

ИНФОРМАЦИЯ

20-й Международный коллоквиум по молекулярной спектроскопии высокого разрешения

20-й Международный коллоквиум по молекулярной спектроскопии высокого разрешения проводился с 3 по 7 сентября 2007 г. в г. Дижоне (Франция). Он был организован Институтом Карно Бургундского центра научных исследований Франции (CNRS), Французским физическим обществом (SFP), администрацией Бургундии и г. Дижона.

Этот Коллоквиум традиционно является очень представительным и собирает практически все коллективы Европы, которые демонстрируют на нем новые результаты в области теории и эксперимента и в различных приложениях.

В 2007 г. в рамках Коллоквиума состоялись:

- конкурс научных докладов молодых ученых на соискание премии Амата–Миллса;
- мини-симпозиум «Спектроскопия и фундаментальная физика»;
- презентация продукции ряда известных лазерных и оптических фирм для спектроскопических приложений и издательств, выпускающих научную литературу.

В Коллоквиуме приняли участие свыше 350 специалистов из стран Европы, Азии, Северной и Южной Америки, Африки.

Доклады, представленные на Коллоквиуме, были сгруппированы по следующим темам:

- теоретические исследования спектров молекул, радикалов, ионов, молекулярных комплексов, формы контуров спектральных линий (76 докладов);
- электронные спектры (32);
- инфракрасная и рамановская спектроскопия (104);
- микроволновая спектроскопия (43);
- спектроскопия в молекулярных струях и пучках (16);
- спектроскопия конденсированных сред и матричной изоляции (5);
- спектроскопия радикалов и ионов (12);
- спектроскопия молекул, представляющих интерес для астрофизики (47);
- атмосферная спектроскопия (57);
- спектроскопия биомолекул (10);
- спектроскопия молекулярных комплексов, кластеров и молекул в каплях (18);
- молекулярная динамика (15);
- ультрахолодные атомы и молекулы (9);
- спектроскопия в интересах фундаментальной физики (20);
- новая экспериментальная техника (20).

В целом, в программу Коллоквиума было включено 17 пленарных и более 280 стендовых

докладов. Авторами или соавторами 48 стендовых докладов являются 64 российских ученых, работающих в научных организациях Российской Федерации. В приглашенных лекциях была освещена практически вся перечисленная выше тематика.

Коллоквиум открылся лекцией М.-С. Gazeau с соавт. (Y. Benilan, T. Ferradaz, N. Fray, A. Jolly, M. Schwell, F. Raulin). Она была посвящена исследованию ИК- и УФ-спектров ряда молекулярных соединений, необходимых для анализа данных о составе атмосферы Титана по наблюдениям с космического зонда Кассини. Для понимания процессов, ответственных за эволюцию атмосферы Титана, предложены фотохимические модели, требующие: 1) знания скоростей фотодиссоциации и соответствующих значений коэффициентов поглощения молекул, которые уже детектировались; 2) восстановления по результатам наблюдений вертикальных профилей органических соединений от верхней термосферы до нижней стратосферы. Эти вертикальные профили могут быть получены из наблюдений зондом Кассини, в частности из анализа данных лимбового зондирования и данных по ИК- и УФ-спектрам атмосферы Титана, измеряемых бортовыми спектрометрами.

Для обоснования моделей и интерпретации данных наблюдений авторским коллективом были определены неизвестные спектроскопические параметры соединений, которые могут находиться в атмосфере Титана, типа HCN , C_{2n}H_2 , $\text{HC}_{(2n+1)}\text{N}$, а также ИК- или ВУФ-спектры HCN , C_4H_2 , HC_3N , HC_5N . Отмечены сложности исследования таких очень нестабильных соединений, как C_6H_2 , HC_5N , которые являются к тому же непривлекательными с точки зрения коммерческого использования. Для дальнейшего прогресса в понимании состава и эволюции атмосферы Титана авторы исследовали спектры органических соединений в интервалах 80–190 нм и 7–17 мкм при вариации температуры в диапазоне 80–200 К. Приведенные результаты экспериментов указывают на слабую температурную зависимость спектров HC_3N , HC_5N в диапазоне 100–300 К, так же как и C_4H_2 .

К числу проблемных вопросов авторы относят:

- анализ вклада горячих полос, например полосы 664 см^{-1} , для HC_3N ;
- необходимость уточнения спектрального листа для C_2HD , и ряд других.

Результаты серии измерений, представленных авторами, имеются на сайте (www.lisa.univ-paris12.fr).

В пленарном докладе P.J. Sarre обсуждались результаты исследования диффузных полос поглощения и излучения межзвездного вещества,

характеризующихся шириной 2–100 см⁻¹. Автор сформулировал ряд предположений для развития лабораторных экспериментов, направленных на интерпретацию тонкой структуры этих диффузных полос, а именно:

- спектроскопия цепочек углерода и углеродных колец;
- электронные спектры больших полициклических ароматических водородно-углеродных соединений (РАН_s) и (РАН_s)⁺;
- полосу фуллера C₆₀ около 9600 Å;
- спектры молекул в матрицах и гелиевых нанокаплях с использованием совокупности современных спектроскопических технологий.

Проблемы влияния колебательного возбуждения молекул на молекулярную динамику, в частности бимолекулярные химические реакции, или диссоциацию молекул рассмотрены в лекции F.F. Crim. На примере реакции атома хлора с колебательно возбужденной молекулой CH₃D было установлено, что симметричные валентные колебания обладают большей химической реактивностью, чем асимметричные. Аналогично и для NH₃ возбуждение симметричных колебаний приводит к более эффективной диссоциации этой молекулы, нежели возбуждение несимметричных колебаний.

Лекция Н. Kato посвящена исследованию эффекта Зеемана на S₁ ← S₀-переходах бензола и нафталина и использованию этих данных для анализа процессов безызлучательной релаксации в этих молекулах.

Демонстрацией эффективности использования на спутниках новых спектральных приборов стал приглашенный доклад М. Lopez-Puertas о новых исследованиях процессов нарушения локального термодинамического равновесия с помощью прибора MIPAS (Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding), обеспечивающего лимбовые измерения спектров пропускания атмосферы с борта спутника ENVISAT с разрешением 0,05–0,1 см⁻¹ в диапазоне 4,15–14,6 мкм.

Автор проанализировал состояние качества информации о нарушении локального термодинамического равновесия (ЛТР) после наблюдений с MIPAS, включающей ИК-эмиссию большинства атмосферных молекул, активных в ИК-излучении: CO₂, O₃, H₂O, CH₄, CO, NO₂, N₂O, NO и NO⁺. Автор показал, что учет «горячих» полос O₃, например 4,8 мкм, дает разницу со старой моделью, начиная с высоты 30 км.

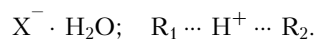
Актуальными являются изучение поведения системы NO+O₃ в период солнечного шторма, учет колебательной полосы NO⁺(ν₃), устранение расхождения вклада CO в модель нарушения ЛТР, которое составляет 5%, с результатами измерений прибором MIPAS. В итоге накопления данных измерений MIPAS станет возможным существенное уточнение модели нарушения ЛТР в атмосфере на высотах ≥ 50 км.

В пленарном докладе R.W. Field обсуждались результаты исследования спектров ацетилена.

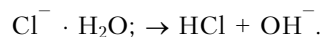
Использовалась техника лазерно-индуцированной ИК–УФ-флуоресценции. В результате для состояния S₁ получен спектр высокого разрешения в диапазоне 0–4000 см⁻¹ (40 колебательных полос с K = 0, 1, 2).

В лекции М. Arndt развита новая концепция KDTL (Kapitza–Dirac–Talbot–Lau) интерферометра, сочетающего материальные и волновые 3D-решетки. Обсуждаются приложения такого интерферометра для подтверждения корпускулярно-волнового дуализма для больших молекул и количественного определения скалярной поляризуемости фуллеренов и производных порфиринов. Еще одна область применения метода касается наномодуляции свободно распространяющихся световых пучков, имеющих пространственную структуру.

М. Johnson в своей лекции рассмотрел внутрикластерные реакции переноса протона в 2 типах систем:



Примером является реакция



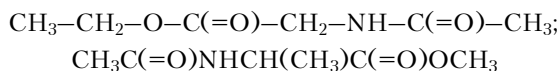
Сдвиг спектральных полос в таких комплексах в красную область обусловлен как электрическими силами, так и переносом заряда, что продемонстрировано при исследовании спектров комплексов SO₂⁻ · H₂O, SO₂⁻ · HDO, SO₂⁻ · D₂O.

Два пленарных доклада были посвящены спектроскопии биомолекул.

Например, доклад Т. R. Rizzo посвящен определению структуры и динамики биомолекул в газовой фазе при сверхнизких температурах. Эксперименты выполнены на охлаждаемом до 6 К спектрометре, регистрирующем спектры фотофрагментированных ионов. Одним из объектов исследований была молекула триптофана, для которой показано, как гладкая полоса поглощения молекулы триптофана с центром 35100 см⁻¹ обостряется в комплексе с одной молекулой H₂O и трансформируется в специфический спектр с несколькими характерными пиками для комплекса, включающего 2 молекулы H₂O. С применением техники ИК–УФ-двойного резонанса были изучены ИК-спектры пептидов, содержащих до 12 аминокислот. Показано, что изотопозамещение ¹⁴N на ¹⁵N в разных местах структуры сложной молекулы приводит к существенному изменению спектра. В лекции обозначен ряд проблемных вопросов по динамике сложных биомолекул, связанных с временами диссоциации и возможностью извлечения информации о структуре биомолекул из наблюдаемого спектра.

В другом пленарном докладе (I. Kleiner) даны рекомендации по эффективности методов оптической спектроскопии для исследования биомолекул. Автор рассматривает биомиметические молекулы. Это относительно малые молекулы, которые формируют элементарные блоки биомолекул. К таким молекулам относятся малые пептиды, аминокислоты, сахар. Для молекулярных систем, содержащих

до 5 аминокислот, приемлемы спектроскопические методы, для объектов с числом аминокислот от 5 до 30 более применимы измерения дипольного момента или скорости диффузии в газе, а для больших молекул (> 30 аминокислот) предпочтительнее масс-спектрометры. Приведены результаты исследований различных молекул, которые могут служить прототипами пептидов, таких как



и



В лекции J. Gauss, С. Puzzarini продемонстрировано, как квантово-химические расчеты могут использоваться в исследованиях вращательных спектров молекул, особенно для детектирования новых молекул. Теоретическое предсказание параметров сверхтонкой структуры (констант квадрупольного взаимодействия, спин-вращательного тензора, спин-спинового взаимодействия) часто определяет успешный детальный анализ структуры измеренного вращательного спектра. Авторы приводят большое количество примеров успешного взаимодействия квантово-химической теории и эксперимента в области вращательной спектроскопии и возможностей детектирования ряда молекул, например HSOH, по их вращательным спектрам.

Пленарный доклад от группы соавторов (P. Cacciani, J. Cosleou, M. Guinet, M. Khelkhal, M. Tudogie) был посвящен обсуждению спектроскопических эффектов, связанных с конверсией ядерного спина, в том числе проблемы спектроскопии *орто*- и *пара*-молекул H₂, H₂O, NH₃, CH₃F. Ядерный спин симметричных атомов играет важную роль, хотя магнитные взаимодействия (спин-спин, спин-орбитальные) малы в ряде эффектов, таких как светоиндуцированный дрейф молекул, селективная фотодиссоциация (например, H₂CO), реакции с участием ионов H₃⁺, быстрое охлаждение H₂O в матрице инертных газов.

Рассмотрены вопросы динамики спиновой конверсии, объясняющиеся внутримолекулярными магнитными взаимодействиями (модель квантовой релаксации). Обсуждается гипотеза о запрете преобразования *орто*-изомера в *пара*-изомер в газовой фазе.

Спектроскопический блок пленарных лекций подытожила лекция W. Lafferty, посвященная серии исследований спектров высокого разрешения малых молекул при наличии сильных ангармонических резонансов на примере ИК-спектров молекул N₂O, H₂CO, H₂CS.

Создание новых источников излучения для спектроскопии высокого разрешения было темой лекции M. Bellini. Рассмотрены способы генерации лазерных гармоник высоких порядков при взаимодействии коротких и интенсивных лазерных импульсов с атомами инертных газов и их практическая реализация, в результате которой разработан источник излучения для глубокого УФ-диапазона.

Для многих приложений, связанных с изучением радиационных процессов в атмосфере, с раз-

витием методов дистанционного зондирования молекулярных соединений наземными, самолетными и спутниковыми системами важны систематизация получаемых спектроскопических данных и представление их в виде баз данных или баз знаний, удобных для пользователей. В ряде стендовых докладов, представленных на коллоквиуме, обсуждались нынешнее состояние и перспективы развития наиболее популярных спектроскопических баз данных HITRAN и GEISA, а также новые подходы к организации работы с большими объемами спектроскопической информации.

В докладе L.S. Rothman и I.E. Gordon дана презентация новой версии HITRAN-2008. В нее будут внесены значительные усовершенствования с учетом требований специалистов, занимающихся разработкой методов и техники дистанционного спутникового зондирования газового состава атмосферы. По сравнению с версией HITRAN-2004 в новой версии будут присутствовать спектры азотной кислоты в диапазоне 600–1790 см⁻¹; улучшенные данные по уширению воздухом и добавлением полос изотопов H₂O в видимом диапазоне спектра; современные данные по спектрам OCS и PH₃, пересчитанные параметры линий NO⁺, скорректированные данные для полос Шумана–Рунге и дополнительная информация для полосы Герцберга O₂ в УФ-диапазоне, данные по дополнительным полосам ацетилена. В дополнение к новым полосам поглощения новых молекул включены данные, позволяющие производить «line by line» расчеты ИК- и УФ-сечений поглощения, индуцированных столкновениями полосы поглощения, характеристик контуров спектральных линий.

Современное состояние базы данных GEISA рассмотрено в докладе N. Jacquinet-Husson, R. Armante, N.A. Scott и A. Chedin. Она также развивается в интересах создания более точных радиационных моделей атмосферы и обеспечивает «line by line» расчеты для многослойной атмосферы. В редакцию 2003 г. (GEISA-03) включены три независимые базы данных, которые содержат, соответственно, параметры переходов и линий поглощения; сечения поглощения в ИК-, видимом и УФ-диапазонах; микрофизические и оптические характеристики атмосферного аэрозоля. В настоящее время GEISA активно используется в обработке данных IASI (Infrared Atmospheric Sounding Interferometer), находящегося на борту европейского спутника METOP. Документальное описание GEISA дано на сайте (<http://ara.lmd.polytechnique.fr>).

В докладе A.G. Czarzar, A.Z. Fazliev, J. Tennison предлагается вариант информационной системы по спектральным данным для молекулы воды и ее изотопов. Эта система конструируется как база знаний, состоящая из 3 частей: энергетические уровни, переходы и контуры линий. Наиболее полно в ней представлена информация по молекулам H₂¹⁶O, H₂¹⁷O и H₂¹⁸O.

Дальнейшее развитие базы данных HITEMP (составляющая часть HITRAN), содержащей информацию о спектрах молекул при высоких температурах, обсуждается в докладе большого авторского

коллектива (I.E. Gordon, L.S. Rothman, V.I. Perevalov, S.A. Tashkun, R.R. Gamache, R.J. Barber, J. Tennyson, P.F. Bernath, A. Goldman). Эта версия отличается от предыдущей тем, что в ней обновлен список линий для CO, H₂O, CO₂, NO, OH, CH₄ и др.

В настоящем информационном сообщении невозможно дать детальный обзор всех стендовых докладов. Остановимся лишь на результатах, представляющих интерес для спектроскопии атмосферы.

Очевиден прогресс в исследовании спектров H₂O и ее изотопов, соответствующих переходам в очень высокие колебательные состояния с энергией, сравнимой с энергией диссоциации. В докладе М. Grechko, Р. Maksytenko, Т. R. Rizzo, О. V. Boyarkin методами спектроскопии двойного и тройного резонанса зарегистрированы спектры H₂O вплоть до энергий 41450 см⁻¹, т.е. выше предела диссоциации. Новый лист линий поглощения HDO до 25000 см⁻¹ представлен в докладе В. А. Voronin, R. N. Tolchenov, J. Tennyson, S. V. Shirin, N. F. Zobov, O. L. Polyansky. Спектры излучения H₂¹⁷O и H₂¹⁸O в диапазоне 1654–2500 см⁻¹ при температуре 1950 К исследованы в работе S. Mikhailenko, G. Ch. Mellau, I. V. Kishkina, V. I. G. Tyuterev. Более 770 новых линий H₂¹⁷O и H₂¹⁸O были зарегистрированы и идентифицированы.

Детальное исследование и анализ спектра поглощения этилена в практически важном для приложений (лазерный газоанализ) диапазоне 6035–6210 см⁻¹ представлены в докладе V. A. Kapitanov, Y. N. Ponomarev, V. Boudon, M. Rotger, N. Zvereva-Loete, M. Loete.

Результаты глобального анализа спектра высокого разрешения ¹³CH₄ в диапазоне 0–3200 см⁻¹ содержатся в докладе Н. М. Niederer, S. Albert, M. Quack, V. Boudon, J. P. Champion, S. Baercker. В итоге этого анализа центры линий поглощения определены с погрешностью 0,0009 см⁻¹.

В ряде докладов сообщаются новые данные о спектрах поглощения CO₂, H₂S и ее изотопов, O₃, NH₃ и изотопах, N₂O (слабые переходы в диапазоне 4100–4350 см⁻¹) и других молекул, присутствующих в атмосфере.

В целом, следует отметить очень высокий научный уровень Коллоквиума и впечатляющие спектроскопические результаты, представленные на нем.

Современный уровень теории межмолекулярных спектров, сочетающий комплексное использование методов *ab initio* при построении поверхностей потенциальной энергии, методы эффективных гамильтонианов, глобальный подход к анализу колебательно-вращательных спектров, обеспечивает

погрешность массовых расчетов центров линий, сравнимую с погрешностью современного эксперимента.

В эксперименте продемонстрирован очень большой прогресс в исследованиях спектров поглощения молекул вблизи порога диссоциации, в изучении влияния селективного колебательного возбуждения молекул на химическую активность молекул, на процессы диссоциации, комплексообразование.

Современная техника спектроскопии дает возможность исследования очень тонких внутри- и межмолекулярных взаимодействий, определения ряда фундаментальных физических параметров. Примером этого являются первые прямые измерения константы Больцмана в эксперименте по точному измерению доплеровского контура линии поглощения при четко фиксированной температуре термостата с поглощающим газом низкого давления (К. Djerroud, С. Daussy, А. Amy-Klein, С. J. Borde, С. Chardonnet, S. Briaudeau, Y. Hermier).

Еще одной тенденцией является комплексное использование в экспериментах методов лазерной и Фурье-спектроскопии, масс-спектроскопии; техники многоатомных резонансов. В эксперименте D. Boudjaadar, G. Guelachvili, N. Picqué при исследовании очень слабых переходов NO₂ были одновременно использованы широкополосный внутррезонаторный лазерный спектрометр и Фурье-спектрометр с временным разрешением. Эквивалентная длина поглощающей трассы 110 км обеспечила порог детектирования 6 · 10⁻¹¹ см⁻¹ · Гц^{-1/2}.

Результаты многих докладов коллоквиума могут найти прямое приложение в решении следующих актуальных проблем атмосферной оптики:

- совершенствование методов расчета потоков атмосферной радиации в климатических моделях;
- разработка методов и аппаратуры локального и дистанционного анализа молекулярного состава атмосферы;
- спектроскопия атмосферных наноструктур от молекулярных кластеров до наночастиц, содержащих сложные молекулы, например биомолекулы;
- селективное воздействие на газофазные реакции, включая направленную фотодиссоциацию сложных молекул для их детектирования по фрагментам и в целом ряде других приложений.

Программу докладов, представленных на 20-м Международном коллоквиуме по молекулярной спектроскопии высокого разрешения, можно найти на сайте (<http://icb.u-bourgogne.fr/HRMS/>).

**Доктор физико-математических наук,
профессор Ю. Н. Пономарев**