

Исследования в области радиоспектроскопии молекул в газовой фазе и атомов в ридберговских состояниях, проводимые на кафедре квантовой радиофизики в период 1970–2012 гг.

(С. Ф. Дюбко, В. А. Ефремов)

1. Молекулярная спектроскопия

Субмиллиметровый (субмм) диапазон является одним из ключевых диапазонов для молекулярной спектроскопии. В нем сосредоточены вращательные линии многоатомных молекул, соответствующие переходам с большими квантовыми числами. Молекулярные состояния, вовлеченные в эти переходы, подвержены сильным центробежным и резонансным эффектам, что обуславливает повышенную информативность субмм спектров по сравнению с более низкачественными и микроволновыми и позволяет получить новые, более детальные сведения о строении молекул.

Однако, субмм спектры представляют интерес не только как источник информации о молекулярной структуре, но и сами по себе в чистом виде. В настоящее время, такие области науки и техники как радиоастрономия, химический анализ, физика земной атмосферы и др., в которых наблюдение молекулярных линий используется в качестве чувствительного метода регистрации молекул данного типа, проявляют повышенный интерес к субмм спектрам.

Существующие же возможности в удовлетворении спроса на субмм спектральную информацию весьма ограничены. Данных микроволновой спектроскопии оказывается недостаточно для надежного предсказания субмм спектров, а спектроскопических работ в субмм диапазоне проведено крайне мало. Так, на период до 1981 г. по молекулярной спектроскопии опубликовано более 4000 работ, из которых лишь три десятка посвящены субмм спектрам.

Ясно, что проблема изучения субмм спектров стояла очень остро и представляла собой актуальную задачу квантовой радиофизики. Вместе с тем, в диапазоне субмм длин волн до 80-х годов не проводились широкие исследования спектров молекул. Развитие спектроскопии в этом диапазоне сдерживалось значительными техническими трудностями в создании широкодиапазонных монохроматических источников излучения и самостоятельной проблемой разработки систем и методов наиболее точного измерения частот спектральных линий.

Зарубежными исследователями спектры поглощения газов изучались тогда лишь в отдельных участках субмм диапазона с применением генераторов гармоник.

В Советском Союзе в 60-х годах появилась возможность систематического изучения вращательных спектров поглощения в субмм диапазоне волн благодаря разработке высокочувствительных приемников, серии ламп обратной волны и криогенных детекторов излучения.

Решение приступить к серьезным спектральным исследованиям вращательных спектров молекул в субмиллиметровом диапазоне на кафедре было непросто. На успех в такого рода исследованиях можно было рассчитывать при условии создания уникального спектрометра и наличия высококвалифицированного научного персонала. Спектроскопическое исследование состоит из двух этапов. Первый этап — запись спектра поглощения. Это чисто экспериментальная процедура, зачастую очень сложная. Запись должна быть осуществлена с приемлемым соотношением сигнала к шуму и позволять, как можно точнее находить из нее значения резонансных частот линий поглощения их формы и интенсивностей. В субмиллиметровом диапазоне длин волн проблемы с записью спектра приемлемого качества возрастают катастрофически. Причин много: свойства источников, плохие детектора, трудности с измерениями частот резонансов. Тогда в мире в диапазоне частот до 1 ТГц работал только один спектрометр с радиоакустическим детектором, созданный доктором физико-математических наук А. Ф. Крупновым (НИРФИ г. Горький). А. Ф. Крупнов, ознакомившись с кафедральными установками для измерения частот молекулярных лазеров вплоть до 1300 ГГц, горячо убеждал в необходимости развертывания на кафедре работ в области субмм газовой спектроскопии. Он уверял, что здесь есть все для создания спектрометра, осталось сделать один шаг — подключить ячейку с исследуемым газом и начать работу. В самом деле, накопленный опыт работы с волнами субмм диапазона позволил создать на кафедре вполне работоспособный спектрометр, построенный по классической схеме с ЛОВ, с охлаждаемым до гелиевых температур $n\text{-InSb}$ детектором и гетеродинным измерителем резонансных частот.

Сотрудники кафедры С. Ф. Дюбко и М. В. Москиенко, опираясь на опыт работы в субмм диапазоне длин волн, приобретенный в ходе разработки измерительной техники для этого диапазона (волномеры, частотомеры, резонаторы и др.), в 1975 г. разработали и создали на кафедре радиоспектрометр с такими параметрами:

а) чувствительность по коэффициенту поглощения газа $4,3 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1}$ при полосе пропускания приемника — 30 кГц;

б) предельное разрешение 10^{-6} , что соответствует доплеровской ширине спектральных линий;

в) точность измерения частот линий поглощения — ± 200 кГц.

Эта величина соответствует относительной погрешности измерений от $1,2 \cdot 10^{-6}$ до $2,5 \cdot 10^{-7}$ в рабочем диапазоне частот спектра от 160 до 800 ГГц.

Уникальность спектрометра была в его рабочем диапазоне — 100–800 ГГц. Напомним, что в то время газовые радиоспектрометры большинства лабораторий мира работали в диапазоне частот 10–30 ГГц, а особо — продвинутые дотягивали до 250 ГГц.

Что касается персонала, который мог бы с ним продуктивно работать, то не возникало трудностей с записью спектра, сказывался опыт работы с аппаратурой другого назначения в субмм диапазоне. Другое дело — интерпретация записей и проведение необходимых расчетов. Здесь приходилось начинать с решения простейших задач. В качестве объектов исследования вначале выбирались молекулы типа симметричного волчка, обладающие сравнительно простой структурой вращательного спектра: CH_3CN , CH_3Br , CH_3Cl и их дейтерозамещенные аналоги. Именно на этих молекулах получено множество новых линий генерации субмм лазеров с оптической накачкой, все рабочие переходы были в итоге идентифицированы.

В течение 1975–1980 гг. при помощи этого спектрометра интенсивно проводились исследования спектров ряда молекул в диапазоне частот вплоть до 800 ГГц, что по тем временам было выдающимся достижением. Основные результаты этих исследований таковы:

1. Измерены частоты и идентифицированы переходы около 3000 линий поглощения вращательных спектров 16 изотопических модификаций молекул ацетонитрила и метилбромида.

2. Создан комплекс алгоритма и вычислительных программ для обработки вращательных и колебательно-вращательных спектров молекул с симметрией C_3 и для расчета ширины линий в соответствии с теорией Мерфи и Боггса.

3. Обнаружено возмущение вращательного спектра молекулы ацетонитрила $^{12}\text{CH}_3^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ в колебательном состоянии ν_4 и молекул метилбромида $^{12}\text{CD}_3^{79}\text{Br}$ и $^{12}\text{CD}_3^{81}\text{Br}$ в колебательном состоянии $2\nu_3$.

4. Впервые получены значения 188 и уточнены величины 46 молекулярных постоянных.

5. Найденные молекулярные постоянные позволили получить таблицы вращательных спектров 16 модификаций молекул ацетонитрила и метил бромиды в общем числе колебательных состояний — тридцати одним.

Диапазон частот таблиц — до значений частот порядка 800 ГГц. Точность расчета не хуже ± 200 кГц.

Эти результаты составили основу кандидатской диссертации М. В. Москиенко. Параллельно на этой же установке проводил экспериментальные исследования молекул с более сложным спектром, О. И. Баскаков (совместно с С. Ф. Дюбко и М. В. Москиенко). Ими получено следующее:

1. Исследованы субмиллиметровые спектры основного колебательного состояния некоторых молекул типа асимметричного волчка, а именно, четыре изотопозамещенных разновидности муравьиной кислоты, молекулы 1,1-дифторэтилена и озона. Для молекулы озона изучено также колебательное состояние ν_2 . Для всех молекул найдены параметры гамильтониана Уотсона, которые описывают измеренные частоты линий поглощения в пределах экспериментальных ошибок. Многие параметры найдены впервые. Одно из следствий изучения субмм вращательных спектров — отнесение линии поглощения 1,1-дифторэтилена, совпадающей по частоте с изучением HCN-лазера.

2. Изучен субмм вращательный спектр молекулы типа симметричного волчка CD_3I в колебательных состояниях G.S., ν_2 , ν_3 , $2\nu_3$ и ν_6 . Найдены параметры соответствующих состояний. Идентифицирован ряд лазерных линий. Детально проанализировано взаимодействие между колебательными состояниями ν_2 и $2\nu_3$ и выделены эффекты, ответственные за аномальную величину постоянной D_J в этих состояниях. Впервые выделены и идентифицированы линии молекул $^{13}CD_3I$ и определен ряд параметров ее основного состояния.

3. На основе гамильтониана Уотсона путем совместной обработки частот как чисто вращательных, так и колебательно-вращательных переходов, получены самосогласованные параметры трех колебательных состояний муравьиной кислоты — основного ν_6 и ν_8 .

4. Идентифицирован ряд лазерных линий молекул HCOOH, HCOOD и $C_2H_2F_2$. Часть линий идентифицирована методом двойного ИК — субмм резонанса, применение которого позволяет избежать изучения вращательных спектров возбужденных колебательных состояний.

5. Изучен субмм вращательный спектр молекулы NO_2 .

По результатам этих исследований в 1981 г. О. И. Баскаковым была защищена кандидатская диссертация. В этом же году параметры спектрометра были улучшены за счет устранения некоторых методических погрешностей в определении резонансных частот и доведены до значения +40 кГц. Выполнена частичная автоматизация процессов измерения частот с применением микро ЭВМ. На этом спектрометре в период 1995–1998 гг. проведены обширные – экспериментальные исследования вращательных спектров молекул CF_3H , CH_3OH , CH_3OD , CD_3OD , CD_3OH (М. А. Пашаев, О. И. Баскаков, С. Ф. Дюбко). Основные научные результаты, сформулированные в кандидатской диссертации М. А. Пашаева, таковы:

1. Исследованы субмм спектры основного и возбужденных колебательных состояний $\nu_3 = 1$ и $\nu_6 = 1$ молекул CHF_3 и $^{13}\text{CHF}_3$. Для всех состояний найдены параметры эффективного гамильтониана, которые описывают измерение частот линий поглощения в пределах экспериментальных ошибок.

2. Получен приведенный эффективный торсионно-вращательный гамильтониан, который впервые позволил решить проблему отнесения частот наблюдаемых переходов.

3. Получены выражения для матричных элементов дипольного момента молекулы метанола, с помощью которых можно вычислить интенсивности различных переходов. Расчеты интенсивностей по этим выражениям позволили впервые в спектре молекул CD_3OH идентифицировать переходы с правилом отбора $K = 0 \rightarrow K = 3$.

4. Получен мм и субмм спектр молекулы метанола в основном и колебательно-вращательном состоянии для различных изотопических разновидностей. Впервые для молекул CH_3OH , CH_3OD , CD_3OH , CD_3OD найден набор вращательных постоянных эффективного гамильтониана, с помощью которого расчет измеренных частот переходов можно произвести с точностью, сравнимой с точностью эксперимента.

5. Измерены и идентифицированы более 400 новых переходов для различных изотопических разновидностей метилового спирта. Отнесены некоторые переходы, наблюдавшиеся ранее в лабораторных условиях.

6. С помощью полученных результатов были отнесены частоты нескольких не идентифицированных переходов, наблюдавшиеся другими авторами в космическом пространстве (Орион А и Стрелец В2).

В 1985 г. была построена высокотемпературная поглощающая кювета для спектрометра. С ее использованием исследовались поглощения воды в возбужденных колебательных состояниях (Е. А. Алексеев,

С. Ф. Дюбко, О. И. Баскаков), новые субмм вращательные линии воды и ее изотопов, а также интенсивно изучался спектр поглощения двуокиси селена. Впервые измерены частоты поглощения пяти изотопических разновидностей SO_2 по селену ($^{76}\text{SeO}_2$, $^{77}\text{SeO}_2$, $^{78}\text{SeO}_2$, $^{80}\text{SeO}_2$, $^{82}\text{SeO}_2$) в основном и возбужденных колебательных состояниях $\nu_2 = 1$ и $\nu_2 = 2$. Эти результаты вошли в кандидатскую диссертацию Е. А. Алексеева (1998 г.). Кроме того, этот спектр успешно использовался для записей линий поглощения молекул CO , N_2O , OCS , H_2CO .

В 1995 году последовала радикальная модернизация спектрометра. Субмиллиметровая ЛОВ, ранее работающая в режиме сканирования частоты, в новом варианте была охвачена системой ФАПЧ с привязной ее частоты к $n^{\text{й}}$ ($n = 3-10$) гармонике синтезатора частоты, работающего в диапазоне 56–80 ГГц. По сути дела был создан (авторы – С. Ф. Дюбко, С. В. Поднос, Е. А. Алексеев) новый эффективный спектрометр субмиллиметрового диапазона длин волн. Его характеристики и возможности представлены ниже.

Радиоспектрометр субмиллиметрового диапазона длин волн.

1. Назначение прибора.

Прибор позволяет быстро, в полуавтоматическом режиме осуществлять запись спектров поглощения полярных молекул (вращательные спектры) в диапазоне частоты 200–360 ГГц с высокой чувствительностью и разрешающей способностью.

2. Области применения:

А. Научные исследования

Проблемы молекулярной спектроскопии и физики молекул (изменение резонансных частот и интенсивности поглощения вращательного спектра молекул, исследование сверхтонкой структуры спектров, исследование межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий молекул, в частности – заторможенного вращения, измерение дипольных моментов молекул, исследование структуры молекул, воссоздание силового поля и др.).

Б. Применение для целей химического анализа газов

Качественный анализ многокомпонентной (более 300) смеси газов (однозначная идентификация молекул в газе), метилового спирта CH_3OH , CD_3OH , CD_3OD и молекулы уксусной кислоты.

– количественный анализ, то есть концентрации молекул в смеси газов;
– определение и измерение концентрации малых вредных примесей в газах на уровне 10–100 ppb.

Возможные области применения газоанализаторов на базе радиоспектрометра:

- химическая промышленность,
- фармацевтическое производство,
- производство пищевых продуктов,
- контроль чистоты исходных газов при производстве эпитаксиальных слоев в полупроводниковых подложках для интегральных микросхем,
- контроль уровня загрязнения воздуха в помещениях и атмосферы в городах,
- медицина (контроль газовых примесей в выдыхаемом воздухе и др.).

В. Применение в учебном процессе при подготовке студентов, специалистов в области спектроскопии:

- изучение устройств микроволнового радиоспектрометра;
- приобретение навыков работы с приборами;
- записи спектров, решение прямой и обратной задач спектроскопии.

3. Параметры спектрометра и его описание.

- Диапазон рабочих частот 200–360 ГГц.
- Чувствительность — не хуже 10^{-8} см $^{-1}$.
- Разрешение — доплеровское.
- Точность измеренных резонансных частот линий поглощения — не хуже $3 \cdot 10^{-8}$ см $^{-1}$.

Прибор построен по классической схеме (источник излучения — поглощающая ячейка-детектор). Источник излучения — лампа обратной волны, частота которой системой ФАПЧ привязана к синтезатору частоты мм диапазона и управляется ЭВМ по заданной программе. Сбор информации о спектре осуществляется автоматически. Возможно машинное накопление с целью улучшения соотношения сигнал/шум. Образцы записей спектров показаны ниже.

На этом новом спектре в период 1996–2002 года были проведены исследования спектров фреонов: CH_3CF_3 , $\text{CF}^{35}\text{Cl}_3$, $\text{CF}^{37}\text{Cl}_3$, $\text{CF}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}$.

Значительным событием для кафедры и факультета была защита в 2008 году доцентом О. И. Баскаковым докторской диссертации на тему: «Миллиметровые и инфракрасные спектры молекул во взаимодействующих колебательных состояниях».

Научную новизну этой диссертации составляют такие результаты:

- впервые найдено или уточнено в результате обработки около двухсот тысяч радиочастотных и инфракрасных спектральных переходов, параметры эффективных гамильтонианов 85 колебательных состояний девяти молекул и их изотопных разновидностей;
- разработанные методики, высокоэффективные алгоритмы и программы для обработки спектров колебательных полиатомных молекул

типа асимметрического волчка. Впервые для пятиатомной молекулы низкой симметрии типа асимметрического волчка разрешена обратная задача для полиады с 7-ю взаимодействующими колебательными состояниями;

- впервые получено аналитическое выражение редуцированного эффективного вращательного гамильтониана для двух взаимодействующих колебательных состояний молекулы симметрии C_s . Этот гамильтониан был использован для обработки спектральных переходов во взаимодействующих колебательных состояниях 7^1 и 9^1 молекул НСООН , $\text{H}_{13}\text{СООН}$ и ДСООН ;

- впервые идентифицированы 22 лазерные линии молекулы муравьиной кислоты и ее двух изотопных разновидностей;

- впервые рассчитано по спектроскопическим параметрам гармоничное силовое поле цис-конформера молекулы муравьиной кислоты;

- впервые получено аналитическое выражение для эффективного редуцированного торсионно-вращательного гамильтониана изолированного колебательного состояния молекулы метанола с точностью до членов произвольного порядка малости, который применено для обработки вращательных переходов трех изотопных разновидностей молекулы метилового спирта $\text{СН}_3\text{ОН}$, $\text{СD}_3\text{ОН}$, $\text{СD}_3\text{OD}$ и молекулы уксусной кислоты.

Работы в области атомной и молекулярной спектроскопии на кафедре квантовой радиофизики изначально возглавляет профессор С. Ф. Дюбко. Им же по инициативе тогда еще заведующего Отделением Радиоастрономии в Институте радиофизики и электроники АН УССР Л. Н. Литвиненко был организован филиал лаборатории микроволновой спектроскопии в Радиоастрономическом институте НАНУ. Впоследствии центр тяжести исследований в области молекулярной спектроскопии постепенно переместился из университета в РИ НАНУ и там работали все бывшие аспиранты кафедры квантовой радиофизики Харьковского государственного университета.

Лабораторные исследования спектров молекул являются ключевой составной частью радиоастрономии микроволнового диапазона. Они обеспечивают информацию о спектре астрофизических молекул, без которой невозможна расшифровка спектральной информации, получаемой в ходе радиоастрономических наблюдений. Спектр молекулы должен быть досконально изучен в лаборатории, до того как молекула может быть идентифицирована в межзвездном пространстве. При этом предпочтительно иметь непосредственные измерения частот вращательных переходов, которые могут быть зарегистрированы в ходе радиоастрономических наблюдений межзвездных облаков. Таким образом, развитие

радиоастрономии миллиметрового диапазона, безусловно, подразумевает также развитие лабораторной молекулярной спектроскопии как необходимой составляющей.

Первые записи спектра в этой лаборатории были получены в 1989 году, когда Е. А. Алексеевым была реализована первая версия автоматизированного спектрометра миллиметрового диапазона. С этого момента начинаются активные экспериментальные исследования вращательных спектров многоатомных молекул, которые успешно продолжают и по сей день.

Тематика исследований лаборатории в первую очередь связана с изучением молекул, представляющих интерес для астрофизики. Речь идет как о тех соединениях, которые уже обнаружены в межзвездном пространстве, так и о тех, поиск которых только предполагается. Это такие молекулы, как, например, CH_3OH , SO_2 , CH_2CHCN , CH_3COOH , CH_3NH_2 , $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ и др. Наряду с астрофизической тематикой проводились также исследования спектров молекул, которые представляют интерес для экологического мониторинга окружающей среды. В русле данной тематики в лаборатории был выполнен цикл исследований спектров фреонов CHF_2Cl , CF_3CFH_2 , $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$, CF_2Cl_2 , CF_3CH_3 . Эти исследования, а также исследования спектров молекул CH_2CHCN и CH_3COOH легли в основу кандидатской диссертации аспиранта кафедры В. В. Илюшина, защищенной в 2001 г.

Одними из главных объектов исследований лаборатории являются молекулы с колебаниями большой амплитуды. Внутримолекулярные колебания большой амплитуды привлекают интерес спектроскопистов чуть ли не с самого начала развития молекулярной спектроскопии. Наличие колебания большой амплитуды в молекуле приводит к наблюдению расщепления в спектре, которое ассоциируется с туннельными эффектами, а также к наблюдению нестандартных центробежных возмущений в спектре. С точки зрения квантовомеханической модели молекулы, наличие колебания большой амплитуды ведет к тому, что нельзя определить равновесные положения всех атомов в молекуле и разлагать в сходящиеся ряды Тейлора различные функции координат ядер. Приходится все колебательные смещения атомов описывать по отношению к некоторой опорной конфигурации, которая изменяется вместе с координатой, представляющей колебание большой амплитуды. Это приводит к существенному усложнению теоретической модели. Поэтому не удивительно, что описание спектра таких молекул с точностью, соизмеримой с погрешностью эксперимента, удалось получить только в последние 10–15 лет.

К настоящему времени разработан целый ряд теоретических моделей для анализа спектров молекул при наличии колебаний большой амплитуды. Они делятся на глобальные методы, которые одним набором параметров описывают всю совокупность уровней энергии, связанных с данным колебанием большой амплитуды, и локальные методы, которые подразделяют уровни энергии на группы, например в соответствии с симметрией, и каждую группу описывают отдельным набором параметров. Преимуществами локальных методов являются относительная простота и скорость вычислений, в то время как глобальные методы имеют лучшую предсказательную способность и применимы даже в случае сильной связи между общим вращением молекулы как целого и моментом, генерируемым колебанием большой амплитуды. Одной из задач, которая решалась параллельно с идентификацией наблюдаемых спектров молекул, было тестирование возможностей существующих глобальных методов по описанию спектров различных типов молекул.

В лаборатории изучены спектры следующих молекул с колебаниями большой амплитуды: CH_3CONH_2 , HNSOON , CH_3CHO , CH_3OH и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOSCH}_2\text{NHCOCH}_3$.

Еще одна разновидность исследуемых здесь молекул — экзобиологические межзвездные молекулы. Одним из современных направлений радиоастрономических исследований межзвездных молекулярных облаков является поиск биологически важных с точки зрения жизни, как мы ее себе представляем, молекул в межзвездном пространстве. Конечно, на современном уровне развития технических возможностей никто не претендует на обнаружение в межзвездном пространстве таких важнейших для жизни биомолекул, как, например, ДНК, РНК или белки (наличие значительных количеств которых в межзвездном пространстве проблематично ввиду размера этих молекул и процессов фотодиссоциации). Тем не менее, задача поиска экзобиологических молекул, которые являются прекурсорами биологических молекул, вполне соответствует современному уровню технических возможностей радиоастрономии. В настоящее время ведется поиск простейших аминокислот (например, глицина) или углеводов (простейший углевод, гликоль-альдегид, был недавно обнаружен в Sgr B2 (N-LMN)). Информация, получаемая в ходе таких исследований, важна при построении моделей межзвездной химии, а также при анализе различных сценариев возникновения жизни.

Среди молекул, исследуемых в лаборатории в последнее время, к категории экзобиологических можно отнести глицин ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$),

карбамид (NH_2CONH_2) и фурфурол ($\text{C}_4\text{H}_3\text{OCHO}$), который является основным продуктом разложения рибозы.

Проведены измерения частот спектра молекулы $\text{C}_4\text{H}_3\text{OCHO}$ (фурфурол) в диапазоне от 50 до 330 ГГц. Ранее была осуществлена идентификация линий поглощения вращательного спектра фурфурола, относящихся к основным колебательным состояниям транс- и цис-конформера фурфурола. Всего идентифицировано 1509 переходов основного колебательного состояния транс-фурфурола, 1521 переходов основного колебательного состояния цис-фурфурола. В процессе анализ вращательных спектров этих колебательных состояний мы провели измерения частот спектра молекулы $\text{C}_4\text{H}_3\text{OCHO}$ в диапазоне от 50 до 330 ГГц. На момент написания настоящей статьи осуществлена идентификация линий поглощения вращательного спектра фурфурола, относящихся к основным колебательным состояниям транс- и цис-конформера фурфурола. Эти работы легли в основу кандидатской диссертации Р. А. Мотиенко.

Сотрудничество:

- Межуниверситетская лаборатория атмосферных систем (Франция)

- Лаборатория физики лазеров, атомов и молекул (Франция)
- Национальный институт стандартов и технологий США
- Кельнский университет (Германия)
- Отделение квантовой химии и фотофизики Свободного университета Брюсселя (Бельгия)

- Национальная радиоастрономическая обсерватория (США)

- Отделение физики университета НовогоBrunsvика (Канада)

- Отделение химии Болонского университета (Италия)

- Институт физики полупроводников СО РАН (Россия)

Публикации работ сотрудников лаборатории (на 2008 г):

- Journal of Molecular Spectroscopy – 16

- The Astrophysical Journal – 1

- Journal of Chemical Physics – 2

- Journal of Physical Chemical Reference Data – 2

- Journal of Molecular Structure – 2

- Astronomy & Astrophysics – 2

- Радиофизика и Радиоастрономия – 6

- Molecular Physics – 1

- ChemPhysChem – 1

Индекс Хирша ведущих сотрудников лаборатории (С. Ф. Дюбко, О. И. Баскаков, В. В. Илюшин, Е. А. Алексеев) превышает 9.

В стадии завершения находятся работы над докторскими диссертациями в области молекулярной радиоспектроскопии еще двух сотрудников лаборатории (и по совместительству — сотрудников кафедры квантовой радиофизики) — В. В. Илюшина и Е. А. Алексева. Их работы в 2010 г. (совместно с С. Ф. Дюбко) были отмечены премией НАН Украины им. Л. В. Шубникова «Радиоспектроскопия молекул в миллиметровом диапазоне длин волн».

2. Радиоспектроскопия ридберговских атомов

Эксперименты с высоковозбужденными ($n > 10$), или так называемыми ридберговскими атомами, произвели в последние два десятилетия настоящий переворот в квантовой физике благодаря уникальным свойствам этих объектов — громадным размерам, гигантской поляризуемости, большим временам жизни, возможности селективного (по состояниям) разрешения в относительно слабых полях. Взрывной интерес физиков и инженеров к этим необычным состояниям атомов стимулировался появлением узкополосных достаточно мощных перестраиваемых по частоте лазеров УФ, оптического и ИК диапазонов длин волн. Именно использование таких лазеров для каскадного (последовательного) возбуждения атомов позволяет по желанию экспериментатора заселять требуемые ридберговские состояния.

На Украине исследование ридберговских атомов велось методами радиоастрономии (наблюдение рекомбинированного излучения) в РИ АН Украины. В 1992 г. первая лабораторная установка для получения и исследования ридберговских атомов была создана в Харьковском государственном университете им. А. М. Горького на кафедре квантовой радиофизики РФФ. За рубежом лабораторные исследования ридберговских атомов ведутся во все нарастающем темпе в США, ФРГ, Франция и других странах.

Целью первой работы, выполненной на кафедре в 1991 году, было проведение высокоточных измерений частот переходов типа $nD \rightarrow nP$ и $nS \rightarrow nP$ атомов Na в высоковозбужденных состояниях с целью уточнения энергетической диаграммы Na в преионизационном состоянии, уточнении значений квантового дефекта для P и D -термов и интервалов тонкой структуры этих состояний.

Измерения выполнены для $nD \rightarrow nP$ и $nS \rightarrow nP$ переходов в диапазоне — частот 50–350 ГГц и квантовых чисел $n = 22–32$ с точностью 50 кГц и меньше с использованием разработанного атомно-лучевого радиоспектрометра.

Получены наиболее точные значения квантового дефекта для S , P , D -термов атома Na, таблицы значений энергии и частот переходов. Результаты этой работы (авторы — С. Ф. Дюбко, В. А. Ефремов, С. В. Поднос, М. Н. Ефименко, В. Г. Герасимов, В. Б. Подоба, А. В. Резник) опубликованы в журнале «Квантовая электроника», 1991, т. 18, № 4, С. 410–413.

Дальнейшее развитие этих работ вылилось в разработку радиоспектрометра ридберговских атомов с повышенной чувствительностью и разрешающей способностью, теоретическое и экспериментальное исследование высоковозбужденных атомов Na в nS , nP и nD -состояниях. В том числе был создан атомно-лучевой, автоматизированный на базе ЭВМ, радиоспектрометр, допускающий глубокое охлаждение области взаимодействия ридберговских атомов с микроволновым излучением. Другой новацией здесь было создание и применение в спектре синтезатора частоты мм диапазона длин волн с шириной спектра 2 кГц с управлением частоты от ЭВМ.

Получены таблицы частот линий поглощения Na $nS \rightarrow n'P$, $nP \rightarrow n'D$ и $nD \rightarrow n'P$.

Эта работа выполнена в 1994 году и была опубликована в Phys Rev A. — 1995, V. 52, P. 514–517. Она получила высокую оценку физиков, работающих в русле данной проблемы. Константы, вычисленные на базе проведенных измерений, для нахождения квантового дефекта NaI в S , P и D -состояниях были признаны наиболее достоверными.

Еще одна работа, посвященная интерпретации полученных экспериментальных данных, относящихся к проблеме нахождения значений квантового дефекта, была выполнена авторами совместно с известным американским физиком—атомщиком К. МакАдамом (J. Phys. V., 1997, vol. 30, № 10, P. 2345–2349).

Кроме того, на основании анализа поляризуемости атомного остова NaI с использованием экспериментальных данных автором упомянутых работ, а также других исследователей, найдены новые значения дипольной и квадрупольной составляющих поляризуемости атомного состава Na: $a'_d = 1,1145(14)$ ат. ед.; $a'_Q = 0,340(2)$ ат. ед.

После длительного перерыва в 2002 г. работы в области спектроскопии ридберговских атомов на кафедре квантовой радиофизики возобновлены в связи с получением доцентом кафедры В. А. Ефремовым, гранта CRDF на проведение исследований под названием «Высокочастотная микроволновая спектроскопия квантовых дефектов Au и Al в ридберговских состояниях».

В результате выполнения проекта CRDF были измерены и идентифицированы 129 микроволновых одно и двухфотонных переходов в S , P , D , F , G ридберговских состояниях Al в диапазоне значений главного квантового числа $n = 22–43$ и частот 4–423 ГГц и 27 ридберговских переходов в Au . Найденны константы тонкого расщепления P , D -состояний. Проведен глобальный анализ всех полученных как группой ХНУ (микроволновые измерения) так и другими авторами (оптические измерения) результатов, итогом которого является набор констант для расчетов квантового дефекта атомов Al в S , P , D , F и G -состояниях с наивысшей на сегодняшний день точностью. Результаты совместно с американской стороной исследования Al были опубликованы в *J. Phys. B*.

Целью дальнейших исследований (второй грант CRDF 2007 года) явилась микроволновая спектроскопия ридберговских состояний атомов меди, серебра и золота, способная дать наиболее точные данные о квантовом дефекте этих атомов.

Используя микроволновую резонансную технологию с двухступенчатым и трехступенчатым импульсным лазерным возбуждением и полевой ионизацией ридберговских состояний в атомном пучке были изучены 79 одно и двухфотонные переходы в нормальной конфигурации $3d^{10}nl$ нейтральной меди для главного квантового числа $n = 23–38$ и углового момента $l = 0–4$. Центры линии были определены с точностью порядка 1 МГц. Дуплетное расщепление тонкой структуры было измерено в 2P , 2D и 2F термах. На основании измерений однофотонных и двухфотонных $nS_{1/2} \rightarrow (n+1)S_{1/2}$, $nP_{1/2,3/2} \rightarrow (n+1)S_{1/2}$, $nP_{1/2,3/2} \rightarrow (n+1)P_{1/2,3/2}$, $nP_{3/2} \rightarrow nD_{5/2}$, $nD_{3/2,5/2} \rightarrow (n+1)D_{3/2,5/2}$, $nD_{3/2,5/2} \rightarrow nF_{5/2,7/2}$, $nF_{7/2} \rightarrow (n+2)D_{5/2}$, $nF \rightarrow (n+1)F$ и $nF_{7/2} \rightarrow (n+1)G_{7/2,9/2}$ переходов были определены коэффициенты формулы Ритца квантового дефекта для S , P , D , F и G серий. Также уточнено значение потенциала ионизации Su .

Использование той же методики с двухступенчатым и трехступенчатым возбуждением позволило измерить частоты 47 резонансных переходов атомов Ag в ридберговских ${}^2S_{1/2}$, ${}^2P_{1/2,3/2}$ и ${}^2D_{3/2,5/2}$ состояниях и найти соответствующие значения квантовых дефектов.

Также были измерены частоты двух двухфотонных $nF \rightarrow (n+1)F$ переходов в атомах Au и найдено значение квантового дефекта F -терма.

Результаты исследований дают новое знание энергии атомов с большим числом электронов (Cu , Ag и Au), более сложных, чем атомы щелочных металлов, близ границы ионизации. Результаты представляют интерес для теоретиков (теория квантового дефекта и конфигурационная

теория взаимодействия) и разработчиков аппаратуры для выявления малых примесей Cu, Ag и Au в конденсированном веществе и растворах (морской воде, стоках, крови и др.).

Работы сотрудников кафедры в области микроволновой и атомной спектроскопии регулярно поддерживаются грантами:

- грант Американского физического общества (1995, PI-S. Dyubko);
- грант Америки физического общества (1995, PI-V. Gerasimov);
- ISF грант Сороса (долгосрочный) NVA0000 1994–1995 PI-S. Dyubko;
- грант INTAS-VA95-0187, PI-S. Dyubko, O. Baskakov;
- грант STV, №#2132 (2002-2003), PI-S. Dyubko;
- грант CRDF, UP1-2422-KH-02 (2002-2004), PI-V. Efremov.
- грант CRDF, UKP1-2857-KK-07 (2007-2009), PI-V. Efremov.
- грант ДФФД-РФФД – 2009, Ф28.2.

Литература

1. Крупнов А. Ф. Микроволновая газовая спектроскопия в диапазоне 200–870 ГГц / А. Ф. Крупнов, С. П. Белов и др. // Письма в ЖЭТФ. – 1973. – Т. 18, вып. 5. – С. 285–288.
2. Баскаков О. И. Исследование вращательного спектра молекул HCOOH, HCOOD, DCOOH и DCOOD в субмиллиметровом диапазоне / О. И. Баскаков, М. В. Москиенко, С. Ф. Дюбка // ЖПС. – 1975. – Т. 23, вып. 4. – С. 692–695.
3. Баскаков О. И. Субмиллиметровый вращательный спектр 1,1-дифторэтилена / О. И. Баскаков, М. В. Москиенко, С. Ф. Дюбка // ЖПС. – 1976. – Т. 24, вып. 6. – С. 1083–1084.
4. Дюбка С. Ф. Исследование вращательного спектра молекул ацетонитрила в субмиллиметровом диапазоне / С. Ф. Дюбка, М. В. Москиенко // УФЖ. – 1977. – Т. 22, № 2. – С. 235–237.
5. Баскаков О. И. Субмиллиметровый вращательный спектр дважды вырожденного колебательного состояния ν_8 молекулы ацетонитрила / О. И. Баскаков, С. Ф. Дюбка, М. Н. Москиенко // Оптика и спектроскопия. – 1982. – Т. 52, вып. 1. – С. 173–175.
6. Баскаков О. И. Субмиллиметровый вращательный спектр окиси азота NO_2 / О. И. Баскаков, С. Ф. Дюбка, М. Н. Москиенко // Оптика и спектроскопия. – 1982. – Т. 52, вып. 3. – С. 457–461.
7. Алексеев Е. А. Субмиллиметровый вращательный спектр молекул SeO_2 / Е. А. Алексеев, С. Ф. Дюбка // Оптика и спектроскопия. – 1986. – Т. 60, вып. 1. – С. 1–3.

8. Pashaev M. A. Centrifugal Distortion in the Submillimeter Rotational Spektrum of Fluoroform / M. A. Pashaev, S. F. Dyubko // J. Mol. Spectrosc. – 1988. – Vol. 131. – P. 1–8.

9. Баскаков О.И. Субмиллиметровый вращательный спектр переходов молекул D_2CO / О. И. Баскаков, С. Ф. Дюбко // Оптика и спектроскопия. – 1988. – Т. 64, вып. 1. – С. 217–217.

10. Герасимов В. Г. Спектр сверхизлучения атомов кальция, возбуждаемых лазером на красителе / В. Г. Герасимов, С. Ф. Дюбко, М. Н. Ефименко, В. М. Ефименко, В. А. Ефремов // ЖПС. – 1990. – Т. 52, № 4. – С. 540–544.

11. Воробьева Е. М., Субмиллиметровый вращательный спектр формамида в основном колебательном состоянии / Е. М. Воробьева, С. Ф. Дюбко // Изв. Вузов “Радиофизика”. – 1991. – Т. 34, № 2. – С. 213–216.

12. Баскаков О. И. Вращательный спектр молекул $H^{13}COOD$, $D^{13}COOH$, $D^{13}COOD$ в мм диапазоне волн / О. И. Баскаков, С. Ф. Дюбко, С. В. Сирота // ЖПС. – 1991. – Т. 54, № 5. – С. 725–728.

13. Alekseev E. A. The High-Precision Millimeter–Wave Spectrum of $^{32}SO_2$, $^{32}SO_2(n_2)$, and $^{34}SO_2$ / E. A. Alekseev, S. F. Dyubko, V. V. Ilyushin, S. V. Podnos // J. Mol. Spectrosc. – 1996. – Vol. 176, No. 2. – P. 316–320.

14. Baskakov O. I. Microwave Spectroscopy of Vinyl Cyanide, Taking into Account the Hyperfine Structure / O. I. Baskakov, S. F. Dyubko, V. V. Ilyushin, M. N. Efimenko, V. A. Efremov, et. al. // J. Mol. Spectrosc. – 1996. – Vol. 179, No. 1. – P. 94–98.

15. Dyubko S. F. Collision broadening of rotational Spectrum Lines of $CHF_2^{35}Cl$ molecule / S. F. Dyubko, V. A. Efremov, A. A. Katrich, E. A. Alekseev, V. G. Gerasimov, M. N. Efimenko, V. V. Ilyushin // Radio Physics and Radio Astronomy. – 1998. – Vol. 3, No. 4. – P. 368–386.

16. Dyubko S. F. Spectroscopy of freons: Submillimeter-wave rotational spectrum of $C^{35}Cl_3F$ molecule (freon–11) in the ground vibrational state / S. F. Dyubko, V. A. Efremov, A. A. Katrich, V. G. Gerasimov, M. N. Efimenko // Radio Physics and Radio Astronomy. – 1999. – Vol. 4, No. 2. – P. 178–183.

17. Ilyushin V. V. Microwave Spectroscopy of the Ground, n_{18} , $2n_{18}$, and n_{11} Vibrational States of CF_3CFH_2 / V. V. Ilyushin, E. A. Alekseev, S. F. Dyubko, O. I. Baskakov // J. Mol. Spectrosc. – 1999. – Vol. 195, No. 2. – P. 246–255.

18. Герасимов В. Г. Спектроскопия фреонов: субмиллиметровый вращательный спектр молекул CCl_3F (Фреон –11), содержащих изотоп хлора ^{37}Cl / В. Г. Герасимов, С. Ф. Дюбко, В. А. Ефремов, М. Н. Ефименко,

А. А. Катрич // Радиофизика и радиоастрономия. – 2000. – Т. 5, № 4. – С.429–439.

19. Baskakov O. I. Millimeter-Wave Spectrum of CF_2Cl_2 , Taking into Account the Hyperfine Structure / O. I. Baskakov, S. F. Dyubko, A. A. Katrich, V. V. Ilyushin, E. A. Alekseev // J. Mol. Spectrosc. – 2000. – Vol. 199, No. 1. – P. 26–33.

20. Wang S. X. Infrared and Millimeter-Wave Study of the Four Lowest Torsional States of CH_3CF_3 / S. X. Wang, J. Schroderus, I. Ozier, N. Moazzen-Ahmadi, A. R. W. McKellar, S. F. Dyubko, A. A. Katrich, V. V. Ilyushin, E. A. Alekseev // J. Mol. Spectrosc. – 2001. – Vol. 205, No 1. – P. 146–163.

21. Ilyushin V. V. The Ground and First Excited Torsional States of Acetic Acid / V. V. Ilyushin, E. A. Alekseev, S. F. Dyubko, S. V. Podnos, I. Kleiner et. al. // J. Mol. Spectrosc. – 2001. – Vol. 205, No. 2. – P. 286–303.

22. Wang S. X. Vibration–Torsion–Rotation Study of the n_5 State of CH_3CF_3 / S. X. Wang, J. Schroderus, I. Ozier, N. Moazzen–Ahmadi, V. M. Horneman, V. V. Ilyushin, E. A. Alekseev, A. A. Katrich, S. F. Dyubko // J. Mol. Spectrosc. – 2002. – Vol. 214, No. 1. – P. 69–79.

23. Герасимов В. Г. Спектроскопия фреонов: субмиллиметровый вращательный спектр молекул $\text{C}^{35}\text{Cl}_3\text{F}$ (фреон –11) в дважды вырожденном возбужденном колебательном состоянии $\nu_6 = 1$ / В. Г. Герасимов, С. Ф. Дюбко, В. А. Ефремов, А. А. Катрич // Радиофизика и радиоастрономия. – 2002. – Т. 7, № 2. – С. 151–159.

24. Ilyushin V. V. A new scheme of – labeling fortorsion–rotation energy levels in low–barrier molecules / V. V. Ilyushin // J. Mol. Spectrosc. – 2004. – Vol. 227. – P. 140–150.

25. Ilyushin V. V. Ground and first excited torsional states of acetamide / V. V. Ilyushin, E. A. Alekseev, S. F. Dyubko, I. Kleiner, and J. T. Hougen // J. Mol. Spectrosc. – 2004. – Vol. 227, No 2. – P. 115–139.

26. Kryvda A. V. New measurements of the microwave spectrum of formamide / A. V. Kryvda V. G. Gerasimov, S. F. Dyubko, E. A. Alekseev, R. A. Motiyenko // J. Mol. Spectrosc. – 2009. – Vol. 254. – P. 28–32.

27. Герасимов В. Г. Измерение частот микроволновых переходов в ридберговских состояниях атомов натрия / В. Г. Герасимов С. Ф. Дюбко, В. А. Ефремов, М. Н. Ефименко, С. В. Поднос, А. В. Резник / Квантовая электроника. – 1991. – Т. 18, № 4. – С. 410–413.

28. Dyubko S. F. Microwave spectroscopy of S, P and D states of sodium Rydberg atoms / S. F. Dyubko, M. N. Efimenko, V. A. Efremov, S. V. Podnos // Phys. Rev. A. – 1995. – Vol. 52. – P. 514–517.

29. Дюбко С. Ф. Квантовый дефект и тонкая структура термов ридберговских атомов NaI в S-, P-, и D-состояниях / С. Ф. Дюбко, М. Н. Ефименко, В. А. Ефремов, С. В. Поднос / Квантовая электроника. – 1995. – Т. 22, № 9. – С. 946–950.

30. Dyubko S.F. Quantum defects of the sodium atom in f, g and h states / S. F. Dyubko, V. A. Efremov, S. V. Podnos, X. Sun, K. B. MacAdam // J. Phys. B. – 1997. – Vol. 30, No. 10. – P. 2345–2349.

31. Dyubko S. F. Microwave spectroscopy of Al I Rydberg states: F terms / S. F. Dyubko, V. A. Efremov, V. G. Gerasimov, K. B. MacAdam // J. Phys. B. – 2003. – Vol. 36. – P. 3797–3804.

32. Dyubko S.F. Microwave spectroscopy of Al I atoms in Rydberg states: D and G terms / S. F. Dyubko, V. A. Efremov, V. G. Gerasimov, K. B. MacAdam // J. Phys. B. – 2003. – Vol. 36. – P. 4827–4836.

33. Dyubko S. F. Microwave spectroscopy of Al I atoms in $l = 0$ to 4 Rydberg states: Comprehensive quantum-defect analysis / S. F. Dyubko, V. A. Efremov, V. G. Gerasimov, K. B. MacAdam // J. Phys. B. – 2004. – Vol. 37. – P. 1967–1978.

34. Dyubko S. F. Microwave spectroscopy of Au I Rydberg states: S, P and D terms / S. F. Dyubko, V. A. Efremov, V. G. Gerasimov, K. B. MacAdam // J. Phys. B. – 2005. – Vol. 38. – P. 1107–1118.

35. MacAdam K. B. Microwave spectroscopy of Ag I atoms in Rydberg states: S, P and D terms / K. B. MacAdam, S. F. Dyubko, V. A. Efremov, V. G. Gerasimov, M. P. Perepechay / J. Phys. B. – 2009. – Vol. 42, No. 8. – 085003.

36. MacAdam K. B. Laser-microwave spectroscopy of Cu I atoms in S, P, D, F and G Rydberg states / K. B. MacAdam, S. F. Dyubko, V. A. Efremov, V. G. Gerasimov, A. S. Kutsenko // J. Phys. B. – 2009. – Vol. 42, No. 16. – 165009.

37. MacAdam K. B. Microwave spectroscopy of singlet Mg I in $L = 0–4$ Rydberg states / K. B. MacAdam, S. F. Dyubko, V. A. Efremov, A. S. Kutsenko, N. L. Pogrebnyak / J. Phys. B. – 2012. – Vol. 45 – 215002.