

## ИНФОРМАЦИЯ

### ХІ СИМПОЗИУМ-ШКОЛА ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

*HIGHRUS-93*

28 июня – 7 июля 1993 г. на теплоходе <Илья Репин> состоялся очередной ХІ Симпозиум-школа по молекулярной спектроскопии высокого разрешения, организованная Институтом оптики атмосферы СО РАН, Институтом общей физики РАН, Научным советом по спектроскопии РАН и Комиссией по радиации Межведомственного геофизического комитета при Президиуме Российской академии наук.

В работе Симпозиума-школы приняли участие 110 ученых бывшего СССР, представлявших гг. Москву, Санкт-Петербург, Томск, Новосибирск, Омск, Нижний Новгород, Екатеринбург, Казань, Обнинск, Тюмень, Минск и Самарканд, а также 22 ученых из дальнего зарубежья: Франции, США, Германии, Испании, Италии и Тайваня.

На Симпозиуме-школе было прочитано 13 лекций и представлено 106 стендовых докладов в рамках следующих секций:

1. Теория спектров молекул и радикалов.
2. Экспериментальные исследования спектров молекул в газовой фазе с высоким разрешением.
3. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий в газах.
4. Применения спектроскопии высокого разрешения.
5. Техника спектроскопии высокого разрешения.

Состоялись дискуссии по тематикам секций, а также <круглый стол деловых людей> на котором обсуждались способы и проблемы финансирования науки в СНГ и США, а также организация работы небольших фирм, связанных с выпуском наукоемкой продукции. Краткий обзор основных материалов, представленных на Симпозиуме-школе, приведен ниже.

#### СЕКЦИЯ 1

##### **Теория спектров молекул и радикалов**

В области теории основные усилия по-прежнему сосредоточены на разработке методов описания спектров нежестких молекул, радикалов и комплексов (Институт оптики атмосферы СО РАН, Томск; Институт прикладной физики РАН, Нижний Новгород; Институт физики атмосферы РАН, Москва). Продолжают развиваться качественные методы описания и идентификации спектров (А.В. Буренин, Институт прикладной физики РАН, Нижний Новгород; И.М. Павличенков, Государственный научный центр <Курчатовский институт>, Москва; С.В. Петров, Московский государственный университет).

Что касается использования теории для обработки экспериментальных спектров, то здесь прослеживаются две тенденции. Первая – совместное описание различных типов спектров: МВ, ИК, рамановских и т.д. (А. Перрен, Лаборатория молекулярной физики и применений, Париж, Франция; М. Лует и Ж.-К. Илико, Лаборатория молекулярной спектроскопии и лазерной техники, Дижон, Франция). Следует отметить, что добавление микроволновых данных к массиву ИК и рамановских данных позволяет на порядок улучшить экстраполяционные свойства параметров, полученных в результате обработки. Вторая тенденция – глобальная обработка всех спектров молекул, возникающих вследствие переходов между колебательно-вращательными состояниями данного электронного состояния молекулы (Дж. Огилви, Тайпэйский университет, Тайвань; Ж.-Л. Теффо, В.И. Первалов и др., совместная работа Института оптики атмосферы СО РАН, г. Томск и Лаборатории молекулярной физики и приложений, Париж, Франция). Этот подход позволяет на основе экспериментальных данных по спектрам в области низких частот произвести экстраполяционный расчет <горячих> полос. Группа под руководством Н.Ф. Степанова (Московский государственный университет) продолжает успешно развивать методы описания спектров преддиссоциации молекул.

В рамках тематики секции было заслушано 4 лекции. Лекция Н.Ф. Степанова была посвящена методам описания спектров преддиссоциации Ван Дер Ваальсовских комплексов. Дж. Огилви в своей лекции остановился на глобальном описании спектров двухатомных молекул и на изотопической зависимости спектроскопических параметров. А. Перрен представила доклад на тему <Прогресс в исследовании спектров ряда важных атмосферных газов – озона, двуокиси азота и азотной кислоты>. М. Лоет изложил последние достижения в теории спектров молекул типа сферического волчка.

## СЕКЦИЯ 2

### **Экспериментальные исследования спектров молекул в газовой фазе с высоким разрешением**

На секции были представлены результаты исследований спектров молекул, радикалов и комплексов с использованием широкого круга экспериментальных установок и методов: Фурье спектроскопии, внутрирезонаторной лазерной спектроскопии, диодной лазерной спектроскопии, субмиллиметровой спектроскопии, КАРС-спектроскопии и опто-акустической лазерной спектроскопии. Следует отметить возросшие точностные характеристики представленных спектров.

В лекции Э.А. Свириденкова (ФИАН, г. Москва) дан исчерпывающий анализ состояния дел во внутрирезонаторной лазерной спектроскопии и предложены пути значительного повышения чувствительности метода. А.Ф. Крупнов (ИПФ, г. Нижний Новгород) в своей лекции остановился на истории развития микроволновой спектроскопии в Нижнем Новгороде, представил современные достижения и области ее применения. Лекция А.А. Вигасина (ИФА, г. Москва) посвящена исследованию димера углекислого газа методом КАРС-спектроскопии.

П. Хелмингер и Ф. Де Лучиа представили обширный материал по исследованию и теоретической обработке вращательных спектров молекул, важных для понимания озонного цикла в верхних слоях атмосферы. Приведены результаты последних работ по измерению и интерпретации спектров  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HOON}$ . Полученные данные используются при обработке результатов дистанционного зондирования методами миллиметровой и субмиллиметровой спектроскопии.

Дж. Хоуген сообщил о результатах исследования субмиллиметровых спектров молекулы ацетальдегида. Экспериментальные измерения в области 165–417 ГГц выполнены на спектрометре РАД-3 в Институте прикладной физики в Нижнем Новгороде. Молекула  $\text{CH}_3\text{COH}$  имеет низколежащие торсионные моды, которые в области  $2000\text{ см}^{-1}$  образуют квазиконтинуум. Глобальной целью проекта является изучение методами спектроскопии высокого разрешения процессов внутримолекулярного перераспределения колебательной энергии.

Исследования в области нижних колебательных переходов были представлены на секции докладами Ж. Гране (Лаборатория молекулярной физики и приложений, Орсей, Франция), К. Доминго (Институт структуры материи, Мадрид, Испания) и совместной работой ученых Германии (Институт физической химии, Гисен), США (Университет штата Огайо) и России (Институт оптики атмосферы, Томск) по измерению и анализу спектра воды в полосах первой триады.

Профессор Ж. Гране выполнил детальный анализ всех колебательных уровней молекулы пропина вблизи  $10\text{ мкм}$ . Экспериментальные измерения были выполнены на Фурье спектрометре с разрешением  $0,002\text{ см}^{-1}$  и диодном лазерном спектрометре с разрешением до  $1\cdot 10^{-4}\text{ см}^{-1}$ . Были также измерены вращательные спектры в возбужденных состояниях (в области спектра от 8 до 470 ГГц). Эта работа отражает современную тенденцию в исследованиях молекулярных спектров, когда взаимодополняющая спектроскопическая информация получается различными методами, а затем проводится ее совместная обработка в рамках одной модели.

В докладе К. Доминго лазерный спектрометр разностной частоты использовался для исследования разряда в метане. Применение метода двойной модуляции (излучения лазера и электрического разряда) позволило наблюдать слабые линии поглощения радикала  $\text{CH}_3$ .

С.М. Щапин (Институт химии высокочистых веществ) сообщил о создании банка спектров, предназначенного для анализа сверхчистых летучих веществ методами спектроскопии высокого разрешения. В настоящее время в банк включены ИК-спектры поглощения молекул  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{GeH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Измерения выполнены на Фурье спектрометрах

фирмы Брукер IFS-113V (разрешение до  $0,03 \text{ см}^{-1}$ ) и IFS-120HR (разрешение до  $0,002 \text{ см}^{-1}$ ). В отдельных участках в области  $850\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$  использовался спектрометр на импульсных диодных лазерах с разрешением более  $0,001 \text{ см}^{-1}$ .

Ж.-К. Илико (Бургундский университет, Дижон, Франция) доложил о результатах совместных с сотрудниками Российского научного центра <Курчатовский институт> измерений спектров <горячих> полос молекулы метана в сверхзвуковой струе и исследований механизмов релаксации колебательной энергии. Измерения в области спектра  $1260\text{--}1298 \text{ см}^{-1}$  проводились на спектрометре с перестраиваемыми диодными лазерами. Колебательная температура достигала  $130 \text{ К}$ , что позволило, в частности, наблюдать переходы  $4\nu_4 - 3\nu_4$ .

Исследования в ближней ИК- и видимой областях спектра были представлены в серии докладов сотрудников Института оптики атмосферы, подготовленных совместно с учеными Университета П. и М. Кюри (Франция), Института физической химии (Германия), Университета штата Огайо (США). Проведен анализ спектров высокого разрешения  $\text{HDO}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , полученных на Фурье спектрометрах с длиной пути  $240$  и  $430 \text{ м}$ , а также на внутрирезонаторных лазерных спектрометрах.

### СЕКЦИЯ 3

#### Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий в газах

В рамках этой секции было прочитано 4 лекции. Лекция Ф.де Лючия <Столкновительная спектроскопия в диапазоне от  $1$  до  $1000 \text{ К}$ > была посвящена экспериментальному исследованию влияния квантовых эффектов в поступательном движении молекул на процесс столкновения. Для обнаружения этого влияния исследования проводились при очень низкой температуре. Лекция Н.Н. Филиппова (Государственный университет, г. Санкт-Петербург) была посвящена влиянию явления интерференции спектральных линий. В своей лекции С.Г. Раутиан (Институт автоматики и электрометрии, СО РАН, г. Новосибирск) детально обрисовал подходы к описанию фотоиндуцированного дрейфа возбужденных частиц. В.П. Кочанов (Институт оптики атмосферы, СО РАН, г. Томск) дал исчерпывающий обзор нелинейным интерференционным эффектам, возникающим при поглощении с квазивыврожденного состояния. В лекции была обоснована возможность наблюдения нескольких новых интерференционных эффектов.

Как и на предыдущем симпозиуме, по-прежнему большое внимание уделялось накоплению экспериментальных данных по ширинам и сдвигам спектральных линий, а также расчетам этих величин. В этом направлении особенно большая работа проделана французско-русской группой А. Барба (Реймский университет, г. Реймс, Франция) и А. Быкова (Институт оптики атмосферы, г. Томск), а также итальянской группой (Дж. Буффа и др.). При исследовании коэффициентов уширения и сдвига линий давлением все чаще обнаруживается необходимость отступления от обычных схем расчета. Все чаще приходится принимать в расчет эффект Дике – сужение линий за счет столкновений. Работы в этом направлении представлены группой А. Надеждинского (ИОФ АН, г. Москва). Становится ясной необходимость учета этого эффекта при практических расчетах прозрачности атмосферы. Новые нелинейные эффекты, ненашедшие однозначной интерпретации, обнаружены и при измерении сдвигов (Ю. Пономарев с сотрудниками, Институт оптики атмосферы, СО РАН, г. Томск).

Следует отметить существенное расширение температурного диапазона измерений в сторону низких температур, благодаря чему стало более ясным влияние квантовых эффектов в поступательном движении молекул на процесс столкновения.

Другим эффектом, приводящим к отклонению рассчитанных спектров от измеренных в эксперименте, является интерференция линий, рассмотренная в нескольких докладах, подготовленных группой М. Тонкова (Государственный университет, г. Санкт-Петербург). Развитые здесь подходы позволяют надеяться на близкий успех в описании основных проявлений этого эффекта, однако для детальных расчетов необходимо развитие квантовых моделей. Большую помощь в развитии таких моделей оказывают прямые методы измерения скорости вращательной релаксации, отраженные в докладе (Ф.де Лючия).

В докладах С.Д. Творогова с соавторами (Институт оптики атмосферы) представлено дальнейшее развитие предложенной ими ранее теории крыльев спектральных линий. Был

представлен способ получения кинетических уравнений, в которых при соответствующем асимптотическом переходе члены, дающие центр и <крыло> линии, выделены в явной форме. Дано теоретическое объяснение обнаруженному экспериментально аномальному поведению промежуточной части контура при высоких давлениях.

Дальнейшее развитие получили спектроскопические исследования комплексов, причем полученные результаты говорят о существенной трансформации этих расчетов при столкновении комплексов с другими частицами (К. Тохадзе, Государственный университет, г. Санкт-Петербург).

В докладе М. Черкасова (Институт оптики атмосферы, СО РАН, г. Томск) был предложен новый универсальный метод расчета параметров релаксационной матрицы.

В обсуждении результатов отмечалось недостаточное для практических целей развитие методов расчета матриц рассеяния, необходимых для исследования спектральных проявлений молекулярных столкновений. Одновременно высказывались мнения и о потребности в эмпирических методах расчетов, позволяющих производить быстрые вычисления спектров достаточно сложных систем.

#### **СЕКЦИЯ 4**

##### **Применения спектроскопии высокого разрешения**

Наиболее обширно были представлены применения диодных лазерных спектрометров как в атмосферно-оптических задачах (А. Фрид, Национальный центр атмосферных исследований, США), так и в медицине (группа А. Надеждинского, ИОФ РАН, г. Москва).

М. Спиридонов (Институт общей физики РАН, г. Москва) сообщил о применении диодной лазерной спектроскопии для анализа процессов, происходящих в рабочем объеме  $\text{CO}_2$ -лазера.

В.В. Кузнецовым и Т.Б. Мамченко (Научно-производственное объединение <Тайфун>, г. Обнинск) и В.М. Климкиным (Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск) были представлены доклады по результатам применения спектроскопии высокого разрешения в целях контроля различных загрязнителей в воздушном и водном бассейнах. Доклад Д.Н. Козлова и др. (Институт общей физики РАН, г. Москва) был посвящен применению КАРС-спектроскопии для получения профилей температуры в газовом разряде.

Было представлено три банка спектроскопической информации с автоматизированными системами управления и доступа к этой информации: банк спектроскопической информации по двухатомным молекулам RADEN (Московский государственный университет, г. Москва), банк спектроскопической информации по молекулам типа сферического волчка TDS (Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск и Лаборатория молекулярной спектроскопии и лазерной техники, г. Дижон, Франция) и GEISA-93 (Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск и Лаборатория метеорологической динамики, г. Палезо, Франция).

Ряд докладов был посвящен проблеме прохождения лазерного излучения через атмосферу. В другой группе докладов теоретически обосновалась возможность зондирования того или иного загрязнителя атмосферы.

#### **СЕКЦИЯ 5**

##### **Техника спектроскопии высокого разрешения**

Представленные на Симпозиуме доклады по экспериментальной технике в основном содержали развитие ранее разработанных и хорошо зарекомендовавших себя методов. Особенно это относится к наиболее полно представленной на Симпозиуме диодной лазерной спектроскопии, характерным примером является лекция <Мониторинг атмосферных газов с использованием высокочастотной модуляционной спектроскопии с полупроводниковыми лазерами> П. Верле (Фраунгоферовский институт, Гармиш-Партенкирхен, Германия). В этой работе применено большинство известных на сегодняшний день методик повышения точности и чувствительности. Использование высокочастотной модуляции обеспечило измерение содержания  $\text{NO}_2$  в воздухе на уровне 10 ppt.

Алан Мантц (США) использовал для стабилизации частоты излучения диодного лазера интерферометр Фабри-Перо с пьезокерамической модуляцией, что обеспечило высокую и долговременную стабильность прибора.

В. Горбатенковым, Б. Думешом и др. (Институт спектроскопии РАН, г. Троицк) был представлен спектрометр миллиметрового диапазона на основе лазера на свободных электронах – оротроне, особенностью которого являются малые энергии электронов и высокая пространственная частота модуляции пучка. Регистрация поглощения осуществлялась по изменению тока коллектора. По данным авторов, чувствительность по поглощению составила  $10^{-9} \text{ см}^{-1}$ .

Благодаря исследованию нелинейных процессов в широкополосных лазерах удалось повысить чувствительность внутриврезонаторной лазерной спектроскопии на два порядка и довести ее до  $10^{-11} \text{ см}^{-1}$  по коэффициенту поглощения (С.А. Коваленко, Э.А. Свириденков и др. Физический институт РАН, г. Москва).

С.М. Чернин (Физический институт РАН, г. Москва) представил матричные многоходовые оптические системы, работа которых была продемонстрирована во время проведения Симпозиума.

Материалы Симпозиума-школы в настоящее время выходят в Издательстве Международного общества инженеров-оптиков (SPIE. Vol. 2205).

Сопредседатель Симпозиума-школы д. ф.-м. н. Л.Н. Сеница  
Ученый секретарь Симпозиума-школы к. ф.-м. н. В.И.Перевалов