

Autoreferat

1. Imię i nazwisko

Agata Cygan

2. Posiadane stopnie naukowe

2008-2012 studia doktoranckie na kierunku fizyka, Uniwersytet Mikołaja Kopernika

19.09.2012 stopień doktora nauk fizycznych w zakresie fizyki, Uniwersytet Mikołaja Kopernika
tytuł rozprawy: *Spektroskopia strat we wnęce z aktywną stabilizacją częstotliwości*
promotor: prof. dr hab. Ryszard Stanisław Trawiński

2003-2008 studia magisterskie na kierunku fizyka, Uniwersytet Mikołaja Kopernika

09.06.2008 stopień magistra fizyki, Uniwersytet Mikołaja Kopernika
tytuł rozprawy: *Badanie ciśnieniowego rozszerzenia linii widmowej 326.1 nm izotopu kadmu 113 zaburzonej przez neon*
promotor: prof. dr hab. Ryszard S. Trawiński

3. Dotychczasowe zatrudnienie w jednostkach naukowych

od 10.2016 asystent naukowy w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Mikołaja Kopernika

10.2012-10.2016 asystent naukowo-dydaktyczny w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Mikołaja Kopernika

od 10.2016 staż podoktorski w projekcie NCN Sonata Bis *Efekty temperaturowe w spektroskopii zderzeń molekularnych*, Instytut Fizyki, Uniwersytet Mikołaja Kopernika
kierownik projektu: dr hab. Daniel Lisak

11.2012-06.2015 staż podoktorski w projekcie TEAM FNP *Optical Control and Metrology in Quantum Systems*, Instytut Fizyki, Uniwersytet Mikołaja Kopernika
kierownik projektu: prof. dr hab. Roman Ciuryło

07.2011-12.2011 staż naukowy w National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland (USA)
opiekun naukowy: dr Joseph T. Hodges

4. Wskazane osiągnięcie naukowe

4.1 Tytuł osiągnięcia

Ultradokładna spektroskopia częstotliwościowa we wnęce optycznej

4.2 Publikacje będące częścią osiągnięcia

- H1. **A. Cygan**, D. Lisak, P. Morzyński, M. Bober, M. Zawada, E. Pazderski, R. Ciuryło, *Cavity mode-width spectroscopy with widely tunable ultra narrow laser*, Optics Express **21**, 29744-29754 (2013)

- H2. **A. Cygan**, P. Wcisło, S. Wójtewicz, P. Masłowski, J. T. Hodges, R. Ciuryło, D. Lisak, *One-dimensional frequency-based spectroscopy*, *Optics Express* **23**, 14472-14486 (2015)
- H3. **A. Cygan**, S. Wójtewicz, M. Zaborowski, P. Wcisło, R. Guo, R. Ciuryło, D. Lisak, *One-dimensional cavity mode-dispersion spectroscopy for validation of CRDS technique*, *Measurement Science and Technology* **27**, 045501 (2016)
- H4. **A. Cygan**, S. Wójtewicz, G. Kowzan, M. Zaborowski, P. Wcisło, J. Nawrocki, P. Krehlik, Ł. Śliwczyński, M. Lipiński, P. Masłowski, R. Ciuryło, D. Lisak, *Absolute molecular transitions frequencies measured by three cavity-enhanced spectroscopy techniques*, *Journal of Chemical Physics* **144**, 214202 (2016)
- H5. S. Wójtewicz, **A. Cygan**, J. Domysławska, K. Bielska, P. Morzyński, P. Masłowski, R. Ciuryło, D. Lisak, *Response of an optical cavity to phase-controlled incomplete power switching of nearly resonant incident light*, *Optics Express* **26**, 5644 (2018)

4.3 Opis osiągnięcia

Wprowadzenie i motywacja

Spektroskopia, bogate źródło naszej wiedzy o Wszechświecie, leży u podstaw wielu dziedzin nauki poczynając od badań atomowych i molekularnych a kończąc na obserwacjach astronomicznych i kosmologicznych. Ogromny postęp jaki dokonał się w technikach laserowych w ostatnim czasie zaowocował rozwojem wnęk optycznych o bardzo dużej dobroci i stabilnych parametrach konstrukcyjnych, ultrastabilnych i wąskich spektralnie laserów, grzebieni częstotliwości optycznych oraz optycznych, atomowych wzorców częstotliwości. Osiągnięcia te dały początek nowym, precyzyjnym i niezwykle czułym technikom spektroskopowym wykorzystującym wnęki optyczne jako komórki badawcze i w których częstotliwość promieniowania laserowego może być mierzona i kontrolowana z co najmniej Hz-ową precyzją. Wpłynęło to znacząco na wzrost dokładności wyznaczanych parametrów kształtu linii widmowych takich jak położenie, natężenie, szerokość dopplerowska i zderzeniowa linii, czy przesunięcie zderzeniowe linii. Jeszcze do niedawna na uznanie w kręgach spektroskopistów, metrologów, teoretyków i badaczy atmosfery zasługiwały dane spektroskopowe o dokładności rzędu kilku procent. Obecnie, w czołowych laboratoriach spektroskopowych na świecie, uzyskuje się dokładności pomiarowe parametrów kształtu linii na poziomie 0.2-0.5%^{1,2}. Natomiast już oczekuje się danych spektroskopowych o dokładności lepszej niż promil. Poważnym wyzwaniem dla współczesnej spektroskopii molekularnej są badania atmosferyczne, w których stale rosnąca precyzja satelitarnych i naziemnych urządzeń monitorujących stan atmosfery Ziemi nakłada sub-promilowe wymagania co do dokładności spektroskopowych danych referencyjnych³, ultradokładne pomiary struktury molekuł^{1,4} i stosunku izotopów^{5,6}, badania atmosfer egzoplanet⁷ i poszukiwanie pozaziemskiego życia⁸, w których niezwykle ważne jest wsparcie obliczeń teoretycznych dokładnymi laboratoryjnymi pomiarami

¹ O. L. Polyansky et al., *Phys. Rev. Lett.* **114**, 243001 (2015)

² J. Domysławska et al., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **169**, 111 (2016)

³ D. R. Thompson et al., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **113**, 2265 (2012)

⁴ S. Yu et al., *J. Chem. Phys.* **137**, 024304 (2012)

⁵ I. Galli et al., *Phys. Rev. Lett.* **107**, 270802 (2011)

⁶ S. Koulikov et al., *Talanta* **184**, 73 (2018)

⁷ P. F. Bernath et al., *Phil. Trans. R. Soc. A* **372**, 20130087 (2014)

⁸ S. Seager, W. Bains, *Sci. Adv.* **1**, e1500047 (2015)

spektroskopowymi, testowanie elektrodynamiki kwantowej w układach molekularnych⁹ oraz poszukiwanie fizyki wykraczającej poza Model Standardowy¹⁰.

Powszechnie i chętnie stosowaną metodą do realizacji badań, w których wymagana jest duża dokładność, jest spektroskopia CRDS (*cavity ring-down spectroscopy*). Duży sukces tej techniki polega na jej niewrażliwości na fluktuacje mocy lasera, dzięki pomiarowi czasu oddziaływania światła z wnęką optyczną wypełnioną ośrodkiem absorbującym. Ponadto dzięki odpowiedniej stabilizacji grzebienia modów wnęki oraz częstotliwości lasera pomiarowego metoda CRDS może dostarczyć również ogromnej precyzji pomiarowej. W 2012 r. zademonstrowaliśmy jako pierwsi na świecie spektroskopię optyczną ze stosunkiem sygnału do szumu 220000:1¹¹. Słaba linia molekularnego tlenu została zmierzona techniką CRDS z aktywną stabilizacją grzebienia modów wnęki oraz ciasnym dociążeniem lasera do modu wnęki^{12,13} techniką Pounda-Drevera-Halla (PDH)¹⁴. W 2013 r. w NIST (USA) zademonstrowano techniką CRDS widmo molekuly CO₂ ze stosunkiem sygnału do szumu 170000:1¹⁵, a dwa lata później widmo molekuly CO z rekordowym jak dotąd stosunkiem sygnału do szumu 1500000:1¹⁶. Bardzo szybko okazało się, że przy tak ogromnych precyzjach pomiarów kluczową rolę zaczyna odgrywać dokładność samej metody pomiarowej.

W przypadku wspomnianej metody CRDS powszechnym źródłem błędów systematycznych jest sposób propagacji i detekcji promieniowania laserowego w układzie spektrometru. Do najczęstszych problemów należy stosowanie układów wyłączających wiązkę laserową (np. modulator akustooptyczny) o zbyt małym stopniu tłumienia sygnału optycznego¹⁷, wzbudzenie wielu modów poprzecznych wnęki¹⁸ a także nieliniowa detekcja sygnału optycznego detektorem o ograniczonym paśmie przenoszenia¹⁹. Efekty te prowadzą do zauważalnych zniekształceń zaników światła rejestrowanych techniką CRDS i mogą powodować nawet kilku procentowy błąd systematyczny wyznaczanych parametrów kształtu linii widmowych¹⁹. Ponadto zbyt wolna detekcja sygnałów zaniku nakłada silne ograniczenie na stosowalność metody CRDS jedynie do słabo absorbujących ośrodków. W ogólności podobne limity dokładności cechują wszystkie techniki spektroskopowe wymagające natężeniowej detekcji promieniowania laserowego.

Osiągnięciem naukowym stanowiącym podstawę habilitacji jest opracowanie dwóch nowych ultraczułych technik spektroskopowych wykorzystujących pomiar częstotliwości do detekcji zmian koncentracji ośrodka umieszczonego we wnękę optycznej: CMWS (*cavity mode-width spectroscopy*) i CMDS (*cavity mode-dispersion spectroscopy*). Podstawą obu technik jest precyzyjny pomiar widma transmisyjnego modów wnęki. W spektroskopii CMWS informacja o współczynniku absorpcji badanego ośrodka pochodzi z pomiarów szerokości modów wnęki. Metoda CMWS jest komplementarna do CRDS i pozwala na znaczne rozszerzenie zakresu dynamicznego absorpcji w stosunku do CRDS. Spektroskopia CMDS jest techniką dyspersyjną polegającą na pomiarze położenia rezonansów wnęki, modyfikowanych przez dyspersję ośrodka. Metoda CMDS oferuje zakres dynamiczny pomiarów absorpcji/dispersji zasadniczo taki sam jak CMWS. W odróżnieniu jednak od wszystkich znanych technik spektroskopowych jest to technika jednowymiarowa, która swoją wyjątkowość zawdzięcza pomiarowi tylko jednej wielkości fizycznej – częstotliwości. Obecna możliwość pomiaru częstotliwości z dokładnością względną nawet 10⁻¹⁸ determinuje ogromny potencjał metody CMDS do realizacji najdokładniejszej na świecie spektroskopii na poziomie najwyższych standardów metrologicznych. Ponadto detekcja częstotliwości w zakresie

⁹ E. J. Salumbides et al., *Phys. Rev. Lett.* **107**, 043005 (2011)

¹⁰ E. J. Salumbides et al., *Phys. Rev. D* **87**, 112008 (2013)

¹¹ A. Cygan et al., *Phys. Rev. A* **85**, 022508 (2012)

¹² A. Cygan et al., *Rev. Sci. Instrum.* **82**, 063107 (2011)

¹³ A. Cygan, et al., *Eur. Phys. J.-Spec. Top.* **222**, 2119 (2013)

¹⁴ R. W. P. Drever et al., *Appl. Phys. B* **31**, 97 (1983)

¹⁵ J. Courtois, K. Bielska, J. T. Hodges, *J. Opt. Soc. Am. B* **30**, 1486 (2013)

¹⁶ H. Lin et al., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **161**, 11 (2015)

¹⁷ H. Huang, K. K. Lehmann, *Appl. Phys. B* **94**, 355 (2009)

¹⁸ J. T. Hodges, J. P. Looney, R. D. van Zee, *J. Chem. Phys.* **105**, 10278 (1996)

¹⁹ S. Wójtewicz et al., *Phys. Rev. A* **84**, 032511 (2011)

mikrofalowym, w spektroskopii CMDS, daje możliwość wygodnej referencji obu osi widma dyspersyjnego do atomowego wzorca częstości. Podejście takie znacznie ułatwia porównywanie danych pomiarowych z różnych laboratoriów na świecie i jest cechą bardzo pożądaną w przypadku spektroskopowych metod referencyjnych. Opracowane i zrealizowane w Krajowym Laboratorium FAMO w Toruniu metody ultradokładnej spektroskopii częstościowej we wnęcie optycznej są efektem 5 lat badań obejmujących po kolei:

- opracowanie w latach 2013-2015 nowej metody spektroskopii absorpcyjnej CMWS bazującej na pomiarze szerokości modów wnęki optycznej w domenie częstości i rozszerzającej znacząco zakres dynamiczny absorpcji w stosunku do techniki CRDS [H1,H2];
- przejście w 2015 r. od pomiaru absorpcji do pomiaru dyspersji we wnęcie optycznej prowadzące do opracowania nowej jednowymiarowej spektroskopii CMDS, polegającej wyłącznie na pomiarze częstości [H2,H3];
- zrealizowane w latach 2016-2018 porównanie metod CRDS, CMWS i CMDS oraz oszacowanie wielkości błędów systematycznych zniekształcających widma doświadczalne i prowadzących do błędnej analizy fizycznych efektów kształtu absorpcyjnej i dyspersyjnej linii molekularnej [H3-H5].

Wyniki

Pierwsza demonstracja absorpcyjnego poszerzenia modów wnęki optycznej, stanowiąca podstawę przyszłej metody CMWS, została zaprezentowana w 1994 r. przez Nakagawę i współpracowników²⁰. Wąskie rezonanse wnęki optycznej (o szerokości >18 kHz) zarejestrowane zostały, w obrębie linii absorpcyjnej C₂H₂, przy pomocy lasera Nd:YAG o szerokości spektralnej ok. 5 kHz. W pracy Nakagawy i in.²⁰ zamieszczone zostało stwierdzenie o relacji odwrotnej proporcjonalności między współczynnikiem absorpcji i szerokością modu wnęki, jednak ilościowa analiza danych doświadczalnych nie została wykonana. Zamiast tego podany został wniosek, że spektroskopia w oparciu o szerokości modów wnęki ma potencjał do ultraczułej detekcji absorpcji molekularnej, ale wymaga użycia wąskich spektralnie laserów, kilka rzędów wielkości węższych od mierzonych modów wnęki optycznej. Wskazane zostały również potencjalne techniki zawężania linii spektralnej lasera takie jak modulacja częstości czy technika optycznego sprzężenia zwrotnego do lasera. Prawdopodobnie właśnie ze względu na duże wymagania technologiczne, czyli głównie potrzebę minimalizacji funkcji aparaturowej spektrometru, metoda straciła zainteresowanie na prawie 17 lat.

W pracy Lisaka i in.²¹ z 2012 r., stanowiącej przede wszystkim raport ze zbudowania pierwszego w Polsce lasera o szerokości spektralnej rzędu pojedynczych Hz i stabilności determinowanej przez ultrastabilną wnękę optyczną, przedstawiliśmy potencjalne zastosowanie skonstruowanego systemu laserowego do wysokorozdzielczej spektroskopii na przykładzie pomiaru wąskich rezonansów wnęki optycznej. Przedstawione zostało po raz pierwszy porównanie wyników pomiaru szerokości modu wnęki optycznej otrzymanych na drodze bezpośredniego pomiaru widma transmisji modu oraz pomiaru stałej czasowej zaniku światła z wnęki metodą CRDS. Uzyskano bardzo dobrą zgodność wyników. Odpowiednia konstrukcja wnęki i jej bardzo dobra izolacja akustyczna i termiczna od otoczenia zapewniły wysoką precyzję pomiaru transmisji modu o szerokości 22 kHz na poziomie lepszym niż 100 Hz. Ponadto ze względu na użycie wąskiego spektralnie lasera był to również pomiar charakteryzujący się dużą dokładnością, gdyż funkcja aparaturowa lasera była zaniedbywalna w porównaniu z szerokością modu wnęki.

W pracy [H1] z 2013 r. wprowadziliśmy po raz pierwszy nazwę spektroskopii CMWS oraz zaproponowaliśmy technikę pomiaru transmisji modów wnęki przy pomocy systemu fazowo dowiązanych laserów diodowych, o Hz-owej szerokości spektralnej i długoczasowej stabilności

²⁰ K. Nakagawa et al., *Opt. Commun.* **107**, 369 (1994)

²¹ D. Lisak et al., *Acta Phys. Pol. A* **121**, 614 (2012)

determinowanej przez ultrastabilną wnękę optyczną, przestrajalnego w zakresie do 20 GHz. Była to jedna z dwóch (druga równolegle i niezależnie została opracowana w NIST (USA)²²) pierwszych realizacji spektroskopii molekularnej CMWS. W pracy [H1] wnęką optyczną z badanym gazem znajdowała się w laboratorium innym niż system laserowy, a komunikacja między laboratoriami zrealizowana została przy pomocy 100-metrowego łącza światłowodowego. Nieskompensowany szum dopplerowski promieniowania laserowego w światłowodzie oraz brak stabilizacji długości wnęki optycznej odpowiedzialne były za wzajemne drgania lasera i grzebienia modów wnęki. W efekcie zmierzona, na tle słabej linii absorpcyjnej molekularnego tlenu, transmisja modów wnęki cechowała się znacznym szumem pochodzenia częstotliwościowego. Szerokości modów wnęki wyznaczone zostały z kHz-ową precyzją. W pracy [H1] opisana została teoria metody CMWS oraz oszacowany został zakres stosowalności poczynionych przybliżeń. Ważnym wynikiem pracy [H1] było również zasymulowanie precyzji metod CRDS i CMWS w warunkach dużej absorpcji. W odróżnieniu od spektroskopii CRDS, metoda CMWS nie wymaga bardzo szybkich detektorów światła. Pomimo takiego samego spadku natężenia transmitowanego przez wnękę światła wraz ze wzrostem absorpcji mody wnęki ulegają poszerzeniu i mogą być precyzyjnie mierzone niż bardzo krótkie w tych warunkach zaniki mierzone metodą CRDS. Główną zaletą spektroskopii CMWS jest jej potencjalnie szeroki zakres dynamiczny pomiarów absorpcji. Technika ta może być uważana za komplementarną do techniki CRDS, dającą zadowalające wyniki również dla stosunkowo wysokich absorpcji, które są praktycznie nieosiągalne dla metod CRDS. Powoduje to dużą atrakcyjność metody CMWS w zastosowaniu do kompleksowych pomiarów kształtów linii widmowych w szerokim zakresie ciśnień, od reżimu dopplerowskiego do zderzeniowego (atmosferycznego). Badania tego typu umożliwiają dokładne testowanie teorii zderzeń molekularnych ważne m.in. z punktu widzenia badań podstawowych, a także atmosferycznych i astrofizycznych. Rozwój techniki CMWS w zastosowaniu do precyzyjnych pomiarów kształtu słabych linii absorpcyjnych cząsteczek O₂ i CO kontynuowany był w latach 2014-2017, w ramach kierowanego przeze mnie projektu NCN Sonata 6 pt. *"Spektroskopia szerokości modów wnęki (CMWS) nową ultra czułą techniką spektroskopii absorpcyjnej"*.

Udoskonalona technika pomiaru transmisji modów wnęki zaprezentowana została w pracy [H2]. W nowym podejściu wiązka lasera o pracy ciągłej dzielona jest na dwie, z których jedna używana jest do ciasnego dowiązania częstotliwości lasera do modu wnęki optycznej techniką PDH, a druga, przestrajana w zakresie kilku MHz przez modulator akustooptyczny, używana jest do pomiaru transmisji modów wnęki. Jednocześnie grzebienie modów wnęki jest aktywnie stabilizowany względem lasera Nd:YAG stabilizowanego na linii widmowej jodu. Zastosowane rozwiązanie usunęło ostatecznie problem wzajemnych drgań między laserem i grzebieniem modów wnęki prowadzący poprzednio do kHz-owego szumu częstotliwościowego na mierzonych modach wnęki. W rezultacie zademonstrowana została po raz pierwszy na świecie sub-Hz-owa precyzja w pomiarze położenia i szerokości modu wnęki. Osiągnięcie to nie tylko wpłynęło na znaczną poprawę (o dwa do trzech rzędów wielkości) stosunku sygnału do szumu widm absorpcyjnych rejestrowanych techniką CMWS, ale także pokazało, że nawet niewielkie zmiany w położeniu modów wnęki, spowodowane dyspersją ośrodka, mogą być zmierzone z dużą precyzją. W ten sposób opracowana została nowa, ultraczuła, jednowymiarowa, dyspersyjna technika spektroskopowa CMDS polegająca wyłącznie na pomiarze częstotliwościowych zmian w położeniu rezonansów wnęki względem punktu dowiązania laser-wnęką. Wstępne wyniki pomiaru dyspersji modów wnęki zostały zaprezentowane w pracach pokonferencyjnych Cygan i in.²³ oraz Hodges i in.²⁴. Praca [H2] zawiera teoretyczny opis metody CMDS, jej procedury pomiarowej oraz pierwsze porównanie zarejestrowanych jednocześnie technikami CRDS, CMWS i CMDS widm absorpcyjnych i dyspersyjnych. Częstotliwościowy charakter techniki CMDS oraz jej bardzo mała wrażliwość

²² D. A. Long et al., *Appl. Phys. B* **114**, 489 (2014)

²³ A. Cygan et al., *J. Phys.: Conf. Ser.* **548**, 012024 (2014)

²⁴ J. T. Hodges et al., *Imaging and Applied Optics 2014*, OSA Technical Digest (Optical Society of America, 2014), paper LW3D.3

(zwłaszcza w warunkach dalekich od nasycenia mocą światła) na detekcję natężenia światła wskazują na wysoki potencjał spektroskopii CMDS do ultradokładnych pomiarów widm molekularnych. Zaprezentowane w pracy [H2] widmo CMDS molekuly CO charakteryzowało się wysokim stosunkiem sygnału do szumu rzędu 1600:1, aczkolwiek niższym od tych uzyskanych dla widm absorpcyjnych CRDS i CMWS. Miało to związek z technicznym problemem powolnego dryfu offsetu sygnału błędu w pętli sprzężenia zwrotnego stabilizującej laser do modu wnęki. Dryf ten mało wpływa na pomiar szerokości modów wnęki, ale w przypadku pomiaru położenia rezonansów wnęki może ostatecznie prowadzić do asymetrycznego zniekształcenia wyznaczanego profilu dyspersyjnego linii widmowej. Przykładowo, dryf offsetu w pętli stabilizującej laser oraz brak stabilizacji długości wnęki optycznej odpowiedzialne były za znaczną deformację widma dyspersyjnego zademonstrowanego w pracy Hodgesa i in.²⁴. W pracy [H2] minimalizacja problemu offsetu polegała na zastosowaniu procedury aktywnej korekcji offsetu, a jej idea był podobna do tej opisanej w pracy Cygan i in.²⁵. Ostateczne wyeliminowanie problemu nastąpiło po zastosowaniu dwóch zamiast jednego modulatorów akustooptycznych w układzie przestrajania wiązki pomiarowej, a opis zastosowanych usprawnień zawarty został w pracy [H3].

Układ eksperymentalny z pracy [H2] umożliwił wykonywanie absorpcyjnych i dyspersyjnych pomiarów spektroskopowych jednocześnie trzema metodami CRDS, CMWS i CMDS. Taki jednoczesny pomiar absorpcji i dyspersji jest bardzo ważny, gdyż dostarcza on pełnej informacji na temat zespolonego współczynnika załamania światła badanego ośrodka. W pracy [H3] zademonstrowana została po raz pierwszy jednoczesna analiza absorpcyjnego i dyspersyjnego widma w oparciu o zespolony teoretyczny profil kształtu linii widmowej dopasowany do danych doświadczalnych. Może być ona postrzegana jako nowe narzędzie do testowania i weryfikacji modeli kształtów linii widmowych. Pokazaliśmy ponadto, że zespolona analiza widm doświadczalnych może być również bardzo wygodną metodą do detekcji błędów systematycznych absorpcyjnych technik pomiarowych. Przyjmując częstotliwościową spektroskopię CMDS za metodę referencyjną dokonaliśmy analizy dokładności absorpcyjnej metody CRDS. Porównane zostało dopasowanie zespolonego profilu linii widmowej jednocześnie do widm absorpcyjnego CRDS i dyspersyjnego CMDS oraz indywidualne dopasowania części rzeczywistej i urojonej zespolonego profilu linii odpowiednio do widma absorpcyjnego CRDS i dyspersyjnego CMDS. Dobra zgodność wyników uzyskana została tylko w przypadku niskich ciśnień, natomiast dla najwyższego analizowanego ciśnienia widać było wyraźne rozbieżności między dopasowaniem zespolonego kształtu linii a dopasowaniami indywidualnymi. Jest to bezpośrednio związane z faktem, że wraz ze wzrostem absorpcji zaniki mierzone techniką CRDS stają się krótsze i dużo trudniej jest je zmierzyć dokładnie. Obserwację tę również potwierdza przedstawiona na Rys. 5 (a) w pracy [H3] niefizyczna zależność natężenia (proporcjonalnego do wyrysowanej wielkości A/p) badanej linii CO od ciśnienia otrzymana w przypadku użycia techniki CRDS oraz analizy części absorpcyjnej widma. Mała podatność techniki CMDS na błędy systematyczne potwierdzona została natomiast liniową zależnością zarówno pola powierzchni pod linią jak i szerokości zderzeniowej linii od ciśnienia. Ponadto zademonstrowana została, obserwowana wcześniej w pracy Wang i in.²⁶, większa czułość widma dyspersyjnego niż absorpcyjnego na wybór teoretycznego kształtu linii widmowej. Jest to ważna informacja zwłaszcza z punktu widzenia eksperymentalnej weryfikacji teorii zderzeń i oddziaływań między-molekularnych.

Praca [H4] jest przykładem jedynego jak dotąd eksperymentu, w którym wartości absolutnych położenia linii molekularnych oraz ich ciśnieniowych przesunięć wyznaczone zostały na drodze pomiaru jednocześnie trzema technikami spektroskopowymi, w tym wypadku CRDS, CMWS i CMDS. Ponadto zrealizowana w pracy [H4] referencja obu osi widma dyspersyjnego CMDS do atomowego wzorca częstości jest przykładem pierwszej techniki spektroskopowej bezpośrednio i w całości dowiązanej do atomowego wzorca częstotliwości. Do tej pory takie dowiązania były realizowane jedynie dla jednej osi widma. Należy zaznaczyć, że działania takie są wysoce pożądane

²⁵ A. Cygan et al., *Meas. Sci. Technol.* **22**, 115303 (2011)

²⁶ J. Y. Wang et al., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **136**, 28 (2014)

dla przyszłych referencyjnych pomiarów widm molekularnych. Profil dyspersyjny linii widmowej zarejestrowany w [H4] ze stosunkiem sygnału do szumu lepszym niż 23000:1 jest pierwszym tak precyzyjnym jaki zademonstrowano w dyspersyjnej spektroskopii optycznej. Po raz pierwszy pokazano również, że analiza kształtu dyspersyjnego profilu linii widmowej jest lepsza jakościowo niż profilu absorpcyjnego. Położenia wybranych dwóch linii widmowych CO zmierzone zostały z niepewnościami pięciokrotnie mniejszymi niż najdokładniejsze dostępne dane literaturowe. W stosunku do spektroskopowej bazy danych HITRAN nasze wyniki dla położzeń charakteryzowały się niepewnościami o przeszło dwa rzędy wielkości mniejszymi. Godny uwagi jest fakt, iż względna niepewność dla położenia linii rzędu 10^{-10} uzyskana została na drodze pomiaru dopplerowsko rozszerzonej linii widmowej. Dodatkowo wartości samo-indukowanych ciśnieniowych przesunięć linii widmowych CO zostały po raz pierwszy wyznaczone z procentową dokładnością. Ważnym wynikiem pracy [H4] było również pierwsze ilościowe oszacowanie i uwzględnienie w budżecie niepewności błędu systematycznego samej metody pomiarowej, uwidaczniającego się jako systematyczne zniekształcenie eksperymentalnego profilu linii widmowej. Należy nadmienić, że w przypadku standardowych pomiarów, w których tylko jedna technika pomiarowa jest używana, taka identyfikacja aparaturowych błędów systematycznych jest niemalże niemożliwa.

Wpływ niekompletnego wyłączenia wiązki laserowej przy prawie rezonansowym wzbudzeniu modu wnęki na dokładność pomiaru stałej czasowej zaniku w metodzie CRDS zbadany został w pracy [H5]. Przeprowadzono eksperyment, w którym odpowiedź wnęki na włączanie i wyłączenie promieniowania laserowego zbadana została w warunkach precyzyjnej kontroli częstotliwości, natężenia i fazy promieniowania laserowego. Przewidywania prostego modelu analitycznego zostały bardzo dobrze potwierdzone wynikami doświadczalnymi. Wykazano występowanie błędu systematycznego stałej czasowej zaniku rzędu 0.5% w przypadku wzbudzania modu wnęki wiązką laserową odstrojoną o dwie szerokości spektralne modu (HWHM) od rezonansu wnęki oraz tłumienia sygnału optycznego po wyłączeniu wiązki laserowej na poziomie 58 dB. Na taki błąd są w szczególności narażone układy CRDS z ciasnym dowiązaniem częstotliwości lasera pomiarowego do modu wnęki, nie posiadające aktywnej kontroli offsetu sygnału błędu w pętli sprzężenia zwrotnego lasera i stosujące komercyjne układy wyłączenia wiązki laserowej w postaci modulatorów akustooptycznych o współczynniku tłumienia sygnału RF na poziomie gorszym niż 50 dB. Wyniki przedstawione w pracy [H5] mają szczególne znaczenie dla panującego trendu do rozwoju metod spektroskopowych o dokładności sub-promilowej, niezbędnych w wielu dziedzinach współczesnej nauki.

Znaczenie osiągnięcia

Wskazane w osiągnięciu naukowym wyniki badań doprowadziły do opracowania dwóch nowych technik spektroskopowych o wysokiej rozdzielczości, czułości, precyzji i dokładności. Metody te w szczególności dedykowane zaawansowanym pomiarom kształtów linii widmowych są w stanie sprostać potrzebom i stale rosnącym wymaganiom współczesnej spektroskopii molekularnej. Zaproponowana detekcja zmian koncentracji ośrodka jako pomiar parametrów modów wnęki, usuwa fundamentalny problem ograniczenia pasma detektorów i przetworników analogowo-cyfrowych stosowanych w przypadku technik CRDS. Czysto częstotliwościowy charakter metody CMDS pozwala na całkowite uniezależnienie pomiaru widma od wszelkich nieliniowości towarzyszących detekcji natężenia światła. To właśnie dzięki niemu metoda ta ma szansę być dokładniejsza od wszystkich innych znanych technik spektroskopowych i posiada możliwość łatwej referencji mierzonego widma do atomowego standardu częstości. Ponadto w odróżnieniu od innych technik dyspersyjnych, również tych o bardzo wysokiej czułości takich jak NICE-OHMS²⁷, spektroskopia CMDS nie wymaga kalibracji drogi optycznej w ośrodku (*cavity enhancement factor*), a także uważnej i precyzyjnej kontroli fazy demodulowanego sygnału wynikowego. Warto

²⁷ J. Ye et al., *J. Opt. Soc. Am. B* **15**, 6 (1998)

nadmieni, że w przypadku dotychczasowych metod dyspersyjnych były to główne czynniki ograniczające dokładność wyznaczanych parametrów kształtu linii nawet do kilku procent²⁶. Ważnym osiągnięciem było również zademonstrowanie potencjału metod CMWS i CMDS do znacznego rozszerzenia zakresu dynamicznego pomiarów w kierunku pomiaru dużych koncentracji ośrodka, przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej precyzji pomiaru małych koncentracji, porównywalnej z precyzją najczulszych technik spektroskopowych takich jak CRDS. Duża dynamika pomiarów w połączeniu z wysoką dokładnością oferowaną przez metodę spektroskopową świadczy o jej dużej uniwersalności i wygodzie użycia w licznych zastosowaniach, zwłaszcza gdy szeroki zakres ciśnień próbki pomiarowej powinien pokrywać zarówno warunki dopplerowskie jak i zderzeniowe. Największym obszarem zastosowań, nakładającym takie wymagania są współczesne badania atmosfery, jej oddziaływania z promieniowaniem słonecznym i zmienność klimatu. W tych niezwykle ważnych badaniach nawet niewielkie błędy systematyczne danych służących do interpretacji pomiarów, mogą prowadzić do sprzecznych wniosków. Opracowane metody ultradokładnej spektroskopii częstotliwościowej we wnęcie optycznej mają szansę rozwiązać ten problem poprzez łatwą i bezpośrednią referencję pomiarów do standardów częstotliwości, co bardzo ułatwi porównywanie danych otrzymywanych w różnych laboratoriach na świecie.

Spektroskopia CMDS jest dynamicznie rozwijana w Instytucie Fizyki UMK w Toruniu. Nowe rozwiązania konstrukcyjne zaimplementowane do układu eksperymentalnego spektrometru umożliwiły lepszą separację spektralną wiązki pomiarowej i stabilizującą częstotliwość lasera do modu wnęki. Wpłynęło to znacząco na redukcję problemu zaburzenia odpowiedzi pętli sprzężenia zwrotnego w układzie stabilizacji częstotliwości lasera pomiarem absorpcji/dyspersji. Ponadto zakres skanowania wiązki pomiarowej uległ znacznemu rozszerzeniu z dotychczasowych kilku MHz aż do 20 GHz i posiada obecnie możliwość wygodnej, zdalnej kontroli przy pomocy programowalnego generatora mikrofal. Wstępne wyniki pomiarów, zrealizowanych na nowym układzie w szerokim zakresie ciśnień od reżimu dopplerowskiego aż do atmosferycznego, ostatecznie potwierdzają przewagę ultradokładnej metody CMDS nad zależnymi od detekcji natężenia technikami absorpcyjnymi CRDS i CMWS. Po raz pierwszy, analizując kształt linii widmowej w tak szerokim zakresie zmian absorpcji, uzyskano sub-promilową dokładność dla pomiaru natężenia linii. Ponadto w pomiarach dopplerowsko rozszerzonej linii widmowej uzyskano dla położenia linii dokładność rzędu 20 kHz, porównywalną z dokładnością oferowaną przez sub-dopplerowską spektroskopię nasyceniową. W rezultacie przedstawione do oceny osiągnięcie naukowe doprowadziło do rozwoju pierwszej techniki spektroskopowej o sub-promilowej dokładności. Zaprezentowane badania są również jednymi z pierwszych wyznaczających nowy trend do odchodzenia od absorpcyjnych technik spektroskopowych na rzecz dyspersyjnych. Opisane powyżej wyniki zostały wysłane niedawno do publikacji.

Opracowane w ramach przedstawionego tu cyklu habilitacyjnego techniki spektroskopowe CMWS i CMDS wyznaczyły również kierunek rozwoju nowych szerokopasmowych absorpcyjnych i dyspersyjnych metod spektroskopowych bezpośrednio wykorzystujących grzebień częstotliwości optycznych jako źródło promieniowania laserowego naświetlającego próbkę. W technikach tych, głównie rozwijanych w grupie O. Axnera i A. Foltynowicz (Szwecja)^{28,29} oraz grupie R. S. Trawińskiego i P. Masłowskiego^{30,31} z naszego zespołu, stabilizowany do wnęki optycznej grzebień częstotliwości optycznych jest w precyzyjny sposób przestrajany względem grzebienia modów wnęki w taki sposób, by w stosunkowo krótkim czasie otrzymać widmo transmisyjne modów wnęki z całego zakresu spektralnego grzebienia. W ten sposób otrzymywana jest pełna informacja o zależności od długości fali promieniowania elektromagnetycznego zarówno rezonansowej jak i nierezonansowej części współczynnika załamania badanego ośrodka oraz materiału zwierciadeł tworzących wnękę. Ultradokładne i ultraprecyzyjne pomiary spektroskopowe całych pasm

²⁸ L. Rutkowski et al., *Opt. Express* **25**, 21711 (2017)

²⁹ A. C. Johansson et al., *Opt. Express* **26**, 20633 (2018)

³⁰ D. Charczun et al., *Phot. Lett. Pol.* **10**, 48 (2018)

³¹ G. Kowzan et al., w przygotowaniu (2018)

molekularnych są kluczowe dla detekcji i rozróżniania różnych związków chemicznych w badanych próbkach. Szerokopasmowe pomiary strat i dyspersji zwierciadeł służą również testowaniu a także opracowywaniu nowych technologii pokrywania zwierciadeł powłokami odbijającymi, ważnych z punktu widzenia różnych dziedzin nauki, m.in. konstrukcji bardziej stabilnych rezonatorów jako krótkoczasowych wzorców częstości do optycznych zegarów atomowych.

Wysoki poziom precyzji i kontroli częstotliwości systemów laserowych opracowanych w pracach [H1-H3], do zastosowań metrologicznych jak i spektroskopowych, zauważony został w licznych pracach innych grup^{32,33,34}. Natomiast położenia linii CO, wyznaczone w pracy [H4], zamieszczone zostały w najnowszej aktualizacji spektroskopowej bazy danych HITRAN2016³⁵ jako dane pochodzące z ultradokładnych eksperymentów stosujących najlepsze standardy kalibracyjne. Wskazane w osiągnięciu naukowym wyniki badań były również wielokrotnie nagradzane. Za wkład w rozwój ultraczułej spektroskopii we wnęce optycznej oraz spektroskopowej bazy danych HITRAN otrzymałam w 2014 r. międzynarodową nagrodę "James Brault Young Scientist Award". Badania w tematyce m.in. rozwoju spektroskopii CMWS były również uhonorowane czterema nagrodami Rektora UMK, dwoma stypendiami Start Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej (w tym jednym wyróżnionym) oraz stypendium MNiSW dla wybitnego młodego naukowca. Wyniki badań prezentowanych na konferencjach naukowych krajowych i międzynarodowych zawsze były wysoko oceniane i spotykały się z dużym zainteresowaniem. Odzwierciedleniem tego były m.in. dwa wykłady zaproszone na prestiżowych konferencjach "22nd International Conference on Spectral Line Shapes" w Tullahoma, Tennessee (USA) oraz "17th International Conference Laser Optics 2016" w St. Petersburgu (Rosja). Nie bez znaczenie jest również fakt, że przedstawione osiągnięcie naukowe zostało w całości zrealizowane w Polsce, w Krajowym Laboratorium FAMO w Toruniu.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

W mojej dotychczasowej pracy naukowej daje się wyróżnić trzy główne nurty badań:

- eksperymenty z wykorzystaniem wnęk optycznych, w tym:
 - konstrukcja spektrometrów o wysokiej czułości,
 - opracowywanie nowych technik spektroskopowych we wnękach optycznych,
 - konstrukcja krótkoczasowych wzorców częstości,
 - automatyzacja pomiarów i zdalna kontrola eksperymentu,

- kształty atomowych i molekularnych linii widmowych, w tym:
 - analiza efektów zderzeniowych w kształtach linii widmowych,
 - nowe metody obliczania profili linii widmowych,
 - dostarczanie dokładnych parametrów kształtu linii do spektroskopowych baz danych,
 - precyzyjna metrologia gazu czyli wyznaczanie koncentracji cząsteczek na podstawie analizy kształtu linii widmowej,

- symulacje i analiza danych doświadczalnych, w tym:
 - programy do wielowymiarowych dopasowań,
 - programy do zespolonej analizy kształtów linii widmowych,
 - programy do wyznaczania szerokości spektralnej lasera na podstawie widma mocy szumów lasera,
 - symulacja oddziaływania promieniowania laserowego z wnęką optyczną,
 - testowanie zakresów stosowalności modeli kształtu linii widmowych.

³² D. Świerad et al., *Sci. Rep.* **6**, 33973 (2016)

³³ H. I. Mohamad, F. Aflatouni, *Nat. Comm.* **8**, 1209 (2017)

³⁴ L. Yujia et al., *Opt. Express* **26**, 26896 (2018)

³⁵ I. E. Gordon et al., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **203**, 3 (2017)

Eksperymenty z wykorzystaniem wnęk optycznych

Eksperymenty z wnękami optycznymi zaczęłam realizować od roku 2008 kiedy to rozpoczęliśmy w Toruniu budowę pierwszego spektrometru CRDS. W początkowej fazie projektu spektrometr stanowił kopię układu z NIST (USA)³⁶, zbudowanego i zautomatyzowanego w NIST przy znaczącym udziale członków naszego zespołu badawczego^{37,38}. Umożliwił on pierwsze precyzyjne pomiary kształtów linii widmowych ze słabego pasma B O₂ z wysokim jak na tamte czasy stosunkiem sygnału do szumu rzędu 2000:1 [A2] (numeracja zgodna z załącznikiem nr 3 "Wykaz opublikowanych prac naukowych (...)", pkt. II A). Druga część projektu, stanowiąca nowość technologiczną, polegała na zaimplementowaniu do układu spektrometru CRDS z liniową wnęką optyczną (tj. zbudowaną z dwóch zwierciadeł) techniki Pounda-Drevera-Halla ciasno dowiązującej częstotliwość lasera pomiarowego do modu wnęki. Wprowadzone zmiany znacząco podniosły czułość i precyzję pomiarów spektrometrem CRDS, a także przyspieszyły proces akwizycji danych [A4]. Dzięki nim możliwe było zarejestrowanie widma absorpcyjnego cząsteczki O₂ z najwyższym, jaki wówczas osiągnięto w spektroskopii optycznej, stosunkiem sygnału do szumu 220000:1 [A9]. W pracy [A6] rozwiązaliśmy z kolei problem termicznego dryfu offsetu sygnału błędu w pętli stabilizującej laser, który w przypadku spektrometrów CRDS z wnękami liniowymi wcześniej uniemożliwiał ich niezawodne i ciągłe działanie. Wypracowana w Toruniu precyzyjna i niezawodna technologia wysokorozdzielczych pomiarów absorpcyjnych CRDS zdobyła szerokie uznanie na świecie. Wykorzystana została m.in. w National Metrology Institute of Japan, AIST (Japonia) do ultraprecyzyjnej higrometrii CRDS [A22,A28], rozwijanej bezpośrednio pod kątem zastosowań w przemyśle półprzewodnikowym a także w NIST (USA) gdzie na zaproszenie J. T. Hodgesa zbudowałam kopię toruńskiego spektrometru CRDS do precyzyjnych pomiarów kształtów linii widmowych CO₂ [A12]. W 2012 r. zrealizowaliśmy w Toruniu pierwsze dowiązanie osi częstości spektrometru CRDS do grzebienia częstotliwości optycznych, co zrewolucjonizowało precyzję pomiarów przejść w cząsteczkach [A7]. Rok później sprzężenie spektrometru CRDS z grzebieniem zostało również zrealizowane w NIST (USA) dzięki czemu możliwe było zademonstrowanie pierwszej na świecie spektroskopii dopplerowskiej, w której położenie linii może być wyznaczone z precyzją nawet kilku kHz [A12]. Opisanie wyżej wyniki badań stały się podstawą mojej rozprawy doktorskiej. W zwartej formie opisane zostały również w krótkich pracach przeglądowych [A10,A17].

W latach 2008-2014 byłam wykonawcą w dwóch projektach MNiSW realizowanych w ramach konsorcjum trzech Uniwersytetów: Warszawskiego, Jagiellońskiego oraz Mikołaja Kopernika powołanego w celu zbudowania w Krajowym Laboratorium FAMO w Toruniu Polskiego Optycznego Zegara Atomowego [A29]. Moja praca badawcza związana była głównie z konstrukcją krótkoczasowych wzorców częstości dla zegara, czyli ultrastabilnych i spektralnie wąskich laserów pracujących na długości fali 689 nm [A8,A11] i 698 nm [A20,A24] służących do detekcji przejść ³P₁-¹S₀ i ³P₀-¹S₀ w atomach strontu. Posiadanie w Toruniu dwóch optycznych zegarów atomowych umożliwiło przeprowadzenie szeregu interesujących i ważnych eksperymentów. W pracy [A33] wykonano pierwsze na świecie pomiary spektroskopii molekularnej z referencją osi częstości widma absorpcyjnego do optycznego standardu częstości. Pierwsza zdalna synchronizacja obserwacji sieci radioteleskopów VLBI przy pomocy łącza światłowodowego dostarczającego optyczny wzorzec czasu i częstości do anteny radioteleskopu opisana została w pracy [A32]. Obserwacja, że atomy i wnęka optyczna wykazują inną podatność na zmiany stałej struktury subtelnej stała się podstawą do opracowania nowej metody detekcji defektów topologicznych ciemnej materii przy użyciu pojedynczego optycznego zegara atomowego [A30]. Natomiast konstrukcja układu dwóch sprzężonych fazowo laserów, w którym stabilność lasera zegarowego może być przenoszona na drugi laser przestrajany w zakresie 20 GHz, wykorzystana została w pierwszej demonstracji metody

³⁶ J. T. Hodges et al., *Rev. Sci. Instr.* **75**, 849 (2004)

³⁷ J. T. Hodges, R. Ciuryło, *Rev. Sci. Instr.* **76**, 023112 (2005)

³⁸ J. T. Hodges, D. Lisak, *Appl. Phys. B* **85**, 375 (2006)

CMWS do pomiaru szerokości modów wnęki optycznej, w obrębie słabej linii widmowej molekularnego tlenu, opisanej w pracy [H1] z cyklu habilitacyjnego.

Od 2012 r. zajmuję się opracowywaniem nowych technik spektroskopowych we wnękach optycznych. Główny cel jaki przyświeca tym badaniom to wynalezienie metody dokładnej, wolnej od aparaturowych zniekształceń, która w sposób jak najbardziej wierny odda kształt badanej linii widmowej a co za tym idzie fizykę zderzeń molekularnych. Badania te wskazane zostały jako osiągnięcie naukowe i opisane zostały w punkcie 4.3 autoreferatu.

Integralną częścią eksperymentu jest procedura pomiarowa oraz sprawne zarządzanie wszelkimi podzespołami układu. Wiele wysiłku i czasu poświęciłam na przygotowanie oprogramowania sterującego eksperymentami CRDS, CMWS i CMDS, które nie tylko umożliwia zdalną kontrolę pomiarów, ale także jest niewrażliwe na efekty losowe zakłócające przebieg badań (takie jak np. niespodziewane zerwanie dowiązania lasera do wnęki czy utrata stabilizacji grzebienia modów wnęki). Oprogramowanie to zostało również wykorzystane do obsługi eksperymentów w NIST (USA) [A12] i częściowo w AIST-MNII (Japonia) [A22,A28]. Zajmowałam się również opracowywaniem metod szybkiej akwizycji danych, dzięki którym możliwe jest bardziej efektywne uśrednianie danych pomiarowych w warunkach powolnego dryfu wielkości fizycznych, który zawsze towarzyszy pomiarom.

Kształty atomowych i molekularnych linii widmowych

W latach 2006-2008, w ramach przygotowywania pracy magisterskiej, uczestniczyłam w badaniach wpływu zderzeń optycznych na kształt linii widmowej izotopu kadmu ^{113}Cd metodą laserowo indukowanej fluorescencji. Przeprowadzone systematyczne testy numeryczne przesunięć izotopowych linii kadmu dla układu $^{113}\text{Cd-Ne}$ doprowadziły do zmiany dotychczasowych założeń co do jego struktury izotopowej. Wyznaczona nowa struktura izotopowa zastosowana do układów $^{113}\text{Cd-Xe}$ oraz $^{113}\text{Cd-Ar}$ istotnie zredukowała wcześniej obserwowany błąd systematyczny ciśnieniowego przesunięcia linii ^{113}Cd oraz umożliwiła precyzyjne wyznaczenie rozszczepienia nadsubtelnego stanu $5p\ ^3P_1$ [A1]. Uzyskany wynik był pierwszym pochodzącym z bezpośredniej analizy zarejestrowanego kształtu linii widmowej.

Od 2008 r. zajmuję się pomiarami i analizą kształtu molekularnych linii widmowych ważnych z punktu widzenia dostarczania dokładnych danych referencyjnych niezbędnych do interpretacji widm atmosferycznych (badania molekuł: O_2 , CO , CO_2 , H_2O) jak i badań podstawowych ze względu na testowanie obliczeń kwantowych i relatywistycznych czy poszukiwanie nowej fizyki (badanie molekuly D_2). Właściwa analiza kształtu linii widmowej leży również u podstaw dokładnej metrologii ilości gazów oraz rozwoju dokładnych metod termometrii dopplerowskiej. Typowymi parametrami wyznaczanymi w analizie linii widmowej są jej położenie, szerokość dopplerowska i zderzeniowa, przesunięcie ciśnieniowe, natężenie oraz parametry tła. Jest też szereg subtelnych efektów kształtu linii, takich jak zwężenie Dickego, zależność szerokości i przesunięcia linii od prędkości absorbera, korelacje między zderzeniami zmieniającymi prędkość i fazę absorbera, czy efekt mieszania linii, których obserwacja wymaga dużej dokładności i precyzji pomiarów. Bardzo wysoki stosunek sygnału do szumu widma linii O_2 zademonstrowany w pracy [A9] umożliwił obserwację subtelnej asymetrii w kształcie tej linii, najmniejszej jaka kiedykolwiek została zaobserwowana w przypadku linii samorozszerzonych. Ważnym wynikiem pracy [A14] było przedstawienie nowatorskiej metody liczenia kształtu linii widmowej, wykorzystującej nowe podejście do szeregu perturbacyjnego w rozwiązywaniu równania transportu/relaksacji Boltzmann. Praca ta jest dobrym przykładem na to jak eksperyment i teoria mogą się wzajemnie uzupełniać. Wysokiej jakości dane eksperymentalne z pracy [A9] okazały się niezbędne do przetestowania dokładności i zbieżności metody. Z drugiej strony opracowana technika umożliwiła zastosowanie w analizie danych bardziej złożonych profili teoretycznych, takich jak *Billiard-ball profile*, co z kolei wpłynęło na dalszy wzrost dokładności otrzymywanych parametrów kształtu linii. W pracy [A35] zbadany został wpływ efektów zależnych od prędkości absorbera na kształt dipów Lamba mierzonych metodą spektroskopii

bezdopplerowskiej. Zaproponowane zostało również nowe podejście do bezpośredniego wyznaczania zależnego od prędkości absorbera rozszerzenia i przesunięcia linii widmowej w oparciu o pomiar dipów saturacyjnych dla wybranych składowych prędkości z rozkładu prędkości Maxwella-Boltzmann.

W systematycznych badaniach kształtu linii widmowych pokazujemy, że stosowanie uproszczonych modeli takich jak profil Voigta jest najczęściej niewystarczające do właściwej interpretacji danych eksperymentalnych. Przykładowo w pracy [A27] zademonstrowaliśmy, że analiza linii widmowych w paśmie B molekularnego tlenu profilem Voigta może skutkować błędem systematycznym rzędu nawet 5% w wyznaczanych parametrach kształtu linii. W efekcie wspólnych wysiłków podjętych przez różne grupy badawcze na świecie, w tym naszą, opracowany został nowy standard opisu kształtu linii widmowych do zastosowań atmosferycznych - profil Hartmanna i Tran (HTP)³⁹ uwzględniający wymienione wyżej subtelne efekty kształtu linii. We współpracy z naukowcami z UMR CNRS (Francja), NIST (USA) oraz IEM-CSIC (Hiszpania) przeprowadzone zostały w pracy [A26] testy profilu HTP, w szerokim zakresie ciśnień aż do warunków atmosferycznych, które udowodniły jego sub-promilową dokładność w odtwarzaniu zarówno symulowanych jak i eksperymentalnych widm molekularnych. W pracy [A25] przedstawiliśmy teoretyczny opis temperaturowej zależności parametrów zderzeniowej szerokości i przesunięcia linii widmowej w warunkach, powszechnie stosowanej w badaniach atmosferycznych, kwadratowej zależności tych parametrów od prędkości absorbera. W pracy [A3] pokazaliśmy natomiast, że również w bardzo niskich ciśnieniach, w których kształt linii zdeterminowany jest głównie przez część dopplerowską, jednoczesne uwzględnienie występowania zderzeń zmieniających prędkość oraz efektów zależności zderzeniowej szerokości i przesunięcia linii od prędkości jest niezbędne do wyznaczenia stałej Boltzmann z szerokości dopplerowskiej linii ze względną dokładnością lepszą niż 10^{-6} . Badania przedstawione w pracy [A3] wpłynęły znacząco na rozwój dziedzin optycznego pomiaru stałej Boltzmann oraz termometrii gazowej, w których wcześniej przyjmowano analizę profilem Voigta a nawet Gaussa za wystarczającą.

Wyniki systematycznych analiz kształtów linii widmowych molekularnego tlenu zawarte zostały w pracach [A2,A5,A7,A13,A18,A21,A23,A27,A33] natomiast linii widmowych CO w pracach [A15,A31] i [H4]. W większości przypadków absolutne położenia linii wyznaczone zostały z niepewnością standardową 150 kHz, tj. ponad trzy rzędy wielkości mniejszą niż niepewności oferowane przez spektroskopową bazę danych HITRAN. W pracy [A33] zademonstrowaliśmy ponadto, że w warunkach wysokiej precyzji danych doświadczalnych położenie dopplerowsko rozszerzonej linii O₂ może zostać wyznaczone z niepewnością standardową rzędu nawet kilku kHz. Względne niepewności standardowe otrzymywane dla natężeń linii mieszczą się w granicach 0.3-0.5%, a dla szerokości zderzeniowej linii w granicach 0.1-0.5%. Ponadto ciśnieniowe przesunięcia linii wyznaczone są z sub-procentową dokładnością. Należy zaznaczyć, że w przypadku badanych linii widmowych O₂ i CO dotychczas nie otrzymano dokładniejszych danych spektroskopowych. We współpracy z naukowcami z CalTechu (USA) i NIST (USA) przeprowadzono w pracy [A19] pomiary i analizę kształtu linii widmowej CO₂ ważnej z punktu widzenia monitorowania koncentracji CO₂ w ramach misji ASCENDS. Ponownie pokazaliśmy, że zaawansowana analiza kształtu linii widmowej jest niezbędna do otrzymywania danych referencyjnych o sub-procentowej dokładności. Dobrze fizycznie uzasadniony model kształtu linii widmowej może być również wykorzystany, w badaniach podstawowych, do precyzyjnych pomiarów energii przejść w cząsteczce D₂. W pracy [A34] pokazaliśmy, że nawet w warunkach ciśnień atmosferycznych, które wymagają uwzględnienia szeregu efektów zderzeniowych w opisie kształtu linii widmowej, użycie zaawansowanego profilu linii pozwala z dużą dokładnością odwzorować eksperymentalne widmo linii D₂ i osiągnąć wysoką precyzję położenia linii rzędu 400 kHz. Precyzja taka jest w zupełności wystarczająca do testowania z dużą dokładnością kwantowych i relatywistycznych obliczeń dla układu D₂-D₂.

Podstawą dokładnej optycznej metrologii ilości gazów jest poprawne wymodelowanie kształtu linii widmowej. W pracy [A22], zrealizowanej we współpracy z AIST-MNII (Japonia),

³⁹ J. Tennyson et al., *Pure Appl. Chem.* **86**, 1931 (2014)

zademonstrowana została ultraprecyzyjna higrometria CRDS, która w połączeniu z zaawansowaną analizą kształtu linii widmowych, umożliwiła detekcję cząsteczek H₂O na poziomie 5 ppt. Natomiast w pracy [A16] zbadany został wpływ fluktuacji argonu w powietrzu syntetycznym na dokładność pomiaru koncentracji CO₂ komercyjnym spektrometrem CRDS. Przeprowadzone, przy użyciu laboratoryjnego spektrometru CRDS w NIST (USA), testy wykazały błędy systematyczne w kalibracji sensora CO₂ o rząd wielkości większe od jego precyzji. Wiązało się to ze sposobem wyznaczania koncentracji CO₂ w sensorach, bazującym na pomiarze współczynnika absorpcji w maksimum linii widmowej zamiast na dokładnej analizie kształtu linii.

Symulacje i analiza danych doświadczalnych

W moim dorobku naukowym znajduje się wiele programów do symulacji oraz obróbki i analizy danych doświadczalnych napisanych w środowiskach LabView, Mathematica i Fortan. W 2012 r. stworzyłam zaawansowane oprogramowanie umożliwiające globalne, wielowymiarowe analizowanie widm cząsteczkowych rejestrowanych w szerokim zakresie ciśnień [B21] (numeracja zgodna z załącznikiem nr 3 "Wykaz opublikowanych prac naukowych (...)", pkt. II C). Dostępny w programie szeroki wybór analitycznych i półanalitycznych modeli kształtu linii umożliwia wygodną i dokładną interpretację fizycznych efektów wpływających na formowanie się ostatecznego kształtu linii widmowej. Zaimplementowany algorytm do jednoczesnego dopasowywania widm odpowiadających różnym ciśnieniom gazu, tzw. *multi-spectrum fit*⁴⁰, wpływa na zmniejszenie korelacji numerycznych między dopasowywanymi parametrami kształtu linii. Jest to szczególnie ważne w przypadku stosowania dobrze uzasadnionych fizycznie, wieloparametrowych profili linii takich jak HTP. Oprogramowanie jest nadal rozwijane. W zależności od potrzeb wprowadzane są kolejne udoskonalenia. Obecnie umożliwia ono analizę zarówno absorpcyjnych jak i dyspersyjnych widm otrzymanych przy użyciu technik zarówno bezpośredniego pomiaru współczynnika absorpcji/dispersji jak i pomiaru natężenia światła transmitowanego przez ośrodek. Jest to technologia niezastąpiona w obróbce dużej ilości danych doświadczalnych wyraźnie zaznaczająca swoją przydatność do tworzenia nowej generacji spektroskopowych baz danych o sub-procentowej dokładności. W naszym zespole jest ona używana do analizy praktycznie większości danych otrzymywanych z różnych eksperymentów. Oprogramowaniem i współpracą w zakresie analizy danych zainteresowane są również inne zespoły badawcze. Obecnie z toruńskiego oprogramowania korzystają m.in. takie placówki jak NIST (USA), CalTech (USA), AIST-NMIJ (Japonia), Umea Universitet (Szwecja), czy University of Lethbridge (Kanada).

Napisałam także oprogramowanie do zespolonej analizy kształtów linii widmowych, które zastosowane zostało m.in. w pracy [H3] do interpretacji jednocześnie mierzonych widm absorpcyjnych CRDS i dyspersyjnych CMDs. Jak zostało pokazane w pracy [H3] zespolona analiza danych doświadczalnych może być bardzo wygodnym narzędziem do detekcji błędów systematycznych metod pomiarowych. Na potrzeby pracy [H4] napisałam oprogramowanie umożliwiające wyznaczenie szerokości spektralnej lasera na podstawie pomiaru widma mocy jego szumów. W oprogramowaniu tym użyty został algorytm opisany w pracy Bucalovic i in.⁴¹. W ramach pracy [A3] zajmowałam się testowaniem zakresów stosowalności modeli kształtu linii widmowych do ultradokładnych pomiarów stałej Boltzmanna wyznaczonej z szerokości dopplerowskiej profilu linii widmowej. Zajmowałam się również symulowaniem różnych zjawisk i procesów takich jak propagacja gaussowskiej wiązki laserowej w układzie optycznym, symulacja metodą FEM warunków termicznych w komorze izolującej wnękę optyczną od otoczenia, czy charakteryzacja sygnału błędu w metodzie Pounda-Drevera-Halla używanej do stabilizacji częstotliwości lasera na modzie wnęki optycznej. Symulacje te posłużyły zarówno lepszemu rozumieniu procesów fizycznych jak i usprawniły oraz przyspieszyły prace doświadczalne. Ponadto opracowany i zasymulowany w pracy

⁴⁰ D. C. Benner et al., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **53**, 705 (1995)

⁴¹ N. Bucalovic et al., *Appl. Opt.* **51**, 4582 (2012)

[H1] model precyzji metod spektroskopowych CRDS i CMWS umożliwia określanie zakresu stosowalności tych metod. Natomiast, przedstawiona w pracy [H5], symulacja oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z wnęką optyczną posłużyła wyjaśnieniu charakterystycznej odpowiedzi wnęki optycznej w warunkach prawie rezonansowego wzbudzenie jej modu.

A. Ggan