

Załącznik 2.

Autoreferat

1. Imię i nazwisko:

Jolanta Domysławska

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

- 1992 r.: Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii, stopień magistra, fizyka doświadczalna, promotor pracy – prof. dr hab. Andrzej Bielski, tytuł pracy: Zestaw grzewczy do komórek absorpcyjnych i poszukiwanie asymetrii zderzeniowej linii widmowej kadmu $\lambda = 326,1$ nm.
- 1998 r.: Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, WFAiIS, stopień doktora nauk fizycznych, promotor pracy – prof. dr hab. Andrzej Bielski, tytuł pracy: Ciśnieniowe rozszerzenie linii Cd $\lambda = 326,1$ nm zaburzonej przez Kr.

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych:

- 1996–1999 asystent w Zakładzie Spektroskopii Fazy Gazowej, Instytut Fizyki, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu
- 01.09.1999–2011 adiunkt Zakładzie Spektroskopii Fazy Gazowej/Zakładzie Fizyki Atomowej Molekularnej i Optycznej, Instytut Fizyki, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu
- X 1999–IX 2001 *research associate (post-doc)* - University of Windsor, Ontario, Kanada - kierownik grupy prof. J. W. McConkey
- od 2011 starszy specjalista naukowo-techniczny w Pracowni Pokazów Fizycznych, Instytut Fizyki, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu
- XI 2015–II 2016 - *visiting scientist* - PTB, Brunszwik, Niemcy - grupa 3.22 Metrology in Molecular Spectroscopy

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: tytuł osiągnięcia naukowego – jednotematyczny cykl pięciu publikacji, dotyczących tematu badań:

Wyznaczenie bezwzględnych częstotliwości przejść i parametrów kształtu linii widmowych pasma B cząsteczek tlenu w oparciu o grzebień częstotliwości optycznych.

4.1. Wykaz publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe:

(Szczegółowe omówienie mojego wkładu oraz wkładu współautorów znajduje się w wykazie prac (Załącznik 4) i oświadczeniach współautorów (Załącznik 6))

- H1. J. Domysławska, S. Wójtewicz, D. Lisak, A. Cygan, F. Ozimek, K. Stec, Cz. Radzewicz, R. S. Trawiński, R. Ciuryło, *Cavity ring-down spectroscopy of the oxygen B-band with absolute frequency reference to the optical frequency comb*. J. Chem. Phys. **136**, 024201 (2012).
Liczba cytowań: 33. IF 3.164
- H2. J. Domysławska, S. Wójtewicz, A. Cygan, K. Bielska, D. Lisak, P. Masłowski, R. S. Trawiński, R. Ciuryło, *Low-pressure line-shape study in molecular oxygen with absolute frequency reference*. J. Chem. Phys. **139**, 194312 (2013).
Liczba cytowań: 13. IF 3.122
- H3. S. Wójtewicz, A. Cygan, P. Masłowski, J. Domysławska, D. Lisak, R. S. Trawiński, R. Ciuryło, *Spectral line shapes of self-broadened P-branch transitions of oxygen B band*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **144**, 36–48 (2014).
Liczba cytowań: 11. IF 2.645
- H4. J. Domysławska, S. Wójtewicz, P. Masłowski, A. Cygan, K. Bielska, R. S. Trawiński, R. Ciuryło, D. Lisak, *Spectral line shapes and frequencies of molecular oxygen B-band R-branch transitions*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **155**, 22–31 (2015).
Liczba cytowań: 5. IF 2.859
- H5. J. Domysławska, S. Wójtewicz, P. Masłowski, A. Cygan, K. Bielska, R. S. Trawiński, R. Ciuryło, D. Lisak, *A new approach to spectral line shapes of the weak oxygen transitions for atmospheric applications*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **169**, 111–121 (2016).
Liczba cytowań: 3. IF 2.859 (za 2015)

4.2. Omówienie celu naukowego w/w prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania:

4.2a. Motywacja

Tlen jest drugim pod względem zawartości pierwiastkiem ziemskiej atmosfery. W suchym powietrzu jego zawartość przyjmuje się za stałą i równą 20.9476% [1]. Widmo promieniowania słonecznego obserwowane na powierzchni Ziemi (tzw. widmo Fraunhofera) zawiera pasma absorpcyjne cząsteczkowego tlenu z atmosfery ziemskiej, nazwane historycznie: A (0.76 μm), B (0.67 μm) i γ (0.63 μm). Absorpcja zachodzi ze stanu podstawowego $X^3\Sigma_g^-(v=0)$ do stanów $b^1\Sigma_g^+(v=0, 1, 2)$ (odpowiednio pasmo A, B, γ) ze stosunkiem współczynników Francka-Condon 0.931 : 0.066 : 0.003 [2]. Ze względu na symetrię stanów elektronowych zabronione jest przejście elektryczne dipolowe, przejścia $b^1\Sigma_g^+ - X^3\Sigma_g^-$ są efektem oddziaływań magnetycznych dipolowych. Złamana jest tu zasada zachowania spinu (przejście interkombinacyjne), co dodatkowo zmniejsza ich natężenie. Mimo słabego natężenia linii tlenu, są one obserwowane z racji wysokiej zawartości tlenu w atmosferze. Najsilniejsze z nich, pasmo A, jest wykorzystywane powszechnie w zdalnych badaniach atmosfery prowadzonych zarówno z powierzchni Ziemi jak też z samolotów lub satelitów [3–5]. Obiektem badań tej pracy habilitacyjnej jest pasmo B, które jest około 15 razy słabsze niż pasmo A. Natężenie najsilniejszych linii pasma B nie przekracza $6 \times 10^{-25} \text{cm}^{-1}/(\text{molecule}/\text{cm}^2)$. Pasma to było wykorzystywane w badaniach atmosfery rzadziej

niż pasmo A, z powodu braku dobrej jakości danych laboratoryjnych i mniejszego natężenia linii. Użycie pasma B tlenu w badaniach atmosferycznych może dać lepsze rezultaty, na przykład dlatego, że natężenie linii pasma B jest bliższe natężeniu linii gazów cieplarnianych będących głównym obiektem zainteresowania w zdalnych badaniach atmosfery, co powinno dać mniejsze błędy systematyczne. Warto też zauważyć, że w przypadku pomiarów atmosferycznych, gdy rejestrowane światło przebywa bardzo długą drogą optyczną, absorpcja na najsilniejszych liniach z pasma A jest nasycona i znajomość kształtu linii na skrzydłach staje się istotna (por. na przykład [6]). W tej sytuacji zachodzi konieczność analizy skrzydeł linii lub słabszych linii z tego pasma. Wykorzystanie danych laboratoryjnych tej samej jakości faworyzuje w tej sytuacji pasmo B.

4.2b. Dane literaturowe dla pasma B

Przed rokiem 2010 opublikowano tylko kilka prac eksperymentalnych zawierających dane spektroskopowe dotyczące pojedynczych linii widmowych pasma B. Pierwsze pomiary spektroskopowe tlenu zostały przeprowadzone przez Babcocka i współpracowników poprzez obserwacje widma słonecznego [7, 8]. Badając absorpcję widma słonecznego w atmosferze zidentyfikowano linie będące efektem przejść między stanami $b^1\Sigma_g^+ - X^3\Sigma_g^-$ dla cząsteczek tlenu o różnym składzie izotopowym. Wyznaczono częstotliwości przejść oraz stałe atomowe oscylacyjne i rotacyjne.

W 1974 opublikowano wartości natężeń i szerokości połówkowych dla indywidualnych przejść z pasma B [9], w 1995 - przesunięcie ciśnieniowe [10], w 2000 - położenia i natężenia [11], 2002 - rozszerzenie i przesunięcie [12]. Pomiary opublikowane dotychczas dla pasma B dotyczyły gałęzi P i kilku pierwszych linii gałęzi R. Jest to zrozumiałe, jeśli zauważy się, że gałąź P tworzą pojedyncze (izolowane) linie, a odległość między nimi wynosi ponad 50 GHz (1.7 cm^{-1}), natomiast linie w gałęzi R są znacznie bliżej siebie oraz następuje zawracanie pasma, wskutek czego linie nakładają się na siebie. Pomiary te zostały wykonane poprzez pomiar absorpcji w komórkach o wielokrotnym przebiegu wiązki (*multipass cell*) przy wykorzystaniu spektrometru siatkowego [9] lub przy pomocy spektrometrów fourierowskich [10] i [11]. W pracy [12] pomiary wykonano metodą spektroskopii fotoakustycznej.

Podjęte w niniejszej pracy badania miały na celu wykonanie pomiarów o bardzo wysokiej rozdzielczości pasma B tlenu, wyznaczenie z dużą precyzją położenia linii w odniesieniu do absolutnych wzorców częstotliwości i wyznaczenie parametrów kształtu linii z dokładnością subprocentową. Pomiary opublikowane w pracach [H1-H5] są pierwszymi, dla których wyznaczono natężenia i rozszerzenia linii jednocześnie z ich położeniem i przesunięciem oraz inne parametry kształtu linii. W zależności od użytego do interpretacji wyników pomiarów modelu kształtu linii wyznaczono parametry opisujące zwięźnienie Dickego, parametry zależności szerokości i przesunięcia od prędkości, współczynnik korelacji między zderzeniami zmieniającymi fazę i zmieniającymi prędkość.

4.2c. Pasma B w bazie danych HITRAN

HITRAN (akronim od *high-resolution transmission molecular absorption*) to baza danych zawierająca parametry pozwalające na modelowanie „linia po linii” widm ośrodków gazowych z dużą rozdzielczością. Parametry zawarte w tej bazie są kombinacją danych eksperymentalnych, obliczeń teoretycznych i danych półempirycznych zapewniających najlepszą możliwą w danej chwili dokładność. Baza powstała w latach 60-tych XX w. w Air Force Cambridge Research Laboratories (AFCRL) do modelowania zachowania się światła w atmosferze ziemskiej. Pierwsza dostępna publicznie wersja ukazała się w 1973 roku [13] i zawierała 7 najważniejszych cząsteczek występujących w atmosferze ziemskiej, w tym tlen. Obecnie baza zawiera dane dla 47 cząsteczek z uwzględnieniem różnego składu izotopowego i jest podstawowym źródłem danych

dla badań atmosferycznych.

W czasie planowania tych badań aktualna wersja bazy HITRAN 2008 [14] zawierała dane dla pasma B nie aktualizowane od roku 1998 (HITRAN 1996 [15]). Z uwagi na rosnące zainteresowanie pasmem B, w roku 2011 Gordon i in. [16] opracowali nowy zbiór danych spektroskopowych dla tego pasma, który następnie znalazł się w najnowszej wersji bazy HITRAN 2012 [17]. Dane spektroskopowe przetestowano na widmie słonecznym zarejestrowanym przez spektrometr fourierowski w Park Falls, Wisconsin, USA. Autorzy deklarują dokładność podanych położzeń linii w granicach pomiędzy 0.00001 a 0.0001 cm^{-1} czyli pomiędzy 0.3 i 3 MHz, natomiast dla natężeń linii deklarowana dokładność jest w granicach 5-10%. Wymagana dokładność danych laboratoryjnych używanych do analizy pomiarów atmosferycznych jest dużo mniejsza, wynosi 1% lub mniej [18, 19].

4.2d. Znaczenie widma tlenu w badaniach atmosfery

W badaniach atmosfery najczęściej wykorzystuje się widmo tlenu do bezpośredniej diagnostyki stanu czy właściwości atmosfery ziemskiej. Kalibracja szeregu metod opiera się na założeniu, że tlen jest rozłożony równomiernie i zawartość procentowa tlenu w atmosferze jest stała [1], co pozwala na wyznaczenie bezwzględnej zawartości (masy) powietrza lub gęstości kolumnowej, przez które przechodzi światło na drodze do detektora. Może to być światło słoneczne lub odbite od Księżyca rejestrowane zarówno przez satelity na orbicie lub samoloty, jak też stacjonarne spektrometry umieszczone na powierzchni Ziemi, ale też światło z innych źródeł, które oddziałuje z atmosferą. W dalszej części opisu wymienione zostało kilka zastosowań pasma B do badań atmosferycznych takich jak badanie wiatrów, chmur czy rozkładu ciśnienia i temperatury. Wyznaczanie prędkości wiatrów w stratosferze poprzez badanie przesunięcia dopplerowskiego pojedynczych linii rotacyjnych O_2 w pasmach B i γ opisano w pracy [20]. Przeprowadzono je z satelity UARS (Upper Atmosphere Research Satellite) za pomocą spektrometru HRDI (High Resolution Doppler Imager) badając widmo absorpcyjne promieniowania słonecznego rozproszonego w stratosferze. Innym z ważnych zastosowań widma absorpcyjnego tlenu jest wyznaczanie parametrów chmur. W pracy [21] zaproponowano algorytm szybkiego wyznaczania parametrów chmur (wysokości i pokrycia) dla spektrometrów GOME i SCIAMACHY, przyszłych (wtedy) misji satelitarnych Europejskiej Agencji Kosmicznej, z pomiarów widma tlenu w paśmie A i B. Spektrometr GOME (Global Ozone Monitoring Experiment) pracował na satelicie ESR-2 (1995-2011), zaś SCIAMACHY (SCanning Imaging Absorption spectroMeter for Atmospheric ChartographY) na satelicie Envisat (2002-2012). Dla obu instrumentów zasadniczo jedynie pasmo A było używane do analizy danych z GOME [22] i SCIAMACHY [5]. Dane z pomiarów w obu pasmach uzyskane ze spektrometru SCIAMACHY posłużyły do określenia optycznej gęstości aerozoli i ich pionowego rozkładu w atmosferze nad Kanpurem w Indiach [23]. Wykorzystanie obserwacji rozproszonego światła słonecznego z pomiarów ponad chmurami w celu uzyskania informacji nie tylko o wierzchołkach chmur ale też o ich optycznej gęstości i podstawie zaproponowano w pracy [24]. Symulacje pokazały, że dodanie do pomiarów z zakresu pasma A tlenu pomiarów z zakresu pasma B oraz pasma 477 nm kompleksów $\text{O}_2\text{-O}_2$ może zmniejszyć niepewności wyznaczonych parametrów chmur o ponad 50% w stosunku do użycia tylko danych z zakresu pasma A. Wyznaczanie wierzchołków chmur i ich geometrycznej grubości jednocześnie z pomiarów prowadzonych za pomocą kamery EPIC (Earth Polychromatic Imaging Camera) umieszczonej na pokładzie sondy kosmicznej DSCOVR (Deep Space Climate Observatory) zaproponowano w pracy [25]. Z powodu różnej absorpcji i efektywnej głębokości wnikania długości fali odpowiadającej pasmom A i B tlenu wyznaczone niezależnie centroidy chmury mogą się różnić. Autorzy pokazali, że suma i różnica wyznaczonych centroidów z pasma A i B są funkcjami wysokości i geometrycznej grubości chmury. Kolejny przykład to użycie pasma B tlenu do wyznaczania rozkładu ciśnienia i temperatury z przyrządów ACE-MAESTRO

(Atmospheric Chemistry Experiment–Measurement of Aerosol Extinction in the Stratosphere and Troposphere Retrieved by Occultation) satelity okultacyjnego SciSat, co zostało zaprezentowane w pracy [26]. Satelita SciSat wykorzystuje przejście Ziemi na tle Słońca (15 razy na dobę) do badania tych warstw atmosfery, które są za wysoko dla samolotów i balonów a za nisko dla satelitów stacjonarnych. Pokazano, że niepewności wyznaczenia rozkładu ciśnienia i temperatury z pomiarów w pasmach A i B jednocześnie przy użyciu zaproponowanych w pracy metod są mniejsze niż przy pomiarach dla każdego z tych pasm oddzielnie.

Użycie widma tlenu do kalibracji polega na wyznaczeniu efektywnej ilości tlenu na drodze rejestrowanego światła (gęstości kolumnowej), co pozwala na otrzymanie efektywnej masy powietrza. Te dane są niezbędne przy pomiarach atmosferycznych wymagających bardzo dużej precyzji, na przykład gazów cieplarnianych lub innych zanieczyszczeń. Pierwszym instrumentem zaprojektowanym do globalnych pomiarów rozkładu i zmian ilości CO₂ w atmosferze był OCO (Orbiting Carbon Observatory) [4]. Pasma tlenu A zostało wybrane do charakterystyki rozkładu chmur i aerozoli i oceny wiarygodności pomiarów CO₂. W czasie planowania misji tylko dane dla pasma A miały wystarczającą dokładność, odpowiednio dokładne dane dla pasma B nie były dostępne. Z kolei satelita GOSAT (Greenhouse Gases Observing Satellite) jest dedykowany pomiarom dwóch najważniejszych gazów cieplarnianych – dwutlenku węgla i metanu. Obserwacje prowadzone są za pomocą spektrometru fourierowskiego (FTS), rejestrowane jest światło słoneczne odbite od Ziemi oraz emitowane przez powierzchnię Ziemi i atmosferę w celu wyznaczenia gęstości kolumnowych CO₂ i CH₄. Dodatkowy spektrometr - CAI (Cloud and Aerosol Imager) – służy do pomiarów ilości chmur i aerozoli w powietrzu i dostarcza danych do korekty widm fourierowskich. Jeden z 4 zakresów widmowych CAI pokrywa się z pasmem tlenu B [27].

Coraz większe znaczenie ma też znajomość widma tlenu w zastosowaniu do badań stanu i funkcjonowania roślin, który zależy od efektywności fotosyntezy. Zakresy fluorescencji chlorofilu pokrywają się z pasmami tlenu A i B. Wydajność fluorescencji chlorofilu i jej zmiany mogą być wskaźnikami kondycji roślinności w skali całego globu, a obszar widmowy w zakresie pasm A i B tlenu może być użyty do obserwacji fluorescencji roślin z dużych odległości. Mając to na uwadze w pracy [28] zaprezentowano przegląd metod i aparatury do pomiarów fluorescencji roślin wywołanej światłem słonecznym i ich wykorzystanie w różnej skali: od pomiarów naziemnych aż do pomiarów z samolotów i satelitów. Pomiar fluorescencji mogą pozwolić na dokładniejsze badanie asymilacji węgla i wcześniejsze wykrywanie zagrożeń w skali globalnej, niż z samych danych dla współczynnika odbicia. Z uwagi na stosunkowo większe natężenie fluorescencji w stosunku do promieniowania odbitego na tle pasma B w porównaniu z pasmem A, oczekuje się lepszej wydajności pomiarów w paśmie B. W pracach [29] i [30] pokazano przygotowania do orbitalnych pomiarów fluorescencji i mapowania roślinności na kuli ziemskiej w ramach misji FLEX (FLuorescence EXplorer) przygotowywanej przez Europejską Agencję Kosmiczną.

4.2e. Układ eksperymentalny

Spektroskopia strat we wnące (CRDS – cavity ring-down spectroscopy) jest szeroko uznawana za jedną z podstawowych metod badania słabych widm absorpcyjnych oraz wykrywania śladowych ilości substancji. Za początek techniki CRDS przyjmuje się rok 1988, kiedy to O’Keefe i Deacon [31] opublikowali pierwsze widma absorpcyjne otrzymane tą techniką przy wykorzystaniu lasera barwnikowego impulsowego. Jako pierwsze zarejestrowane zostały słabe przejścia z pasma B (689 nm) i γ (628 nm) dla cząsteczek tlenu odpowiadające przejściom $b^1\Sigma_g^+ - X^3\Sigma_g^-(1 \leftarrow 0)$ i $b^1\Sigma_g^+ - X^3\Sigma_g^-(2 \leftarrow 0)$. Pomiar absorpcji w tej metodzie sprowadza się do wyznaczenia stałej zaniku światła we wnące, po wyłączeniu wiązki lasera próbkującego. Nie występuje więc tu problem niestabilności mocy lasera próbkującego oraz wpływ promieniowania

tła na jakość otrzymywanych danych. Ponadto funkcja aparaturowa jest znikoma, zwłaszcza w porównaniu np. ze spektrometrem Fourierowskim.

Do planowanych badań wybrano metodę spektroskopii strat we wnęce z aktywną stabilizacją częstotliwości modów wnęki optycznej do laserowego wzorca częstotliwości FS-CRDS (*frequency stabilized CRDS*). Jest to technika o bardzo wysokiej zdolności rozdzielczej charakteryzująca się jednocześnie bardzo wysoką czułością. Wcześniej pokazano, że ta metoda znakomicie się sprawdziła w bardzo precyzyjnych pomiarach kształtów i natężeń słabych linii widmowych wody [32].

Wnęka optyczna spektrometru zbudowanego w Instytucie Fizyki UMK jest utworzona z dwóch zwierciadeł wklęsłych o promieniach krzywizny $r = 1$ m ustawionych w odległości około 73 cm, co daje przedział dyspersji (FSR – *free spectral range*) bliski 203 MHz. Jedno ze zwierciadeł jest umocowane na przetworniku piezoelektrycznym pozwalającym na zmianę długości drogi optycznej we wnęce w zakresie do około 12 μm . Długość wnęki (drogi optycznej) jest aktywnie stabilizowana poprzez dowiązanie grzebienia jej modów do częstotliwości lasera He-Ne stabilizowanego temperaturowo. Laser próbujący (ECDL – *external cavity diode laser*) jest stabilizowany do modu TEM₀₀ wnęki optycznej metodą Pounda-Dreverera-Halla (PDH), co pozwala na ciasne dowiązanie fazowe laser-wnęka prowadzące do zawężenia linii spektralnej lasera i wprowadzenie do wnęki rezonansowej większej mocy. Grzebień częstotliwości optycznych (OFC – *optical frequency comb*) jest urządzeniem pozwalającym na wyznaczenie częstotliwości optycznych poprzez porównanie z częstotliwościami w zakresie radiowym. W opisywanych pomiarach wykorzystany został grzebień FC1500 firmy Menlo Systems, którego podstawą jest laser femtosekundowy na bazie światłowodu domieszkowanego erbem. Ciąg impulsów wytworzonych przez laser femtosekundowy z synchronizacją modów (*mode-locked*) w dziedzinie czasu odpowiada widmu w postaci tysięcy bardzo wąskich, równoodległych linii widmowych (tzw. grzebień częstotliwości). Częstotliwość każdego z takich modów (zębów grzebienia) jest ściśle określona przez dwie częstotliwości radiowe: częstotliwość repetycji lasera femtosekundowego f_{rep} (odległość modów) i przesunięcie częstotliwości f_0 wynikające z różnicy prędkości grupowej i fazowej we wnęce lasera femtosekundowego. Pomiar nieznannej częstotliwości światła laserowego sprowadza się do zdudnienia wiązki tego lasera z widmem grzebienia i pomiarze kilku częstotliwości, konkretnie należy znać f_{rep} , f_0 oraz częstotliwość dudnień f_{beat} pomiędzy mierzoną częstotliwością i częstotliwością najbliższego zęba grzebienia. Z uwagi na to, że laser femtosekundowy pracuje w podczerwieni (około 1.5 μm), a pomiary przeprowadzano dla 689 nm konieczne jest zastosowanie podwójacza częstotliwości. Formuła do wyliczenia nieznannej częstotliwości w tym przypadku jest następująca: $f = 2f_0 + n \cdot f_{rep} \pm f_{beat}$, gdzie czynnik 2 jest efektem podwajania częstotliwości a n jest numerem modu grzebienia zdudnionego z laserem pomiarowym. Ustalenie numeru zęba zazwyczaj wykonuje się używając niezależnego miernika długości fali, którego dokładność musi być nie gorsza niż połowa odległości między modami lasera $f_{rep}/2$. W opisywanym układzie $f_0 = 20$ MHz, $f_{rep} = 250$ MHz a dokładność miernika do wyznaczenia n wynosiła 60 MHz. W ogólności częstotliwość dudnień f_{beat} może się zmieniać w zakresie od 0 do $f_{rep}/2$, w praktyce kanał do detekcji f_{beat} jest, z uwagi na słabe natężenia sygnału, zoptymalizowany dla mniejszego przedziału częstotliwości – w naszym układzie 25–35 MHz. Aby zapewnić wysoką dokładność pomiarów przy pomocy grzebienia potrzebna jest stabilna częstotliwość wzorcowa do stabilizacji grzebienia. Używa się do tego celu zegarów atomowych Rb lub Cs, sygnał GPS, masera wodorowego czy atomowego zegara optycznego.

4.2f. Analiza danych

Kształty linii widmowych

Dotychczas publikowane wyniki pomiarów parametrów kształtów linii dla pasma B były

otrzymane przy założeniu, że kształt linii opisywany jest profilem Voigta (VP – *Voigt profile*) czyli splotem funkcji Gaussa i Lorentza lub tylko funkcją Lorentza. Wraz z rozwojem technik pomiarowych, obliczeniowych i otrzymywaniem widm o coraz lepszym stosunku sygnału do szumu można było zauważyć, że profil Voigta nie opisuje poprawnie otrzymywanych widm. Również w bazie danych HITRAN [17] publikowane są jedynie parametry pozwalające na symulacje profilu Voigta. W profilu Voigta zakłada się statystyczną niezależność rozszerzenia dopplerowskiego i ciśnieniowego. W ogólności należy przyjąć, że parametry kształtu linii mogą zależeć od prędkości absorbera, tak więc rozszerzenie ciśnieniowe i dopplerowskie nie są niezależne statystycznie. Należy także uwzględnić zderzenia mogące zmieniać prędkość absorbera, jak również korelacje pomiędzy zderzeniami zmieniającymi fazę i prędkość, przy czym wynikająca z tego postać profilu linii zależy od modelu opisującego zderzenie.

Najbardziej zaawansowany profil linii używany w analizie danych pomiarowych pasma B to częściowo skorelowany, zależny od prędkości profil Nelkina Ghataka - pCSDNGP (*partially correlated speed-dependent Nelkin-Ghatak profile*) wprowadzony przez Pine'a [33]. Używając notacji z pracy [34] można ten profil zapisać w postaci:

$$I_{\text{pCSDNGP}}(\nu) = \text{Re} \frac{\mathcal{I}_{\text{SDVP}^*}(\nu)}{1 - \pi\nu_{\text{opt}}\mathcal{I}_{\text{SDVP}^*}(\nu)}, \quad (1)$$

gdzie częstość zderzeń optycznych (parametr opisujący zwiężenie Dickego) ν_{opt} może być liczbą zespoloną [35–38]. Zakładamy, że parametr ν_{opt} nie zależy od prędkości absorbera v_A , w odróżnieniu od oryginalnego sformułowania z [33], gdzie parametr ten był zależny od prędkości. Zespolona funkcja $\mathcal{I}_{\text{SDVP}}(\nu)$ zdefiniowana jest jako [34]:

$$\mathcal{I}_{\text{SDVP}}(\nu) = \frac{1}{\pi} \int d^3\vec{v}_A f_{m_A}(\vec{v}_A) \times \frac{1}{\Gamma(v_A) - i[\nu - \nu_0 - \Delta(v_A) - \vec{k} \cdot \vec{v}_A]}, \quad (2)$$

gdzie $f_{m_A}(\vec{v}_A) = (\sqrt{\pi}v_{m_A})^{-3} \exp(v_A^2/v_{m_A}^2)$ jest rozkładem Maxwella prędkości absorbera \vec{v}_A , $\Gamma(v_A)$ i $\Delta(v_A)$ to zależna od prędkości szerokość (HWHM - *half width at half maximum*) i przesunięcie ciśnieniowe, ν_0 jest niezaburzonym położeniem linii, \vec{k} to wektor falowy absorbowanego światła. $v_{m_A} = \sqrt{2k_B T/m_A}$ jest to najbardziej prawdopodobna prędkość absorbera, gdzie m_A – masa absorbera, T – temperatura gazu, k_B – stała Boltzmanna. Gwiazdka we wzorze (1) oznacza, że szerokość $\Gamma(v_A)$ we wzorze (2) została zastąpiona przez $\Gamma(v_A) + \nu_{\text{opt}}$.

Ten profil (pCSDNGP), uwzględniający zarówno efekty zależne od prędkości (*speed-dependent*) jak też zwiężenie Dickego, można sprowadzić do kilku prostszych profili [33, 34, 39]. Wzór (1) można zredukować do „zwykłego” VP [40], jeśli pominiemy parametr zwiężenia Dickego ($\nu_{\text{opt}} = 0$) i weźmie pod uwagę tylko rozszerzenie dopplerowskie i niezależne od prędkości rozszerzenie i przesunięcie ciśnieniowe.

Zderzenia zmieniające prędkość prowadzą do zderzeniowego zwiężenia linii [41, 42], jak zaproponował Dicke [43]. Gdy zderzenia opisane są modelem twardych zderzeń [35, 44], kształt linii jest opisany profilem Nelkina-Ghataka (NGP – *Nelkin-Ghatak profile*), który można otrzymać z równań (1) i (2) zakładając, że szerokość Γ i przesunięcie Δ nie zależą od prędkości. Inny popularny opis zderzeń zmieniających prędkość opiera się na modelu zderzeń miękkich, co prowadzi do profilu Galatry’ego (GP – *Galatry profile*) [45]:

$$I_{\text{GP}}(\nu) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \int_0^\infty dt \exp \left\{ [i(\nu - \nu_0 - \Delta) - \Gamma]t - \frac{\nu_D^2}{\nu_{\text{opt}}^2} [\nu_{\text{opt}}t - 1 + \exp(-\nu_{\text{opt}}t)] \right\}, \quad (3)$$

gdzie $\nu_D = \nu_0 v_{m_A}/c$ jest szerokością dopplerowską.

Jak pokazał Berman [46], aby dobrze opisać kształt linii widmowej, należy uwzględnić zależność od prędkości szerokości i przesunięcia linii. Gdy pominiemy zwiężenie Dickego, natomiast

uwzględnia się zależność parametrów kształtu linii od prędkości, dostaje się zależny od prędkości profil Voigta (SDVP – *speed-dependent Voigt profile*). SDVP jest dany przez rzeczywistą część równania (2) lub przez równanie (1) przy założeniu $\nu_{opt} = 0$. Dla opisu efektów zależnych od prędkości w profilach *speed-dependent* wygodnie jest użyć bezwymiarowe funkcje $B_W(x)$ i $B_S(x)$ zależne od zredukowanej prędkości $x = v_A/v_{m_A}$:

$$B_W(x) = \frac{\Gamma(xv_{m_A})}{\Gamma}, \quad (4)$$

$$B_S(x) = \frac{\Delta(xv_{m_A})}{\Delta}, \quad (5)$$

gdzie $\Gamma = \int d^3\vec{v}_A f_{m_A}(\vec{v}_A)\Gamma(v_A)$ i $\Delta = \int d^3\vec{v}_A f_{m_A}(\vec{v}_A)\Delta(v_A)$ są uśrednionymi po rozkładzie prędkości szerokością i przesunięciem linii.

Gdy oddziaływanie absorber-zaburzacz opisane jest potencjałem $V(r) = C_q/r^q$ obie funkcje mają tę samą postać i można je zapisać za pomocą konfluentnej funkcji hipergeometrycznej $M(a, b, z)$:

$$B(x) = (1 + \alpha)^{-(q-3)/(2q-2)} M\left(-\frac{q-3}{2q-2}, \frac{3}{2}, -\alpha x^2\right), \quad (6)$$

gdzie α jest stosunkiem masy zaburzacza do absorbera.

Na pewnym poziomie dokładności funkcję $B(x)$ można przybliżyć funkcją kwadratową [47]:

$$B(x) = 1 + a(x^2 - 3/2). \quad (7)$$

Dokładne testy zakresu stosowalności tego przybliżenia można znaleźć na przykład w artykule [48].

We wszystkich dopasowaniach różnych profili linii do widm doświadczalnych szerokość doplerowska (HWHM) była wartością stałą $\Gamma_D = \sqrt{\ln 2} \nu_D$, odpowiadającą temperaturze gazu w wnęce podczas pomiaru.

Profil SDNGP z przybliżeniem kwadratowym zależności od prędkości został ostatnio zalecany przez IUPAC (Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej) do opisu kształtów linii widmowych i nazwany dla uproszczenia profilem HTP (*Hartmann-Tran profile*) [49]. Jest on też rozważany jako podstawa do rozszerzenia istniejących lub budowy nowych baz danych spektroskopowych dla cząsteczek istotnych z punktu widzenia badań atmosfery [50].

Metoda globalnego dopasowania

Metoda globalnego dopasowania parametrów (*multispectrum fitting technique*) [51] zakłada jednoczesne dopasowanie wielu widm zarejestrowanych w różnych warunkach np. ciśnienia lub temperatury. Główne zalety tej metody to redukcja liczby dopasowywanych parametrów, zmniejszenie korelacji pomiędzy dopasowywanymi parametrami czy automatyczne uśrednianie współczynników [52, 53]. Dopasowywane parametry powinny być zgodne w całym zakresie dopasowywanych widm. Co więcej, globalne dopasowanie pozwala na wyznaczenie parametrów, które są niemożliwe do wyznaczenia, gdy dopasowuje się widma pojedynczo.

Przy opracowaniu danych pasma B, wszystkie mierzone widma dla konkretnych linii widmowych zmierzone w różnych ciśnieniach były analizowane jednocześnie. Zakładając liniową zależność szerokości γ_L i częstości zderzeń optycznych ν_{opt} od koncentracji N cząsteczek tlenu, zamiast pojedynczych wartości tych parametrów dla każdego ciśnienia, dopasowuje się jeden współczynnik zderzeniowego rozszerzenia γ_L/N i jeden współczynnik zwiężenia ν_{opt}/N dla wszystkich pomiarów jednocześnie. Przyjmując, że parametr zależności szerokości i przesunięcia od prędkości, tzn. a_W i a_S są stałe w mierzonym zakresie ciśnień, dopasowuje się tylko

jedną wartość dla każdego z tych parametrów w całym zakresie ciśnień. Ponadto, z pomiarów dla pojedynczego ciśnienia nie można wyznaczyć częstotliwości przejścia ν_0 i przesunięcia linii Δ . Stosując metodę dopasowania globalnego, przyjmujemy liniową zależność przesunięcia od koncentracji i możemy dopasować zarówno współczynnik przesunięcia Δ/N , jak też ν_0 . W ten sposób całkowita liczba dopasowywanych parametrów jest znacznie zmniejszona w stosunku do pojedynczych dopasowań.

Ocena jakości dopasowania

Dla lepszej oceny i porównania jakości dopasowania różnych modeli kształtu linii wygodnie jest wprowadzić parametr QF (*quality of the fit*), zdefiniowany jako stosunek najwyższego współczynnika absorpcji liczonego względem poziomu tła do odchylenia standardowego \tilde{S}_R z residuów [P22,[54] i wyrażony wzorem:

$$QF = (\alpha_{max} - \alpha_{min})/\tilde{S}_R, \quad (8)$$

gdzie odchylenie standardowe residuów wyraża się wzorem:

$$\tilde{S}_R = \sqrt{\frac{1}{M - k} \sum_{i=1}^M [\alpha_{exp}(\nu_i) - \alpha_{fit}(\nu_i)]^2}. \quad (9)$$

W powyższych wzorach $\alpha_{exp}(\nu_i)$ i $\alpha_{fit}(\nu_i)$ to współczynniki absorpcji uzyskane odpowiednio z pomiaru i dopasowania dla i -tego punktu pomiarowego, M jest liczbą punktów pomiarowych w mierzonym widmie, k jest liczbą dopasowywanych parametrów kształtów linii. Aby obliczyć QF przy dopasowaniu globalnym (*multispectrum fit*), wyznacza się maksymalną absorpcję ze wszystkich widm a odchylenie standardowe residuów sumuje się po wszystkich punktach wszystkich dopasowywanych widm. Warto zauważyć, że powyższa definicja QF uwzględnia nie tylko szum eksperymentalny, ale również systematyczne zniekształcenia kształtu linii spowodowane np. niepożądaną interferencją w układzie optycznym (tzw. efekt etalonu) czy ograniczeniami stosowanego modelu teoretycznego.

4.3. Omówienie wyników prac, stanowiących osiągnięcie naukowe

[H1] J. Domysławska, S. Wójtewicz, D. Lisak, A. Cygan, F. Ozimek, K. Stec, Cz. Radzewicz, R. S. Trawiński, R. Ciuryło, *Cavity ring-down spectroscopy of the oxygen B-band with absolute frequency reference to the optical frequency comb*. J. Chem. Phys. **136**, 024201 (2012).

W tej pracy po raz pierwszy zademonstrowano sprzężenie spektrometru strat we wnęce ze stabilizacją częstotliwości (PDH-locked FS-CRDS) z optycznym grzebieniem częstotliwości (OFC). Układ ten został wykorzystany do pomiarów słabych przejść cząsteczkowych z dużą dokładnością. Położenie linii widmowych tlenu pasma B (przejście $b^1\Sigma_g^+ - X^3\Sigma_g^-(1 \leftarrow 0)$) zostało zmierzone po raz pierwszy w odniesieniu do bezwzględnej osi częstotliwości wytwarzanej przez grzebień optyczny, który posłużył tu za ultra dokładny miernik długości fali lasera próbkującego. Długość wnęki była aktywnie stabilizowana w celu wyeliminowania powolnego dryfu wskutek zmian temperatury otoczenia, poprzez dowiązanie jednego z jej modów do częstotliwości stabilizowanego temperaturowo lasera He-Ne. Laser próbkujący był dowiązany do wnęki metodą Pounda-Drevera-Halla (PDH), co pozwala na stabilizację jego częstotliwości i spektralne zawężenie wiązki próbkującej do wartości poniżej szerokości modu wnęki. Dostaje się w efekcie większą moc we wnęce, zwiększa się powtarzalność zaników i ilość rejestrowanych zaników w jednostce czasu. Spektrometr CRD został połączony 200-metrowym światłowodem z opisanym wcześniej grzebieniem optycznym firmy Menlo Systems, którego podstawą jest laser femtosekundowy na bazie światłowodu domieszkowanego erbem. Źródłem częstotliwości

wzorcowej (10 MHz) do której stabilizowano grzebień (tzn. f_0 i f_{rep}) był atomowy wzorzec rubidowy (Stanford Research FS725 Rubidium Frequency Standard). W tych pomiarach grzebień był użyty do wyznaczenia częstotliwości bezwzględnej lasera, na początku i na końcu serii 11 kolejnych skanów, przy nieprzerwanej stabilizacji lasera pomiarowego do wnęki i wnęki do lasera referencyjnego He-Ne. Zastosowanie grzebienia pozwoliło na sprawdzenie bezwzględnej stabilności modu wnęki rezonansowej dowiązanej do lasera He-Ne, która wyniosła ± 1.5 MHz, i wyznaczenie bezwzględnej osi częstotliwości dla zmierzonych widm.

Położenia i przesunięcia ośmiu linii zostały zmierzone bezpośrednio. Widmo zostało dopasowane zależnym od prędkości profilem Nelkina-Gathaka (*SDNGP*–*speed-dependent Nelkin-Ghatak profile*). Dokładność wyznaczenia położenia linii wynosiła około 1.1 MHz. Ponadto obliczono położenia czterech innych linii wykorzystując wcześniej wyznaczone odległości względne [P21]. Różnice pomiędzy naszymi pomiarami i danymi z bazy HITRAN 2008 [14] wynosiły od 150 MHz do prawie 300 MHz. Tym samym zmniejszono niepewności w stosunku do poprzednich danych o ponad dwa rzędy wielkości.

[H2] J. Domysławska, S. Wójtewicz, A. Cygan, K. Bielska, D. Lisak, P. Masłowski, R. S. Trawiński, R. Ciuryło, *Low-pressure line-shape study in molecular oxygen with absolute frequency reference*. J. Chem. Phys. **139**, 194312 (2013).

Praca jest poświęcona analizie wpływu subtelnych efektów fizycznych na kształt linii widmowej. W analizie uwzględnione zostały: zwięźnienie Dickego [43], zależność od prędkości ciśnieniowego rozszerzenia i przesunięcia [46] oraz korelacje pomiędzy zderzeniami zmieniającymi prędkość i fazę [35] w przypadku, gdy rozszerzenie dopplerowskie jest dominujące. Na przykładzie linii R1Q2 przetestowano różne funkcje kształtu linii, aby określić właściwą metodę analizy widm doświadczalnych tlenu z pasma B, jak również zweryfikować potencjał zbudowanego spektrometru CRDS do analizy subtelnych efektów fizycznych wpływających na kształt linii widmowych. Wybrana linia jest stosunkowo słaba na tle całego pasma, dzięki czemu zakres badanych ciśnień (ograniczony możliwą do zmierzenia stałą zaniku) jest stosunkowo duży – sięga 22 Torr (2.93 kPa). Do danych doświadczalnych dopasowano profile Voigta (VP), Galatry’ego (GP), Nelkina-Ghataka (NGP), zależne od prędkości profile Voigta (SDVP) i Nelkina-Ghataka (SDNGP) oraz częściowo skorelowany zależny od prędkości profil Nelkina-Ghataka (pCSDNGP). Do opisu zależności od prędkości rozszerzenia i przesunięcia linii zastosowano przybliżenia kwadratowe [55] i hipergeometryczne [46]. Korelacje pomiędzy zderzeniami zmieniającymi prędkość i zderzeniami zmieniającymi fazę uwzględniono w profilu pCSDNGP przyjmując, że parametr ν_{opt}/N może być zespolony [33, 35]. Dopasowanie profilu pCSDNGP przeprowadzono przy założeniu kwadratowej i hipergeometrycznej funkcji zależności parametru rozszerzenia i przesunięcia od prędkości. Do analizy danych zastosowano metodę globalnego dopasowania parametrów (*multispectrum fitting technique*) [51, 53]. W celu umożliwienia pomiarów długości fali w każdym punkcie mierzonego widma, spektrometr został uzupełniony o dodatkowy laser stabilizowany do zewnętrznej ultrastabilnej wnęki optycznej, zbudowany w KL FAMO [56]. Wiązka z tego lasera została podzielona a następnie zdudniona niezależnie z wiązką lasera pomiarowego i wiązką z grzebienia optycznego. Częstotliwość dudnień z grzebieniem była stała i wynosiła około 30 MHz. Częstotliwość dudnień z laserem pomiarowym, przestrajającym w trakcie pomiarów, była mierzona w każdym punkcie pomiarowym. Zakres pomiarowy tej częstotliwości był ograniczony do 12 GHz z racji charakterystyki częstotliwościowej użytego licznika częstotliwości, podczas gdy zakres przestrajania lasera w trakcie pomiarów był nie większy niż 10 GHz. Taki układ pozwolił na zmniejszenie niepewności wyznaczenia położenia linii widmowej do około 460 kHz, przy niepewności statystycznej około 31 kHz.

W pracy pokazano zasadność metody globalnego dopasowania parametrów, przedstawiono wyniki dopasowania dziewięciu wymienionych wyżej funkcji kształtów linii, przedyskutowano

korelacje pomiędzy urojoną częścią zespolonego parametru częstości zderzeń optycznych ν_{opt} i parametrami opisującymi zależność od prędkości przesunięcia linii dla przybliżenia kwadratowego i hipergeometrycznego. Z przeprowadzonej analizy wynika, że profil Voigta jest zdecydowanie niewystarczający do opisu obserwowanego kształtu linii. Najlepsze dopasowanie dają profile linii uwzględniające zarówno zwięźenie Dickego jak i efekty zależne od prędkości. Należy jednak zaznaczyć, że udział zwięźenia Dickego w całkowitym zwięźeniu linii jest dość mały i dominującym mechanizmem wpływającym na szerokość linii jest zależność szerokości od prędkości absorbera.

[H3] S. Wójtewicz, A. Cygan, P. Masłowski, J. Domysławska, D. Lisak, R. S. Trawiński, R. Ciuryło, *Spectral line shapes of self-broadened P-branch transitions of oxygen B band*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **144**, 36–48 (2014).

W pracy zaprezentowano systematyczne badania kształtów linii 20 samorozszerzonych linii gałęzi P pasma B tlenu przy użyciu spektrometru CRDS wspomaganego grzebieniem optycznym. W analizie kształtu linii uwzględnione zostały efekty zwięźenia linii opisane efektem Dickego lub zależnością od prędkości zderzeniowej szerokości linii. Przedyskutowane i zweryfikowane eksperymentalnie zostały zależności pomiędzy parametrami opisującymi zwięźenie Dickego w modelu miękkich i twardych zderzeń. Do danych doświadczalnych dopasowano profile VP, GP, NGP i SDVP stosując metodę globalnego dopasowania parametrów. Niepewność dopasowanych położenia linii wynosi około 170 kHz. Względne niepewności natężenia S linii i współczynnika rozszerzenia γ_L/N wynoszą około 0.5%, natomiast współczynniki ciśnieniowego przesunięcia δ/N , zwięźenia Dickego ν_{opt}/N i parametr zależności szerokości od prędkości a_W mają względne niepewności od 0.5% do 2%. Porównanie wyników z tej pracy z innymi opublikowanymi danymi [8–12] pokazuje, że otrzymane niepewności są jeden lub dwa rzędy wielkości mniejsze niż różnice względem tych danych. W dotychczas opublikowanych danych eksperymentalnych dotyczących pasma P dane były analizowane za pomocą profilu Lorentza [11] albo Voigta [9, 12], lub też innymi metodami niż dopasowanie funkcji kształtu linii [8, 10]. W żadnym z tych eksperymentów nie wyznaczono wszystkich parametrów kształtu linii jednocześnie. Niepewności wyznaczonych parametrów w tych pracach wynoszą od kilku do nawet kilkudziesięciu procent lub nie są podane. Porównanie z aktualną wersją bazy danych HITRAN 2012 [17] pokazuje kilkuprocentowe różnice dla natężenia linii i parametru rozszerzenia, co mieści się w zadeklarowanej tam niepewności (pomiędzy 5 a 10 %). Różnice położenia mieszczą się w granicach ± 50 MHz, podczas gdy deklarowana dokładność jest lepsza niż 3 MHz. Poprawa dokładności wyznaczenia parametrów kształtu linii w porównaniu do danych eksperymentalnych i w bazie HITRAN wynosi rząd albo lepiej. Współczynnik zwięźenia Dickego (częstość zderzeń optycznych) oraz zależności od prędkości szerokości linii zostały wyznaczone po raz pierwszy.

Takie wyniki były możliwe w efekcie udoskonalenia programu sterującego grzebieniem optycznym przez producenta – firmę Menlo Systems, co umożliwiło zdalne przestrajanie częstotliwości f_{rep} grzebienia bez utraty stabilizacji. Układ doświadczalny został uproszczony poprzez wyeliminowanie pośredniczącego lasera UN używanego w poprzedniej wersji układu i bezpośrednio sprzężenie z grzebieniem optycznym. Wiązka lasera pomiarowego była zdudniona z wiązką z grzebienia, pomiar częstotliwości dudnień wykonywany był w każdym punkcie pomiarowym. Ponieważ układ detekcji częstotliwości dudnień był zoptymalizowany dla 30 MHz, w każdym kroku pomiarowym częstotliwość f_{rep} była przestrajana w taki sposób, aby częstotliwość dudnień była jak najbliższa wartości 30 MHz. W połączeniu z nową kalibracją atomowego rubidowego wzorca częstotliwości pozwoliło to na zredukowanie niepewności położenia linii do 170 kHz.

[H4] J. Domysławska, S. Wójtewicz, P. Masłowski, A. Cygan, K. Bielska, R. S. Trawiński, R. Ciuryło, D. Lisak, *Spectral line shapes and frequencies of molecular oxygen B-band R-branch transitions*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **155**, 22–31 (2015).

Spektrometr CRD sprzężony z grzebieniem optycznym wykorzystano do pomiarów pierwszych jedenastu samorozszerzonych linii z gałęzi R. Są to pierwsze systematyczne badania tych linii widmowych. Do danych doświadczalnych metodą globalnego dopasowania parametrów dopasowano sześć różnych profili kształtu linii uwzględniających przybliżenie miękkich i twardych zderzeń oraz zależność od prędkości rozszerzenia i przesunięcia, tzn.: VP, GP, NGP, SDVP, SDNGP i pCSDNGP. Wyznaczono współczynniki rozszerzenia i przesunięcia, parametr zwężenia Dickego, współczynniki zależności od prędkości rozszerzenia i przesunięcia, jak również współczynnik korelacji dla zderzeń zmieniających prędkość i fazę. Dla wszystkich dopasowań podano współczynnik QF zdefiniowany równaniem 8. Najśłabsza z mierzonych linii, tj. R1 Q2 została zmierzona aż do ciśnienia 44 Torr (5.87 kPa), dla najsilniejszych linii maksymalne ciśnienie wynosiło tylko 6.5 Torr z racji silniejszej absorpcji i co za tym idzie krótszych stałych zaniku w maksimum linii. Z racji ograniczonego zakresu ciśnień dla silniejszych linii nie można kierować się parametrem QF do oceny jakości dopasowania, jako że osiąga on zbliżoną wartość dla SDVP, GP i SDNGP. W tym przypadku parametr QF nie jest rozstrzygający, który z profili daje najlepsze dopasowanie i najbardziej wiarygodne parametry.

Bezwzględne wartości częstotliwości przejść wyznaczono z niepewnością lepszą niż 150 kHz. Wyznaczone przy dopasowaniu różnych profili wartości położenia linii zgadzają się ze sobą w granicach niepewności pomiarowych. Porównanie z innymi danymi z literatury [11, 17] pokazuje rozbieżności w granicach do 50 MHz, co jest ponad dwa rzędy więcej niż niepewności naszych wyników. Niepewności złożone wyznaczonych natężeń linii S wynoszą poniżej 0.3% i są zdominowane błędami systematycznymi. Niepewności złożone współczynników rozszerzenia zderzeniowego γ_L/N wynoszą poniżej 0.2%. Porównanie natężenia linii, parametrów rozszerzenia i przesunięcia z innymi danymi [9–12, 17] pokazuje duże rozbieżności, powyżej niepewności pomiarowych. Współczynniki zależności rozszerzenia i przesunięcia od prędkości (a_W i a_S) zostały wyznaczone po raz pierwszy, tak jak współczynniki zwężenia Dickego ν_{opt}/N . Ich względne niepewności są rzędu 1% podobnie jak dla gałęzi P. Poprawa dokładności wyznaczenia parametrów kształtu linii w porównaniu do innych danych eksperymentalnych i bazy HITRAN wynosi rząd albo lepiej.

Poprawa dokładności wyznaczenia podstawowych parametrów kształtu linii, czyli położenia, natężenia i rozszerzenia linii z gałęzi R jest efektem poprawy długoczasowej stabilności wzorcowej częstotliwości 10 MHz, co uzyskano dzięki sprzężeniu rubidowego wzorca częstotliwości (FS725 Rubidium Frequency Standard) do sygnału GPS.

[H5] J. Domysławska, S. Wójtewicz, P. Masłowski, A. Cygan, K. Bielska, R. S. Trawiński, R. Ciuryło, D. Lisak, *A new approach to spectral line shapes of the weak oxygen transitions for atmospheric applications*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **169**, 111–121 (2016).

W pracy zaproponowano profil qSDVP (*quadratic speed-dependent Voigt profile*) jako podstawę do zbudowania bazy danych parametrów przejść pasma B dla cząsteczki $^{16}\text{O}_2$. Profil ten jest zgodny z rekomendacją IUPAC (Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej) *Recommended isolated-line profile for representing high-resolution spectroscopic transitions (IUPAC Technical Report)* [49] dla przedstawienia przejść izolowanych wysokiej zdolności rozdzielczej. Zaproponowany tam profil HTP, znany wcześniej jako pCSDNGP [33], zakłada przybliżenie twardych zderzeń do opisu zwężenia Dickego, uwzględnia zależności rozszerzenia i przesunięcia od prędkości w przybliżeniu kwadratowym oraz korelacje pomiędzy zderzeniami zmieniającymi prędkość i zmieniającymi fazę. W zakresie niskich ciśnień profil qSDVP można uznać z dużą dokładnością za równoważny matematycznie [55] z profilem GP, zatem podejście zastosowane tutaj można rozszerzyć na linie pasma A, które w grupie J. Hodgesa zostały sparametryzowane profilem Galatry’ego [57]. Z punktu widzenia fizycznego GP nie jest dobrym profilem do opisu tych przejść, ponieważ zwężenie Dickego jest małe z powodu korelacji

i kształt linii należy opisać profilem SDVP. Wszystkie pomiary wykonane zostały za pomocą spektrometru strat we wnące (PDH-locked FS-CRDS) sprzężonego z grzebieniem optycznym. Wzorcem częstotliwości jest sygnał masera wodorowego z Obserwatorium Astrogeodynamicznego w Borówcu, podobnie jak w pracy [58]. Dane opublikowane we wcześniejszych pracach [H3, H4] uzupełniono o pomiary dla wcześniej nie zmierzonych w naszym laboratorium przejść i dopasowano profil SDVP z przybliżeniem kwadratowym metodą globalnego dopasowania parametrów. Zaprezentowano 27 przejść z gałęzi R i 21 z gałęzi P. Bezwzględne wartości częstotliwości przejść wyznaczono z niepewnością około 150 kHz. Natężenia linii, współczynniki ciśnieniowego rozszerzenia i przesunięcia oraz współczynniki zależności rozszerzenia i przesunięcia od prędkości zostały wyznaczone z subprocentową dokładnością. Przegląd wyników innych eksperymentów [8–12] pokazuje ubogość wiarygodnych danych do porównania. Dla przejść z gałęzi R o liczbie kwantowej całkowitego momentu pędu $J'' > 10$ nie ma w literaturze doświadczalnie wyznaczonych współczynników ciśnieniowego rozszerzenia, zaś dla przejść o liczbie kwantowej $J'' > 16$ nie są dostępne również doświadczalne współczynniki ciśnieniowego przesunięcia linii. Współczynniki zależności rozszerzenia i przesunięcia od prędkości zostały wyznaczone po raz pierwszy dla wszystkich linii w naszym laboratorium. Dostępne dane dotyczące natężeń i szerokości ciśnieniowych pokazują duże rozbieżności szczególnie dla przejść z wysokim J'' gałęzi R. Dane teoretyczne dla natężeń dostępne w bazie HITRAN charakteryzują się około 10% niepewnością. Jednym z powodów może być to, że linie w gałęzi R z powodu zawracania pasma są blisko siebie a nawet nakładają się. Aby otrzymać wiarygodne wyniki konieczne jest użycie metody globalnego dopasowania dla kilku linii jednocześnie. Ponadto użycie profilu VP do analizy danych powoduje duże błędy wyznaczonych wartości parametrów kształtu linii. Po raz pierwszy podano zestaw danych umożliwiającą rekonstrukcję widna pasma B cząsteczki O_2 z subprocentową dokładnością.

4.4. Podsumowanie

Główne osiągnięcia uzyskane w ramach prac wchodzących w skład mojej rozprawy habilitacyjnej można podsumować w kilku punktach:

- po raz pierwszy na świecie zademonstrowano spektrometr FS-CRDS sprzężony z grzebieniem częstotliwości optycznych do pomiaru absolutnej osi częstotliwości widm molekularnych;
- zweryfikowano doświadczalnie, jakie efekty fizyczne mają dominujący wpływ na kształt linii widmowych tlenu z pasma B, w szczególności pokazano, że dominujący wpływ na zwięźenie linii ma zależność szerokości linii od prędkości absorbera;
- wyznaczono położenia linii pasma B tlenu w odniesieniu do skali bezwzględnej, przy czym uzyskano dokładność wyznaczenia absolutnych położenia linii o 3 rzędy lepszą osiągając 150 kHz;
- wyznaczono pozostałe parametry kształtu linii z subprocentową dokładnością;
- po raz pierwszy opracowano kompletny zestaw parametrów kształtu linii 46 przejść z pasma B pozwalających na bardzo efektywne odtwarzanie widma z subprocentową dokładnością - pierwszy na świecie przykład spektroskopowej bazy danych na potrzeby badań atmosferycznych wychodzący poza profil Voigta, zgodny z rekomendacją IUPAC.

Zostały wyznaczone parametry kształtów kilkudziesięciu linii z pasma B. Wszystkie parametry kształtu linii zostały wyznaczone w jednym eksperymencie, w którym oś częstotliwości została

bezpośrednio mierzona w wartościach bezwzględnych. Analiza linii została wykonana za pomocą funkcji kształtu linii bardziej zaawansowanych niż profil Voigta. Wyznaczone wartości parametrów mają dokładność kilku dziesiątych procenta, a dokładność wyznaczenia położenia linii (częstotliwości przejść) wynosi od 150 kHz do około 1 MHz. Pasma B w widmie tlenu jest w tej chwili najlepiej scharakteryzowanym widmem dla tlenu i jednym z najlepiej scharakteryzowanych widm ze wszystkich pasm molekularnych, dzięki temu staje się atrakcyjne do zastosowań m.in. w fizyce atmosfery oraz jest podstawą do zbudowania nowej bazy danych spektroskopowych dla pasma B tlenu, gdzie niepewności parametrów będą na poziomie poniżej 1%.

Wyniki pomiarów położenia dwunastu linii opublikowane w pracy [H1] zostały wykorzystane w obliczeniach widma tlenu metodą globalnego dopasowania współczynników Dunhama dla trzech pierwszych stanów elektronowych sześciu izotopologów cząsteczki tlenu [59]. Nasze dane wraz z danymi dla pasma A z grupy J. Hodgesa z NISTu, zostały uznane za najdokładniejsze i mające duże znaczenie dla ostatecznego wyniku. Obliczone tam położenia linii bardzo dobrze zgadzają się z naszymi późniejszymi pomiarami [H2-H5], różnice są nie większe niż 2 MHz.

Należy podkreślić też wpływ na rozwój technik eksperymentalnych. Nowy schemat FS-CRDS ze stabilizacją lasera próbującego metodą PDH i dowiązaniem do grzebienia częstotliwości optycznych, który jest stabilizowany do atomowego wzorca częstotliwości, został zastosowany w innych układach w naszym laboratorium do pomiarów widm CO i CO₂ [60, 61], jak również widma CO₂ w laboratorium NIST [62, 63]. Ten sam schemat pomiaru częstotliwości został zastosowany w nowych metodach spektroskopowych wzmocnionych wnęką optyczną, CMWS (*cavity mode-width spectroscopy*) i CMDS (*cavity mode-dispersion spectroscopy*) [64].

Dokładność osi częstotliwości spektrometru ograniczona była stabilnością termiczną lasera He-Ne, służącego do stabilizacji długości optycznej wnęki rezonansowej. W 2016 roku spektrometr został zmodernizowany - zamiast lasera He-Ne zastosowano laser Nd:YAG pracujący na długości fali 1064 μm , którego stabilność jest lepsza niż 10 kHz, co pozwala na znaczne zmniejszenie błędów systematycznych na osi częstotliwości. Wykorzystanie atomowego zegara optycznego pracującego w KL FAMO jako wzorca częstotliwości bezwzględnej i wykorzystanie techniki uśredniania dużej ilości pomiarów powinno pozwolić na pomiar położenia linii przy pomocy tego spektrometru z dokładnością lepszą niż 1 kHz.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych.

Pozostałe osiągnięcia naukowe koncentrują się wokół rozwoju aparatury i metod pomiarowych oraz pomiarach i analizie widm atomów i cząsteczek.

5.1. Aparatura i metody pomiarowe

5.1a. Spektrometr do badania kształtów linii widmowych kadmu

W ramach mojej pracy doktorskiej został zbudowany i uruchomiony spektrometr do badania kształtów linii absorpcyjnych widmowych kadmu. Wykonane zostały pomiary asymetrii zderzeniowej kadmu zaburzonego przez gazy szlachetne metodą klasycznej absorpcji w komórce. Efektem pomiarów było wyznaczenie asymetrii zderzeniowej linii interkombinacyjnej $\lambda=326.1$ nm w układzie ¹¹⁴Cd-Kr [P8]. Spektrometr do pomiarów widm absorpcyjnych bazował na monochromatorze PGS-2 z siatką dyfrakcyjną przestrajaną silnikiem krokowym. Źródło światła stanowiła lampa halogenowa, detekcja widma absorpcji prowadzona była za pomocą fotopowielacza pracującego w trybie zliczania fotonów. Widmo lampy żelazowej z wnękową katodą (Fe *hollow-cathode*) stanowiło podstawę kalibracji absolutnej osi częstotliwości. Procedura pomiarowa i gromadzenie danych kontrolowane było w sposób automatyczny przez układ ste-

rujący w standardzie CAMAC. Komórki zawierające pary kadmu i krypton przygotowywane i napełniane kadmem i kryptonom były na stanowisku próżniowym samodzielnie w naszym laboratorium. Koncentracja atomów kryptonu (ciśnienie) była ustalana w momencie odcięcia komórki od stanowiska próżniowego. Komórki wykonane były z kwarcu i miały kształt cylindra z ramieniem bocznym. Komórka do pomiarów umieszczana była w piecu z kilkoma grzejnikami zasilanymi niezależnie wykonanym specjalnie do tych pomiarów. Koncentracja atomów kadmu była kontrolowana poprzez zmianę temperatury i jej gradientu w ramieniu bocznym, podczas gdy temperatura głównej części komórki, w której następowała absorpcja była stała.

Były to pierwsze pomiary kształtów linii interkombinacyjnej kadmu, w wyniku których wyznaczone zostały współczynniki ciśnieniowego rozszerzenia i przesunięcia linii oraz zależność parametru asymetrii zderzeniowej od koncentracji kryptonu. Skonstruowany w ramach tej pracy piec ten był używany do badań absorpcyjnych i badań laserowo indukowanej fluorescencji (*LIF-laser induced fluorescence*) przez członków zespołu przez kilkanaście lat.

Po zakończeniu badań absorpcyjnych brałam udział w budowie komputerowo sterowanego spektrometru LIF. Uruchomiony w 1999 roku spektrometr umożliwiał pomiary laserowo indukowanej fluorescencji w komórkach umieszczonych w piecu z regulacją temperatury. Układ został zbudowany na bazie przestrajalnego pierścieniowego lasera barwnikowego z wewnątrzwnętkowym podwajaczem częstotliwości pracującego w zakresie interkombinacyjnej linii kadmu $\lambda=326.1$ nm. Detekcja za pomocą fotopowielacza pracującego w trybie zliczania fotonów zapewniała wysoką czułość, przy rozdzielczości rzędu 1 MHz. Kalibracja osi częstotliwości przeprowadzana była na wiązce niepodwojonej na podstawie widma jodu (I_2). Liniowość przestrajania kontrolowana była za pomocą interferometru Fabry’ego-Perota. Eksperymenty przeprowadzone dla kadmu zaburzonego gazami szlachetnymi oraz wodorem i deuterem pozwoliły na zbadanie wpływu efektów zderzeniowych na kształty emisyjnych linii widmowych dla izotopów kadmu 114 i 113. [P10, P11, P13, P14, P16–P18] Spektrometr posłużył do zapoczątkowania badań kształtów linii widmowych metodami spektroskopii laserowej w Toruniu. Poza wymienionymi publikacjami z moim udziałem spektrometr ten również posłużył do badań innych członków zespołu [65–69].

5.1b. Pułapka magneto-optyczna dla atomów cezu

W ramach stażu podoktorskiego na Uniwersytecie w Windsor w Kanadzie w grupie prof. W. McConkeya, brałam udział w zbudowaniu od podstaw i uruchomieniu pułapki magneto-optycznej (MOT) dla atomów cezu do pomiarów przekrojów czynnych na zderzenia z elektronami. Zasadniczym wyzwaniem przy budowie układu eksperymentalnego było połączenie układu wiązki elektronowej i pola magnetycznego koniecznego do spuławkowania atomów oraz detekcja słabego sygnału fluorescencji. Pułapka zbudowana została w cylindrycznej stalowej komorze próżniowej o średnicy 4 cali. Pompa jonowa zapewniała w układzie próżnię 6×10^{-8} Torr. Lasery diodowe pułapkujący i próbujący pracowały na długości fali 852 nm. Wiązka każdego lasera przechodziła przez AOM, zmodulowana (odchylona) część wiązki kierowana była do pułapki (po podzieleniu na trzy wiązki i rozszerzeniu do około 17 mm), a podstawowa (niezmodulowana) do układu absorpcji nasyceniowej i stabilizacji. Użycie AOM dla obu laserów niezależnie pozwalało na precyzyjną kontrolę częstotliwości wiązek oraz ich włączanie i wyłączenie zależnie od fazy procesu pomiarowego. Zewnętrzne cewki w układzie anty-helmholtzowskim wytwarzały pole magnetyczne o gradiencie rzędu 10G/cm z możliwością regulacji i były włączane i wyłączane sygnałem TTL poprzez specjalnie zbudowany układ elektroniczny pochłaniający energię. Było to szczególnie ważne, aby pole magnetyczne nie oddziaływało na wiązkę elektronów z działa elektronowego oraz fotopowielacz w czasie pomiaru fluorescencji. Koncentracja atomów cezu kontrolowana była temperaturą jego zbiorniczka. Przy ciśnieniu do 2×10^{-7} Torr w pułapce można było w sposób stabilny otrzymać około 10^7 atomów cezu w temperaturze około lub

poniżej $124 \mu\text{K}$ (limit Dopplerowski). Działo elektronowe umieszczono wewnątrz komory próżniowej. Pomiar profilu wiązki elektronowej umożliwiał cienki drut umieszczony na przesuwie. W trakcie eksperymentu wiązka repompująca i pole magnetyczne były okresowo wyłączane, co pozwalało na swobodną ekspansję wiązki i obserwację fluorescencji chmury za pomocą fotopowielacza. Rejestracja fluorescencji chmury atomów cezu swobodnie rozszerzającej się oraz fluorescencji rozszerzającej się chmury „bombardowanej” wiązką elektronową pozwoliła na wyznaczenie przekroju czynnego na zderzenie atomów cezu z elektronami [P12]. Podobne pomiary zostały wcześniej przeprowadzone jedynie dla spułapkowanych atomów rubidu. W zbudowanym układzie zmierzony został przekrój czynny na zderzenie atomów cezu z elektronami o energii od 100 eV do 400 eV oraz porównano wyniki z nowymi obliczeniami *ab initio* motywowanymi eksperymentem [P12] ponieważ wcześniej opublikowane dane pokazywały duże rozbieżności. Prace z wykorzystaniem tego układu eksperymentalnego były kontynuowane dla wiązki elektronowej o energii poniżej 100 eV i pokazały zgodność przekrojów czynnych doświadczalnych w całym zakresie z wcześniejszymi obliczeniami [70, 71].

5.1c. Spektrometr strat we wnęce - CRDS

Pierwsze pomiary pasma B tlenu wykonane w Toruniu przy pomocy spektrometru FS-CRDS (*frequency-stabilized CRDS*) zostały opublikowane w 2009 roku [72]. Spektrometr był zasadniczo identyczny ze zbudowanym w National Institute of Standards and Technology (NIST) w Gaithersburgu [32]. Najważniejsza część układu – wnęka optyczna, została zaprojektowana i wykonana w NIST. Rezonator tworzą zwierciadła o promieniu krzywizny 1 m znajdujące się w odległości około 73 cm, co daje przedział dyspersji (FSR) około 203 MHz. Współczynniki odbicia zwierciadeł wynoszą 0.99975 dla długości fali 689 nm (wiązka pomiarowa z lasera diodowego) i 0.95 dla długości fali 633 nm (wiązka lasera He-Ne wykorzystanego do stabilizacji wnęki). Jedno ze zwierciadeł jest umocowane na przetworniku piezoelektrycznym pozwalającym na zmianę długości drogi optycznej we wnęce w zakresie do około $12 \mu\text{m}$. FS w nazwie odnosi się do stabilizacji osi częstotliwości poprzez stabilizację długości drogi optycznej we wnęce. Realizuje się to poprzez dowiązanie jednego z modów wnęki do wzorca częstotliwości – stabilizowanego temperaturowo lasera He-Ne. Pomiar współczynnika absorpcji polega na napompowaniu optycznym wnęki (wzbudzenie pojedynczego modu wnęki), a następnie wyłączeniu wiązki pompującej i rejestracji zaniku promieniowania we wnęce. Z uwagi na bardzo wysoki współczynnik odbicia, światło wielokrotnie odbija się od zwierciadeł przed opuszczeniem wnęki, droga optyczna w pustej wnęce może wynosić kilka kilometrów. Zanik promieniowania następuje szybciej, jeżeli we wnęce znajduje się gaz absorbujący promieniowanie. Wyznaczona stała zaniku dla różnych częstotliwości pozwala na rejestrację profilu linii absorpcyjnej. Typowa odległość punktów pomiarowych na skali częstotliwości jest równa FSR, co osiąga się przez przestrajanie lasera do następnego modu wnęki. Zastosowanie modulatora akusto-optycznego (AOM) w wiązce lasera He-Ne pozwala na przesunięcie częstotliwości wiązki wzorcowej do której stabilizowana jest wnęka, a co za tym idzie również grzebienia modów wnęki. W ten sposób możliwe jest zagęszczenie punktów pomiarowych na skali częstotliwości. Typowym krokiem pomiarowym w tym spektrometrze jest 50 MHz.

W 2010 roku spektrometr został rozbudowany o układ pozwalający na dowiązanie częstotliwości lasera próbkującego do modu wnęki rezonansowej techniką PDH (Pound-Drever-Hall) [P19]. W dotychczasowej wersji spektrometru częstotliwość lasera diodowego była wolno przestrajana wokół rezonansu wnęki, wolna pętla sprzężenia zwrotnego pozwalał na kompensację dryfu częstotliwości lasera, sygnały zaniku występowały losowo w czasie oraz dodatkowo miały zmienną amplitudę, nie wpływało to jednak na wartość stałej zaniku sygnału. W metodzie PDH wykorzystuje się silną zależność fazy sygnału odbitego od wnęki w pobliżu rezonansu w funkcji częstotliwości. W rezultacie otrzymuje się istotne zawężenie szerokości spektralnej

wiązki lasera z typowych 200 kHz do poniżej 1 kHz, przy szerokości modu wneki wynoszącej kilkanaście kHz, i prawie czterokrotny wzrost mocy wiązki próbkującej transmitowanej przez wnekę rezonansową. W efekcie tej modyfikacji zwiększyła się powtarzalność rejestrowanych zaników i znacząco zmniejszył czas rejestracji, co pozwoliło na szybkie uśrednianie dużej ilości zaników i wzrost stosunku sygnału do szumu dla mierzonych widm [P19]. Częstość rejestracji zaników wzrosła z 25 Hz do ponad 14 kHz, to znaczy, że w czasie około 200 ms można zarejestrować 3000 zaników, co jest ponad 500 razy więcej niż typowo rejestrowane w poprzedniej wersji spektrometru. Drugim ważnym elementem było zastosowanie układu do aktywnej korekcji stałego przesunięcia (*offset*) sygnału błędu w technice PDH [P20] oraz zidentyfikowanie i wyeliminowanie źródeł nieliniowości w układzie pomiarowym [P21]. Możliwości układu pomiarowego do charakterystyki kształtów linii widmowych zostały zaprezentowane w publikacji [P21], natomiast praca [P22] pokazała potencjał zmodernizowanego spektrometru do otrzymywania widm o rekordowo wysokim stosunku sygnału do szumu w spektroskopii optycznej wynoszącym 220000:1. Taki rezultat jest wynikiem uśrednienia ponad 1000 widm zmierzonych w czasie około 33 godzin.

5.2. Badania kształtów atomowych i molekularnych linii widmowych

5.2a. Linia interkombinacyjna izotopów kadmu ^{114}Cd i ^{113}Cd .

Linia interkombinacyjna kadmu o długość fali 326.1 nm jest efektem przejścia między poziomami $5^1S_0 - 5^3P_1$. Izotop ^{114}Cd (parzysto-parzysty) charakteryzuje się brakiem struktury nadsubtelnej, dlatego był dobrym kandydatem do pierwszych badań kształtu linii absorpcyjnej zaburzonej przez hel i neon [P4, P6] i krypton [P5] w zakresie niskich ciśnień przy użyciu spektrometru z przestrajającym ciśnieniowo interferometrem Fabry’ego-Perota (IFP). W tych pomiarach wyznaczone zostały parametry przesunięcia i rozszerzenia linii kadmu, przy czym były to pierwsze pomiary przy zaburzeniu neonem i kryptonem. W wyższym zakresie ciśnień dla układu Cd–Kr za pomocą spektrometru z monochromatorem PGS-2 wyznaczona została asymetria zderzeniowa [P8]. Wyniki pomiarów służyły do weryfikacji potencjałów oddziaływania wyznaczonych przez inne grupy badawcze, zarówno obliczonych metodami *ab initio* [73, 74] jak i eksperymentalnie [75] - potencjały Morse’a z pomiarów wiązki atomowej, [76] - potencjały van der Waalsa i Lennarda-Jonesa z pomiarów dalekich skrzydeł linii). Nasze badania pokazały, że za rozszerzenie i asymetrię zderzeniową linii odpowiedzialna jest krótkozasięgowa część potencjału, zaś przesunięcie linii zależy głównie od dalekozasięgowej części potencjału. Bazując na naszych wynikach Czuchaj poprawił potencjały oddziaływania Cd–gazy szlachetne uwzględniając w nich poprawki m.in na oddziaływanie spin-orbita [77–79]. Badanie efektów zderzeniowych na linii interkombinacyjnej ^{114}Cd zaburzonej przez inne gazy szlachetne oraz wodór i deuter zostały wykonane dla linii emisyjnych - metodą LIF [P10, P11]. Metody doświadczalne i metody analizy danych opracowane w ramach powyższych prac zostały wykorzystane również w badaniach kształtów linii interkombinacyjnej ^{114}Cd zaburzonych przez gazy molekularne N_2 i CH_4 [68].

W tych badaniach pokazano, że efekty *speed-dependent* można zaobserwować nie tylko dla układów, w których zaburzacz jest cięższy od emitera, ale również dla układów gdzie zaburzacz jest lżejszy (nawet dla stosunku mas 0.35). Zademonstrowano, że zależność dopasowanej szerokości dopplerowskiej od ciśnienia jest czułym wskaźnikiem prawidłowości potencjału oddziaływania, gdy jest on użyty do policzenia efektów *speed-dependent*.

Izotop ^{113}Cd posiada dwie składowe nadsubtelne linii interkombinacyjnej. Zasadniczym celem badań było poszukiwanie asymetrii typu *line-mixing* w układzie atomowym. Zaobserwowana asymetria nie dawała się wytłumaczyć samą asymetrią zderzeniową [P16, P17]. W pracy [P16] zaobserwowano po raz pierwszy asymetrię typu *line-mixing* dla linii atomowej. Całko-

wita asymetria nie da się wyjaśnić jednym efektem, lecz pochodzi od trzech różnych efektów fizycznych trudnych od rozróżnienia na drodze eksperymentalnej, tzn. asymetria zderzeniowa (wynikająca ze skończonego czasu zderzenia), asymetria *speed-dependent* (wynikająca z zależności ciśnieniowego rozszerzenia i przesunięcia linii od prędkości emitera lub absorbera) oraz asymetria typu *line-mixing*. Problem był następnie szczegółowo analizowany w pracy [P17].

W eksperymentach metodą LIF wyznaczona została struktura nadsubtelna i izotopowa linii interkombinacyjnej na podstawie pomiaru dwóch próbek o różnym składzie i stopniu wzbogacenia, a mianowicie ^{113}Cd (wzbogacenie 95.8%) i ^{114}Cd (wzbogacenie 98.8%) wyznaczono względne położenia wszystkich ośmiu izotopów kadmu oraz rozszczepienia nadsubtelne dla izotopów nieparzystych [P18].

Inspiracja badaniami zwięzienia Dickego w układzie Cd-Xe zaowocowała badaniami mającymi na celu jednoczesny pomiar współczynnika dyfuzji i odbicia dla par kadmu w bezelektrodowym wyładowaniu jarzeniowym [P15].

5.2b. Badania kształtu linii widmowych tlenu

Wykorzystując spektrometr strat we wnęce ze stabilizacją częstotliwości i dowiązaniem lasera pomiarowego do wnęki metodą PDH wykonane zostały pomiary kształtów linii 6 przejść pasma R [P21]. Otrzymane wyniki potwierdziły, że profil Voigta jest niewystarczający do opisu zmierzonych widm. Przeprowadzono analizę danych wykorzystując profile uwzględniające zwięzienie linii: GP i SDVP. Pokazano, że użycie profilu Voigta do analizy danych może prowadzić do 25% błędu przy wyznaczaniu współczynnika samorozszerzenia. Bardzo precyzyjne pomiary kształtu linii tlenu zostały pokazane na przykładzie linii R7Q8. Uśrednienie ponad tysiąca pojedynczych widm pozwoliło osiągnąć rekordowy w 2012 roku w pomiarach optycznych stosunek sygnału do szumu (SNR) 220000 oraz parametr jakości dopasowania QF ponad 75000 [P22,P23].

5.2c. Pozostałe badania kształtów linii widmowych

Brałam udział w badaniach widm linii neonu w wyładowaniu jarzeniowym, których wynikiem było wyjaśnienie odstępstw obserwowanego kształtu linii od profilu Voigta w zakresie niskich ciśnień - rzędu 1 Torr. Obserwowane odstępstwa udało się wyjaśnić, analizując mechanizm wzbudzenia, zjawiskiem dysocjacji rekombinacyjnej [P3]. Również w wyładowaniu jarzeniowym w czystym neonie, w zakresie ciśnień do 100 Torr, zaobserwowano efekt zależności ciśnieniowego przesunięcia i rozszerzenia linii widmowej od prędkości (*speed-dependent*) [P9]. Wcześniej efekty *speed-dependent* obserwowano dla zaburzaczy dużo cięższych od emitatorów/absorberów, te obserwacje były jednymi z pierwszych dla stosunku mas równego jeden. Teoretyczne obliczenia współczynników rozszerzenia i przesunięcia bezdoplerowskiej linii talu wzbudzonej dwufotonowo zaburzonej przez gazy szlachetne zostały opublikowane w pracy [P7]. Pomiary przekrojów czynnych atomów cezu na zderzenia z elektronami zostały przeprowadzone dla zimnych atomów w pułapce magneto-optycznej, w opisanym już układzie zmierzony został przekrój czynny na zderzenie atomów cezu z elektronami o energii od 100 eV do 400 eV. W pracy [P12] zaprezentowano wyniki eksperymentu i nowe obliczenia *ab initio* motywowane eksperymentem, ponieważ wcześniej opublikowane dane pokazywały duże rozbieżności.

Literatura

Pozycje oznaczone [P1]–[P23] zawarte są w Załączniku 4. II. A

- [1] COESA, U.S. Standard Atmosphere, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C. (1976).

- [2] P. H. Krupenie, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1**, 423–534 (1972).
- [3] D. M. O’Brien, S. A. English, G. Da Costa, *J. Atmos. Oceanic Technol.* **14**, 105–119 (1997).
- [4] D. Crisp, R. M. Atlas, F.-M. Breon, L. R. Brown, J. P. Burrows, P. Ciais, et al. *Adv. Space Res.* **34**, 700–709 (2004).
- [5] A. Kokhanovsky, M. Vountas, J. P. Burrows, *Remote Sens.* **3** 836–844 (2011).
- [6] C. Frankenberg, R. Pollock, R. A. M. Lee, R. Rosenberg, J. F. Blavier, D. Crisp, et al. *Atmos. Meas. Tech.* **8**, 301–313 (2015).
- [7] G. H. Dieke, H. D. Babcock, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **13**, 670–678 (1927).
- [8] H. D. Babcock, L. Herzberg, *Astrophys. J.* **108**, 167–190 (1948).
- [9] L. Giver, R. W. Boese, J. H. Miller, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **14**, 793–802 (1974).
- [10] A. J. Phillips, P. A. Hamilton, *J. Molec. Spectrosc.* **174**, 587–594 (1995).
- [11] S.-L. Cheah, Y.-P. Lee, J. F. Ogilvie, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **64**, 467–482 (2000).
- [12] J. E. Barnes, P. B. Hays, *J. Molec. Spectrosc.* **216**, 98–104 (2002).
- [13] R. A. McClatchey, W. S. Benedict, S. A. Clough, et al., *AFCRL Atmospheric Absorption Line Parameters Compilation*, Environmental Research Papers, No. 434 (1973).
- [14] L. S. Rothman, I. E. Gordon, A. Barbe, D. C. Benner, P. F. Bernath, M. Birk, et al. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **110**, 533–572 (2009).
- [15] L. Rothman, C. Rinsland, A. Goldman, S. Massie, D. Edwards, J. Flaud, et al. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **60**, 665–710 (1998).
- [16] I. Gordon, L. Rothman, G. Toon, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **112**, 2310–2322 (2011).
- [17] L. S. Rothman, I. E. Gordon, Y. Babikov, A. Barbe, D. C. Benner, P. F. Bernath, et al. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **130**, 4–50 (2013).
- [18] C. Miller, L. Brown, R. Toth, D. Benner, V. Devi, *C. R. Phys.* **6**, 876–887 (2005).
- [19] C. E. Miller, D. Crisp, P. L. DeCola, S. C. Olsen, J. T. Randerson, A. M. Michalak, et al. **112**, D10314 (2007).
- [20] D. A. Ortland, W. R. Skinner, P. B. Hays, M. D. Burrage, R. S. Lieberman, D. A. Marshall, et al. *J. Geophys. Res* **101**, 10351–10363 (1996).
- [21] A. Kuze, K. V. Chance, *J. Geophys. Res.* **99**, 14481–14491 (1994).
- [22] R. D. G. Loyola, W. Thomas, R. Spurr, B. Mayer, *Int. J. Remote Sens.* **31**, 4295–4318 (2010).
- [23] S. Sanghavi, J. V. Martonchik, J. Landgraf, U. Platt, *Atmos. Meas. Tech.* **5**, 1099–1119 (2012).

- [24] J. S. Daniel, S. Solomon, H. L. Miller, A. O. Langford, R. W. Portmann, C. S. Eubank, J. Geophys. Res. **108**, 4515 (2003).
- [25] Y. Yang, A. Marshak, J. Mao, L. A., J. Herman, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **122**, 141–149 (2013).
- [26] C. R. Nowlan, C. T. McElroy, J. R. Drummond, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **108**, 371–388 (2007).
- [27] Y. Yoshida, Y. Ota, N. Eguchi, N. Kikuchi, K. Nobuta, H. Tran, et al. Atmos. Meas. Tech. **4**, 717–734 (2011).
- [28] M. Meroni, M. Rossini, L. Guanter, L. Alonso, U. Rascher, R. Colombo, et al. Remote Sens. Environ. **113**, 2037–2051 (2009).
- [29] M. Meroni, L. Busetto, R. Colombo, L. Guanter, J. Moreno, W. Verhoef, Remote Sens. Environ. **114**, 363–374 (2010).
- [30] L. Guanter, L. Alonso, L. Gómez-Chova, M. Meroni, R. Preusker, J. Fischer, et al. J. Geophys. Res. **115**, D19303 (2010).
- [31] A. O’Keefe, D. A. G. Deacon, Rev. Sci. Instrum. **59**, 2544–2551 (1988).
- [32] D. Lisak, J. T. Hodges, R. Ciuryło, Phys. Rev. A **73**, 012507 (2006).
- [33] A. S. Pine, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. **62**, 397–423 (1999).
- [34] R. Ciuryło, Phys. Rev. A **58**, 1029–1039 (1998).
- [35] S. G. Rautian, I. I. Sobelman, Soviet Physics Uspekhi-USSR **9**, 701–716 (1967).
- [36] L. Demeio, S. Green, L. Monchick, J. Chem. Phys. **102**, 9160–9166 (1995).
- [37] A. S. Pine, J. Chem. Phys. **101**, 3444–3452 (1994).
- [38] P. Joubert, J. Bonamy, D. Robert, J.-L. Domenech, D. Bermejo, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **61**, 519 – 531 (1999).
- [39] R. Ciuryło, A. S. Pine, J. Szudy, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **68**, 257–271 (2001).
- [40] J.-M. Hartmann, C. Boulet, D. Robert, Collisional Effects on Molecular Spectra: Laboratory Experiments and Model, Consequences for Applications, Elsevier, Amsterdam, 2008.
- [41] J. P. Wittke, R. H. Dicke, Phys. Rev. **103**, 620–631 (1956).
- [42] G. Nienhuis, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. **20**, 275–290 (1978).
- [43] R. H. Dicke, Phys. Rev. **89**, 472–473 (1953).
- [44] M. Nelkin, A. Ghatak, Phys. Rev. **135**, A4–A9 (1964).
- [45] L. Galatry, Phys. Rev. **122**, 1218–23 (1961).
- [46] P. R. Berman, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **12**, 1331–1242 (1972).
- [47] D. Priem, F. Rohart, J.-M. Colmont, G. Wlodarczak, J.-P. Bouanich, J. Molec. Struct. **517**, 435–454 (2000).

- [48] M. D. De Vizia, A. Castrillo, E. Fasci, L. Moretti, F. m. c. Rohart, L. Gianfrani, *Phys. Rev. A* **85**, 062512 (2012).
- [49] J. Tennyson, P. F. Bernath, A. Campargue, A. G. Csaszar, L. Daumont, et al. *Pure Appl. Chem.* **86**, 1931–1943 (2014).
- [50] P. Wcisło, I. E. Gordon, H. Tran, Y. Tan, S. M. Hu, A. Campargue, et al. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **177**, 75–91 (2016).
- [51] D. C. Benner, C. P. Rinsland, V. M. Devi, S. M. A. H., D. Atkins, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **53**, 705–721 (1995).
- [52] A. S. Pine, T. Gabard, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **66**, 69–92 (2000).
- [53] A. S. Pine, R. Ciuryło, *J. Molec. Spectrosc.* **208**, 180–187 (2001).
- [54] T. Q. Bui, D. A. Long, A. Cygan, V. T. Sironneau, D. W. Hogan, P. M. Rupasinghe, et al. *J. Chem. Phys.* **141**, 174301 (2014).
- [55] F. Rohart, H. Mäder, H.-W. Nicolaisen, *J. Chem. Phys.* **101**, 6475–86 (1994).
- [56] D. Lisak, A. Cygan, K. Bielska, M. Piwiński, F. Ozimek, T. Ido, et al. *Acta Phys. Polon. A* **121**, 614–621 (2012).
- [57] D. A. Long, D. Havey, M. Okumura, C. Miller, J. Hodges, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **111**, 2021–2036 (2010).
- [58] P. Morzyński, M. Bober, D. Bartoszek-Bober, J. Nawrocki, P. Krehlik, Ł. Śliwczyński, et al. *Sci. Rep.* **5**, 17495 (2015).
- [59] S. Yu, C. E. Miller, B. J. Drouin, H. S. P. Müller, *J. Chem. Phys.* **137**, 024304 (2012).
- [60] S. Wójtewicz, K. Stec, P. Masłowski, A. Cygan, D. Lisak, R. S. Trawiński, R. Ciuryło, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **130**, 191–200 (2013).
- [61] G. Kowzan, K. Stec, M. Zaborowski, S. Wójtewicz, A. Cygan, D. Lisak, et al. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **191**, 46–54 (2017).
- [62] G. W. Truong, D. A. Long, A. Cygan, D. Lisak, R. D. van Zee, J. T. Hodges, *J. Chem. Phys.* **138**, 094201 (2013).
- [63] D. A. Long, G.-W. Truong, J. T. Hodges, C. E. Miller, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **130**, 112–115 (2013).
- [64] A. Cygan, S. Wójtewicz, G. Kowzan, M. Zaborowski, P. Wcisło, J. Nawrocki, et al. *J. Chem. Phys.* **144**, 214202 (2016).
- [65] R. Trawiński, A. Bielski, D. Lisak, *Acta Phys. Pol. A* **99**, 243–256 (2001).
- [66] A. Bielski, D. Lisak, R. Trawiński, *Eur. Phys. J. D* **14**, 27–31 (2001).
- [67] A. Bielski, D. Lisak, R. Trawiński, J. Szudy, *Acta Phys. Pol. A* **103**, 23–40 (2003).
- [68] A. Bielski, D. Lisak, R. S. Trawiński, J. Szudy, *Eur. Phys. J. D* **23**, 217–222 (2003).
- [69] A. Bielski, R. Ciuryło, D. Lisak, R. Trawiński, T. Orlikowski, *Acta Phys. Pol. A* **105**, 217–232 (2004).

- [70] M. Łukomski, J. A. MacAskill, D. P. Seccombe, C. McGrath, S. Sutton, J. Teeuwen, et al. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **38**, 3535–3545 (2005).
- [71] M. Łukomski, S. Sutton, W. Kędzierski, T. J. Reddish, K. Bartschat, P. L. Bartlett, et al. *Phys. Rev. A* **74**, 032708 (2006).
- [72] D. Lisak, P. Masłowski, A. Cygan, K. Bielska, S. Wójtewicz, M. Piwiński, et al. *Phys. Rev. A* **81**, 042504 (2010).
- [73] E. Czuchaj, J. Sienkiewicz, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **17**, 2251–2267 (1984).
- [74] E. Czuchaj, H. Stoll, H. Preuss, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **20**, 1487–1507 (1987).
- [75] M. Czajkowski, R. Bobkowski, L. Krause, *Phys. Rev. A* **44**, 5730–5736 (1991).
- [76] T. Grycuk, M. Findeisen, A. Śniecińska, in: L. Frommhold, J. W. Keto (Eds.), *Spectral Line Shapes*, Vol. 6 of AIP Conference Proceedings, American Institute of Physics, New York, 1990, p. 174.
- [77] E. Czuchaj, H. Stoll, *Chem. Phys.* **248**, 1–16 (1999).
- [78] E. Czuchaj, M. Krosnicki, H. Stoll, *Theor. Chem. Acc.* **105**, 219–226 (2001).
- [79] E. Czuchaj, M. Krosnicki, J. Czub, *Eur. Phys. J. D* **13** 345–353, (2001).

Jolanta Domrowska