 kHz) . Użycie wnęki optycznej pozwoliło zwiększyć czułość pomiaru około 100 razy w porównaniu do wykorzystywanej wcześniej komórki o wielu przejściach. Ten sposób dowiązania jest podstawą kolejnych badań przeprowadzonych w kilku ośrodkach naukowych na świecie w następnych latach, publikowanych m.in. w *Nature* i *Science* [1-5].

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na aktywnym udziale razem z innymi autorami tej pracy w budowie układu pomiarowego, zaprojektowaniu i oprogramowaniu układu do akwizycji danych pomiarowych, testowaniu i optymalizacji sposobu dowiązania grzebienia do wnęki optycznej, współudziale w pomiarach i analizie danych pomiarowych oraz wspólnej edycji manuskryptu.

H3: M. Golkowski ; C. Golkowski ; J. Leszczynski ; S. R. Plimpton ; **P. Masłowski**,
A. Foltynowicz, J. Ye, B. McCollister, *Hydrogen-Peroxide-Enhanced Nonthermal Plasma Effluent for Biomedical Applications*,

IEEE Transactions on Plasma Science **40**, 1984 (2012)

Impact factor: 1,024 ,Liczba cytowań (wg WOS): 26, mój udział w pracy: 35%

Powyższa praca opisuje system do nietermicznej sterylizacji i odkażania obiektów wrażliwych na wysoką temperaturę, który został skonstruowany do zastosowań medycznych. Działanie dezynfekujące jest wynikiem działania ozonu, tlenków azotu (wyprodukowanych poprzez wyładowanie w powietrzu) oraz nadtlenu wodoru na niepożądane szczepy bakterii. Szerokopasmowa spektroskopia z grzebieniem częstotliwości optycznych wykorzystana została do precyzyjnego pomiaru stężeń ww. cząsteczek i śledzenia ich dynamiki z rozdzielczością czasową ok. 1,2 s. Praca ta pokazała możliwość precyzyjnego, jednoczesnego określenia składu próbki gazowej nawet w przypadku skomplikowanego widma jej składników oraz możliwość wykrywania cząsteczek bez wcześniejszej wiedzy o ich obecności dzięki pomiarom w

szerokim zakresie obejmującym tzw. '*fingerprint region*'.

Mój udział w tej pracy polegał na bezpośrednim zarządzaniu częścią spektroskopową eksperymentu, w tym określeniu możliwości pomiaru widm interesujących nas molekuł i zaplanowaniu sesji pomiarowych z partnerami zewnętrznymi, a także na modyfikacji i optymalizacji układu pomiarowego, wykonaniu pomiarów (razem z A. Foltynowicz i S. R. Plimpton), analizie danych pomiarowych i opracowaniu wyników oraz przygotowaniu opisu i sposobu prezentacji graficznej wyników części eksperymentalnej do publikacji.

H4: A. Foltynowicz, **P. Masłowski**, A. J. Fleisher, B. Bjork, J. Ye, *Cavity-enhanced optical frequency comb spectroscopy in the mid-infrared – application to trace detection of H₂O₂*, Appl. Phys. B **110**, 163 (2013)

Impact factor: 1,845 ,Liczba cytowań (wg WOS): 81 ,mój udział w pracy: 30%

W pracy tej zaprezentowano pomiary ilości śladowych nadtlenu wodoru w zakresie średniej podczerwieni oraz omówiono szczegółowo technikę dwu-punktowego dowiązania grzebienia częstotliwości optycznej do wnęki o wysokim współczynniku finezji (technika zaprezentowanej w pracy [H2]). Jednocześnie przedstawione pomiary są pierwszymi szerokopasmowymi pomiarami z grzebieniem i wnęką o wysokim współczynniku finezji w zakresie średniej podczerwieni.

Mój udział w tej pracy polegał na znalezieniu zakresu widmowego pozwalającego na pomiar widma nadtlenu wodoru pomimo obecności wody w próbce, dostosowaniu układu pomiarowego do kontrolowanego wprowadzenia próbki nadtlenu wodoru z fazy ciekłej, przeprowadzeniu testów i optymalizacja układu pomiarowego pod kątem obniżenia limitów detekcji oraz napisaniu części tekstu do pracy i wspólnej edycji całej pracy.

H5 **P. Masłowski**, K. Cossel, A. Foltynowicz, J. Ye *Cavity-enhanced direct frequency comb spectroscopy* w *Cavity enhanced Spectroscopy and Sensing*, Springer Series in Optical Sciences, ISBN 978-3-642-40002-5, Springer Heidelberg New York Dordrecht London 2014

Impact factor: Nie dotyczy ,Liczba cytowań (wg Google Scholar): 14 ,
mój udział w pracy: 60%

Artykuł ten jest pracą przeglądową stanowiącą rozdział książki *Cavity Enhanced Spectroscopy and Sensing*, wydanej przez wydawnictwo Springer. Rozdział ten prezentuje podstawy spektroskopii szerokopasmowej z wykorzystaniem grzebienia częstotliwości optycznych, z naciskiem na możliwość wykonania pomiarów z wykorzystaniem wnęki optycznej oraz dowiązania modów lasera femtosekundowego do rezonansów wnęki. Praca ta omawia także wykorzystywane źródła i schematy detekcji oraz możliwe zastosowania a także omawia bardziej szczegółowo kilka wybranych eksperymentów.

Mój udział w powstaniu tej pracy przeglądowej polegał na napisaniu większości tekstu artykułu, przygotowaniu praktycznie wszystkich rysunków, wspólnej z innymi autorami edycji tej pracy i koordynacji tej edycji, przygotowaniu i dostarczeniu artykułu do publikacji.

H6: **P. Masłowski**, K. F. Lee, A. C. Johansson, A. Khodabakhsh, G. Kowzan, L. Rutkowski, A. A. Mills, C. Mohr, J. Jiang, M. E. Fermann, A. Foltynowicz, *Surpassing the path-limited resolution of Fourier-transform spectrometry with frequency combs*, Phys. Rev. A., **93**, 021802 (2016)

Impact factor: 2,716 ,Liczba cytowań (wg WOS): 37 ,mój udział w pracy: 40%

W przedstawionej pracy zaproponowaliśmy szerokopasmową technikę pomiarową wykorzystującą spektrometr fourierowski i grzebień częstotliwości optycznych, która pozwala na zniesienie fundamentalnego limitu rozdzielczości tradycyjnych spektrometrów fourierowskich wykorzystujących termiczne źródła promieniowania. W pracy pokazaliśmy, że możliwy jest pomiar widma niezaburzonego funkcją aparaturową spektrometru nawet w przypadkach gdy tradycyjnie wyznaczana rozdzielczość spektrometru jest dwukrotnie gorsza, niż szerokość mierzonych linii absorpcyjnych. Doniesienia te były poparte wynikami pomiarów cząsteczek CO i CO₂ z dwóch niezależnych laboratoriów z układami wykorzystującymi odpowiednio komórkę absorpcyjną i wnękę o wysokim współczynniku finezji.

Mój udział w powstaniu tego artykułu polegał na określeniu tematyki badawczej pracy, wspólnym, razem z A. Foltynowicz i K. F. Lee, stworzeniu techniki spektroskopii fourierowskiej z rozdzielczością spektralną lepszą niż nominalna, bezpośredniej

opiece i nadzorem nad doktorantem (G. Kowzanem) pracującym w toruńskim laboratorium przy wyjaśnieniu teoretycznym obserwowanego efektu. Doradzałem także przy budowie układu pracującego w średniej podczerwieni, razem z K. Lee przeprowadziłem pomiary wstępne na tym układzie i analizowałem dane z pomiarów cząsteczki CO, napisałem oprogramowanie do analizy danych wykorzystującej nową metodę pomiarową, napisałem większość tekstu manuskryptu i koordynowałem prace prowadzone w Polsce, Szwecji i USA.

H7: G. Kowzan, K. F. Lee, M. Paradowska, M. Borkowski, P. K. Ablewski, S. Wójtewicz, K. Stec, D. Lisak, M. E. Fermann, R. S. Trawiński, **P. Masłowski**, *Self-referenced, accurate and sensitive optical frequency comb spectroscopy with VIPA spectrometer*, Opt. Lett., **41**, 974 (2016)

Impact factor: 3,228, Liczba cytowań (wg WOS): 8, mój udział w pracy: 50%

Praca ta opisuje szerokopasmowy spektrometr VIPA (ang. *Virtually Imaged Phase Array*), działający w zakresie 1.5-1.6 μm , który zbudowano według mojego projektu w Instytucie Fizyki UMK. W pracy przedstawiono sposób kalibracji osi częstotliwości spektrometru wykorzystujący widmo grzebienia z rozdzielonymi poszczególnymi modami oraz porównano na tym samym układzie dwa sposoby dowiązania grzebienia częstotliwości optycznej do rezonansów wnęki - ciasne dowiązanie metodą zaproponowaną w pracy [H2] oraz używaną wcześniej metodą z okresowym przemiataniem rezonansami wnęki przez widmo grzebienia. Wydajność tych dwóch podejść przetestowano analizując linie absorpcyjne cząsteczki CO. Jednocześnie opisane w pracy ciasne dowiązanie grzebienia do rezonansów wnęki optycznej było zastosowane po raz pierwszy w spektrometrze VIPA

Mój udział w tej pracy polegał na zarządzaniu całym projektem, określeniu tematu badawczego pracy, zaprojektowaniu układu pomiarowego, bezpośrednim nadzorem nad doktorantem, w tym pomocy w analizie danych pomiarowych, stworzenie planu publikacji i edycji manuskryptu oraz na rozpowszechnieniu wyników badań.

H8: D. Charczun, G. Kowzan, A. Cygan, R. Trawiński, D. Lisak, **P. Masłowski**,
Broadband and high resolution measurements of cavity loss and dispersion,
Photonics Lett. Poland, **10**, 48 (2018)

Impact factor: brak, liczba cytowań (wg WOS): 0 ,mój udział w pracy: 50%

W przedstawionej pracy wykorzystano technikę pomiarową [H6] pozwalającą na pomiary linii spektralnych węższych od rozdzielczości spektrometru fourierowskiego do szerokopasmowych pomiarów szerokości i częstotliwości rezonansów wnęki optycznej o wysokim współczynniku finezji. Spektrometrem fourierowskim o tradycyjnie obliczonej rozdzielczości równej 250 MHz zmierzono rezonanse wnęki o szerokości 14 kHz z precyzją lepszą niż 100 Hz, bez śladu funkcji aparaturowej. Na podstawie tych wartości wyznaczyliśmy absorpcję i dyspersję próbki gazowej, demonstrując jednocześnie szerokopasmową wersję metod spektroskopii szerokości i przesunięć rezonansów wnęki optycznej. Poprzez szerokopasmowy pomiar tak wąskich rezonansów udowadniamy w pracy, że wykorzystana technika pomiarowa ma zdolność rozdzielczą przynajmniej o 3 rzędy wielkości lepszą niż ta uzyskana w najlepszych komercyjnych spektrometrach fourierowskich. Kolejna praca mojego zespołu o podobnej tematyce, ale opisująca wyniki uzyskane przy pomocy innego rodzaju spektrometru (spektrometru VIPA), w której raportowane są wyniki o podobnej precyzji, została wysłana do publikacji w czasopiśmie *Scientific Reports*. W tym momencie oczekujemy na decyzję edytora po wysłaniu odpowiedzi na recenzje.

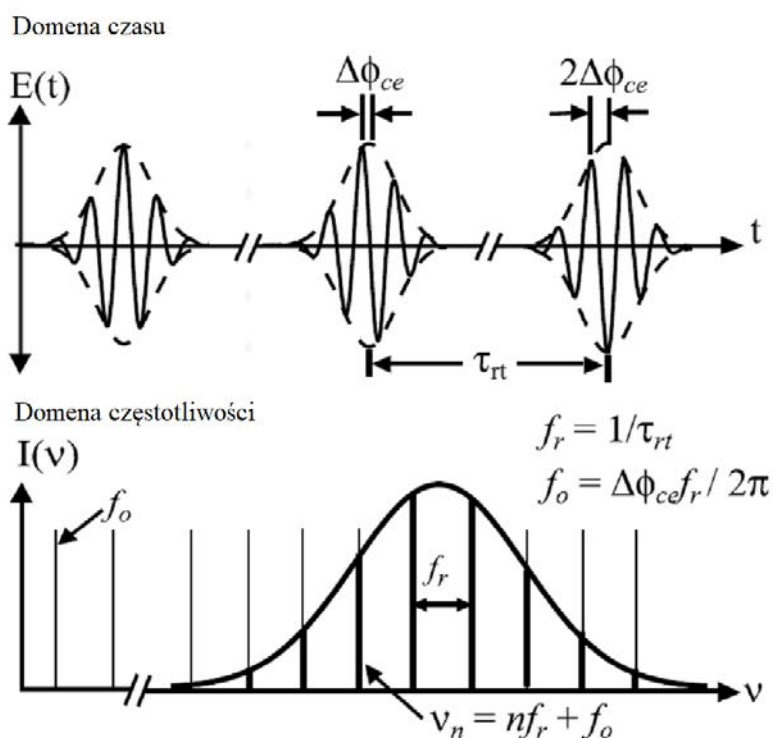
Mój udział w tej pracy polegał na zarządzaniu całym projektem, a w szczególności na określeniu tematu badawczego, opracowaniu koncepcji przeniesienia metod bazujących na pomiarach modów wnęki do spektroskopii szerokopasmowej (razem z D. Lisakiem i A. Cygan), następnie na zaprojektowaniu układu pomiarowego, oraz na bezpośrednim nadzorem nad doktorantem, w tym pomocy w analizie danych pomiarowych, przygotowaniu planu manuskryptu i jego edycji.

4.3 Cele badawcze, wyniki i opis opartych na nich publikacji, wpływ na przyszłe badania:

Wstęp

Opisany powyżej cykl publikacji przedstawia mój wkład w rozwój szerokopasmowych metod pomiarowych wykorzystujących bezpośrednio grzebień częstotliwości optycznych w zastosowaniu do precyzyjnej spektroskopii absorpcyjnej. Krótco po skonstruowaniu pierwszych grzebieni częstotliwości optycznych zauważono potencjał, jaki niosą one dla precyzyjnej spektroskopii absorpcyjnej. Stosowane do tego momentu spektroskopowe techniki szerokopasmowe opierały się na klasycznych, niekoherentnych źródłach światła, w których elementem wyznaczającym zdolność rozdzielczą układu stawał się używany w nich element dyspersyjny, co ograniczało rozdzielczość takich układów do wartości rzędu kilku GHz w przypadku spektrometrów siatkowych i do 30 MHz dla najlepszego komercyjnie dostępnego spektrometru fourierowskiego. W tym ostatnim przypadku, z powodu krótkiej drogi spójności używanych źródeł wykorzystujących zjawisko promieniowania ciała doskonale czarnego, pomiary przy najwyższych rozdzielczościach wymagały stosunkowo długiego czasu uśredniania, aby osiągnąć wysoki stosunek sygnału do szumu w mierzonych widmach. Pod tym względem układy szerokopasmowe nie były w stanie konkurować z metodami spektroskopii laserowej, gdzie rozdzielczość spektralna była lepsza o kilka rzędów wielkości (do pojedynczych kHz, np. [6], a nawet osiągała rozdzielczości mniejsze niż Hz w przypadku optycznych zegarów częstotliwości [7] i ograniczeniem rozdzielczości była jedynie szerokość spektralna linii laserowej. Co więcej, w metodach szerokopasmowych, z powodu ciągłego rozkładu widma używanych źródeł światła, użycie tego typu spektrometrów wraz z wnękami optycznymi o wysokim współczynniku finezji było mało efektywne i praktycznie wykluczało użycie tego typu technik do badań linii widmowych o małym natężeniu. W przypadku użycia laserów impulsowych o krótkich impulsach (poniżej pikosekundy) ale bez stabilizacji fazy pomiędzy impulsami, uzyskano szerokopasmowe widmo i wiązkę o wysokiej jasności i koherencji przestrzennej. Wciąż jednak wykorzystanie ich w połączeniu z wnękami optycznymi pozostawało mało efektywne, a rozdzielczość spektralna i precyzja wyznaczenia osi częstotliwości zależała od użytego spektrometru. Alternatywą dla wyżej wymienionych metod jest promieniowanie synchrotronowe, jednak także i one mają ograniczone zastosowanie do układów z wnękami optycznymi a dodatkowo niska dostępność i

wysoki koszt tego typu źródeł wyklucza ich szersze zastosowanie jako źródeł światła. Z oczywistych względów źródła te nie pozwalają więc na zbudowanie przenośnych lub chociażby przewoźnych spektrometrów do zastosowań w terenie czy w gabinetach medycznych.

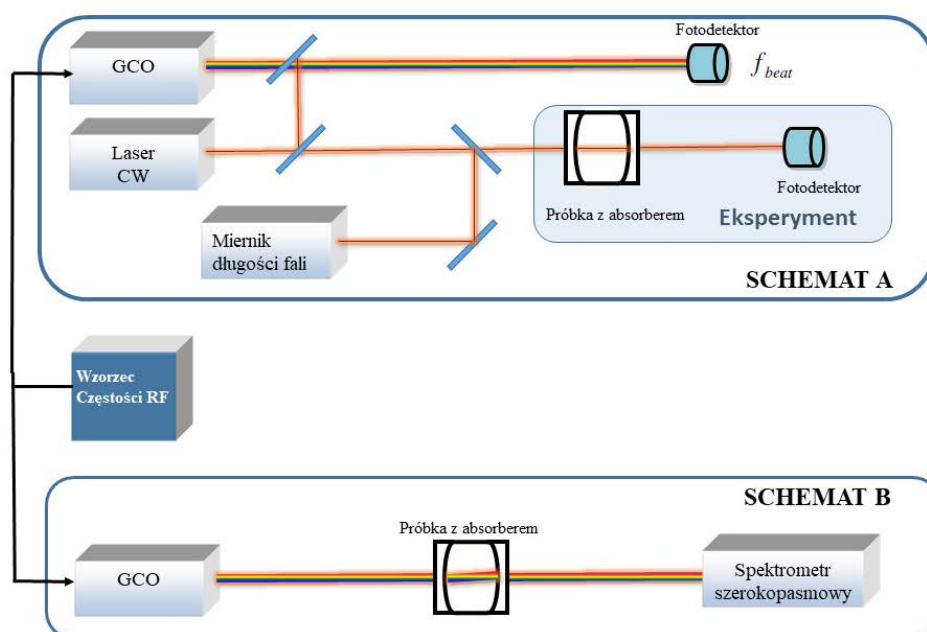


Rys. 1 Przedstawienie grzebienia częstotliwości optycznych w dziedzinie czasu (panel górny) i częstotliwości (panel dolny). W dziedzinie czasu jest to ciąg krótkich impulsów oddzielonych w czasie o τ_{rt} , dla których zmiana fazy pomiędzy obwiednią impulsu a jego nośną zmienia się o stały czynnik $\Delta\phi_{ce}$. W domenie częstotliwości widmo grzebienia składa się z dyskretnych linii laserowych (zębów) o częstotliwościach równych ν_n , gdzie n jest numerem porządkowym wybranego zęba (liczba całkowita rzędu 10^6). Częstotliwość f_o jest częstotliwością offsetową, będąca przesunięciem pierwszego zęba grzebienia od 0. Rysunek z pracy [8].

Alternatywa pojawiła się w roku 1999 wraz ze skonstruowaniem grzebieni częstotliwości optycznych [9, 10], czyli laserów femtosekundowych o częstościach repetycji i przesunięciu fazy pomiędzy kolejnymi impulsami ustabilizowanymi do wzorców częstotliwości radiowych. W domenie częstotliwości taki ciąg impulsów odpowiada to szerokiemu widmu równoodległych, wąskich linii laserowych o precyzyjnej i dokładnej osi częstotliwości [11, 12]. Schematycznie ciąg impulsów grzebienia częstotliwości optycznych i widmo grzebienia przedstawiono na Rys. 1.

Wynalezienie grzebienia częstotliwości optycznych szybko zaowocowało pomysłem jego zastosowania poza metrologią częstotliwości do spektroskopii atomowej i molekularnej. Pojawiły się dwie możliwości wykorzystania grzebienia w badaniach

spektroskopowych, które zostały przedstawione schematycznie na Rys. 2. Pierwsza (Rys. 2 SCHEMAT A) polegała na użyciu grzebienia jako precyzyjnego miernika częstotliwości światła lasera o pracy ciągłej, który w oddzielnej części eksperymentu próbkował atomy lub molekuly. Druga, bardziej ciekawa możliwość, to wykorzystanie bezpośrednio światła grzebienia do próbkowania absorpcji lub stymulowania emisji w szerokim zakresie spektralnym (Rys. 2 SCHEMAT B). To drugie podejście jest odpowiednikiem jednoczesnego pomiaru z tysiącami lub dziesiątkami tysięcy laserów o pracy ciągłej, charakteryzującymi się wąskimi spektralnie modami i częstością każdego z nich znaną z niepewnością kilku kHz lub lepszą.



Rys 2. Różne sposoby wykorzystania grzebienia w spektroskopii absorpcyjnej. SCHEMAT A – spektroskopia z referencją do grzebienia częstotliwości optycznych, gdzie częstość lasera próbkującego molekuly jest mierzona przy pomocy grzebienia, SCHEMAT B – wykorzystanie bezpośrednio tysięcy linii grzebienia do pomiaru absorpcji w szerokim zakresie spektralnym . GCO – grzebień częstotliwości optycznych, Laser CW – laser próbkujący o pracy ciągłej, f_{beat} - różnica częstotliwości pomiędzy laserem CW a najbliższym zębem grzebienia mierzony dzięki detekcji heterodynowej.

Szczególnie ciekawym była możliwość efektywnej transmisji światła grzebienia przez wnękę optyczną o wysokim współczynniku finezji (F). Ten wysoki poziom transmisja przez wnękę optyczną jest bezpośrednim następstwem podobnej struktury widma grzebienia częstotliwości optycznych i widma rezonansów wnęki optycznej. Sama wnęka optyczna pozwala na znaczące wydłużenie efektywnej drogi optycznej wiązki laserowej przez badaną próbkę, przez co absorpcja jest zwiększona o czynnik

równy $2F/\pi$, co pozwala zwiększyć czułość układu setki lub tysiące razy [13, 14]. Połączenie takie pozwalało myśleć o pomiarach całych pasm słabych linii molekularnych czy zastosowaniach bazujących na detekcji śladowych ilości gazów, w tym związanych z wykrywaniem substancji niebezpiecznych i szeroko rozumianym bezpieczeństwem czy z diagnostyką medyczną.

Pierwsze zademonstrowanie takiego podejścia do spektroskopii szerokopasmowej wykorzystywało częściowo ustabilizowany laser femtosekundowy [15], przy czym precyzja osi częstotliwości rejestrowanego widma i osiągnięta zdolność rozdzielcza ograniczone były przez parametry układu detekcyjnego (w cytowanej pracy był to spektrometr siatkowy). Oś częstotliwości w pełni ustabilizowanego grzebienia wykorzystano po raz pierwszy w przypadku pomiarów częstotliwości dwu-fotonowych przejść Rb [16, 17], nazywając taką technikę *Direct Frequency Comb Spectroscopy* - spektroskopią z bezpośrednim wykorzystaniem grzebienia częstotliwości optycznych. Szczegółowe wprowadzenie do tej techniki wraz z referencjami można znaleźć w pracy przeglądowej [H5].

Opis osiągnięcia

Wyniki mojej pracy naukowej nad rozwojem spektroskopii z bezpośrednim wykorzystaniem grzebienia częstotliwości optycznych zawarto w przedstawionym cyklu prac [H1-H8]. Swoją pracę w tej tematyce rozpocząłem w roku 2009 w laboratorium profesora Juna Ye w JILA (Boulder, USA). **Pierwszym osiągnięciem było zbudowanie kompletnego układu szerokopasmowego spektrometru fourierowskiego z grzebieniem częstotliwości optycznych działającego w zakresie średniej podczerwieni [H1].** Dzięki możliwości pracy w tym szerokim zakresie widmowym obejmującym linie absorpcyjne wielu cząsteczek (z tego powodu nazywanym z ang. *fingerprint region*), układ ten pokazał możliwość zbudowania uniwersalnego urządzenia, łączącego zalety spektroskopii laserowej i szerokopasmowej. **Następnym krokiem było zademonstrowanie po raz pierwszy na świecie do celów spektroskopowych ciasnego dowiązania grzebienia częstotliwości optycznych do rezonansów wnęki o wysokim współczynniku finezji [H2, H4] w szerokim zakresie widmowym.** W tym celu wykorzystano tzw. dwupunktowe dowiązanie przy użyciu metody stabilizacji Pounda-Drevera-Halla (PDH) [18]. Dzięki zastosowaniu po raz pierwszy do pomiarów z grzebieniem częstotliwości optycznych specjalnego detektora auto-balansującego [19], uzyskano stabilność

transmisji przez wnękę na poziomie poniżej procenta. Ten sposób dowiązania został wykorzystany w następnych latach w eksperymentach spektroskopowych przeprowadzonych w kilku ośrodkach naukowych na świecie, publikowanych m.in. w *Nature* i *Science* [1-5]. Jednocześnie w pracy [H4] zinterpretowano dyspersyjny kształt linii widmowych mierzonych z wykorzystaniem wnęki optycznej oraz zaproponowano profil linii widmowych uwzględniający wpływ przesunięć rezonansów wnęki w wyniki dyspersji próbki gazowej. Mój udział w tych pracach obejmował dwa główne obszary: w pierwszym przypadku była to budowa spektrometru - m.in. budowa układu do pomiaru częstotliwości offsetowej wiązki podczerwonej, budowa i określenie parametrów wnęki optycznej, integracja komórki absorpcyjnej o wielu przejściach, oraz zaprojektowanie i zaprogramowanie systemu akwizycji danych, będącego w stanie dokonać szybkiej akwizycji danych z wysoką zdolnością rozdzielczą osi napięcia, co jest kluczowe dla przeprowadzenia pomiarów szerokopasmowych ze spektrometrem fourierowskim. Napisane oprogramowanie pozwalało na podgląd mierzonych danych w czasie rzeczywistym zarówno w domenie czasu jak również zmierzonego widma, a także rejestrowanie innych parametrów układu, m. in. częstotliwości sterujących grzebieniem i jakości pętli sprzężenia zwrotnego stabilizujących grzebienie. Jednocześnie razem ze współpracownikami pracowałem nad opracowaniem techniki ciasnego dowiązania grzebienia do rezonansów wnęki optycznej m.in. rozwiązując problem doboru optymalnej częstotliwości offsetowej czy określenia sposobu współdziałania dwóch pętli sprzężenia zwrotnego stabilizujących częstotliwość offsetową i częstotliwość repetycji dla zapewnienia stabilnej, szerokopasmowej transmisji. Kolejnym ważnym elementem była budowa i testy detektora z automatycznym balansem sygnałów z dwóch diod, wykonane razem z A. Foltynowicz, które pozwoliły znacząco zminimalizować szum amplitudowy w układzie. Drugi obszar to same pomiary widm absorpcyjnych i analiza danych pomiarowych. W pracach [H1], [H2] wspólnie z innymi autorami: wybrałem gazy molekularne do zmierzenia i ustaliłem warunki pomiaru, wspólnie wykonywałem, analizowałem część tych pomiarów i interpretowałem ich wyniki.

Jednym z ważniejszych osiągnięć w tych pracach było wprowadzenie wspólnie z A. Foltynowicz sposobów analizy i prezentacji danych z precyzyjnej laserowej spektroskopii molekularnej do tworzącej się nowej techniki pomiarowej. Obejmowało to między innymi symulacje kształtu widma dla danych warunków pomiarowych bazujące na danych ze spektroskopowych baz danych, dopasowywanie modeli linii widmowych dla wyznaczenia parametrów kształtu

zmierzonych linii, w tym wprowadzenie jednoczesnego dopasowania modelu absorpcji wielu linii i wielu molekuł w szerokim zakresie częstotliwości czy weryfikację jakości zmierzonych danych poprzez wykreślanie różnic między wartościami zmierzonymi a dopasowanym modelem teoretycznym. W przypadku grup zajmujących się grzebieniami częstotliwości optycznych podejście zaczęło być szeroko stosowane dopiero po publikacji prac [H1]-[H4], przykładowo w pracach [20-23].

Bardzo dobrym przykładem użycia rozwijanych metod w badaniach stosowanych było wykorzystanie ich do diagnostyki produktów plazmy wytwarzanych w celu niskotemperaturowej dezynfekcji sprzętu medycznego [H3]. We współpracy z naukowcami z University of Colorado School of Medicine w Denver oraz z Department of Bioengineering, University of Colorado w Denver zastosowaliśmy zbudowany spektrometr fourierowski działający w zakresie średniej podczerwieni do określenia koncentracji cząsteczek ozonu, nadtlenu wodoru, podtlenu i dwutlenku azotu, jak również formaldehydu. W opisywanym w pracy [H3] urządzeniu, reaktywne formy tlenu i tlenki azotu były głównie odpowiedzialne za działanie bakteriobójcze wytworzonej mieszanki gazowej. Szerokopasmowe pomiary absorpcyjne w zakresie od 2720 cm^{-1} do 2920 cm^{-1} pozwoliły wyznaczyć koncentracje tych wszystkich molekuł pomimo dużej ilości wody, a czasowa zdolność rozdzielcza około 1,2 s pozwoliła zarejestrować zmiany ich koncentracji w czasie. Częściowo dzięki tym pomiarom proponowana metoda dezynfekcji została skomercjalizowana przez firmę Sterifre. Przedstawione w pracy pomiary miały dużą wartość dla współpracowników zewnętrznych, z uwagi na brak możliwości pomiarów nadtlenu wodoru w obecności dużych ilości wody przez czujniki chemiczne. Nie było to problemem dla zbudowanego przez nas spektrometru dzięki połączeniu działania w szerokim zakresie spektralnym i dużej zdolności rozdzielczej. **Praca ta pokazała możliwość precyzyjnego określenia składu próbki gazowej nawet w przypadku skomplikowanego widma jej składników oraz możliwość wykrywania cząsteczek bez wcześniejszej wiedzy o ich obecności dzięki pomiarom w szerokim zakresie obejmującym tzw. 'fingerprint region'.**

Po powrocie do Instytutu Fizyki na Uniwersytecie Mikołaja Kopernika kontynuowałem prace nad rozwijaniem tej techniki pomiarowej i zastosowaniem jej w metrologii fazy gazowej. Bazy parametrów linii widmowych i widm absorpcyjnych różnych molekuł (np. HITRAN [24] czy PNNL [25]), są niezmiernie ważne zarówno w badaniach podstawowych jak i zastosowaniach, ponieważ ich precyzja i dokładność określają

niepewność, z jaką wyznacza się parametry środowiska w którym znajdują się molekuly np. ciśnienie, temperatura czy kompozycja gazu. Te z kolei są kluczowe dla badań zmian klimatu czy satelitarnego monitorowania zanieczyszczeń atmosfery. Rozwijane przez nasz zespół techniki spektroskopii szerokopasmowej umożliwiają wyznaczania parametrów dziesiątek linii widmowych jednocześnie, co ma fundamentalne znaczenie w metrologii, gdyż niweluje wpływ wolnych dryfów układu pomiarowego, zwiększając dokładność wyznaczonych parametrów. Tematyka ta była w pewien sposób naturalnym połączeniem wiedzy z zakresu badań kształtu linii widmowych, zdobytej w okresie prac nad pracą doktorską z nowo zdobytą wiedzą na temat laserów femtosekundowych i grzebieni częstotliwości optycznych oraz ich stabilizacji do wzorców radiowych i optycznych.

W trakcie pracy w Instytucie Fizyki UMK w Laboratorium Spektroskopii Ultraszybkiej i Ultraczułej, zbudowano pod moim kierownictwem dwa szerokopasmowe spektrometry wykorzystujące grzebienie częstotliwości optycznych: spektrometr fourierowski, działający w zakresie od 1 μm do 2 μm i spektrometr z etalonem optycznym nazwanym z ang. *Virtually Imaged Phase Array* (VIPA) [23, 26], działający w zakresie 1.5 μm - 1.6 μm . Obydwa wyposażone mogą być połączone z wnęką optyczną o wysokim współczynniku finezji. Budowa dwóch niezależnych układów pomiarowych w tym samym laboratorium umożliwia porównanie takich układów i ich wydajności. Jednak głównym motywem budowy spektrometru z etalonem VIPA, było zbudowanie szerokopasmowego układu do pomiarów czasowo-rozdzielczych o rozdzielczości czasowej rzędu dziesiątek μs [27]. Własności te będą wykorzystane w przyszłych eksperymentach na pograniczu fizyki i chemii molekularnej i czasowo-rozdzielczych pomiarów przebiegu reakcji chemicznych, z możliwością pomiarów widm nietrwałych cząsteczek. Jednocześnie układ ten jest pierwszym i dotychczas jedynym tego typu układem w Europie. Prace nad układem z etalonem VIPA zaowocowały publikacją w *Optics Letters* [H7], w której wykorzystano przefiltrowane widmo grzebienia częstotliwości optycznych do dokładnego scharakteryzowania osi częstotliwości uzyskiwanego widma. W pracy tej porównano także dwie techniki dowiązania grzebienia do wnęki optycznej: metodę ciasnego dowiązania metoda Pounda-Drevera-Halla (PDH) [18], zapewniającą ciasne dowiązania modów grzebienia do rezonansów wnęki i wysoką transmisję przez wnękę, oraz metodę z okresowym przemiataniem częstotliwości zębów grzebienia przez rezonanse wnęki (tzw. *dither lock*), która jest metodą prostszą, ale o małej transmisji światła przez wnękę optyczną.

Jednocześnie przedstawiona praca [H7] była pierwszą i dotychczas jedyną pracą w której wykorzystano ciasne dowiązanie grzebienia do wnęki optycznej [H2] przy pomocy metody PDH do pomiarów z wykorzystaniem spektrometru VIPA.

W tym samym okresie, w ramach prac nad rozwinięciem metod spektroskopii fourierowskiej, pokazaliśmy, że w przypadku użycia grzebienia częstotliwości optycznych jako źródła światła w interferometrze Michelsona, zniesione jest tradycyjne ograniczenie na osiągalną rozdzielczość spektralną [H6]. W przypadku tradycyjnego termicznego źródła światła widmo zmierzone spektrometrem fourierowskim jest splotem widma użytego źródła światła i funkcji aparaturowej (w przypadku interferometru Michelsona jest to funkcja sinc), której szerokość jest zależna od maksymalnej różnicy drogi optycznej w pomiarze. Oznacza, to, że w przypadku pomiaru widma źródła o szerokości spektralnej znacznie mniejszej niż szerokość wspomnianej funkcji aparaturowej, np. w przypadku pojedynczej linii laserowej, szerokość spektralna zarejestrowanego przez spektrometr widma jest w znacznym stopniu zdeterminowana szerokością funkcji sinc, odwrotnie proporcjonalną do maksymalnej różnicy dróg optycznych (Δ_{max}) w obydwu ramionach interferometru.

Jednak w przypadku pomiarów widma grzebienia częstotliwości optycznych możliwe jest takie dobranie Δ_{max} , aby dla każdego z wybranych zębów grzebienia jego funkcja aparaturowa miała miejsca zerowe w pozycjach sąsiednich modów grzebienia (szczegóły można znaleźć na Rys. 2 w pracy [H6] i jego opisie w tekście). Z uwagi na fakt, że odległości pomiędzy zębami grzebienia są stałe w szerokim zakresie widmowym (na poziomie względnym 10^{-21} [28]), warunek zerowania się funkcji aparaturowej jest spełniony jednocześnie dla tysięcy zębów grzebienia. W pracy [H6], razem ze współpracownikami ze Szwecji i USA, zaprezentowaliśmy wyniki moich symulacji takiego widma jak również wyniki doświadczalne z dwóch niezależnych od siebie układów pomiarowych, jednego działającego w zakresie średniej podczerwieni i wykorzystującego komórkę o wielu przejściach oraz drugiego, działającego w zakresie bliskiej podczerwieni i wyposażonego we wnękę optyczną. W obu przypadkach zarejestrowaliśmy linie absorpcyjne o szerokości spektralnej równej 0.3 i 0.4 rozdzielczości nominalnej (równej c/Δ_{max} , gdzie c jest prędkością światła, a rozdzielczość wyrażono w Hz) i bez żadnego wpływu funkcji aparaturowej w granicach szumu pomiarowego. Przedstawiona metoda pomiarowa została nazwana *Comb-based Fourier Transform Spectroscopy with sub-nominal resolution*. Wyniki

doświadczalne udowadniają, że w przypadku zastosowania tej metody tradycyjne ograniczenie na rozdzielczość spektralną spektrometru fourierowskiego [29] zostaje zniesione.

Spektroskopia fourierowska z użyciem grzebienia częstotliwości optycznych ze znacząco lepszą rozdzielczością spektralną i czasową od konwencjonalnej spektroskopii fourierowskiej otwiera nowe możliwości w różnych dziedzinach, od biologii, medycyny po badania fundamentalne w fizyce czy chemii. Te wyniki uważam za najważniejsze osiągnięcie w przedstawionym cyklu prac. Dzięki zniesieniu ograniczenia rozdzielczości spektralnej w spektrometrii fourierowskiej oraz wysokiej precyzji osi częstotliwości z grzebienia częstotliwości optycznych po raz pierwszy uzyskaliśmy możliwość zastosowania spektroskopii szerokopasmowej do najbardziej precyzyjnych i dokładnych pomiarów w spektroskopii molekularnej. Praca [H6], opisująca to osiągnięcie, została już zacytowana 37 razy w ciągu trzech lat, które upłynęły od jej publikacji.

Naturalnym następstwem tej pracy było zastosowanie wypracowanej techniki do pomiarów rezonansów wnęki optycznej o wysokim współczynniku finezji. Prace takie są unikalne w skali światowej i są aktualnie prowadzone niezależnie na Uniwersytecie w Umea [30], jak i w naszym laboratorium. W naszej pierwszej publikacji na ten temat [H8] pokazaliśmy rekordową rozdzielczość spektralną mierząc rezonanse o szerokości połówkowej 14 kHz (15 razy węższe od rezonansów wnęki z pracy [30]) i wyznaczając częstotliwości rezonansów wnęki i ich szerokość z precyzją odpowiednio 30 Hz i 56 Hz. Odpowiada to precyzji względnej wyznaczenia częstotliwości rezonansu wnęki na poziomie $1,5 \times 10^{-13}$. **Osiągana rozdzielczość spektralna jest lepsza przynajmniej o 3 rzędy wielkości od rozdzielczości spektralnej najlepszego spektrometru fourierowskiego dostępnego komercyjnie (30 MHz).** Osiągane parametry mierzonych widm pozwalają na zastosowanie tej szerokopasmowej techniki do pomiarów wcześniej niemożliwych, np. do szerokopasmowego wyznaczania współczynnika absorpcji i dyspersji we wnęcie optycznej z pomiarów szerokości i położenia rezonansów wnęki optycznej (odpowiednio metody *cavity mode-width spectroscopy* - CMWS i *cavity mode-dispersion spectroscopy* CMDS). Są to metody, które są rozwijane z moim aktywnym udziałem w Toruniu z użyciem laserów o pracy ciągłej, jak to przedstawiono w części 5 autoreferatu. W pracy [H8] pokazaliśmy również wyznaczanie dyspersji pokryć zwierciadeł tworzących wnękę optyczną o wysokim

współczynniku finezji, aktualnie analizowane są dane z nowych pomiarów wyznaczających parametry kształtów linii CO. Podobnej jakości wyniki (precyzja pomiarów szerokości i częstotliwości modów wnęki) uzyskano także przy pomocy spektrometru wyposażonego w etalon VIPA. W tym przypadku opierając się na parametrach rezonansów wnęki zarejestrowano widma absorpcyjne i dyspersyjne cząsteczki CO i przeanalizowano przy pomocy profili linii widmowych uwzględniających efekty nieopisywane profilem Voigta (patrz część 5 autoreferatu). Nasza praca opisująca te wyniki została wysłana do publikacji w czasopiśmie *Scientific Reports*. W tym momencie oczekujemy na decyzję edytora po wysłaniu odpowiedzi na recenzje

Wpływ na rozwój dyscypliny i grupy badawczej

Prowadzone przeze mnie badania cieszą się szerokim zainteresowaniem grup z całego świata. Po otrzymaniu stopnia doktora wygłosiłem 17 referatów na konferencjach zagranicznych, w tym 7 referatów zaproszonych na konferencjach międzynarodowych, wliczając w to dwa referaty zaproszone na największej konferencji technik laserowych organizowanej przez Optical Society of America (OSA) –CLEO (w roku 2011 i 2017) oraz 12 referatów zaproszonych w innych ośrodkach w kraju i za granicą. W ramach współpracy międzynarodowej miałem znaczący wkład w budowę spektrometrów szerokopasmowych z grzebieniami częstotliwości optycznych i układach wykorzystujących grzebienie częstotliwości optycznych w takich instytucjach jak IMRA America, R&D Department, Ann Arbor, USA (mój wkład obejmował: projekt systemu akwizycji danych, oprogramowanie do analizy danych pomiarowych, projekt i pomoc w budowie wnęki optycznej w zakresie średniej podczerwieni i systemu dowiązania do niej grzebienia), Instytut Fizyki w Zagrzebiu, Chorwacja (opracowanie rozwiązania i pomoc w stabilizacji lasera femtosekundowego w sposób hybrydowy do wzorca częstotliwości radiowej i wzorca optycznego jednocześnie), DESY, Hamburg, Niemcy (projekt całego spektrometru, budowa układu do stabilizacji i przestrajania grzebienia, oprogramowanie do analizy danych pomiarowych pozwalające na rozdzielczość sub-nominalną, doradztwo przy budowie komórki absorpcyjnej, układu próżniowego i układu pomiaru ciśnienia) i INP - Leibniz Institute for Plasma Science and Technology, Greifswald, Niemcy (projekt spektrometru, oprogramowanie do analizy danych pomiarowych pozwalające na rozdzielczość sub-nominalną) czy PTB, Brunshwik, Niemcy (doradztwo w sposobie analizy danych z komercyjnego spektrometru fourierowskiego wyposażonego w grzebień częstotliwości optycznych). Współorganizowałem także

(jako *Deputy Director*) Szkołę Zimową pt. *Optical Frequency Combs - from multispecies gas sensing to high precision interrogation of atomic and molecular targets*, która odbyła się w Abdus Salam International Centre for Theoretical Physics (ICTP) w Triescie (Włochy) i zgromadziła znakomite grono 18 wykładowców, będących uznanymi specjalistami w dziedzinie i pionierami w zakresie budowy i wykorzystania grzebienia częstotliwości optycznych (więcej informacji pod adresem: <http://indico.ictp.it/event/7593/>). Byłem także członkiem podkomitetu naukowego poświęconego metrologii i grzebieniom częstotliwości optycznych ('Precision Metrology and Frequency Combs') na konferencji CLEO/Europe-EQEC 2017 organizowanej wspólnie przez European Physical Society (EPS) i OSA oraz aktualnie pełnię funkcję przewodniczącego tego podkomitetu w ramach przygotowań do tegorocznej edycji tej konferencji. Jednocześnie zostałem wybrany przez EPS jednym z dwóch General Chair całej konferencji EQEC 2021, czyli następnej jej edycji.

Ważnym dla mnie następstwem prowadzonych badań i osiągnięć naukowych jest stworzenie w Toruniu grupy utalentowanych i wysoko zmotywowanych młodych badaczy pracujących nad opisywanymi zagadnieniami. W tym momencie grupa liczy troje studentów i troje doktorantów, których jestem promotorem pomocniczym lub opiekunem naukowym. Do grupy także należy osoba na stażu podoktorskim – dr Akiko Nishiyama, która dołączyła do nas z grupy prof. Kaoru Minoshimy z University of Electro-Communications w Tokio, Japonia. Jej pobyt jest finansowany przez Japanese Society for Promotion of Science (JSPS) poprzez prestiżowy grant Overseas Research Fellowships, który uzyskała przedstawiając wspólnie przez nas opracowany plan badań na czas jej pobytu. Z kolei mgr inż. Grzegorz Kowzan, korzystając ze wsparcia programu NCN Etiuda, właśnie powrócił z pobytu w Stony Brook University (USA) w grupie prof. Toma Allisona, gdzie zajmował się pionierskim zastosowaniem grzebieni optycznych do pomiarów czasowo-rozdzielczych z wykorzystaniem wnęk optycznych [31]. Członkowie stworzonej grupy badawczej wielokrotnie otrzymywali wyróżnienia i nagrody na konferencjach krajowych i międzynarodowych: mgr inżynier Grzegorz Kowzan otrzymał wyróżnienie i nagrodę za najlepszy poster na III i IV Polskiej Konferencji Optycznej (2013 i 2015) oraz nagrodę *Amat Mills Award for young spectroscopist* na międzynarodowej konferencji The 24th Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Dijon, Francja w roku 2015, a także nagrodę Award of distinction by EGAS Board przyznana na konferencji EGAS w Krakowie w roku 2018. Dr Akiko Nishiyama otrzymała nagrodę *Young Female Scholar Outstanding Research*

Achievement Award (Kashiko Kodate Award) przyznana przez The Japan Society of Applied Physics w roku 2018.

Plany badawcze

Bazując na uzyskanych wynikach i szerokich kontaktach naukowych opracowałem także plan badań, które będą prowadzone w Laboratorium Spektroskopii Ultraszybkiej i Ultraczulej Instytutu Fizyki UMK w następnych latach. W najbliższym okresie zostaną zbudowane dwa spektrometry działające w średniej podczerwieni od 3 do 5 μm (w ramach trwającego grantu NCN) oraz w zakresie od 6 do 8 μm (sfinansowanego w ramach programu POIR Infrastruktura badawcza). Umożliwi to realizowanie zadań badawczych w pełni wykorzystujących potencjał opracowanych metod pomiarowych, w tym między innymi:

- badanie możliwości powstania cząsteczek prebiotycznych w fazie gazowej. W ostatnich latach pojawiło kilka hipotez na możliwość powstania cząstek prebiotycznych w przestrzeni kosmicznej, a w konsekwencji na drogę do powstania życia we Wszechświecie. Większość z nich zakłada przebieg reakcji chemicznych na ziarnach lodu, jednak istnieją prace teoretyczne wskazujące na możliwość powstania prebiotyków, np. cząsteczki formamidu (H_2NCOH) w fazie gazowej poprzez reakcję wolnego rodnika NH_2 i formaldehydu [32, 33] (obydwie te molekuły były obserwowane w przestrzeni międzygwiazdowej). W tym konkretnym przypadku w celu umożliwienia precyzyjnych pomiarów przebiegu tej reakcji budowany spektrometr VIPA zostanie doposażony w lasery do fotodysocjacji cząsteczek NH_3 i co umożliwi pomiary czasowo rozdzielcze w szerokim zakresie widmowym. Jednocześnie planowane jest zmierzenie z wysoką zdolnością rozdzielczą widm referencyjnych substratów i produktów opisywanej reakcji przy pomocy spektrometru fourierowskiego, które będą użyte jako dane referencyjne w pomiarach czasowo-rozdzielczych. Proponowana technika jest jedyna pozwalającą wykonać zaplanowane badania z uwagi na unikalne połączenie: dużej czułości (poprzez wykorzystanie wnęki optycznej), szerokiego jednoczesnego zakresu spektralnego pomiaru i rozdzielczości czasowej (rzędu 10 μs), umożliwiającej na rejestrację widm nietrwałych cząsteczek. Poza wspomnianą reakcją układ pozwoli na zbadanie innych reakcji prowadzących do powstania cząsteczek prebiotycznych. W dalszej perspektywie planowane jest zbadanie zależności temperaturowych dzięki schłodzeniu wnęki optycznej do temperatur kriogenicznych, czyli zbliżonych do warunków panujących w przestrzeni kosmicznej. Pozwoli to także zmierzyć

szerokopasmowo widma schłodzonych dużych cząsteczek, co zostało już zaprezentowane w przypadku nitometanu, naftalenu [2] czy fulerenów [1].

- badanie kształtów linii cząsteczek i weryfikacja teoretycznych modeli kształtów linii uwzględniających różne efekty zderzeniowe

Wymienione powyżej budowane układy spektroskopowe działające w zakresie od 3 μm do 8 μm umożliwią dostęp do najsilniejszych, fundamentalnych przejść wibracyjno-rotacyjnych dla dziesiątek cząsteczek absorbujących w tym zakresie. Obejmuje to między innymi wszystkie węglowodory (ze względu na wiązanie C-H) czy związki azotu. Z punktu widzenia badań stosowanych, np. badań klimatu, detekcji zanieczyszczeń czy monitorowania procesów przemysłowych, możliwość precyzyjnego i dokładnego wyznaczenia parametrów spektroskopowych dla dziesiątek linii jednocześnie jest jednym z niewielu sposobów uzupełniania spektroskopowych baz danych i ma olbrzymie znaczenie dla możliwości detekcji wybranych molekuł. Jednak aby osiągnąć najwyższą dokładność pomiarów konieczne jest użycie profili teoretycznych pozwalających na odwzorowanie mierzonych kształtów linii z dokładnością sub-procentową w szerokim zakresie ciśnień i temperatur. W tym celu powszechnie stosowany profil Voigta został zastąpiony w bazie HITRAN [24, 34] poprzez częściowo-skorelowany profil Rautiana-Sobelmana [35] (w jego uproszczonej wersji analitycznej wprowadzonej w [36]). W odróżnieniu od profilu Voigta, pozwala on opisywać efekty związane ze skończonym czasem zderzeń pomiędzy absorberem a zaburzaczem [37], zależność rozszerzenia i przesunięcia zderzeniowego od prędkości emiterów (tzw. efekty *speed-dependent*) [38] czy zwężenia Dickiego [39, 40]. Zbudowana aparatura pomiarowa pozwoli na przebadanie zakresu stosowalności wybranych profili teoretycznych w szerokim zakresie ciśnień, jak również dla wielu układów emiter-zaburzacz obejmujących duży zakres stosunku ich mas. Dzięki aparaturze pokrywającej prawie cały zakres widmowy od 1 μm do 8 μm i szerokiemu zakresowi dynamicznemu (dzięki użyciu wnęki optycznej) możliwe będą także pomiary tą samą aparaturą przejść fundamentalnych i kolejnych nadtonów. Takie komplementarne pomiary parametrów przejść dla różnych pasm są świetnym sposobem przetestowania dokładności teoretycznie wyznaczonych potencjałów oddziaływania układów emiter-zaburzacz w szerokim zakresie parametru zderzenia.

W zakresie średniej podczerwieni występuje także szereg przejść cząsteczki wodoru czy deuteru, dla których wyznaczenie z wysoką precyzją częstotliwości przejść pozwala

na testowanie elektrodynamiki kwantowej [41-43]. Wraz ze wzrastającą precyzją uzyskiwanych pomiarów, również w tym zastosowaniu najwyższa dokładność wymaga zastosowania profili linii widmowych bazujących na zaawansowanych modelach zderzeń. Zbudowana aparatura pozwoli na zarówno szerokopasmowe pomiary wielu przejść w tych molekułach jak również będzie mogła być wykorzystana jako podukład wyznaczania częstotliwości lasera o pracy ciągłej (w sposób przedstawiony na Rys. 2 SCHEMAT A) z sub-kHz precyzją z referencją do oficjalnego wzorca częstotliwości lub optycznego zegara atomowego.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych (artystycznych):

Przed uzyskaniem stopnia doktora

- Zaprojektowanie i zbudowanie układu wyznaczającego w czasie rzeczywistym względne przesunięcie linii laserowej z precyzją kilku MHz.

Układ ten działał na podstawie wyznaczania przesunięcia linii laserowej względem rezonansów interferometru Fabry-Perota [44]. Był on wykorzystany do monitorowania częstotliwości lasera barwnikowego, który po podwojeniu częstotliwości próbował pary atomowe Cd w celu pomiaru kształtu linii na długości fali 326,1 nm (patrz osiągnięcie poniżej). Absolutna oś częstotliwości była wyznaczana poprzez jednoczesny pomiar widma absorpcyjnego cząsteczki I₂ wykorzystujący niepodwojoną wiązkę laserową na długości fali ok. 652 nm. Osiągnięta precyzja była ok. 10 razy lepsza od najlepszego komercyjnego miernika długości fali.

- Badania kształtu ciśnieniowo rozszerzonej linii widmowej 326,1 nm ($5^3P_1 - 5^1S_0$) nieparzystego izotopu kadmu w obecności gazu zaburzającego i pierwsza dla tego układu obserwacja zderzeniowej asymetrii linii widmowej oraz efektów zależności parametrów kształtu linii od prędkości.

Widmo promieniowania emitowanego lub absorbowanego przez atomy i cząsteczki zawiera linie spektralne o skończonej szerokości, wynikającej z temperatury badanej próbki, oddziaływania emiterów lub absorberów z otoczeniem czy z czasu życia atomu w stanie wzbudzone. Na kształt linii widmowych mają wpływ takie efekty jak efekt Dopplera, rozszerzenie i przesunięcie zderzeniowe linii czy efekty wyższych rzędów takie jak zależność efektów zderzeniowych od prędkości absorbera/emitera (tzw. efekty

zależności od prędkości, ang. *speed-dependent effects*) [38], asymetria kształtu linii powstała w efekcie skończonego czasu trwania zderzenia między absorberem/emiterem a innym atomem lub cząstką (zaburzaczem) [35], asymetria związana z efektem tzw. mieszania linii (ang. *line-mixing*) [45], asymetria związana z korelacjami między zderzeniami zmieniającymi prędkość i fazę [40], czy zwężenie linii na skutek efektu Dickiego (ang. *Dicke narrowing*) [39, 40].

Na początku nowego tysiąclecia nastąpił znaczny wzrost precyzji laserowych metod spektroskopowych. Pociągnęło to za sobą konieczność wzięcia pod uwagę w analizie linii widmowych tych wszystkich efektów, tak aby stosowane modele kształtu linii były zgodne z pomiarami na podobnym poziomie precyzji i dokładności. Problem ten jest ważny zarówno w badaniach podstawowych –praktycznie cała wiedza, jaką posiadamy o budowie atomów i cząsteczek pochodzi z badań spektroskopowych, jak i w badaniach stosowanych (wliczając w to badania atmosfery i zmian klimatu, kontrola procesów technologicznych czy diagnostyce medycznej), gdzie dokładność wyznaczenia ilości śladowych składników mieszanek gazowych zależy w dużym stopniu od jakości modelu linii absorpcyjnej. Przykładem takiego zapotrzebowania na dokładne modele linii są satelitarne badania klimatu, gdzie dane spektroskopowe molekuł takich jak CO, CO₂ i O₂ muszą być znane z niepewnością lepszą niż 0,5% [46].

Ze względu na duże natężenia linii oraz brak struktury wibracyjno-rotacyjnej, układy atomowe są ciekawym przedmiotem badań efektów zderzeniowych. Przykładem tego są prowadzone badania kształtu ciśnieniowo rozszerzonej linii widmowej 326.1 nm ($5^3P_1 - 5^1S_0$) parzysto-nieparzystego izotopu kadmu ^{113}Cd zaburzonej przez gazy szlachetne. Pomiary spektroskopowe wykonane były metodą laserowo-indukowanej fluorescencji (LIF). Niezerowy spin jądra izotopu ^{113}Cd powoduje, że badana linia widmowa 326.1 nm jest superpozycją dwóch składowych wynikających z rozszczepienia nadsubtelnego stanu 5^3P_1 . W układach, w których linie widmowe emitowane są ze stanów leżących blisko siebie, możliwe jest pojawienie się dodatkowych efektów wpływających na rejestrowany kształt linii. Prowadzone przeze mnie badania obejmowały pomiary ciśnieniowego rozszerzenia, przesunięcia, asymetrii oraz korelacji pomiędzy ciśnieniowym a dopplerowskim rozszerzeniem linii 326.1 nm izotopu ^{113}Cd . Należy tu zaznaczyć, że badania tego typu przed moimi pomiarami prowadzone dla linii molekularnych, i moje pomiary stanowiły one pierwszy przypadek takich badań dla linii atomowych. Przeprowadzone badania pozwoliły na wyznaczenie współczynników ciśnieniowego rozszerzenia i przesunięcia obu składowych nadsubtelnych badanej linii

jak i współczynników ich asymetrii. Stwierdzono występowanie asymetrii zderzeniowej oraz pokazano, że efekty zależności parametrów linii od prędkości, które są zależne od stosunku mas atomu absorbującego do zaburzającego, są obserwowalne już na poziomie wartości tego stosunku równej 1. Wyniki tych badań zostały opublikowane w pracach [44, 47-49] oraz były podstawą mojej pracy doktorskiej.

- Zastosowanie po raz pierwszy atomowego wzorca częstotliwości w spektrometrach CRDS i zejście z dokładnością wyznaczenia częstotliwości optycznych poniżej 1 MHz.

W czasie moich studiów doktoranckich odbyłem staż naukowy w National Institute for Standard and Technology (NIST) w Gaithersburgu, USA, gdzie zacząłem swoją pracę z układem absorpcyjnym opartym na pomiarze czasu zaniku światła we wnęcie optycznej (metoda *cavity ring-down spectroscopy* - CRDS). Jednym z moich zadań było rozbudowanie układu CRDS o część do pomiaru widma potasu, które było mierzone jednocześnie z pomiarem linii absorpcyjnych tlenu cząsteczkowego. Dzięki wykorzystaniu linii atomowych potasu o częstotliwościach wyznaczonych przy pomocy grzebienia częstotliwości optycznych uzyskano precyzję lepszą niż 1 MHz i praca ta była pierwszą demonstracją techniki CRDS z referencją do atomowego wzorca częstotliwości [50].

- Pomiary z wysokim stosunkiem sygnału do szumu i wyznaczenie z wysoką precyzją przejść z pasma A tlenu molekularnego.

Badania nad efektami zderzeniowymi układów molekularnych rozpocząłem w czasie pobytu w NIST (USA) z wykorzystaniem spektrometru CRDS. Brałem udział w badaniach cząsteczki O₂ z referencją do wzorca atomowego (patrz osiągnięcie powyżej), co pozwoliło zmierzyć z wysokim stosunkiem sygnału do szumu 32 przejścia z gałęzi P pasma A cząsteczki O₂ w zakresie widmowym od 12975 cm⁻¹ do 13115 cm⁻¹ oraz wyznaczyć parametry kształtów linii i częstotliwości ich przejść z najlepszą wówczas dokładnością (w przypadku częstotliwości przejść były to wartości < 1 MHz, w porównaniu do wcześniejszych badań wyznaczających częstotliwości przejść z niepewnościami rzędu 30 MHz). Wyniki stanowią przedmiot dwóch publikacji opublikowanych w *Journal of Molecular Spectroscopy* [50, 51]. O jakości uzyskanych danych świadczy fakt, że znalazły się w bazie danych spektroskopowych HITRAN [34] pozostały w niej do dnia dzisiejszego.

Po uzyskaniu stopnia doktora:

- Budowa spektrometru CRDS w Instytucie Fizyki UMK w Toruniu i dowiązanie częstotliwości lasera o pracy ciągłej do rezonansów wnęki optycznej przy pomocy metody Pounda-Drevera-Halla (PDH), umożliwiające zawężenie lasera do poziomu pojedynczych Hz.

Uzyskane podczas pobytu w USA wiedza i doświadczenie zostały wykorzystane praktycznie w Polsce, gdy byłem członkiem zespołu budującego w Instytucie Fizyki UMK w Toruniu pierwszy spektrometr CRDS [52]. Uczestniczyłem m.in. w budowie spektrometru z długością wnęki ustabilizowaną aktywnie do długości fali lasera referencyjnego (*metoda frequency-referenced CRDS – FS CRDS*) gdzie zastosowaliśmy po raz pierwszy w tej technice [53] metodę PDH do dowiązania częstotliwości lasera próbującego do rezonansu zewnętrznej wnęki optycznej. Pozwoliło to na zawężenia spektralne lasera próbującego poniżej szerokości rezonansu wnęki i otworzyło nowe możliwości badawcze. Dzięki takiemu zawężeniu szerokość linii laserowej może zostać zmniejszona do ułamka szerokości rezonansów wnęki, osiągając szerokość spektralną poniżej kHz (do wartości poniżej Hz w przypadku laserów w optycznych zegarach atomowych [7]). Umożliwia to wyznaczenie częstotliwości molekularnych przejść absorpcyjnych z precyzją pojedynczych kHz i potencjalnie sub-kHz (przykładem tutaj są pomiary molekularnego tlenu [54] i CO₂ [55] w obydwu przypadkach z moim udziałem) i wykorzystanie tych wyników do polepszenia przewidywań teoretycznych.

Tak mocne zawężenie linii lasera próbującego do wartości będących ułamkiem szerokości modu wnęki pozwala także na pomiary szerokości i położenia modów wnęki z dużą precyzją i dokładnością. Korzystając z faktu, że z szerokości i przesunięcia modów wnęki optycznej można wyznaczyć odpowiednio współczynnik absorpcji i dyspersji, na tej podstawie zaproponowano i zaprezentowano techniki spektroskopii szerokości modów wnęki (ang. *cavity mode-width spectroscopy* - CMWS) oraz spektroskopii dyspersji wnęki optycznej (ang. *cavity mode-dispersion spectroscopy* - CMWS). Od kilku lat biorę aktywny udział w pracach nad opracowywaniem i ulepszaniem tych technik pomiarowych ([6, 56, 57]), które mają potencjał na osiągnięcie lepszej dokładności od tradycyjnej spektroskopii laserowej, łącznie z metoda CRDS. Duży potencjał ma zwłaszcza spektroskopia dyspersji modów wnęki optycznej, ponieważ wykorzystuje ona jedynie pomiary częstotliwości i jest ona mniej podatna na błędy systematyczne [57].

-Zaprojektowanie i budowa układu kalibrującego oś częstości spektrometru CRDS względem grzebienia częstotliwości optycznych z precyzją sięgającą 1 kHz.

W schemacie spektroskopii z referencją do grzebienia częstotliwości optycznych (przedstawione na Rys.2 SCHEMAT A), część wiązki lasera o pracy ciągłej łączona jest z wiązką grzebienia częstotliwości optycznych i kierowana jest na detektor, co dzięki detekcji heterodynowej pozwala na pomiar różnicy częstotliwości pomiędzy laserem próbkującym a najbliższym zębem grzebienia. Ponieważ częstotliwość każdego z zębów grzebienia może być rutynowo znana z precyzją i dokładnością na poziomie pojedynczych kHz, pomiar taki jednocześnie jest pomiarem częstotliwości lasera próbkującego z referencją do częstotliwości wzorcowej, którą wykorzystuje optyczny grzebień częstotliwości [10]. W ramach prowadzonych przeze mnie badań zbudowałem układ i zaprojektowałem procedurę pomiarową pozwalającą na pomiar częstotliwości absolutnej lasera próbkującego w układzie CRDS przy przestrajaniu w zakresie limitowanym praktycznie tylko zakresem przestrajania lasera próbkującego i szerokością widma grzebienia [58]. Układ ten, z kolejnymi modyfikacjami, został wykorzystany w szeregu badań z zakresu spektroskopii z wykorzystaniem grzebienia [43, 54, 57, 59-61].

- Badania molekularnych widm absorpcyjnych z wysoką zdolnością rozdzielczą, wyznaczające z najlepszą dotychczas dokładnością parametry wybranych linii cząsteczek O₂, CO i CO₂.

Przebudowany spektrometr CRDS posłużył do precyzyjnego wyznaczenia parametrów spektroskopowych linii cząsteczki O₂. Zakres pracy tego instrumentu pracującego w zakresie 680-690 nm obejmuje absorpcyjne pasmo B tlenu cząsteczkowego. W ramach tych badań zmierzono kształty 48 linii z tego pasma, analizując je szeregiem profili uwzględniających różne efekty zderzeniowe oraz wyznaczono parametry ich kształtu i częstotliwości przejść z niepewnością mniejszą niż 1 MHz w większości przypadków [54, 61-64]. Mój wkład polegał na przebudowie spektrometru współprowadzeniu pomiarów oraz współredagowaniu powstałych prac. Badania te zostały podsumowane przez dr hab. Jolantę Domysławską w pracy przeglądowej pt. "A new approach to spectral line shapes of the weak oxygen transitions for atmospheric applications" [60].

O jakości uzyskanych wyników świadczą słowa autorów pracy teoretycznej wykorzystujących dane uzyskane przez wiele grup doświadczalnych, w tym także naszych. Opinia ta brzmi: „The two sets of data from Robichaud *et al.* and Domyslawska *et al.* are, by far, the most accurate O₂ electronic data”. Wskazane prace to prace [50] i

[65], w przypadku pierwszej z nich jestem jej współautorem, a druga praca to pierwsza z cyklu prac o spektroskopii molekularnego tlenu [53, 60-62, 64], w powstaniu których miałem aktywny wkład opisany powyżej.

Podobne podejście zostało wykorzystane w badaniach cząsteczek absorbujących w zakresie 1.5-1.6 μm . Przy wykorzystaniu nowego spektrometru CRDS zbadano w tym zakresie widma cząsteczek CO, analizując profilami kształtów linii opisującymi wszystkie wymienione wcześniej efekty i dostarczając precyzyjnych danych spektroskopowych [56, 58, 59]. Mój wkład w to osiągnięcie polegał na zaprojektowaniu i zbudowaniu układu referencji częstotliwości lasera próbującego, wspólnym przeprowadzeniu części pomiarów, pomocy w analizie danych i współredagowaniu prac. Uzyskane dane mają szczególne znaczenie ze względu na znaczenie tych molekuł dla badania i monitorowania atmosfery i zmian klimatu.

Jednocześnie wiedza i doświadczenie z analizy linii widmowych jest wykorzystywana przeze mnie do współpracy z innymi ośrodkami, m.in. pomagałem w analizie danych pomiarowych dla cząsteczki CO₂ [66] uzyskanych przy pomocy szerokopasmowego spektrometru fourierowskiego na Uniwersytecie w Umea (Szwecja). W pracy tej pokazano po raz pierwszy analizę uwzględniającą efekty zależności parametrów spektroskopowych od prędkości emitera dla danych uzyskanych z bezpośrednim wykorzystaniem grzebienia częstotliwości optycznych. Oznacza to, że technika ta może być z sukcesem stosowana do jednoczesnego pomiaru dziesiątek linii widmowych i wyznaczania parametrów tych linii z uwzględnieniem ww. efektów. Podobnie, współpracowałem z prof. Marco Marangonim z Politechniki w Mediolanie (Włochy) w pomiarach i analizie danych dla cząsteczki CO₂ [55].

- Zaproponowanie po raz pierwszy wyznaczenia zależności od prędkości parametrów kształtów linii z widm bezdopplerowskiej spektroskopii saturacyjnej.

Profile linii widmowych uwzględniające efekty zderzeniowe, w tym efekty zależności parametrów kształtu linii od prędkości emitera, w ostatnich latach stały się niezbędnym narzędziem analizy danych pomiarowych zarejestrowanych w stosunkowo wysokich ciśnieniach (więcej niż 10 Torr). Dowodem tego jest wprowadzenie częściowo-skorelowanego profilu Rautiana-Sobelmana [35] (w jego uproszczonej wersji analitycznej wprowadzonej w [36]) do opisu kształtu linii widmowych zawartych w bazie spektroskopowej HITRAN, stosowanej w badaniach atmosfery. Jednak okazuje się, że efekty zależności parametrów linii widmowych od prędkości mają wpływ także na kształt

linii obserwowanych w bezdopplerowskiej spektroskopii saturacyjnej (dipów Lamba). Problem ten był rozważany w latach 70 i 80-tych ubiegłego wieku, gdy zmierzone technikami spektroskopii bezdopplerowskiej linie molekularne były kandydatem na stworzenie optycznych wzorców częstotliwości, jednak po skonstruowaniu wzorców optycznych opartych na schłodzonych atomach temat ten nie został w pełni przeanalizowany. W pracy [67] oraz w pracy inżynierskiej napisanej pod moją opieką, został przeanalizowany kształt dipu Lamba w przypadku występowania efektów zależności rozszerzenia i przesunięcia linii od prędkości perturbacji, podane zostały szacunki zakresów obserwowalności tych efektów oraz została zaproponowana możliwość bezpośredniego pomiaru z widm saturacyjnych parametrów opisujących zależności parametrów kształtów linii od prędkości. Ta ostatnia możliwość zmieniałaby zupełnie sposób wyznaczenia tych parametrów, które są składnikiem nowej bazy HITRAN i są niezbędne do modelowania kształtów linii molekularnych w szerokim zakresie ciśnień. Otworzyłoby to także drogę do znaczącego zwiększenia precyzji wyznaczenia tych parametrów, a co za tym idzie do lepszego zrozumienia fizyki zderzeń atomowych i molekularnych.

- Zaprojektowanie i budowa układu umożliwiającego transfer i stabilizację fazy optycznej oraz wyznaczenie częstotliwości optycznego zegara atomowego z atomami ^{88}Sr względem wzorca w zakresie częstotliwości radiowych.

Precyzja i dokładność osi częstotliwości wyznaczonej przy pomocy grzebienia częstotliwości optycznej jest ograniczona poprzez częstotliwość wzorcową, użytą do generacji częstotliwości repetycji i przesunięcia, stabilizujących cały grzebień. Mając wzorec częstotliwości optycznych o dużej stabilności można odwrócić ten schemat, zamieniając stabilną częstotliwość optyczną przy pomocy grzebienia na częstotliwość radiową. Schemat taki jest stosowany w przypadku optycznych zegarów atomowych i pozwala wygenerować i mierzyć częstotliwości wzorcowe z precyzją względną na poziomie 10^{-17} czy nawet 10^{-19} [68]. W Toruniu, w Krajowym Laboratorium Fizyki Atomowej, Molekularnej i Optycznej w ramach projektu Polski Optyczny Zegar Atomowy - POZA (realizowanego przez konsorcjum Uniwersytetu Warszawskiego, Uniwersytetu Jagiellońskiego i Uniwersytetu Mikołaja Kopernika) wspólnie zbudowano optyczny zegar atomowy z atomami ^{88}Sr umieszczonymi w sieci optycznej [69]. Mój udział w tym projekcie polegał na zaprojektowaniu i zbudowaniu układu do pomiaru stabilności zbudowanego wzorca względem częstotliwości referencyjnej. W pierwszej wersji układu

wykonano pomiary częstotliwości absolutnej przejścia dwufotonowego w atomach Rb, z referencją do sygnału GPS, otrzymując niepewność pomiarową na poziomie 3 kHz (niepewność względna to 1×10^{-12}) [70]. Ten sam układ wykorzystano następnie do właściwego wyznaczenia częstotliwości absolutnej przejścia atomów ^{88}Sr [71] z niepewnością na poziomie 1×10^{-16} , z referencją do lokalnej reprezentacji czasu UTC przesłanego z Obserwatorium Astrogeodynamicznego Centrum Badań Kosmicznych PAN pod Poznaniem poprzez sieć OPTIME [72, 73].

Zbudowany układ został następnie rozszerzony o możliwość wygenerowania częstotliwości radiowej bazując na stabilności przejścia optycznego. Ta częstotliwość radiowa została następnie wykorzystana do astronomicznych pomiarów interferometrii wielkobazowej (VLBI) [74], wykonanych przez radioteleskop Centrum Astronomii UMK w Piwnicach. Pomiar ten był jednym z dwóch pierwszych pomiarów VLBI z referencją do optycznego zegara atomowego opublikowanych w podobnym czasie (drugi pomiar przeprowadzony przez obserwatorium w Medicinie (Włochy) opisano w [75]), prezentując zwiększenie precyzji pomiarów interferencyjnych w przypadku użycia takiego wzorca oraz możliwość przesyłania takiej częstotliwości wzorcowej poprzez sieć światłowodową. Jako kontynuacja tych badań, planowane są kolejne pomiary wspólne z obserwatorium w Medicinie, w których nie jedna a więcej stacji używałoby optycznego zegara atomowego jako wzorca częstotliwości.

Dopełnieniem przedstawionych badań było połączenie opisywanych układów spektroskopii strat we wnęce i optycznego zegara atomowego, do wykonania pierwszych pomiarów spektroskopii molekularnej z bezpośrednią referencją do optycznego zegara atomowego [54]. Demonstracja takiego pomiaru jest ważna pod kątem oczekiwanej w przyszłości zmiany definicji sekundy na standard oparty na optycznym wzorcu atomowym. Osiągnięta precyzja osi częstotliwości była na poziomie ok. 500 Hz względem sygnału z Obserwatorium Astrogeodynamicznego w Borowcu [71].

Bibliografia:

1. Changala, P.B., et al., *Rovibrational quantum state resolution of the C_{60} fullerene*. Science, 2019. **363**(6422): p. 49-54.
2. Spaun, B., et al., *Continuous probing of cold complex molecules with infrared frequency comb spectroscopy*. Nature, 2016. **533**(7604): p. 517-520.
3. Khodabakhsh, A., A. Johansson, and A. Foltynowicz, *Noise-immune cavity-enhanced optical frequency comb spectroscopy: a sensitive technique for high-resolution broadband molecular detection*. Applied Physics B, 2015. **119**(1): p. 87-96.
4. Hoghooghi, N., et al., *Broadband coherent cavity-enhanced dual-comb spectroscopy*. Optica, 2019. **6**(1): p. 28-33.

5. Lee, K.F., et al., *Frequency combs for cavity cascades: OPO combs and graphene-coupled cavities*. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 2016. **50**(1): p. 014003.
6. Cygan, A., et al., *Cavity mode-width spectroscopy with widely tunable ultra narrow laser*. Optics Express, 2013. **21**(24): p. 29744-29754.
7. Matei, D.G., et al., *1.5 μ m Lasers with Sub-10 mHz Linewidth*. Physical Review Letters, 2017. **118**(26): p. 263202.
8. Thorpe, M.J. and J. Ye, *Cavity-enhanced direct frequency comb spectroscopy*. Applied Physics B- Lasers and Optics, 2008. **91**(3-4): p. 397-414.
9. Diddams, S.A., et al., *Broadband optical frequency comb generation with a phase-modulated parametric oscillator*. Optics Letters, 1999. **24**(23): p. 1747-1749.
10. Diddams, S.A., et al., *Direct link between microwave and optical frequencies with a 300 THz femtosecond laser comb*. Physical Review Letters, 2000. **84**(22): p. 5102-5105.
11. Jones, D.J., et al., *Carrier-envelope phase control of femtosecond mode-locked lasers and direct optical frequency synthesis*. Science, 2000. **288**(5466): p. 635-639.
12. Hall, J.L., *Nobel Lecture: Defining and measuring optical frequencies*. Reviews of Modern Physics, 2006. **78**(4): p. 1279-1295.
13. Demtröder, W., *Spectroscopic Instrumentation*, in *Laser Spectroscopy: Basic Concepts and Instrumentation*. 2003, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 97-219.
14. Demtröder, W., *Doppler-Limited Absorption and Fluorescence Spectroscopy with Lasers*, in *Laser Spectroscopy: Basic Concepts and Instrumentation*. 2003, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 369-437.
15. Gherman, T. and D. Romanini, *Mode-locked cavity-enhanced absorption spectroscopy*. Optics Express, 2002. **10**(19): p. 1033-1042.
16. Marian, A., et al., *Direct frequency comb measurements of absolute optical frequencies and population transfer dynamics*. Physical Review Letters, 2005. **95**(2): p. 023001.
17. Marian, A., et al., *United time-frequency spectroscopy for dynamics and global structure*. Science, 2004. **306**(5704): p. 2063-2068.
18. Drever, R.W.P., et al., *Laser Phase and Frequency Stabilization Using an Optical-Resonator*. Applied Physics B-Photophysics and Laser Chemistry, 1983. **31**(2): p. 97-105.
19. Hobbs, P.C.D., *Ultrasensitive laser measurements without tears*. Applied Optics, 1997. **36**(4): p. 903-920.
20. Zolot, A.M., et al., *Direct-comb molecular spectroscopy with accurate, resolved comb teeth over 43 THz*. Optics Letters, 2012. **37**(4): p. 638-640.
21. Rieker, G.B., et al., *Frequency-comb-based remote sensing of greenhouse gases over kilometer air paths*. Optica, 2014. **1**(5): p. 290-298.
22. Haakestad, M.W., et al., *Intracavity trace molecular detection with a broadband mid-IR frequency comb source*. Journal of the Optical Society of America B, 2013. **30**(3): p. 631-640.
23. Nugent-Glandorf, L., et al., *Mid-infrared virtually imaged phased array spectrometer for rapid and broadband trace gas detection*. Optics Letters, 2012. **37**(15): p. 3285-3287.
24. Rothman, L.S., et al., *The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database*. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 2009. **110**(9-10): p. 533-572.
25. Sharpe, S.W., et al., *Gas-phase databases for quantitative infrared spectroscopy*. Applied Spectroscopy, 2004. **58**(12): p. 1452-1461.
26. Shirasaki, M., *Large angular dispersion by a virtually imaged phased array and its application to a wavelength demultiplexer*. Optics Letters, 1996. **21**(5): p. 366-368.
27. Bjork, B.J., et al., *Direct frequency comb measurement of OD + CO \rightarrow DOCO kinetics*. Science, 2016. **354**(6311): p. 444-448.
28. Zimmermann, M., et al., *Optical clockwork with an offset-free difference-frequency comb: accuracy of sum- and difference-frequency generation*. Optics Letters, 2004. **29**(3): p. 310-312.
29. Davis, S.A., M.; Brault, J., *Fourier Transform Spectrometry*. 2001, San Diego: Academic Press. 262.
30. Rutkowski, L., et al., *Sensitive and broadband measurement of dispersion in a cavity using a Fourier transform spectrometer with kHz resolution*. Optics Express, 2017. **25**(18): p. 21711-

- 21718.
31. Reber, M.A.R., Y. Chen, and T.K. Allison, *Cavity-enhanced ultrafast spectroscopy: ultrafast meets ultrasensitive*. *Optica*, 2016. **3**(3): p. 311-317.
 32. Latouche, C., et al., *Gas-phase formation of the prebiotic molecule formamide: insights from new quantum computations*. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society: Letters*, 2015. **453**(1): p. L31-L35.
 33. Vazart, F., et al., *State-of-the-Art Thermochemical and Kinetic Computations for Astrochemical Complex Organic Molecules: Formamide Formation in Cold Interstellar Clouds as a Case Study*. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2016. **12**(11): p. 5385-5397.
 34. Gordon, I.E., et al., *The HITRAN2016 molecular spectroscopic database*. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2017. **203**: p. 3-69.
 35. Pine, A.S., *Asymmetries and correlations in speed-dependent Dicke-narrowed line shapes of argon-broadened HF*. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 1999. **62**(4): p. 397-423.
 36. Ngo, N.H., et al., *An isolated line-shape model to go beyond the Voigt profile in spectroscopic databases and radiative transfer codes*. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2013. **129**: p. 89-100.
 37. Marteau, P., C. Boulet, and D. Robert, *Finite duration of collisions and vibrational dephasing effects on the Ar broadened HF infrared line shapes: Asymmetric profiles*. *The Journal of Chemical Physics*, 1984. **80**(8): p. 3632-3639.
 38. Berman, P.R., *Speed-dependent collisional width and shift parameters in spectral profiles*. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 1972. **12**(9): p. 1331-1342.
 39. Dicke, R.H., *The Effect of Collisions upon the Doppler Width of Spectral Lines*. *Physical Review*, 1953. **89**(2): p. 472-473.
 40. Rautian, S.G. and I.I. Sobel'man, *The effect of collisions on the Doppler broadening of spectral lines*. *Soviet Physics Uspekhi*, 1967. **9**(5): p. 701-716.
 41. Ubachs, W., et al., *Physics beyond the Standard Model from hydrogen spectroscopy*. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 2016. **320**: p. 1-12.
 42. Puchalski, M., J. Komasa, and K. Pachucki, *Relativistic corrections for the ground electronic state of molecular hydrogen*. *Physical Review A*, 2017. **95**(5): p. 052506.
 43. Wcisło, P., et al., *Accurate deuterium spectroscopy for fundamental studies*. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2018. **213**: p. 41-51.
 44. Masłowski, P., et al., *The hyperfine and isotope structure of the Cd intercombination line – revisited*. *The European Physical Journal D*, 2009. **51**(3): p. 295-302.
 45. Baranger, M., *Problem of Overlapping Lines in the Theory of Pressure Broadening*. *Physical Review*, 1958. **111**(2): p. 494-504.
 46. Miller, C.E., et al., *Spectroscopic challenges for high accuracy retrievals of atmospheric CO₂ and the Orbiting Carbon Observatory (OCO) experiment*. *Comptes Rendus Physique*, 2005. **6**(8): p. 876-887.
 47. A. Bielski, R.C., J. Domysławska, D. Lisak, P. Masłowski, J. Szudy and R.S. Trawiński *Observation of the Line-Mixing and Collision-Time Asymmetry of the 5^1S_0 - 5^3P_1 Line of the Even-Odd ^{113}Cd Isotope*. *Acta Physica Polonica A*, 2004. **105**: p. 329.
 48. Masłowski, P., et al., *Asymmetry of hyperfine-structure components of the 5^1S_0 - 5^3P_1 ^{113}Cd line perturbed by argon*. *The European Physical Journal Special Topics*, 2007. **144**(1): p. 239-242.
 49. Masłowski, P., K. Bielska, and R.S. Trawiński, *Pressure broadening of hyperfine-structure components of the 5^1S_0 - 5^3P_1 ^{113}Cd line perturbed by argon*. *The European Physical Journal Special Topics*, 2007. **144**(1): p. 243-245.
 50. Robichaud, D.J., et al., *High-accuracy transition frequencies for the O₂ A-band*. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 2008. **251**(1): p. 27-37.
 51. Robichaud, D.J., et al., *Experimental intensity and lineshape parameters of the oxygen A-band using frequency-stabilized cavity ring-down spectroscopy*. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 2008. **248**(1): p. 1-13.

52. Lisak, D., et al., *Line shapes and intensities of self-broadened O_2 b $^1\Sigma_g(v=1) \leftarrow X^3\Sigma_g(v=0)$ band transitions measured by cavity ring-down spectroscopy*. Physical Review A, 2010. **81**(4): p. 042504.
53. Cygan, A., et al., *Pound-Drever-Hall-locked, frequency-stabilized cavity ring-down spectrometer*. Review of Scientific Instruments, 2011. **82**(6): p. 063107.
54. Bielska, K., et al., *Absolute frequency determination of molecular transition in the Doppler regime at kHz level of accuracy*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2017. **201**: p. 156-160.
55. Gotti, R., et al., *Conjugating precision and acquisition time in a Doppler broadening regime by interleaved frequency-agile rapid-scanning cavity ring-down spectroscopy*. The Journal of Chemical Physics, 2017. **147**(13): p. 134201.
56. Cygan, A., et al., *Absolute molecular transition frequencies measured by three cavity-enhanced spectroscopy techniques*. The Journal of Chemical Physics, 2016. **144**(21): p. 214202.
57. Cygan, A., et al., *One-dimensional frequency-based spectroscopy*. Optics Express, 2015. **23**(11): p. 14472-14486.
58. Wójtewicz, S., et al., *Low pressure line-shape study of self-broadened CO transitions in the ($3 \leftarrow 0$) band*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2013. **130**(0): p. 191-200.
59. Kowzan, G., et al., *Line positions, pressure broadening and shift coefficients for the second overtone transitions of carbon monoxide in argon*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2017. **191**: p. 46-54.
60. Domysławska, J., et al., *A new approach to spectral line shapes of the weak oxygen transitions for atmospheric applications*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2016. **169**: p. 111-121.
61. Domysławska, J., et al., *Low-pressure line-shape study in molecular oxygen with absolute frequency reference*. The Journal of Chemical Physics, 2013. **139**(19): p. 194312.
62. Domysławska, J., et al., *Spectral line shapes and frequencies of the molecular oxygen B-band R-branch transitions*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2015. **155**: p. 22-31.
63. Wójtewicz, S., et al., *Speed-dependent effects and Dicke narrowing in nitrogen-broadened oxygen*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2015. **165**: p. 68-75.
64. Wójtewicz, S., et al., *Spectral line shapes of self-broadened P-branch transitions of oxygen B band*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2014. **144**: p. 36-48.
65. Domysławska, J., et al., *Cavity ring-down spectroscopy of the oxygen B-band with absolute frequency reference to the optical frequency comb*. Journal of Chemical Physics, 2012. **136**(2): p. 024201.
66. Rutkowski, L., et al., *Optical frequency comb Fourier transform spectroscopy with sub-nominal resolution and precision beyond the Voigt profile*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2018. **204**(Supplement C): p. 63-73.
67. Wójtewicz, S., et al., *Speed-dependent effects in Doppler-free saturation spectra*. Journal of Molecular Spectroscopy, 2018. **351**: p. 21-28.
68. Oelker, E., et al. *Optical clock intercomparison with 6×10^{-19} precision in one hour*. arXiv e-prints, 2019.
69. Bober, M., et al., *Strontium optical lattice clocks for practical realization of the metre and secondary representation of the second*. Measurement Science and Technology, 2015. **26**(7): p. 075201.
70. Morzyński, P., et al., *Absolute frequency measurement of rubidium 5S-7S two-photon transitions*. Optics Letters, 2013. **38**(22): p. 4581-4584.
71. Morzyński, P., et al., *Absolute measurement of the $^1S_0 - ^3P_0$ clock transition in neutral ^{88}Sr over the 330 km-long stabilized fibre optic link*. Scientific Reports, 2015. **5**: p. 17495.
72. Krehlik, P., et al., *Ultrastable long-distance fibre-optic time transfer: active compensation over a wide range of delays*. Metrologia, 2015. **52**(1): p. 82-88.

73. Śliwczyński, Ł., et al., *Dissemination of time and RF frequency via a stabilized fibre optic link over a distance of 420 km*. *Metrologia*, 2013. **50**(2): p. 133-145.
74. Krehlik, P., et al., *Fibre-optic delivery of time and frequency to VLBI station*. *A&A*, 2017. **603**: p. A48.
75. Clivati, C., et al., *A VLBI experiment using a remote atomic clock via a coherent fibre link*. *Scientific Reports*, 2017. **7**: p. 40992.

Toruń, dnia 19.04.2019



Podpis: Piotr Masłowski

Self-presentation

1. Name and Surname:

Piotr Masłowski

2. Scientific degrees:

2008 r. **Ph. D.** degree in physics, Nicolaus Copernicus University in Toruń

2003 r. **M. Sc.** degree in physics, Nicolaus Copernicus University in Toruń,
specialisation: computer physics

3. Information on previous employment in scientific institutions:

2008 r. – 2012 r. Assistant, Institute of Physics, Faculty of Physics, Astronomy and Informatics, Nicolaus Copernicus University in Toruń, Toruń, Poland

2009 r.-2011 r. Associate Researcher, JILA, University of Colorado, Boulder, USA

od 2012 r. – Adiunct (Assistant Professor), Institute of Physics, Faculty of Physics, Astronomy and Informatics, Nicolaus Copernicus University in Toruń, Toruń, Poland

od 2015 r. – Scientific Director, Institute of Physics, NCU, Toruń, Polska

4. Indication of scientific achievement following a (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.):

4.1 The title of the scientific achievement:

**Broadband, high resolution molecular spectroscopy
with optical frequency combs.**

4.1 The list of the publications accounting for the achievement, with short description and estimated contribution:

As my scientific achievement I point to single-theme set of eight scientific papers which confirm impact of my research in the development of the broadband high resolution absorption spectroscopy with optical frequency comb (referred as a 'comb' in the following paragraphs). With each of the scientific papers I give its impact factor in the year of the publication, number of citations (according to the Web of Science database for the articles in the scientific journals and according to Google Scholar database in the case of a book chapter) and my estimated contribution to the paper. The broader context of this achievement and more detailed description can be found in the following parts of this self-presentation.

H1: F. Adler, **P. Masłowski**, A. Foltynowicz, K. Cossel, T. Briles, I. Hartl, J. Ye, *Mid-infrared Fourier transform spectroscopy with a broadband frequency comb*, Opt. Express, **18**, 21861 (2010)

Impact factor: 3,939, number of citations (WoS): 130, my estimated contribution: 35%

In this work the already available in JILA laboratory femtosecond optical parametric oscillator was used for the first broadband measurements with Fourier-transform spectrometer and optical frequency comb in the mid-infrared frequency range (operational range of the spectrometer: 2100-3700 cm^{-1}). The spectra of five molecular species, important for atmospheric research and medical applications has been measured, proving the capability to measure simultaneously in the broad frequency range ($>200 \text{ cm}^{-1}$) with high signal-to-noise ratio, high spectral resolution (up to 170 MHz (0.0056 cm^{-1})) and short acquisition time (30 s). Due to the operation in the so-called 'fingerprint region' – the spectral range including the frequencies of the rotational-vibrational transitions of a numerous of molecular species, these results were of great importance for the broadband comb-based spectroscopic techniques.

My contribution to this work included the active participation in the construction of the experimental setup, design and writing the control software for data acquisition system, measurements and analysis of the measurement data with other authors of the paper and manuscript edition.

H2: A. Foltynowicz, **P. Masłowski**, T. Ban, F. Adler, K. C. Cossel, T.C. Briles, J. Ye, *Optical Frequency Comb Spectroscopy*, Faraday Discussions, **150**, 1 (2011)

Impact factor: 4,687, number of citations (WoS):51, my estimated contribution: 35%

This paper is a conference paper from *Frontiers in Spectroscopy: Faraday Discussion 150* conference organized by Royal Society of Chemistry, in which I have actively participated. In the first part it reports the results of the experiment in the mid-infrared wavelength range with a multipass cell, described in [H1]. In the second part it presents for the first time the experimental setup and results of the tight lock of the optical frequency comb to the high-finesse optical cavity. This is the first report of such a lock allowing for broadband transmission, limited by the dispersion of the mirrors only, applied to spectroscopy. Thanks to this locking scheme the intensity of the cavity-transmitted light increased by two orders of magnitude and the width of the comb modes were narrowed to the values well below the linewidth of the cavity resonances (approx. 30 kHz). Due to the use of the optical cavity the sensitivity of the system was

increased by a factor of 100, comparing to the multipass cell used before. This locking scheme is the base of the multiple experiments built in multiple laboratories in the world, published among others in *Science* and *Nature* [1-5].

My contribution to this work included the active participation in the construction of the experimental setup together with other co-authors, design and programming the system for data acquisition, testing and optimization of the scheme of tight locking of the comb to the optical cavity, co-making measurements and analysis of the measurement data and editing the manuscript, together with other authors of the paper.

H3: M. Golkowski ; C. Golkowski ; J. Leszczynski ; S. R. Plimpton ; **P. Masłowski**, A. Foltynowicz, J. Ye, B. McCollister, *Hydrogen-Peroxide-Enhanced Nonthermal Plasma Effluent for Biomedical Applications*,
IEEE Transactions on Plasma Science **40**, 1984 (2012)

Impact factor: 1,024, number of citations (WoS): 26, my estimated contribution: 35%

This paper describes the system for non-thermal sterilization and decontamination of the objects sensitive to high temperatures, which was design for medical applications. The decontamination is due to ozone, nitrogen oxides (produced by discharge in air) and hydrogen peroxide action on undesirable strains of bacteria. Broadband spectroscopy with optical frequency comb was used to precise determine the concentrations of abovementioned molecules and to follow its dynamics with time resolution of 1.2 s. This work showed the capability to precisely measure the composition of the gaseous sample even when its absorption spectrum is complicated and to detect the molecular species with no *a priori* about their presence in the sample, thanks to the broadband operation in the fingerprint region.

My contribution to this work was the direct management of the spectroscopic part of the experiment (including determining the possibility of the measurement of molecules of interest and planning the measurement sessions together with external partners), modifications and optimization of the experimental setup, making measurements (together with A. Foltynowicz i S. R. Plimpton), analysis of the measurement data, description of the experimental results and preparation of the description and graphical presentation of the results of the experimental part for the publication.

H4: A. Foltynowicz, **P. Masłowski**, A. J. Fleisher, B. Bjork, J. Ye, *Cavity-enhanced optical frequency comb spectroscopy in the mid-infrared – application to trace detection of H₂O₂*, Appl. Phys. B **110**, 163 (2013)

Impact factor: 1,845, number of citations (WoS): 81, my estimated contribution: 30%

In this work we have presented the trace gas detection of hydrogen peroxide in the mid-infrared wavelength range and two-point locking scheme (introduced in [H2]) for locking a comb to a high-finesse cavity was described in detail. These measurements are the first broadband comb-based measurements with high-finesse cavity in the mid-infrared range.

My contribution to this paper: finding the spectral range which allows to measure the hydrogen peroxide's spectrum in spite of the high concentration of water in the sample, modifications of the experimental setup so the gaseous sample of the hydrogen peroxide can be made from liquid phase in the controllable way, tests and optimization of the experimental setup to decrease the detection limits, writing the part of the paper and editing of the whole paper together with the co-authors.

H5 **P. Masłowski**, K. Cossel, A. Foltynowicz, J. Ye *Cavity-enhanced direct frequency comb spectroscopy*, Cavity enhanced Spectroscopy and Sensing, Springer Series in Optical Sciences, ISBN 978-3-642-40002-5, Springer Heidelberg New York Dordrecht London 2014

Impact factor: does not apply, number of citations (WoS): 14 ,my estimated contribution: 60%

This publication is a review chapter of book *Cavity Enhanced Spectroscopy and Sensing*, published by Springer. This chapter presents the basics of broadband spectroscopy with optical frequency combs with focus on cavity-enhanced measurements and the technique of comb-cavity locking. This chapter describes also the existing comb sources, the detection schemes and possible applications as well as describes some experiments in more details.

My contribution to this book chapter includes writing the most of the article, preparation of practically all figures, editing of the chapter together other co-authors, coordination of the editing process, preparation the text and submitting for publication.

H6: **P. Masłowski**, K. F. Lee, A. C. Johansson, A. Khodabakhsh, G. Kowzan, L. Rutkowski, A. A. Mills, C. Mohr, J. Jiang, M. E. Fermann, A. Foltynowicz, *Surpassing the path-limited resolution of Fourier-transform spectrometry with frequency combs*, Phys. Rev. A., **93**, 021802 (2016)

Impact factor: 2,716, number of citations (WoS): 37, my estimated contribution:40%

In the presented paper we have proposed the broadband measurement technique using Fourier spectrometer and optical frequency comb, which allows to surpass the fundamental limit for spectral resolution of conventional Fourier-transform spectrometers based on thermal sources of light. In the work we have shown, that it is possible to measure the spectrum not influenced by the instrumental function even when the traditionally determined spectral resolution of the instrument was worse by a factor of two than the width of the measured spectral lines. This claim was supported by the experimental results of CO and CO₂ from two independent laboratories from two different experimental setups using the absorption cell and high-finesse cavity (respectively).

My contribution to this paper includes proposal of the scientific problem of the paper, conceiving, together with A. Foltynowicz and K. Lee, the idea of the method of Fourier-transform spectroscopy with sub-nominal resolution, direct help and supervision of PhD student (G. Kowzan) working in our laboratory on the theoretical explanation supporting the reported effect. I also gave my advice during the construction of the mid-infrared experimental setup, together with K. Lee I performed the initial measurements using this experimental setup and analysed the data for CO measurements, I wrote the software for data analysis using the new method, I wrote the most parts of the manuscript and I was coordinating the work on this topic in Poland, Sweden and USA.

H7: G. Kowzan, K. F. Lee, M. Paradowska, M. Borkowski, P. K. Ablewski, S. Wójtewicz, K. Stec, D. Lisak, M. E. Fermann, R. S. Trawiński, **P. Masłowski**, *Self-referenced, accurate and sensitive optical frequency comb spectroscopy with VIPA spectrometer*, Opt. Lett., **41**, 974 (2016)

Impact factor: 3,228, number of citations (WoS): 8, my estimated contribution: 50%

This article describes the broadband spectrometer based on VIPA (ang. *Virtually Imaged Phase Array*) etalon, working in the 1.5-1.6 μm range, which was built under my management in the Institute of Physics, NCU. In this paper we have presented the calibration of the spectrometer's frequency axis based on single-comb resolved spectrum and comparison between two comb-cavity locking schemes used in the same setup: the tight locking scheme introduced in paper [H2] and the known-before method of sweeping the cavity modes through the comb spectrum. The performance of these two methods were tested by the analysis of measured line profiles of CO molecule. The described tight lock of the comb to the enhancement cavity resonances was used for the first time for VIPA spectrometers.

My contribution to the paper includes: management of the whole project, determination of the research problem of this paper, design of the experimental setup, direct supervision of the PhD student including the help in data analysis, making the plan of the publication, manuscript edition and dissemination of the results

H8: D. Charczun, G. Kowzan, A. Cygan, R. Trawiński, D. Lisak, **P. Masłowski**, *Broadband and high resolution measurements of cavity loss and dispersion*, Photonics Lett. Poland, **10**, 48 (2018)

Impact factor: brak, number of citations (WoS): 0, my estimated contribution: 50%

In the work the measurement technique [H6] allowing to measure the spectral lines narrower than the spectral resolution of Fourier spectrometer was used for broadband measurements of width and frequency of resonances of high-finesse cavity. With Fourier-transform spectrometer with traditionally determined resolution of 250 MHz the cavity resonances approx. 14 kHz wide were measured with precision better than 100 Hz and with no influence of instrumental function. Based on those values we have determined the absorption and dispersion of the molecular sample, demonstrating the broadband version of cavity mode-width and cavity dispersion spectroscopy techniques. By measurements of such a narrow resonances we prove, that this technique has a spectral resolution at least 3 orders of magnitude better than the resolution of best commercially available Fourier-transform spectrometers. Another paper on similar topic wrote by my team, describing the results obtained with another type of the spectrometer (VIPA spectrometer), where we report results of similar precision, has been sent to publication in *Scientific Reports*. At the moment we are

awaiting for the editor's decision after responding to the reviewers' comments.

My contribution to the paper included: the whole project management, particularly on the determination of the research problem of the paper, the concept of application of cavity-mode measurements based techniques to the broadband spectroscopy (together with D. Lisak and A. Cygan), the design of the experimental setup, direct supervision of PhD students, including the help in the data analysis, the plan of the manuscript and its edition.

4.3 Research goals, results and description of the published papers and influence on future research:

Introduction

The described above series of publications presents my contribution to the development of broadband measurement techniques based directly on the optical frequency comb and their application to precise absorption spectroscopy. Shortly after the first optical frequency combs were built, one has recognised the potential they brought to precise absorption spectroscopy. The broadband absorption spectroscopic techniques which had been used before, were based on classical, non-coherent sources of light. In this techniques the spectral resolution was determined by the dispersive element used in the spectrometer, which limited the resolution of such systems to a few GHz for grating spectrometers and to 30 MHz for the best commercially available Fourier-transform spectrometer. In the last case, due to the short coherence length of the black-body radiation sources, the measurements at high spectral resolution required relatively long averaging time to obtain high signal-to-noise in the measured spectra. In this regard the broadband systems could not compete with laser spectroscopy methods, where the spectral resolution was better by a few orders of magnitude, down to single kHz, for example in [6], or even could give the resolution better than Hz in case of optical atomic clocks [7] and the only limitation was the spectral width of the laser line. Moreover, in the broadband methods, due to the continuous spectra of the used light sources, the combination of such spectrometers with a high-finesse optical enhancement cavities was not effective. This practically excluded the use of broadband techniques for measurements of weak molecular transitions. When a short-pulsed laser (with duration of the pulse less than ps) with no active stabilization of the repetition rate

was used, one could obtain the broadband spectrum and the high-intensity and spatially coherent beam. Still, the combination with high-finesse optical cavities was not effective and the spectral resolution and precision of the frequency axis was limited by the spectrometer. Another alternative to the approaches mentioned above was synchrotron radiation, however it still has limited application to cavity-enhanced techniques and additionally the low availability and high costs precludes its wide use as a spectroscopic light source. For obvious reasons those sources do not allow to build transportable spectrometers for field applications or medical diagnosis in points of care.

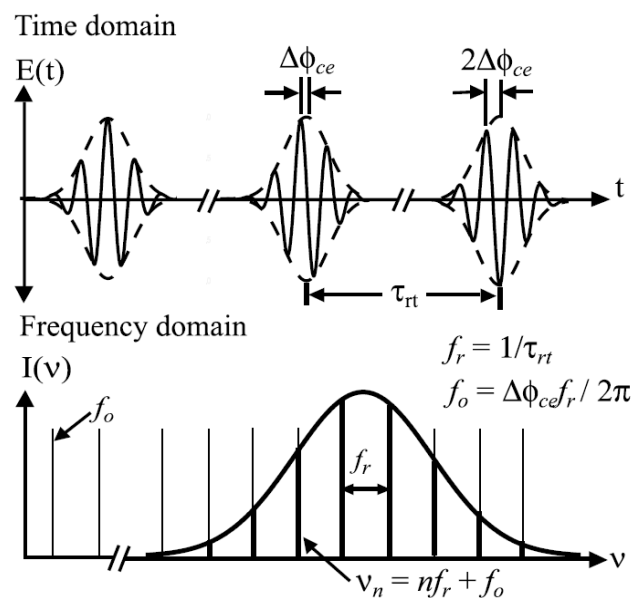


Fig. 1 The time (upper panel) and frequency domain (lower panel) representations of optical frequency comb. In time domain this is a train of short femtosecond pulses separated by time τ_{rt} . The phase between the pulse envelope and carrier changes between two consecutive pulses by constant value of $\Delta\Phi_{ce}$. In frequency domain the spectrum of the comb consists of discrete laser lines (comb teeth) with well-known optical frequency ν_n , where n is a ordinal number of the comb tooth (number in order of 10^6). The f_0 frequency is an offset frequency, which represent the shift of comb modes spectrum from zero. Figure from [8].

An alternative approach appeared in 1999, when optical frequency combs [9, 10] were constructed. They are the femtosecond lasers with repetition rate and phase slip between the consecutive pulses stabilized to the radio frequency references. W frequency domain it corresponds to the broadband spectrum of evenly spaced laser lines creating the precise and accurate frequency axis [11, 12]. The graphical representations of the optical frequency comb in time and frequency domain are shown in Fig. 1.

The invention of the optical frequency comb has quickly brought the idea for its application beyond the frequency metrology to atomic and molecular spectroscopy. Two approaches of the comb use in the spectroscopic systems has been presented, which are shown in Fig. 2. First (Fig. 2 SCHEME A) was using the comb as a precise frequency meter for the continuous wave laser, which was probing the atoms or molecules in the other part of the experimental setup. The second, more interesting approach, was assuming the direct use of the comb light for probing absorption or stimulating emission in the broad spectral range (Fig. 2 SCHEME B). The second approach is corresponding to the simultaneous measurement with thousands or tens of thousands of continuous-wave lasers with narrow spectral widths and frequency of each of them known with uncertainty of a few kHz or better.

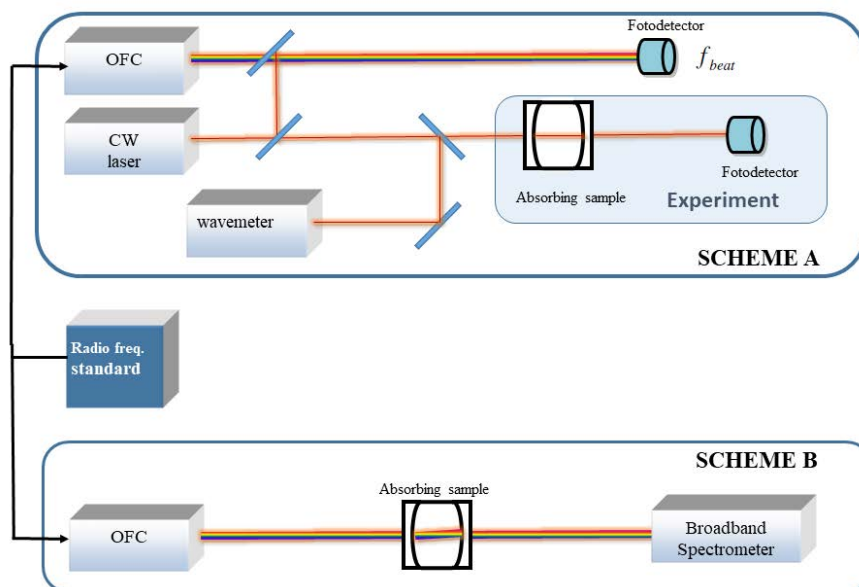


Fig. 2. Two approaches to use of the optical frequency comb in the absorption spectroscopy. SCHEME A –comb -referenced spectroscopy, where the frequency of the probe continuous wave laser is determined with the optical frequency comb. SCHEME B - the direct use of thousands of comb modes for absorption measurement in the broad spectral range. OFC – optical frequency comb, CW laser – continuous wave laser, f_{beat} – the frequency difference between CW laser and nearest comb tooth measured by heterodyne detection.

Particularly interesting was the possibility to effectively transmit the comb light through a high-finesse (F) optical cavity. This high cavity-transmission level is due to the similar structure of the comb spectrum and spectrum of cavity resonances. An enhancement cavity allows for significant prolongation of effective optical path of the

light through the measured sample, which increases the absorption by a factor of $2F/\pi$ and the sensitivity of the setup by factor of hundreds or thousands [13, 14]. Such combination allowed to think about measurements of entire bands of weak molecular lines or applications based on trace gas detection, including the detection of hazardous substances and broadly understood security or medical diagnosis.

The first demonstration of such approach to broadband spectroscopy was based on partially-stabilized femtosecond lasers [15] and the accuracy of the frequency axis of the measured spectrum and obtained spectral resolution were limited by the parameters of the detection system (in the Ref. [15] it was the grating spectrometer). The frequency axis of the fully-stabilized comb were used for the first time in measurements of the two-photon transition frequencies in Rubidium atoms [16, 17], coining the name *Direct Frequency Comb Spectroscopy*. The detailed introduction to the this technique with references can be found in the review paper [H5].

Description of achievement

The results of my scientific work on the development of the direct frequency comb spectroscopy are described in the presented series of papers [H1-H8]. My work on this topic I have started in 2009 in prof. Jun Ye laboratory in JILA (Boulder, USA). **My first achievement was the construction of the complete broadband Fourier-transform spectrometer with an optical frequency comb and working in the mid-infrared range** [H1]. Due to the capability to work in this broad spectral range covering the absorption lines of many molecular species (for this reason called also as *fingerprint region*), this experiment proved the possibility of making the universal device, combining the advantages of laser and broadband spectroscopies. **The next step was the demonstration for the first time for spectroscopy of the tight lock of the optical frequency comb to the resonances of a high-finesse cavity [H2, H4] in the broad spectral range.** For this purpose the two-point Pound-Drever-Hall (PDH) [18] locking technique was used. Thanks to the first time use of a special auto-balancing photodetector [19] for the comb-based measurements, the sub-percent stability of the enhancement-cavity transmission was reached. This locking scheme is the base of the multiple experiments built in multiple laboratories in the world, published among others in *Science* and *Nature* [1-5]. Also, in the paper [H4] the dispersion line shape measured with enhancement cavity setup was interpreted and the line profile taking into account the influence of the cavity-modes shift due to the gas sample dispersion was given. My

contribution to those papers was two-fold: first it included the construction of the spectrometer – construction of the system for offset frequency measurement for mid-infrared beam, the construction and measurements of the parameters of the enhancement cavity, integration of the multipass absorption cell, design and programming the data acquisition system capable of quick data acquisition with high vertical scale resolution, which is crucial for broadband, Fourier-transform measurements. The created control software allowed to see in real-time the acquired data in time domain as well as the measured spectrum, also recording various parameters of the setup, such as radio frequencies used by the comb and quality of the lock, among others. At the same time with collaborators I was working on the tight locking scheme of the comb to the resonances of high-finesse cavity, including solving the problem of choice of proper offset frequency or making the two feedback loops stabilising the offset frequency and repetition rate of the comb to work together delivering stable, broad cavity transmission. Another important element was the construction and performing the tests of the auto-balancing detector, together with A. Foltynowicz, which allowed to decrease significantly the amplitude noise in the system. The second part of my contribution included the actual measurements and the data analysis. In papers [H1] and [H2] together with other authors: I chose the molecules to measure and sample conditions, we jointly performed the measurements, I analysed the part of the measurements and I interpreted the results.

One of the most important achievements in this series of papers was, together with A. Foltynowicz, to introduce the methods of data analysis and presentation from laser molecular spectroscopy to the new emerging field. It included simulations, using the data from spectroscopic databases, of the molecular spectra for given experimental conditions; fitting the theoretical line shape profiles to the experimental data to retrieve the line shape parameters; introduction of simultaneous fitting to the spectra of multiple lines and molecules in wide frequency range or the verification of the experimental data quality by plotting the residua between the measured data and fitted profile. For the research groups focused on the optical frequency comb developments this approach was widely adapted only after the publication of [H1] – [H4] papers, for example in [20-23].

A very good example of practical application of the developed techniques was the their application to the diagnostics of plasma products used for low-temperature disinfection

of medical equipment [H3]. In collaboration with scientists from University of Colorado School of Medicine in Denver and Department of Bioengineering, University of Colorado in Denver we have used the comb-based mid-infrared Fourier-transform spectrometer to the determination of the molar fractions of ozone, hydrogen peroxide, nitrous oxide and nitrogen dioxide and formaldehyde. In the device described in [H3], reactive form of oxygen and nitrogen oxides were responsible for the germicidal activity of the created mixture. The broadband absorption measurements in the range from 2720 cm^{-1} to 2920 cm^{-1} enabled determination of concentrations of all above-mentioned molecules in spite of large amounts of water and the time resolution of about 1.2 s allowed to record concentration changes in time. Partially thanks to these measurements the presented method of disinfection was commercialised by the *Sterifire* company. The measurements presented in the paper [H3], due to the lack of possibility to measure hydrogen peroxide in large amounts of water in the sample, were of great importance for our collaborators. Large amount of water was not a problem for our spectrometer thanks to the broadband operation and high spectral resolution. **This work has shown the capability to precise determine of the gas sample composition, even in case of complicated spectra of its constituents and capability to detect the molecules without a *priori* knowledge about their presence in the sample thanks to the broadband measurements in the *fingerprint region*.**

After my return to the Institute of Physics at the Nicolaus Copernicus University in Toruń I have continued my work on the development of this measurement technique and its application to the gas metrology. The databases of spectral line shape parameters and molecular spectra (for example HITRAN [24] or PNNL [25]) are extremely important both for fundamental and applied research. Their precision and accuracy determine uncertainty for parameters of the environment in which measured molecules are measured, such as pressure, temperature or the gas composition. Those are of great importance for research of climate change and satellite monitoring of atmosphere's pollution. The broadband spectroscopy techniques being developed by our team are capable to measure the line shape parameters of tens of lines simultaneously, which is fundamental for metrology, as it mitigates influence of slow drifts in the measurement system and increases the precision of the retrieved parameters. This field was in some sense a natural combination of the knowledge about the line shape research, which I had learnt during my PhD with new knowledge about femtosecond lasers, optical frequency combs and its stabilization to the optical and radio frequency references.

During my work in the Institute of Physics at NCU in Toruń with my supervision two broadband spectrometers based on optical frequency comb were built in the Laboratory for Ultrafast and Ultraprecise Spectroscopy: Fourier-transform spectrometer with operating range from 1 μm to 2 μm and the spectrometer with optical etalon called *Virtually Imaged Phase Array* (VIPA) [23, 26], with operating range from 1.5 μm to 1.6 μm . Both of them can be combined with high-finesse enhancement cavity. The construction of the two independent detection systems in the same laboratory enables a direct comparison of the setups and its performance. However, the main idea behind building the VIPA spectrometer was the construction of the broadband detection system for time-resolved measurements with time resolution as low as tens of μs [27]. These properties will be used in planned experiments on the edge of physics and chemistry and time-resolved measurements of chemical reactions and spectra of transient species. At the same time this experimental setup is the first and the only setup of this kind in Europe. The work on the VIPA spectrometer resulted in publication in *Optics Letters* [H7], where the filtered comb spectrum were used for precise calibration of the frequency axis of the measured spectra. Also in that paper two comb-cavity locking techniques were compared: the tight two-point locking scheme [H2] with the Pound-Drever-Hall (PDH) [18] method, which gives tight locking of the comb modes to the high-finesse cavity resonances and high transmission through the cavity; and dither lock method, where the comb modes periodically sweep through the cavity resonances. This method is simpler but gives low transmission of the incident light through the cavity.

The presented work [H7] is the first and until now the only one, where the tight locking scheme [H2] with the PDH method was used for measurements with VIPA spectrometer.

In the same time period as part of the works on the development of Fourier-transform spectroscopy, we have shown, that when the optical frequency comb is used as a source of light in a Michelson interferometer, the conventional limitation on the spectral resolution is surpassed [H6]. In case of the conventional thermal source of light the spectrum measured with Fourier-transform spectrometer is a convolution of the source spectrum and the instrumental function (which is the cardinal sine function in case of Michelson interferometer), which width is dependent on the maximum optical path difference in the measurement. It means that in case of measurement of the source's spectrum with width significantly narrower than the width of the instrumental function, for example in case of the measurement of single narrow laser line, the spectral width

of the spectrum recorded by the spectrometer is mostly determined by the width of the cardinal sine function, which is inversely proportional to the maximum optical path difference (Δ_{\max}) between two arms of the interferometer.

However, in case of the measurements of optical frequency comb spectrum, there is a possibility to set such value of Δ_{\max} , that for each of the comb teeth its instrumental function would have zero crossing at frequencies of the neighbouring comb modes (details can be found in Fig. 2 in [H6] and its description in the text). Regarding the fact that the spacing between the comb modes is highly constant in the wide spectral range (on the level of 10^{-21} [28]), the condition for zeroing of the instrumental function is fulfilled simultaneously for thousands of the comb teeth. In the paper [H6], together with collaborators from Sweden and USA, we have presented the results of my simulations of such spectrum as well as the results from two independent experimental setups. One of them was working in the mid-infrared range and was using the mutipass absorption cell, the second was working in the near-infrared and was using the high-finesse enhancement cavity. In both cases we have measured the absorption lines with spectral width equal to 0.3 and 0.4 of nominal resolution of the spectrometer (equal to c/Δ_{\max} , where c is speed of light and resolution is given in Hz) with no influence of the instrumental function within our noise limits. Presented measurement technique was named Comb-based Fourier Transform Spectroscopy with sub-nominal resolution. The experimental results prove that when this technique is used, the conventional limitation of Fourier-transform spectrometer [29] is suppressed.

Optical frequency comb-based Fourier-transform spectroscopy with significantly better spectral and temporal resolution comparing to the conventional Fourier-transform spectroscopy opens new avenues for various fields, starting from biology and medicine up to fundamental research in physics and chemistry.

These results I find the most important achievement in the presented series of papers. Thanks to the suppression of spectral resolution limitation of Fourier-transform spectroscopy and to the high precision of frequency axis based on optical frequency comb for the first time we obtained the capability to apply broadband spectroscopy to the most precise and accurate measurements in the molecular spectroscopy. The paper [H6] describing this achievement, was cited already 37 times in three years period since its publication.

The natural consequence of this achievement was the application of the technique to measurements of the resonances of the high-finesse optical cavity. This research is unique in the global scale and at the moment are performed independently at University in Umea [30], as well as in our laboratory. In our first publication on this topic [H8] we have shown the record-setting spectral resolution by measurement of the cavity modes with width of 14 kHz (15 times narrower than the cavity resonances measured in [30]) and by determination of the frequency and width of the resonances with precision of 30 Hz and 56 Hz (respectively). It corresponds to the relative precision of the cavity resonance frequency of $1,5 \times 10^{-13}$. **The presented spectral resolution is better by at least three orders of magnitude comparing to the spectral resolution (30 MHz) of the best commercially available Fourier-transform spectrometer.** The parameters of the measured spectra enable application of this broadband technique to the measurements, which were not possible before, for example to broadband determination of absorption coefficient and dispersion in the optical cavity based on the measurements of cavity-mode widths and frequencies (respectively, the techniques *cavity mode-width spectroscopy* - CMWS and *cavity mode-dispersion spectroscopy* - CMDS). These methods are developed with my active participation in Toruń with the use of continuous wave lasers as this is described shortly in part 5 of this self-presentation. In the [H8] paper we also show measurements of the high-finesse cavity mirror's dispersion, right now the data from the new measurements of molecular lines of CO are analysed to determine the line shape parameters. Results of similar quality (the precision of cavity-mode width and frequency measurements) were obtained with another, abovementioned VIPA spectrometer. In this case, relying on the parameters of the cavity resonances absorption and dispersion spectra of CO molecule was measured and analysed with line shape profiles taking into account the effects not described by the Voigt profile (see part 5 of the self-presentation). Our paper describing those results has been sent to publication in *Scientific Reports*. At the moment we are awaiting for the editor's decision after responding to the reviewers' comments.

Impact on the development of the research area and research group

My research attracts a wide attention of the research groups from around the world. After my PhD I gave 17 talks on the international conferences, including 7 invited talks on international conferences, with two invited talks (in 2011 and 2017) on the largest laser science and application conference, CLEO. organised by Optical Society of

America (OSA), among them. Also in this time period I gave 12 invited talks in various research institutions in Poland and abroad. As part of my international collaborations I had a meaningful contribution in design and construction of broadband comb based spectrometers and experimental setups using optical frequency combs in the following institutions: IMRA America, R&D Department, Ann Arbor USA (my contribution includes the design of the detection system, software for experimental data analysis, design and help in construction of the enhancement cavity in the mid-infrared frequency range and cavity-comb locking system), Institute of Physics, Zagreb, Croatia (design of the solution and help in full stabilization of the optical frequency comb in a hybrid way to optical and radio frequency reference simultaneously), DESY, Hamburg, Germany (the design of the spectrometer, construction of the setup for comb stabilization and tuning, software to analysis of the data enabling sub-nominal spectral resolution, advice on absorption cell, vacuum system and pressure measurement system) and INP - Leibniz Institute for Plasma Science and Technology, Greifswald, Germany (the design of the spectrometer, software for data acquisition and for data analysis allowing for sub-nominal resolution) or PTB, Braunschweig, Germany (advice on the analysis of the data from Fourier-transform spectrometer with frequency comb).

I have co-organized as a Deputy Director the winter school '*Optical Frequency Combs - from multispecies gas sensing to high precision interrogation of atomic and molecular targets*' which was organised by Abdus Salam International Centre for Theoretical Physics (ICTP) in Trieste (Italy) and gathered 18 excellent lecturers, who are the distinguished specialists in the area and pioneers of the development and applications of the optical frequency combs (more information at <http://indico.ictp.it/event/7593/>). I was also a member of the sub-committee on the topic 'Precision Metrology and Frequency Combs' on conference CLEO/Europe-EQEC 2017, organised jointly by Optical Society of America and European Physical Society (EPS), now I serve as a sub-committee chair in this year's conference edition. I have been also chosen by the EPS as one of two General Chairs of the whole conference EQEC 2021, its next edition.

The important consequence of my research and achievements is the gathering in Toruń a group of talented and highly motivated young researchers working on the described topics. At the moment the group includes three undergraduate students and three PhD students, for whom I am the scientific advisor or supervisor. The group includes also a post-doctoral scientist – Ms Akiko Nishiyama, PhD, who joint us from group of professor

Kaoru Minoshima from University of Electro-Communications in Tokio, Japan. Her stay in Poland is financed by the Japanese Society for Promotion of Science (JSPS) through the prestigious and competitive Overseas Research Fellowships. She has received the support presenting the research plan for her stay, prepared with myself. In turn Grzegorz Kowzan, MSc, Eng recently came back from the group of Professor Tom Alisson from Stony Brook University (USA), where he was working on the pioneer application of combs to time-resolved pump-probe measurements with enhancement cavities [31]. He went there with support of Etiuda fellowship awarded by the National Science Center Poland. Members of the created research group has been repeatedly recognised on the national and international conferences: G. Kowzan has received the Recognition and Award in the best poster competition on 3rd and 4th Polish Optical Conference (2013 and 2015, respectively) and *Amat Mills Award for young spectroscopist* on the international conference The 24th Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Dijon, France in 2015 as well as *Award of distinction by EGAS Board* received on EGAS conference in Cracow in 2018. A.Nishiyama, PhD, has received recently the *Young Female Scholar Outstanding Research Achievement Award (Kashiko Kodate Award)*, awarded by The Japan Society of Applied Physics.

Research plans

Based on the described achievements and using the wide contact network me and my collaborators have also prepared the plan of the research, which will be conducted in next few years in Laboratory of Ultrafast and Ultraprecise Spectroscopy in Institute of Physics, NCU. In the coming months two spectrometers working in the mid-infrared range from 3 μm to 5 μm (within the ongoing NCN grant) and from 6 μm to 8 μm (financed by the POIR research Infrastructure programme) will be build. It will enable the research taking full advantage of the developed spectroscopic technique, which includes:

- study of the possibility for creation of the prebiotic molecules in the gas phase.

In last years a few theories for creation of the prebiotic molecules in the interstellar space and as a consequence for creation of life in the Universe has been formulated Most of them assumes a chemical reaction taking place on the ice grains, however there are theoretical predictions pointing to the possibility for creation of prebiotics, for example formamide (H_2NCOH) in the gas phase as a product of NH_2 free radical and formaldehyde [32, 33] (both of those molecules were measured in the interstellar

space). In case of this reaction the planned VIPA spectrometer will be equipped with pulsed laser for photo-dissociation of ammonia, which will also enable time resolved measurements in wide spectral range. Also, the high-resolution measurements with Fourier-transform spectrometer of spectra of substrates and products of this reaction are planned, which will be used as a reference data for time-resolved studies. The proposed technique is the only approach to make this study due to the unique combination of high sensitivity (by the use of optical enhancement cavity), broad spectral range of the measurement and time resolution (10 μ s), allowing to measure the spectra of intermediate species. Beside the abovementioned reaction it will allow to study the whole set of possible reactions leading to the creation of prebiotic molecules. In longer perspective the study of the temperature dependences by the cooling the enhancement cavity to the cryogenic temperatures, similar to the outer space conditions, are planned. It will open the possibility for broadband measurements of cooled large molecules, which was already shown in case of nitromethane, naphthalene [2] or fullerenes [1].

- molecular line shapes studies and verification of theoretical lineshape models describing various collisional effects

The mentioned above spectroscopic setups working in the wavelength range from 3 μ m to 8 μ m will allow to access the strongest, fundamental ro-vibrational transitions for tens of molecular species absorbing in this range. It includes all the hydrocarbons (due to the C-H bond) or nitrogen compounds, among others. From the application side, for example in climate change studies, detection of pollutants or industrial process monitoring, the capability to precisely and accurately determine the spectroscopic parameters for tens of lines simultaneously is the only sensible way to fill up the spectroscopic databases and is crucial for the detection possibilities of many molecules. However, to reach the highest accuracy of the measurements, there is a requirement to use of the experimental line shape profiles which can model the experimental line shapes with sub-percent accuracy in the wide range of pressures and temperatures. For this reason the commonly used Voigt profile was recently replaced in the HITRAN spectral database [24, 34] by partially-correlated Rautian-Sobelman profile [35] (in its simplified analytical version introduced in [36]). In contrast to the Voigt profile, it includes the effects due to the finite time of the collision between the absorber and perturber [37], the dependence of the collisional broadening and shifting of the absorption line on

emitters' speed (so called speed-dependent effects) [38] or Dicke narrowing [39, 40]. The constructed measurement-apparatus will enable the study of the applicability of given theoretical line shape profiles in the wide pressure range as well as for many emitter-perturber systems, covering the wide range of their masses ratio. Thanks to the set of spectrometers covering almost whole wavelength range from 1 μm to 8 μm and large dynamic range (due to the use of the enhancement cavity) it will be possible for the team to measure with the same apparatus the fundamental and overtone transitions of the same molecules. Such a complementary measurements of the line shape parameters for different absorption bands are the good way to test the accuracy off the theoretical potentials for a given emitter-perturber system in the wide range of the impact parameter.

In the mid-infrared range one can also find the transitions of molecular deuterium or hydrogen, in case of which determination of their transition frequencies allows to test the quantum electrodynamics [41-43]. Together with the increasing precision of the measurements, also in this case the highest accuracy requires application of the line shape profiles based on the advanced impact models. The constructed apparatus will enable both broadband measurements of tens of transitions in these molecules as well as will be used as a system for a measurement of the frequency of continuous wave lasers (which corresponds to the SCHEME A in Fig. 2) with sub-kHz precision and with reference to the official frequency standard or optical atomic clock.

5. The description of other scientific achievements:

Before obtaining the PhD degree

- The design and construction of the real-time system for the measurement of the relative change of the laser frequency with a few MHz precision.

This system was based on the determination of the laser line position in respect to the Fabry-Perot interferometer's resonances [44]. It was used for monitoring of the frequency of dye-laser which after the frequency doubling probed the atomic vapour of Cd to measure the line shape of the transition at 326.1 nm wavelength (see the achievement below). The absolute frequency axis was determined with the simultaneous probing of I_2 spectrum with the non-doubled beam at wavelength of 652 nm. The obtained precision of the overall system was approx. 10 times better than the precision of the best commercial wave-meter available.

- Study of pressure-broadened spectra line 326.1 nm nm ($5^3P_1 - 5^1S_0$) of odd isotope of Cadmium in presence of the perturbing gas and first observation of collisional asymmetry and dependence of the line shape parameters on the speed in this system.

The spectrum emitted or absorbed by atoms or molecules consists of spectral lines of finite width dependent on the sample's temperature, interaction of the emitters or absorbers with the environment or the lifetime of the atom/molecule in the excited state. The effects influencing the shape of the spectral line includes Doppler effect, collisional broadening and shifting of the line or higher order effects such as the dependence of collisional effects on the absorber/emitter's speed (so called *speed-dependent effects*) [38], asymmetry of the line shape due to the finite duration of the collision between the emitter and perturber [35], line-mixing asymmetry [45], asymmetry due to the correlations between the velocity- and phase-changing collisions [40], or Dicke narrowing of the line [39, 40].

In the beginning of the new century there was a significant improvement of the laser spectroscopy precision. As a consequence, in the analysis of the spectral line shapes all above-mentioned effects have to be taken into account, in order to make the applied line shape profiles to agree with the measurement at the same level of accuracy and precision. This problem is important both for the fundamental research, as practically the whole knowledge about the atomic and molecular structure comes from the spectroscopic measurements, and for applications (which includes atmospheric research and the climate change monitoring, control of the industrial processes or medical diagnosis), where the accuracy of the determination of the trace gas concentration depends strongly on the quality of the line shape model used. The example of demand for high-accuracy line shape profiles is satellite climate research and monitoring, where spectral data of molecules such as CO, CO₂ and O₂ has to be known with accuracy better than 0,5% [46].

Due to the high intensity and lack of the ro-vibrational structure atomic systems are interesting for collisional effects studies. An example of this is the study of the shape of pressure-broadened spectral line 326.1 nm ($5^3P_1 - 5^1S_0$) of even-odd isotope of ¹¹³Cd, perturbed by the noble gasses. The measurements were performed with laser induced fluorescence (LIF) technique. The non-zero nucleus' spin of this isotope makes this spectral line to be a superposition of two hyperfine components of 5^3P_1 state. In the

systems, in which spectral lines are emitted from the closely-lying states, additional effects influencing the observed line shape can occur. My research included measurements of the pressure broadening, shifting, asymmetry and correlations between pressure and Doppler broadening of the 326.1 nm ^{113}Cd line. Should be noted that until that time studies of this kind had been performed for molecular systems and described research was the first case of such study for atomic line. The performed measurements allowed to determine the pressure broadening and shifting coefficients of both of hyperfine components of the line as well as their asymmetry coefficients. The collisional asymmetry has been observed and it was shown that the speed-dependent effects, which depend on the mass ratio of absorbing and perturbing species, are observable already at its value equal to 1. The results of this study were published in papers [44, 47-49] and my PhD dissertation was based on them.

- Application for the first time the atomic frequency reference to CRDS spectrometers and improving their precision of the frequency determination to below 1 MHz.

During my PhD studies I did a scientific internship in National Institute for Standard and Technology (NIST) in Gaithersburg, USA, where I started my work with absorption spectrometer based on cavity ring-down spectroscopy (CRDS) technique. One of my task was the expansion of the experimental setup with the capability to measure the sub-Doppler spectrum of Potassium, simultaneously with the measurement of the molecular oxygen lines. Due to the use of the Potassium atomic lines with the frequencies determined with optical frequency comb, the systems' precision better than 1 MHz was reached. This work was the first demonstration of the CRDS measurement with reference to the atomic frequency reference [50].

- The measurements with high signal-to-noise ratio and determination of high precision parameters of transitions in the A band of molecular oxygen.

The research on the collisional effects in molecular systems was started by me during my stay at NIST (USA) with CRDS spectrometer. I participated in measurements of O_2 molecule with reference to the atomic frequency standard (see the achievement above), which enabled the measurements with high signal-to-noise ratio 32 transitions in P branch of A band in the spectra range from 12975 cm^{-1} to 13115 cm^{-1} and to determine line shape parameters and line frequencies with best accuracy (in case of transitions' frequencies the uncertainty was less than 1 MHz, in comparison to earlier results with

uncertainties at level of 30 MHz). Those results were published in two paper in *Journal of Molecular Spectroscopy* [50, 51]. The quality of the obtained data is confirmed by the fact that it was included in the HITRAN [34] spectral database and were not replaced until today.

After obtaining the PhD degree:

- Construction of the CRDS spectrometer in the Institute of Physics, NCU in Toruń and locking the frequency of the continuous-wave laser to the resonances of the optical cavity with Pound-Drever-Halla (PDH) method, enabling the narrowing the laser line to the single Hz level.

The knowledge and experience gained during my stay in the USA were used in practice back in Poland, with my participation in the construction of first CRDS spectrometer in the Institute of Physics, NCU in Torun [52]. Among others, I took part in the construction of the spectrometer with the length of the enhancement cavity actively stabilized to the wavelength of the reference laser (*frequency-referenced* CRDS – FS CRDS), where we have applied for the first time in this technique [53] the PDH method of locking of the probe laser's frequency to the resonance of the external optical cavity. It enabled the narrowing of the probe laser to the values well below the linewidth of the cavity resonance and open the way for a new research possibilities. Thanks to this narrowing the linewidth of the probe laser can be decreased to the small fraction of the cavity resonance linewidth, reaching the spectral width below kHz (down to values below Hz in case of lasers in optical atomic clock systems [7]). It enables determination of the molecular transitions with precision of single kHz and below (examples include the measurements of molecular oxygen [54] and carbon dioxide [55], in both cases with my active participation) and the use of the results for improvement of theoretical predictions.

Such strong spectra narrowing of the probe laser to the small fractions of the cavity mode linewidth allows also for measurements of the width and positions of the cavity modes with high accuracy and precision. Regarding the fact, that from the widths and shifts of the optical cavity modes one can determine absorption coefficient and dispersion (respectively), the two techniques were proposed and demonstrated: cavity mode-width spectroscopy (CMWS) and cavity mode-dispersion spectroscopy (CMWS). For last few years I actively participate on the development of these techniques ([6, 56, 57]), which have the potential to reach the higher accuracy than other laser Spectroscopy

techniques, including CRDS. This applies especially to CMDS, since it's based on frequency measurements only and, as a consequence, it is less prone to the systematic errors [57].

- The design and construction of the system of calibration of the CRDS spectrometer's frequency axis with an optical frequency comb, with precision reaching 1 kHz.

In the approach to spectroscopy with reference to the optical frequency comb (shown in Fig. 2 SCHEME A), part of the beam of the continuous wave probe laser is overlapped with the beam from the comb and directed on the detector, which, by the heterodyne detection, allows to measure the frequency difference between the probe laser and the nearest comb tooth. Since the frequency of each of the comb teeth can be routinely known with precision and accuracy on the level of single kHz, such measurement is at the same time the measurement of the frequency of the probe laser in reference to the frequency standard used by the optical frequency comb [10]. Within my research tasks I have built the system and designed the measurement procedure for the determination of the probe laser frequency in the CRDS spectrometer with the tuning range limited only by the probe laser itself and the width of the comb spectrum [58]. This system, with subsequent changes, was used in multiple measurements with comb-referenced spectroscopy [43, 54, 57, 59-61].

- High spectral resolution measurements of the molecular absorption spectra, determining with the best accuracy the parameters of the band B O_2 , CO and CO_2 lines.

The upgraded CRDS spectrometer has been used to precisely and accurately determine the parameters of the spectral lines of O_2 . The operational range of this instrument, from 680 nm to 690 nm, covers the absorption B band of molecular oxygen. In these studies the shapes of 48 spectral lines from this band were measured and analysed with the set of theoretical lineshape profiles which include various collisional parameters and the line shape parameters as well as transition frequencies were determined, in the latter reaching the uncertainty better than 1 MHz in most cases [54, 61-64]. My contribution included on the upgrade and optimization of the spectrometer, taking the measurements and interpretations of the results together with other authors of the papers, and co-editing

the publications. This research was summed up in the review paper by dr hab. J. Domysławska titled 'A new approach to spectral line shapes of the weak oxygen transitions for atmospheric applications' [60].

The quality of the obtained results is supported for example by the opinion given by the authors of the theoretical paper analysing the results of the experimental groups from all the world. It says that: 'The two sets of data from Robichaud *et al.* and Domysławska *et al.* are, by far, the most accurate O₂ electronic data'. The two indicated papers are the papers [50] and [65], the first one is the paper with me as one of the authors, and the second one is the first paper in the series of papers about molecular oxygen measurements [53, 60-62, 64], in which I had the contribution described above.

A similar approach was used for the study of the molecular absorption in the 1.5-1.6 μm wavelength range. Using a new CRDS spectrometer the spectra of CO molecule were measured and analysed with the line shape profiles describing all the above-mentioned collisional effects and precise spectroscopic parameters were retrieved [56, 58, 59]. My contribution to this achievement included the design and construction of the laser's frequency measurement system using an optical frequency comb, taking part of the measurements, help and advice in data analysis and co-edition of the papers. The obtained data are of significance due to role of those molecular species in and in atmospheric research and monitoring and climate change.

At the same time the knowledge and experience with line shape analysis is being used in collaboration with various research institutions, for example I advised and helped in the line shape analysis for CO₂ lines [66] measured with a broadband comb-based Fourier-transform spectrometer at Umea University (Sweden). For the first time we have shown there the analysis including speed-dependent effects for the spectra measured with Fourier-transform direct frequency comb spectroscopy. This proves, that this technique can be successfully used for measurement of tens of molecular lines simultaneously and line shape parameters determination can be made with inclusion of higher-order collisional effects. I have also collaborated with prof. Marco Marangoni from Politecnico di Milano (Italy) in measurements and data analysis for CO₂ molecule [55].

- The first-time proposal to determine the dependence on the speed of the line shape parameters from the Doppler-free saturation Spectroscopy spectra.

The spectra line shape profiles which take into account multiple collisional effects, including the dependence of the line shape parameters on the emitter's speed, in last decade became the required tool for the analysis of the data measured in relatively high pressures (starting from tens of Torr). It is confirmed by the introduction of the partially-correlated Rautian-Sobelman profile [35] (in its simplified analytical version introduced in [36]) to the spectroscopic HITRAN database, used in the atmospheric research.

However, the speed-dependent effects affect also the shape of the lines observed in Doppler-free saturation spectroscopy (Lamb dips). This problem was considered in the 70's and 80's of the previous century, when Doppler-free molecular lines were the candidates to become the optical frequency standards, however after the construction of the optical atomic clocks based on cooled atoms this topic was never fully analysed. In the paper [67] and in the diploma thesis written with my supervision, the shape of the Lamb dip was analysed, in case when the speed dependence of the collisional broadening and shifting is present. The estimates for the observability of those effects were made and also the possibility to directly measure from the saturation spectra the parameters of the speed dependence. This possibility is a completely new approach for the determination of those parameters, which are now included in HITRAN spectral database and are required to model the molecular lines in the wide pressure range. Such measurements would open the path to much higher precision of the determination of those parameters and, as a consequence, to better understanding of the atomic and molecular collisions.

- The design and construction of the system for optical phase transfer and stabilization and the determination of the frequency of the optical atomic clock with ⁸⁸Sr atoms in reference to the radio frequency standard.

Precision and accuracy of the frequency axis determined with an optical frequency comb is limited by the reference frequency used to generate the repetition rate and offset frequencies, which stabilize the comb. Having a high-stability optical frequency reference one can reverse this scheme to generate a stable radio frequency from the optical reference. This scheme is used in optical atomic clocks and allows to generate and compare the reference frequencies with the relative accuracy of 10^{-17} or even 10^{-19} [68].

In Toruń, in National Laboratory for Atomic, Molecular and Optical Physics, within the 'Polish Optical Atomic Clock' – POZA Project (run by consortium including the University of Warsaw, Jagiellonian University in Kraków and Nicolaus Copernicus University in Toruń), the optical lattice clock based on ^{88}Sr atoms has been built [69]. My participation in this Project included the design and the construction of the system for the measurement of the constructed clock's stability in reference to the reference frequency. In the first version of the system, the measurement of the absolute frequency of two-photon transition in Rb atoms was performed with reference to the GPS signal, reaching the uncertainty of 3 kHz (the relative uncertainty was 1×10^{-12}) [70]. Next, the system was used to determine the absolute frequency of the clock transition of ^{88}Sr [71] with relative uncertainty at 1×10^{-16} level, with reference to the local representation of UTC time send through the OPTIME fibre network [72, 73] from Borowiec Astrogeodynamic Observatory near Poznań.

Next the system was expended with capability to generate the radio frequency based on the stability of the optical atomic clock. This generated radio frequency was used for astronomical measurements with Very Long Base Interferometry (VLBI) [74], performed with radio-telescope in the Centre for Astronomy NCU in Piwnice near Toruń. This measurement was one of the two first demonstrations of the VLBI measurements with reference to the optical atomic clock, published in the similar time (the second measurement [75] was performed by the Medicina Observatory in Italy), showing both the increase of precision of the interference measurement with use of such a reference, and the possibility to dissemination of the reference frequency by the fibre network. As a continuation of this work, new measurements with Observatory in Medicina are planned, where not one but more VLBI stations would use the optical atomic clock as a frequency reference.

The complementary to the research described above was the combination of the CRDS spectrometer and optical lattice atomic clock to perform the first molecular spectroscopy measurement with direct reference to the optical atomic clock [54]. The demonstration of such measurement was and is important due to the expected change of the definition of the second to the standard based on the optical atomic reference. The precision of the frequency axis reached in those measurements was on the level of 500 Hz relatively to the reference signal send from the Borowiec Astrogeodynamic Observatory [71].

Bibliography:

1. Changala, P.B., et al., *Rovibrational quantum state resolution of the C₆₀ fullerene*. Science, 2019. **363**(6422): p. 49-54.
2. Spaun, B., et al., *Continuous probing of cold complex molecules with infrared frequency comb spectroscopy*. Nature, 2016. **533**(7604): p. 517-520.
3. Khodabakhsh, A., A. Johansson, and A. Foltynowicz, *Noise-immune cavity-enhanced optical frequency comb spectroscopy: a sensitive technique for high-resolution broadband molecular detection*. Applied Physics B, 2015. **119**(1): p. 87-96.
4. Hoghooghi, N., et al., *Broadband coherent cavity-enhanced dual-comb spectroscopy*. Optica, 2019. **6**(1): p. 28-33.
5. Lee, K.F., et al., *Frequency combs for cavity cascades: OPO combs and graphene-coupled cavities*. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 2016. **50**(1): p. 014003.
6. Cygan, A., et al., *Cavity mode-width spectroscopy with widely tunable ultra narrow laser*. Optics Express, 2013. **21**(24): p. 29744-29754.
7. Matei, D.G., et al., *1.5 μ m Lasers with Sub-10 mHz Linewidth*. Physical Review Letters, 2017. **118**(26): p. 263202.
8. Thorpe, M.J. and J. Ye, *Cavity-enhanced direct frequency comb spectroscopy*. Applied Physics B-Lasers and Optics, 2008. **91**(3-4): p. 397-414.
9. Diddams, S.A., et al., *Broadband optical frequency comb generation with a phase-modulated parametric oscillator*. Optics Letters, 1999. **24**(23): p. 1747-1749.
10. Diddams, S.A., et al., *Direct link between microwave and optical frequencies with a 300 THz femtosecond laser comb*. Physical Review Letters, 2000. **84**(22): p. 5102-5105.
11. Jones, D.J., et al., *Carrier-envelope phase control of femtosecond mode-locked lasers and direct optical frequency synthesis*. Science, 2000. **288**(5466): p. 635-639.
12. Hall, J.L., *Nobel Lecture: Defining and measuring optical frequencies*. Reviews of Modern Physics, 2006. **78**(4): p. 1279-1295.
13. Demtröder, W., *Spectroscopic Instrumentation*, in *Laser Spectroscopy: Basic Concepts and Instrumentation*. 2003, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 97-219.
14. Demtröder, W., *Doppler-Limited Absorption and Fluorescence Spectroscopy with Lasers*, in *Laser Spectroscopy: Basic Concepts and Instrumentation*. 2003, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 369-437.
15. Gherman, T. and D. Romanini, *Mode-locked cavity-enhanced absorption spectroscopy*. Optics Express, 2002. **10**(19): p. 1033-1042.
16. Marian, A., et al., *Direct frequency comb measurements of absolute optical frequencies and population transfer dynamics*. Physical Review Letters, 2005. **95**(2): p. 023001.
17. Marian, A., et al., *United time-frequency spectroscopy for dynamics and global structure*. Science, 2004. **306**(5704): p. 2063-2068.
18. Drever, R.W.P., et al., *Laser Phase and Frequency Stabilization Using an Optical-Resonator*. Applied Physics B-Photophysics and Laser Chemistry, 1983. **31**(2): p. 97-105.
19. Hobbs, P.C.D., *Ultrasensitive laser measurements without tears*. Applied Optics, 1997. **36**(4): p. 903-920.
20. Zolot, A.M., et al., *Direct-comb molecular spectroscopy with accurate, resolved comb teeth over 43 THz*. Optics Letters, 2012. **37**(4): p. 638-640.
21. Rieker, G.B., et al., *Frequency-comb-based remote sensing of greenhouse gases over kilometer air paths*. Optica, 2014. **1**(5): p. 290-298.
22. Haakestad, M.W., et al., *Intracavity trace molecular detection with a broadband mid-IR frequency comb source*. Journal of the Optical Society of America B, 2013. **30**(3): p. 631-640.
23. Nugent-Glandorf, L., et al., *Mid-infrared virtually imaged phased array spectrometer for rapid and broadband trace gas detection*. Optics Letters, 2012. **37**(15): p. 3285-3287.
24. Rothman, L.S., et al., *The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database*. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 2009. **110**(9-10): p. 533-572.
25. Sharpe, S.W., et al., *Gas-phase databases for quantitative infrared spectroscopy*. Applied

- Spectroscopy, 2004. **58**(12): p. 1452-1461.
26. Shirasaki, M., *Large angular dispersion by a virtually imaged phased array and its application to a wavelength demultiplexer*. Optics Letters, 1996. **21**(5): p. 366-368.
 27. Bjork, B.J., et al., *Direct frequency comb measurement of OD + CO → DOCO kinetics*. Science, 2016. **354**(6311): p. 444-448.
 28. Zimmermann, M., et al., *Optical clockwork with an offset-free difference-frequency comb: accuracy of sum- and difference-frequency generation*. Optics Letters, 2004. **29**(3): p. 310-312.
 29. Davis, S.A., M.; Brault, J., *Fourier Transform Spectrometry*. 2001, San Diego: Academic Press. 262.
 30. Rutkowski, L., et al., *Sensitive and broadband measurement of dispersion in a cavity using a Fourier transform spectrometer with kHz resolution*. Optics Express, 2017. **25**(18): p. 21711-21718.
 31. Reber, M.A.R., Y. Chen, and T.K. Allison, *Cavity-enhanced ultrafast spectroscopy: ultrafast meets ultrasensitive*. Optica, 2016. **3**(3): p. 311-317.
 32. Latouche, C., et al., *Gas-phase formation of the prebiotic molecule formamide: insights from new quantum computations*. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society: Letters, 2015. **453**(1): p. L31-L35.
 33. Vazart, F., et al., *State-of-the-Art Thermochemical and Kinetic Computations for Astrochemical Complex Organic Molecules: Formamide Formation in Cold Interstellar Clouds as a Case Study*. Journal of Chemical Theory and Computation, 2016. **12**(11): p. 5385-5397.
 34. Gordon, I.E., et al., *The HITRAN2016 molecular spectroscopic database*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2017. **203**: p. 3-69.
 35. Pine, A.S., *Asymmetries and correlations in speed-dependent Dicke-narrowed line shapes of argon-broadened HF*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 1999. **62**(4): p. 397-423.
 36. Ngo, N.H., et al., *An isolated line-shape model to go beyond the Voigt profile in spectroscopic databases and radiative transfer codes*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2013. **129**: p. 89-100.
 37. Marteau, P., C. Boulet, and D. Robert, *Finite duration of collisions and vibrational dephasing effects on the Ar broadened HF infrared line shapes: Asymmetric profiles*. The Journal of Chemical Physics, 1984. **80**(8): p. 3632-3639.
 38. Berman, P.R., *Speed-dependent collisional width and shift parameters in spectral profiles*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 1972. **12**(9): p. 1331-1342.
 39. Dicke, R.H., *The Effect of Collisions upon the Doppler Width of Spectral Lines*. Physical Review, 1953. **89**(2): p. 472-473.
 40. Rautian, S.G. and I.I. Sobel'man, *The effect of collisions on the Doppler broadening of spectral lines*, Soviet Physics Uspekhi, 1967. **9**(5): p. 701-716.
 41. Ubachs, W., et al., *Physics beyond the Standard Model from hydrogen spectroscopy*. Journal of Molecular Spectroscopy, 2016. **320**: p. 1-12.
 42. Puchalski, M., J. Komasa, and K. Pachucki, *Relativistic corrections for the ground electronic state of molecular hydrogen*. Physical Review A, 2017. **95**(5): p. 052506.
 43. Wcisło, P., et al., *Accurate deuterium spectroscopy for fundamental studies*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2018. **213**: p. 41-51.
 44. Maślowski, P., et al., *The hyperfine and isotope structure of the Cd intercombination line – revisited*. The European Physical Journal D, 2009. **51**(3): p. 295-302.
 45. Baranger, M., *Problem of Overlapping Lines in the Theory of Pressure Broadening*. Physical Review, 1958. **111**(2): p. 494-504.
 46. Miller, C.E., et al., *Spectroscopic challenges for high accuracy retrievals of atmospheric CO₂ and the Orbiting Carbon Observatory (OCO) experiment*. Comptes Rendus Physique, 2005. **6**(8): p. 876-887.
 47. A. Bielski, R.C., J. Domysławska, D. Lisak, P. Maślowski, J. Szudy and R.S. Trawiński *Observation of the Line-Mixing and Collision-Time Asymmetry of the 5¹S₀-5³P₁ Line of the Even-Odd ¹¹³Cd Isotope*. Acta Physica Polonica A, 2004. **105**: p. 329.

48. Masłowski, P., et al., *Asymmetry of hyperfine-structure components of the 5^1S_0 - 5^3P_1 ^{113}Cd line perturbed by argon*. The European Physical Journal Special Topics, 2007. **144**(1): p. 239-242.
49. Masłowski, P., K. Bielska, and R.S. Trawiński, *Pressure broadening of hyperfine-structure components of the 5^1S_0 - 5^3P_1 ^{113}Cd line perturbed by argon*. The European Physical Journal Special Topics, 2007. **144**(1): p. 243-245.
50. Robichaud, D.J., et al., *High-accuracy transition frequencies for the O_2 A-band*. Journal of Molecular Spectroscopy, 2008. **251**(1): p. 27-37.
51. Robichaud, D.J., et al., *Experimental intensity and lineshape parameters of the oxygen A-band using frequency-stabilized cavity ring-down spectroscopy*. Journal of Molecular Spectroscopy, 2008. **248**(1): p. 1-13.
52. Lisak, D., et al., *Line shapes and intensities of self-broadened O_2 $b^1\Sigma_g(v=1) \leftarrow X^3\Sigma_g(v=0)$ band transitions measured by cavity ring-down spectroscopy*. Physical Review A, 2010. **81**(4): p. 042504.
53. Cygan, A., et al., *Pound-Drever-Hall-locked, frequency-stabilized cavity ring-down spectrometer*. Review of Scientific Instruments, 2011. **82**(6): p. 063107.
54. Bielska, K., et al., *Absolute frequency determination of molecular transition in the Doppler regime at kHz level of accuracy*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2017. **201**: p. 156-160.
55. Gotti, R., et al., *Conjugating precision and acquisition time in a Doppler broadening regime by interleaved frequency-agile rapid-scanning cavity ring-down spectroscopy*. The Journal of Chemical Physics, 2017. **147**(13): p. 134201.
56. Cygan, A., et al., *Absolute molecular transition frequencies measured by three cavity-enhanced spectroscopy techniques*. The Journal of Chemical Physics, 2016. **144**(21): p. 214202.
57. Cygan, A., et al., *One-dimensional frequency-based spectroscopy*. Optics Express, 2015. **23**(11): p. 14472-14486.
58. Wójtewicz, S., et al., *Low pressure line-shape study of self-broadened CO transitions in the ($3 \leftarrow 0$) band*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2013. **130**(0): p. 191-200.
59. Kowzan, G., et al., *Line positions, pressure broadening and shift coefficients for the second overtone transitions of carbon monoxide in argon*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2017. **191**: p. 46-54.
60. Domysławska, J., et al., *A new approach to spectral line shapes of the weak oxygen transitions for atmospheric applications*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2016. **169**: p. 111-121.
61. Domysławska, J., et al., *Low-pressure line-shape study in molecular oxygen with absolute frequency reference*. The Journal of Chemical Physics, 2013. **139**(19): p. 194312.
62. Domysławska, J., et al., *Spectral line shapes and frequencies of the molecular oxygen B-band R-branch transitions*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2015. **155**: p. 22-31.
63. Wójtewicz, S., et al., *Speed-dependent effects and Dicke narrowing in nitrogen-broadened oxygen*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2015. **165**: p. 68-75.
64. Wójtewicz, S., et al., *Spectral line shapes of self-broadened P-branch transitions of oxygen B band*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2014. **144**: p. 36-48.
65. Domysławska, J., et al., *Cavity ring-down spectroscopy of the oxygen B-band with absolute frequency reference to the optical frequency comb*. Journal of Chemical Physics, 2012. **136**(2): p. 024201.
66. Rutkowski, L., et al., *Optical frequency comb Fourier transform spectroscopy with sub-nominal resolution and precision beyond the Voigt profile*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2018. **204**(Supplement C): p. 63-73.
67. Wójtewicz, S., et al., *Speed-dependent effects in Doppler-free saturation spectra*. Journal of Molecular Spectroscopy, 2018. **351**: p. 21-28.

68. Oelker, E., et al. *Optical clock intercomparison with 6×10^{-19} precision in one hour*. arXiv e-prints, 2019.
69. Bober, M., et al., *Strontium optical lattice clocks for practical realization of the metre and secondary representation of the second*. Measurement Science and Technology, 2015. **26**(7): p. 075201.
70. Morzyński, P., et al., *Absolute frequency measurement of rubidium 5S-7S two-photon transitions*. Optics Letters, 2013. **38**(22): p. 4581-4584.
71. Morzyński, P., et al., *Absolute measurement of the $^1S_0 - ^3P_0$ clock transition in neutral ^{88}Sr over the 330 km-long stabilized fibre optic link*. Scientific Reports, 2015. **5**: p. 17495.
72. Krehlik, P., et al., *Ultrastable long-distance fibre-optic time transfer: active compensation over a wide range of delays*. Metrologia, 2015. **52**(1): p. 82-88.
73. Śliwczyński, Ł., et al., *Dissemination of time and RF frequency via a stabilized fibre optic link over a distance of 420 km*. Metrologia, 2013. **50**(2): p. 133-145.
74. Krehlik, P., et al., *Fibre-optic delivery of time and frequency to VLBI station*. A&A, 2017. **603**: p. A48.
75. Clivati, C., et al., *A VLBI experiment using a remote atomic clock via a coherent fibre link*. Scientific Reports, 2017. **7**: p. 40992.

Toruń, 19.04.2019


Signature: Piotr Masłowski