

ВСЕСОЮЗНАЯ ШКОЛА ПО НОВЫМ МЕТОДАМ
В МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Научными советами АН СССР по химической кинетике и строению и по спектроскопии атомов и молекул в октябре 1989 г. была организована Всесоюзная школа по новым методам в молекулярной спектроскопии. Она преследовала цель ознакомить слушателей с колоссальным прогрессом, происшедшим в этой области за последние 10—15 лет благодаря развитию экспериментальной и, в основном, лазерной техники.

В работе школы приняло участие более 400 человек из 42 городов Советского Союза. Было прочитано 23 лекции и проведено 9 дискуссионных круглых столов. Для чтения лекций были приглашены крупные специалисты в области молекулярной спектроскопии.

В лекциях Р. И. Персонова (ИС АН СССР, Троицк) были рассмотрены принципы и разнообразные применения селективной лазерной спектроскопии молекул в матрицах; селективного возбуждения люминесценции и метода выжигания узких стабильных провалов в полосах поглощения. Эти методы, получившие в настоящее время широкое распространение, позволяют выявить тонкую структуру в неоднородно уширенных спектральных полосах и повысить «спектральное разрешение» в 10^3 – 10^4 раз. Это открывает принципиально новые возможности для разнообразных научных и практических применений. Наряду с основными принципами селективных методов были рассмотрены разнообразные их применения. В их числе: тонкая структура спектров люминесценции и поглощения молекул различных классов, разнообразных межмолекулярных взаимодействий; одно- и двухквантовые фотохимические реакции в конденсированной фазе; эффекты Штарка и Зеемана в спектрах сложных молекул; спектры адсорбированных молекул; проблемы увеличения памяти оптических запоминающих устройств с помощью метода выжигания провалов и др.

Физическим основам метода лазерно-индуцированной люминесценции, его экспериментальному воплощению и применению к изучению элементарных атомно-молекулярных процессов в газовой фазе посвящена лекция О. М. Саркисова (ИХФ АН СССР, Москва). Рассмотрено взаимодействие атомов и радикалов, распределение энергии в продуктах элементарных химических реакций, передача энергии при столкновениях, мономолекулярные реакции с участием высоко колебательно-возбужденных молекул. Этот же круг вопросов, но с применением других лазерных методов, таких как внутрирезонаторная лазерная спектроскопия (ВРЛС) и метод модулированного внутрирезонаторного лазерного поглощения, рассмотрен в лекциях Э. А. Свириденкова (ФИ АН СССР, Москва) с О. М. Саркисовым и Ю. М. Гершензоном (ИХФ АН СССР, Москва). В первой подчеркнуто, что благодаря чрезвычайно высокой чувствительности ВРЛС удастся изучать «запрещенные» оптические переходы, высокие обертона и применять эти методы для решения различных задач химической физики; во второй показана возможность получения сверхвысокого разрешения в спектрах благодаря магнитной и электрической модуляции внутрирезонаторного лазерного поглощения. Приведены также примеры высокочувствительной регистрации химически активных радикалов.

Успехам спектроскопии молекул в жидких растворах посвящены лекции А. Н. Рубинова (ИФ АН БССР, Минск). Установлено, что электронные спектры поглощения и люминесценции растворов красителей неоднородно уширены и что широкие сплошные полосы обусловлены флуктуациями сольватной оболочки. Предложена модель полярного растворителя, объясняющая статическое и динамическое неоднородное уширение спектров красителей, а также ряд других спектральных закономерностей.

Показано, как с помощью пикосекундной спектроскопии, измеряя скорость вращательного движения молекул, удастся изучить водородную связь между электронно-возбужденными молекулами красителя и растворителя.

Новому направлению лазерной молекулярной спектроскопии с высоким временным разрешением посвящена лекция Е. Е. Никитина (ИХФ АН СССР, Москва). Идея метода состоит в применении сверхкоротких лазерных импульсов, имеющих продолжительность $10^{-14} \div 10^{-13}$ с т. е. десятки и сотни фемтосекунд. Это открывает уникальные возможности изучения внутримолекулярных движений, динамики переходного состояния; в простейших случаях получения сведений о движении фрагментов переходного комплекса в реальном масштабе времени. Перспективность фемтосекундной спектроскопии для развития химической физики трудно переоценить.

В последние 10 лет широкое распространение в спектроскопии получил газодинамический метод достижения низких температур — метод сверхзвуковой струи, адиабатически расширяющейся в вакуум. Этой теме была посвящена лекция А. М. Пындики (ИС АН СССР, Троицк). Любое газообразное вещество в условиях сверхзвуковой струи может быть охлаждено до температур в несколько К (а иногда и долей К). При этом легко достигаются достаточно высокие концентрации (от 10^{12} до 10^{15} см⁻³), позволяющие использовать различные спектральные методы, такие как флуоресценция, фосфоресценция, многофотонная ионизация, комбинационное рассеяние света и многие другие. Так как при низких температурах молекулы находятся в самых низких колебательных и вращательных состояниях, это дает ряд преимуществ для их спектрального изучения. К ним относятся сужение ширины полос поглощения на два порядка, исчезновение «горячих» полос, увеличение оптической селективности, возможность получения значительных концентраций «ван-дер-ваальсовских» молекулярных комплексов.

Одним из мощных спектральных методов изучения таких соединений в условиях сверхохлажденных струй и пучков является микроволновая спектроскопия сантиметрового и миллиметрового диапазонов, которой была посвящена лекция А. Ф. Крупнова (ИПФ АН СССР, Горький). В настоящее время диапазон волн, применяемый в современной микроволновой спектроскопии значительно расширился, вследствие чего объектами ее исследований стали также холодные равновесные газы, молекулярные ионы, межзвездное пространство и др. Микроволновая спектроскопия не только позволяет измерять частоты с очень высокой точностью, но и на этой основе создать новое поколение стандартов частоты.

Колебательной спектроскопии молекул было посвящено несколько лекций. Ю. А. Курицын (ИС АН СССР, Троицк) рассказал о методах двудной лазерной ИК-спектроскопии высокого разрешения. Е. А. Рябов (ИС АН СССР, Троицк) остановился на новом явлении — лазерном многофотонном колебательном возбуждении молекул. При достаточно высокой интенсивности излучения молекула поглощает большое число ИК-квантов и может быть возбуждена вплоть до границы диссоциации. Обсуждено использование многофотонного возбуждения для изучения внутримолекулярной динамики, неравновесной селективной ИК-фотохимии, лазерного разделения изотопов, химического синтеза в неравновесных условиях.

Лекции Б. В. Локшина (ИН ЭОС АН СССР) были посвящены применению в химии метода инфракрасной фурье-спектроскопии. В последнее десятилетие этот метод быстро внедряется в практику, благодаря прогрессу в области ЭВМ, лазеров и созданию новых эффективных алгоритмов для преобразования Фурье. Показаны возможности метода для анализа веществ в тех случаях, когда применение традиционной спектроскопии лимитируется энергией, разрешением или временем эксперимента: определение загрязнений в атмосфере, идентификация газо-хроматографических фракций, получение спектров микрообразцов, адсорбированных молекул, водных растворов, исследование электрохимических процессов, полупроводников, матрично изолированных молекул при низких температурах, фазовых переходов, процессов окисления и деструкции полимеров, кинетических исследований. Обсуждено применение ИК-фурье спектроскопии для получения спектров ИК-испускания, отражения фототермической ионизации, ИК-кругового дихроизма, фотоакустических спектров, спектров комбинационного рассеяния в ближайшей ИК-области. Показано, что наличие в приборе встроенной ЭВМ, открывает новые возможности такие как обработка и преобразование спектров, проведение дифференциальной спектроскопии, создание и использование библиотек спектральных данных.

Спектроскопия резонансного комбинационного рассеяния (РКР) обсуждалась в лекции Г. Э. Блюмберга (ИХБФ АН ЭССР, Таллин). Рассмотрены основные особенности спектров РКР, профили спектров и извлекаемая из них информация о вибронных взаимодействиях в электронно-возбужденном состоянии, о соответствии колебательных мод в основном и возбужденном состояниях, эволюция системы в возбужденном вибронном состоянии и др. Предложена модель поведения молекулярного электронно-возбужденного примесного центра в кристалле, участвующего в многомодовом взаимодействии со средой.

Электрохромизм как методу спектрального анализа была посвящена лекция Д. П. Черняковского (ЯПИ, Ярославль). В ней было рассказано о применении спектров электрохромизма для определения электрических параметров молекул в основном и электронно-возбужденном состояниях, исследования миграции энергии электронного возбуждения, изучения тепловой подвижности макромолекул в полимерных системах, наблюдения смещения химического равновесия в электрическом поле и др.

В лекции В. И. Лыгина (МГУ, Москва) был дан обзор новых тенденций применения колебательной спектроскопии в исследовании адсорбированных комплексов и поверхностных слоев. Было подчеркнуто, что применение новых методов, в первую очередь фурье-спектроскопии и спектров КР с лазерным возбуждением, поставило исследования поверхности на качественно новый уровень. Они позволяют исследовать практически все типы катализаторов и адсорбентов даже при очень малых (до 10^{-2} доли монослоя) степенях заполнения поверхности. Благодаря применению высокочувствительной фурье-спектроскопии удается выделить спектр поверхностных слоев от спектра объема, получать дифференциальные спектры при различных заполнениях поверхности, изучать кинетику адсорбции и поверхностных реакций. Получение спектров диффузного рассеяния обеспечило заметный прогресс в исследовании сильно рассеивающих порошкообразных адсорбентов. Новые возможности открыло применение метода неполного внутреннего отражения для изучения пленочных адсорбентов, мембран, электрохимических процессов и т. д.

Наряду с лекциями по оптической спектроскопии были прочитаны две лекции, посвященные методам «электронной» спектроскопии. Одна из этих лекций, прочитанная Ю. В. Чижовым (ЛГУ, Ленинград), касалась молекулярной фотоэлектронной спектроскопии. В ней было подчеркнуто, что современная техника физического эксперимента, особенно высокая монохроматичность лазерного излучения, позволяет значительно увеличить точность измерения уровней энергии в молекулах и исследовать

довать различные взаимодействия между электронными состояниями в химических соединениях.

Другую лекцию прочитал В. И. Панов (МГУ, Москва). В этой лекции сообщалось о новых методах исследования поверхности, которые позволяют изучать ее микротопографию, атомные и электронные свойства с атомным пространственным разрешением. Эти методы основаны на использовании сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) и атомного силового микроскопа (АСМ). Подробно обсужден вопрос о применении СТМ для изучения атомной структуры и электронных свойств единичных поверхностных решеток слоистых кристаллов, наблюдения поверхностной диффузии и адсорбированных единичных атомов и молекул на поверхности твердых тел. Особый интерес к этому методу вызван возможностью детального исследования изменения электронных и атомных свойств атомов при адсорбции и катализе. На примере реакции H_2 с поверхностью кремния продемонстрирована способность метода определить характер образующихся химических связей на единичных атомах внутри одной элементарной ячейки.

В лекции показана возможность использования АСМ для изучения рельефа и межатомных взаимодействий непроводящих веществ. В отличие от СТМ этим методом удастся определять константы межатомных взаимодействий для единичных атомов и молекул. Таким образом, комбинация этих методов впервые позволила наблюдать единичные атомы, изучать их электронные свойства и межатомные взаимодействия с атомным пространственным разрешением.

В целом школа прошла успешно. Большой популярностью пользовались дискуссионные круглые столы, посвященные наиболее актуальным вопросам современной спектроскопии, в частности, кинетической спектроскопии с временным разрешением, новым спектральным приборам, спектроскопии поверхности. На заключительном заседании было высказано единодушное мнение слушателей о необходимости регулярного проведения школ по новым методам в молекулярной спектроскопии.

Б. Р. Шуб
Н. Д. Соколов