

Молекулы в экстремальных условиях, в космосе и на Земле

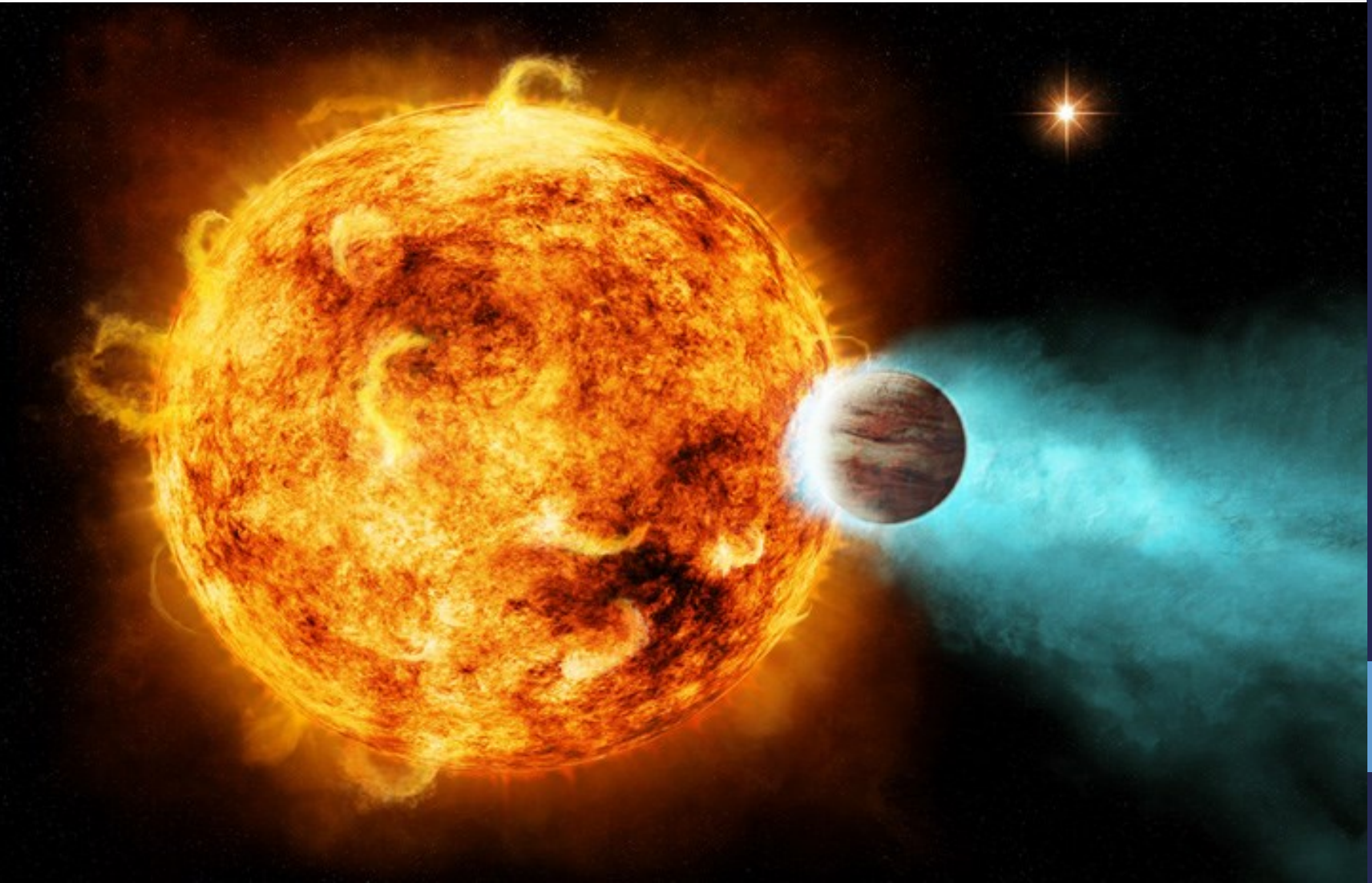
А.В.Столяров

Химический факультет МГУ

кафедра лазерной химии



‘We will never know how to study by any means the chemical composition (of stars), or their mineralogical structure’
Auguste Comte (1835)



Сходство и отличие «классической» [земной] химии и астрохимии

Неравновесные условия

($T_{el} \sim 10^3-6 \text{ K}$; $T_{tr} \sim 1\text{ nK}-300 \text{ K}$)

(«квантовый» и «классический» режим)

Газовая фаза

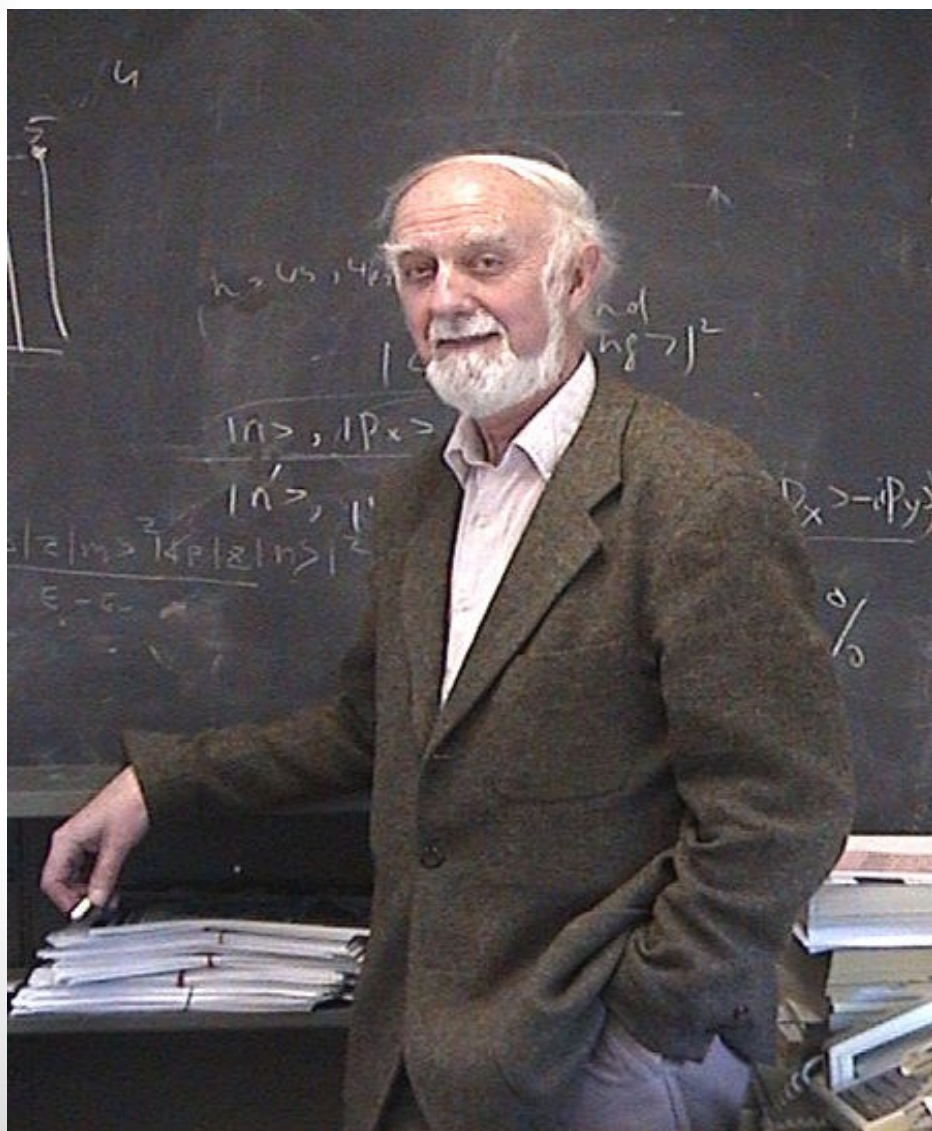
(бесстолкновительный режим)

**Реакции на поверхности пылинок
и катализ**

(очень низкое давление)

Радиационное охлаждение

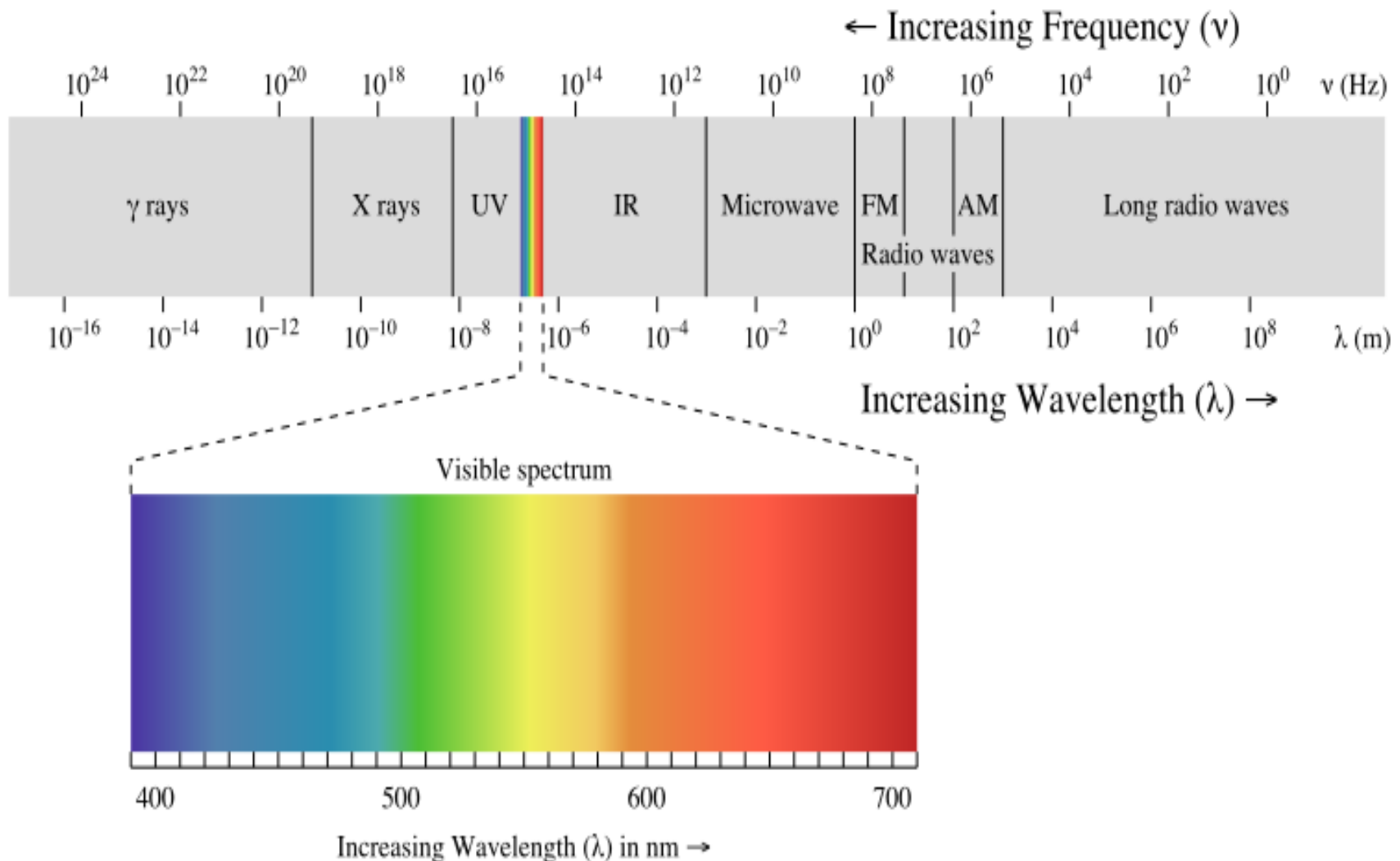
Мультидисциплинарность астрохимии и астрофизики



- Квантовая механика и квантовая химия
- Атомно-молекулярная спектроскопия
- Молекулярная физика
- Радиационная и газовая динамика
- Химия высоких энергий
- Химическая кинетика и катализ

Alex Dolgarno

Электромагнитный спектр



Black Body Radiation of the Sun

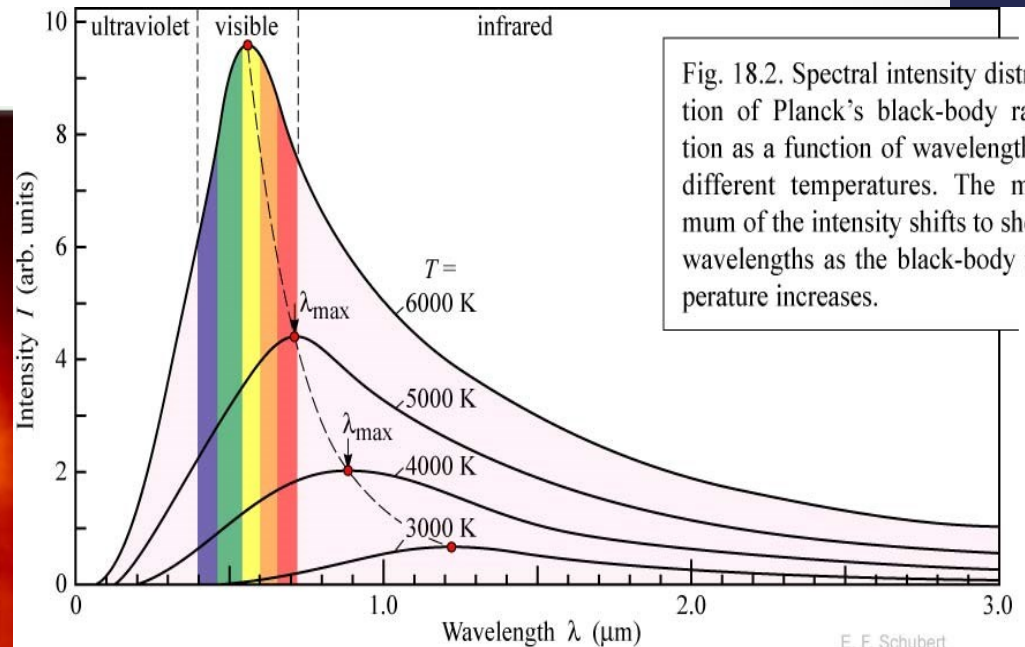
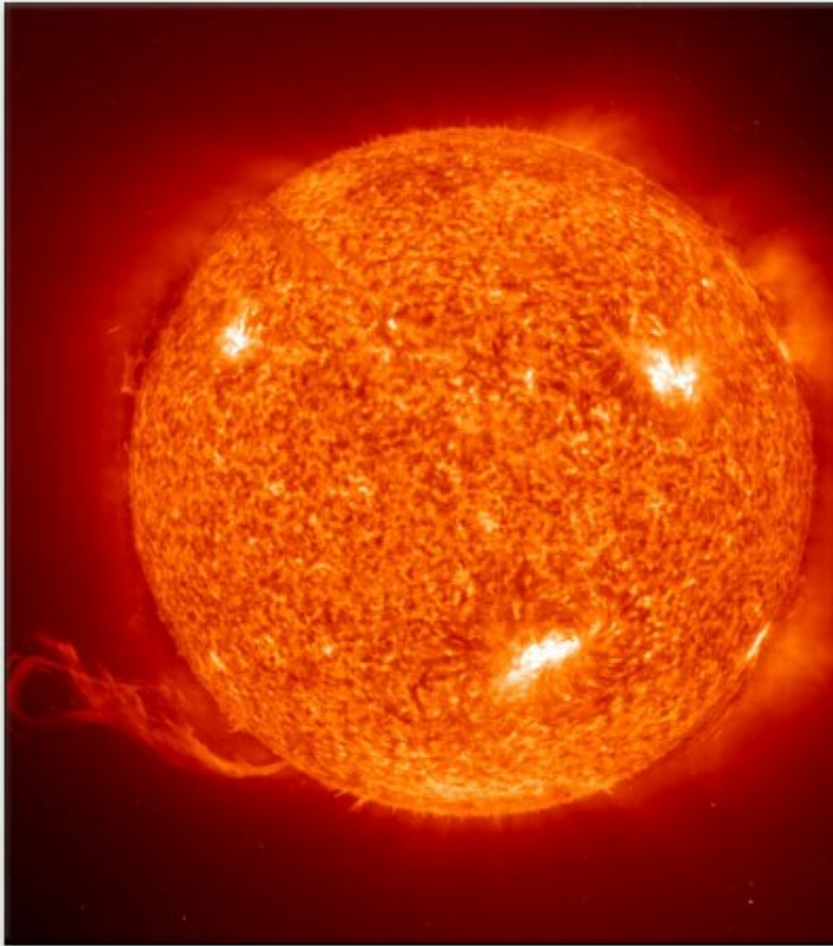


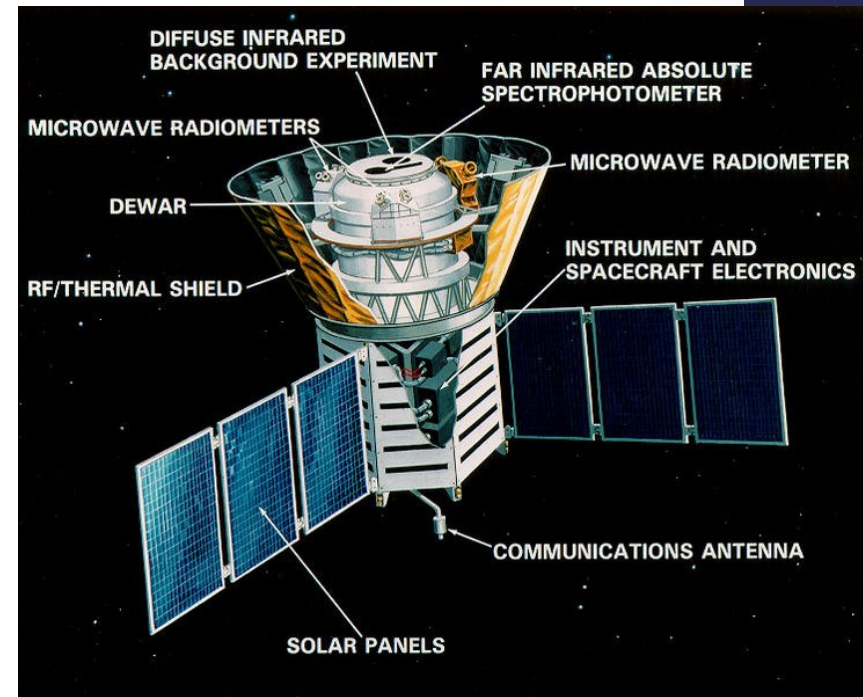
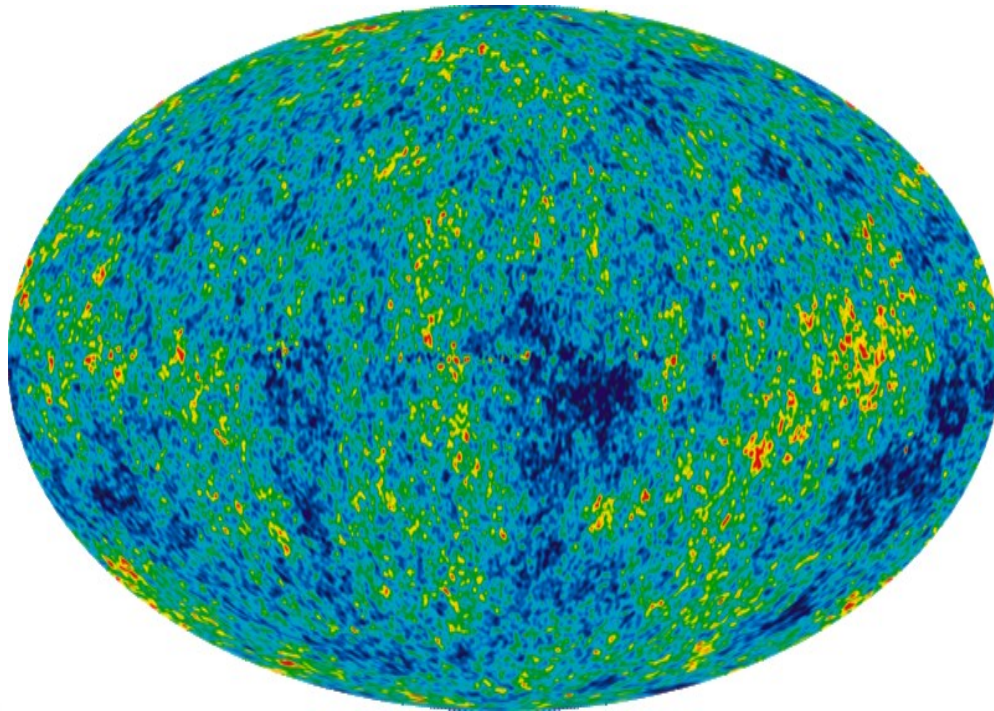
Fig. 18.2. Spectral intensity distribution of Planck's black-body radiation as a function of wavelength for different temperatures. The maximum of the intensity shifts to shorter wavelengths as the black-body temperature increases.

E. F. Schubert
Light-Emitting Diodes (Cambridge Univ. Press)
www.LightEmittingDiodes.org

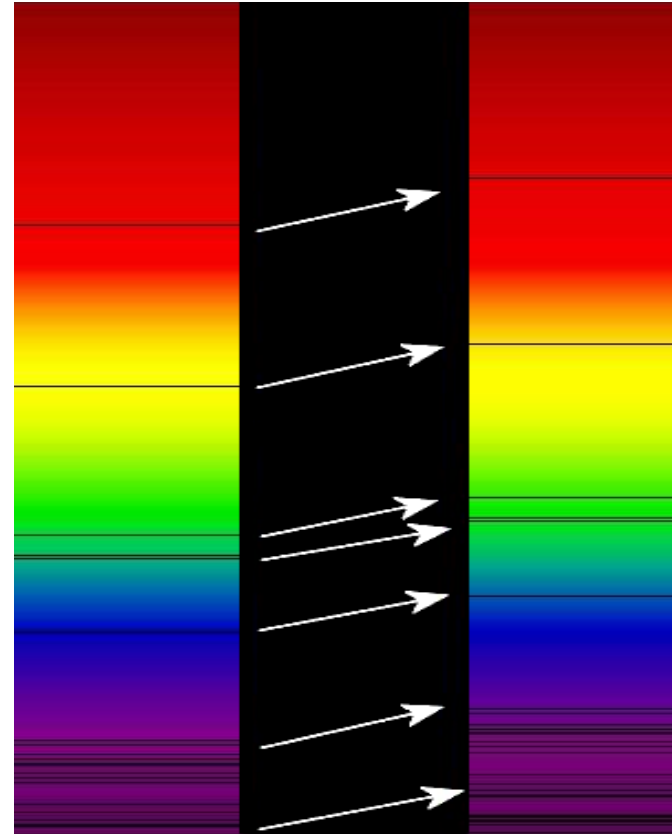
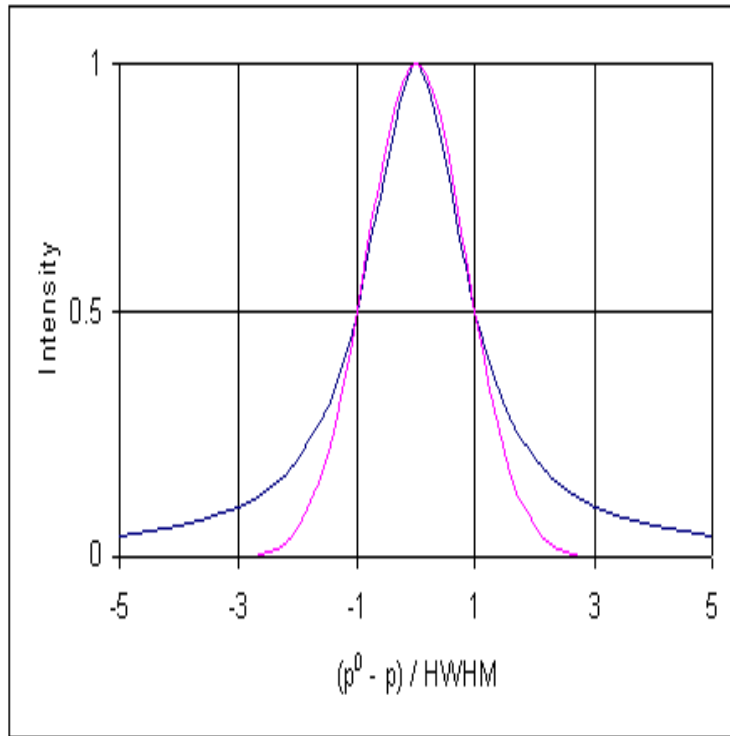
$$I(\nu, T) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}$$

Cosmic microwave background radiation

($T=2.7\text{ K}$)



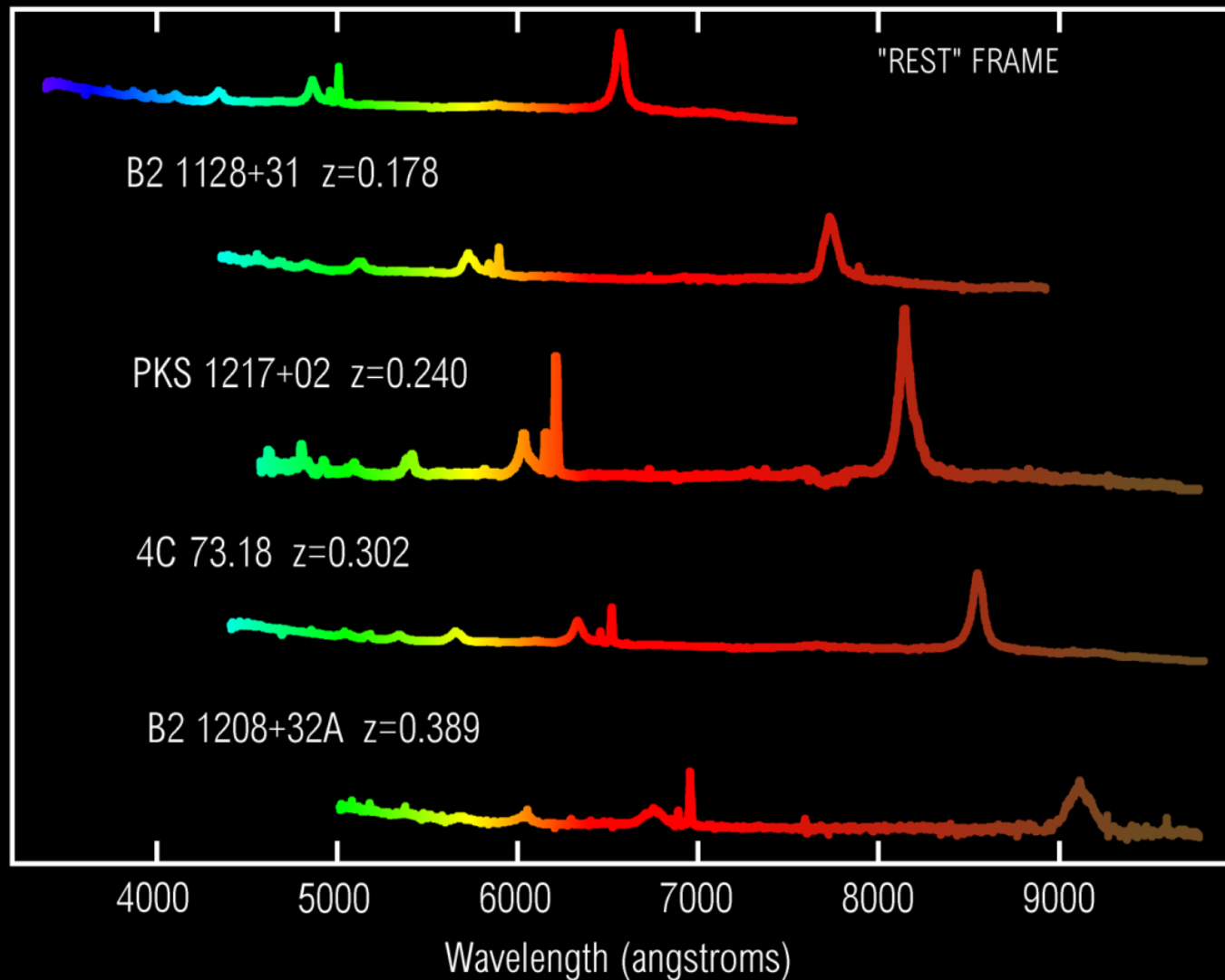
Эффект Доплера (поступательная температура)



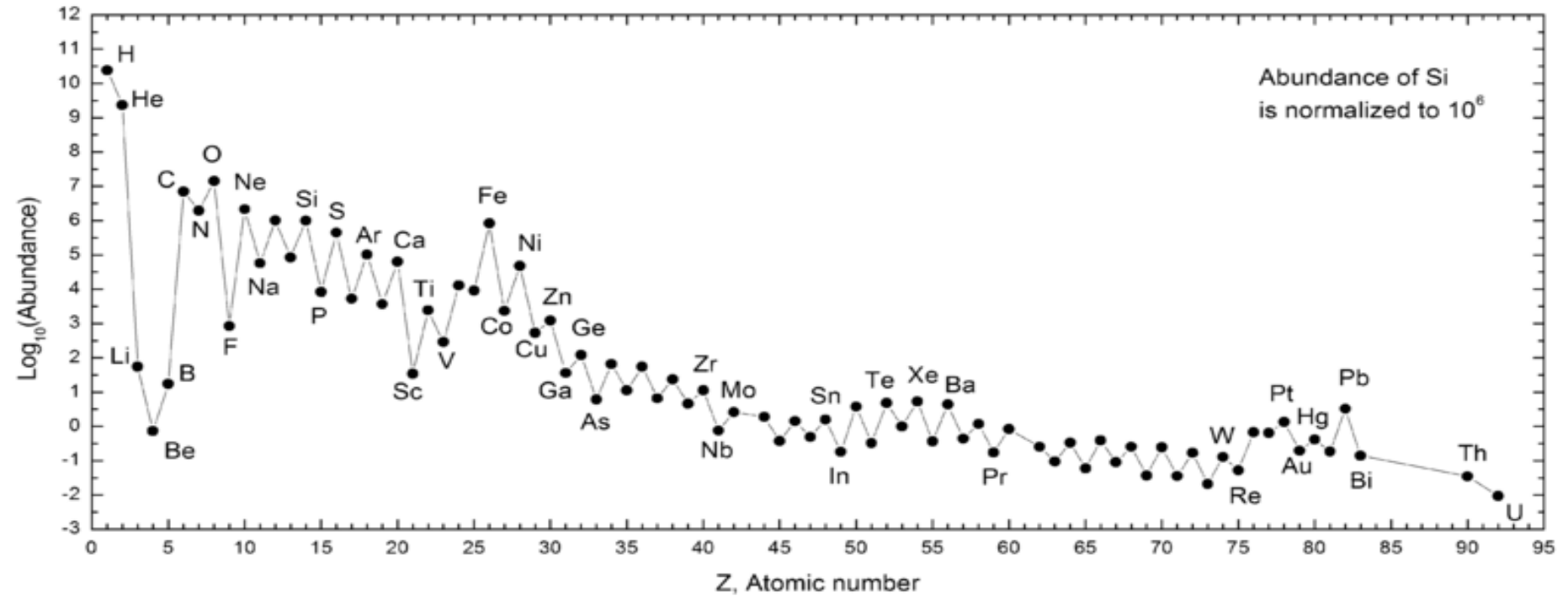
$$\Delta f_{\text{FWHM}} = \sqrt{\frac{8kT \ln 2}{mc^2}} f_0$$

$$v = c \frac{\Delta \lambda}{\lambda}$$

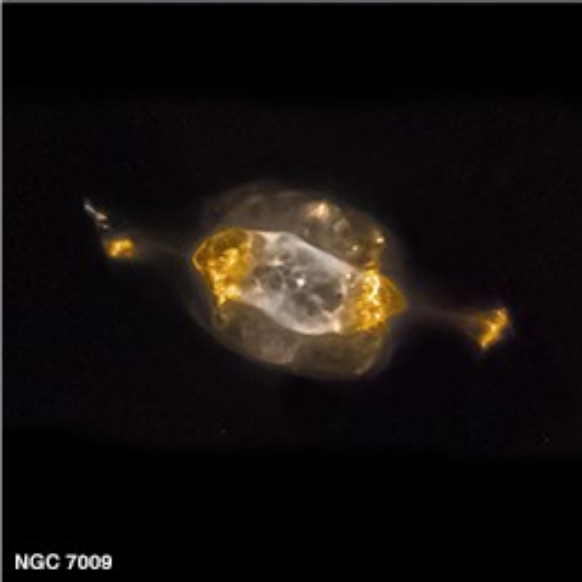
«Красное» смещение (расширяющаяся Вселенная)



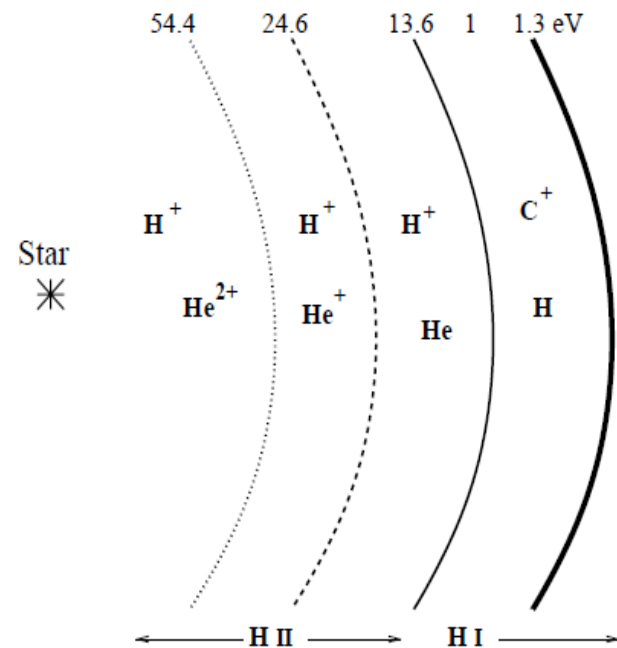
Распространенность химических элементов во Вселенной



Планетарные туманности



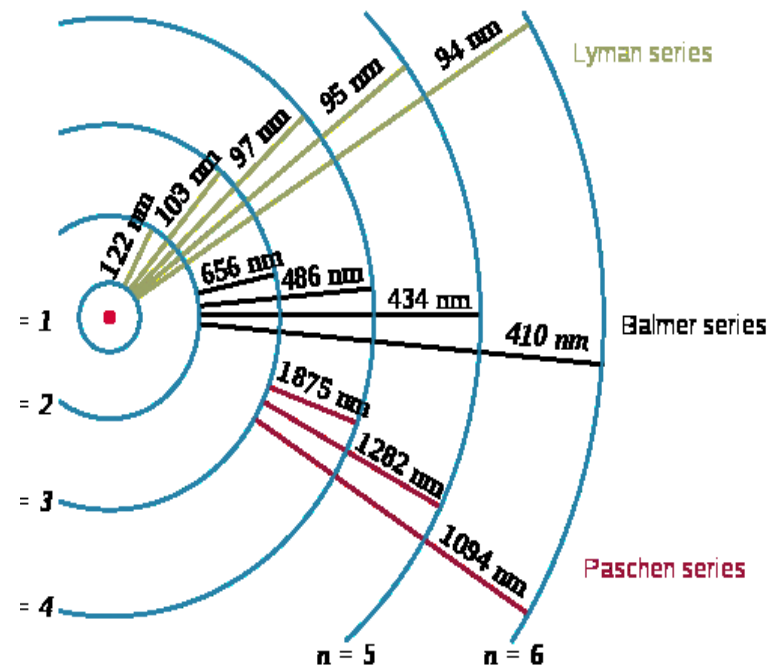
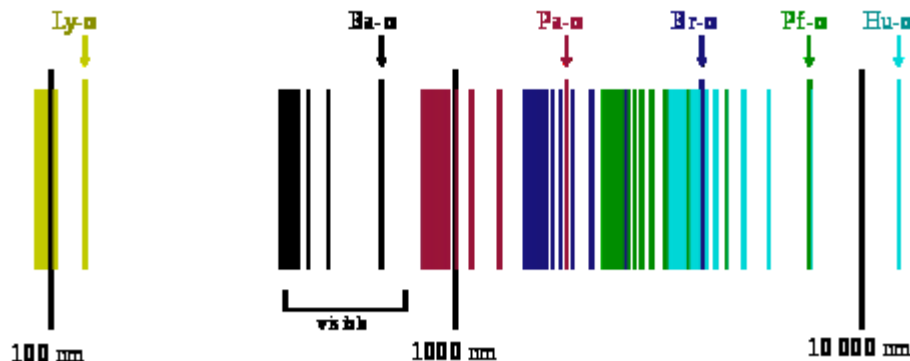
Эмиссионные спектры нейтральных атомов и многозарядных ионов: H , H^+ , He , He^+ , O^{+2} , N^+ , C^{+2} , Ca^+



Формулы Бальмера и Ридберга

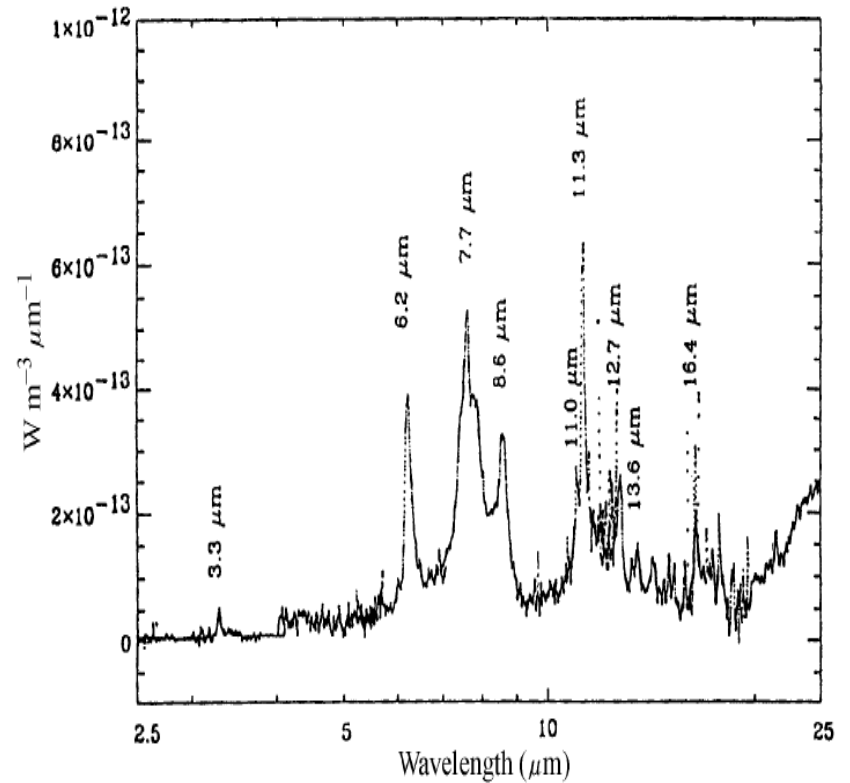
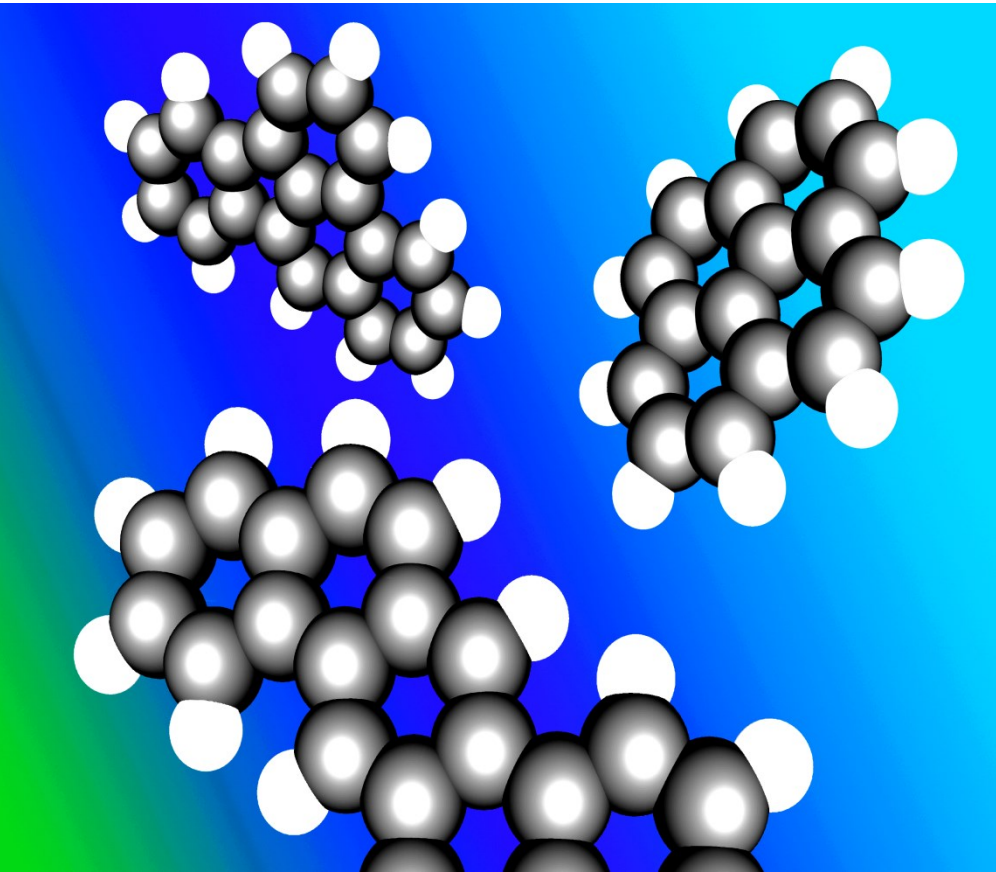
$$\frac{1}{\lambda} = \frac{4}{B} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad \text{for } n = 3, 4, 5, \dots$$

$$\lambda = B \left(\frac{m^2}{m^2 - n^2} \right) = B \left(\frac{m^2}{m^2 - 2^2} \right)$$

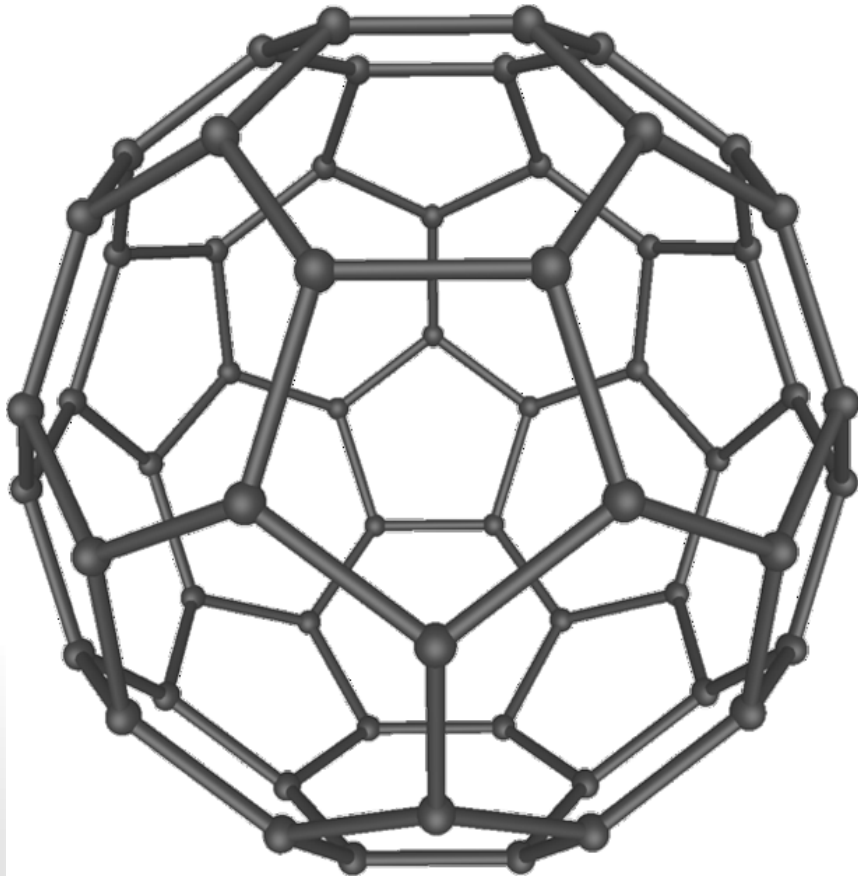
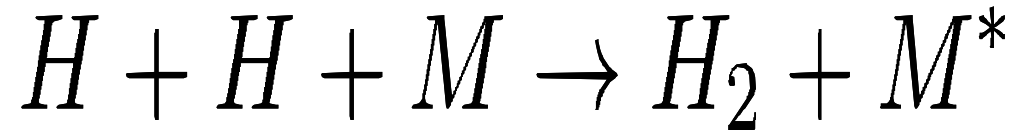


[illegible]

Звездная пыль (полициклические углеводороды)



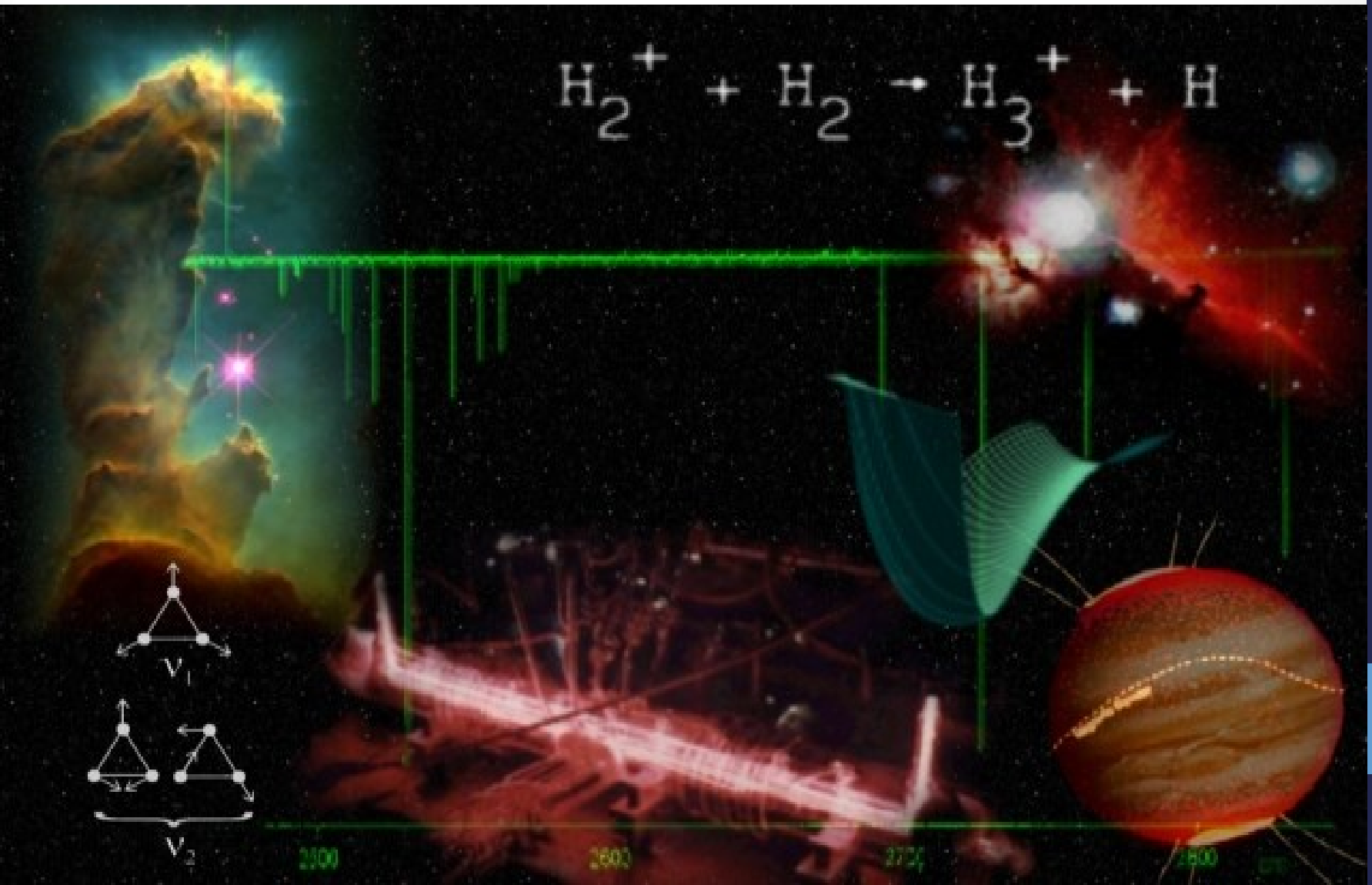
Катализ на поверхности межзвездных пылинок (миграция по поверхности)



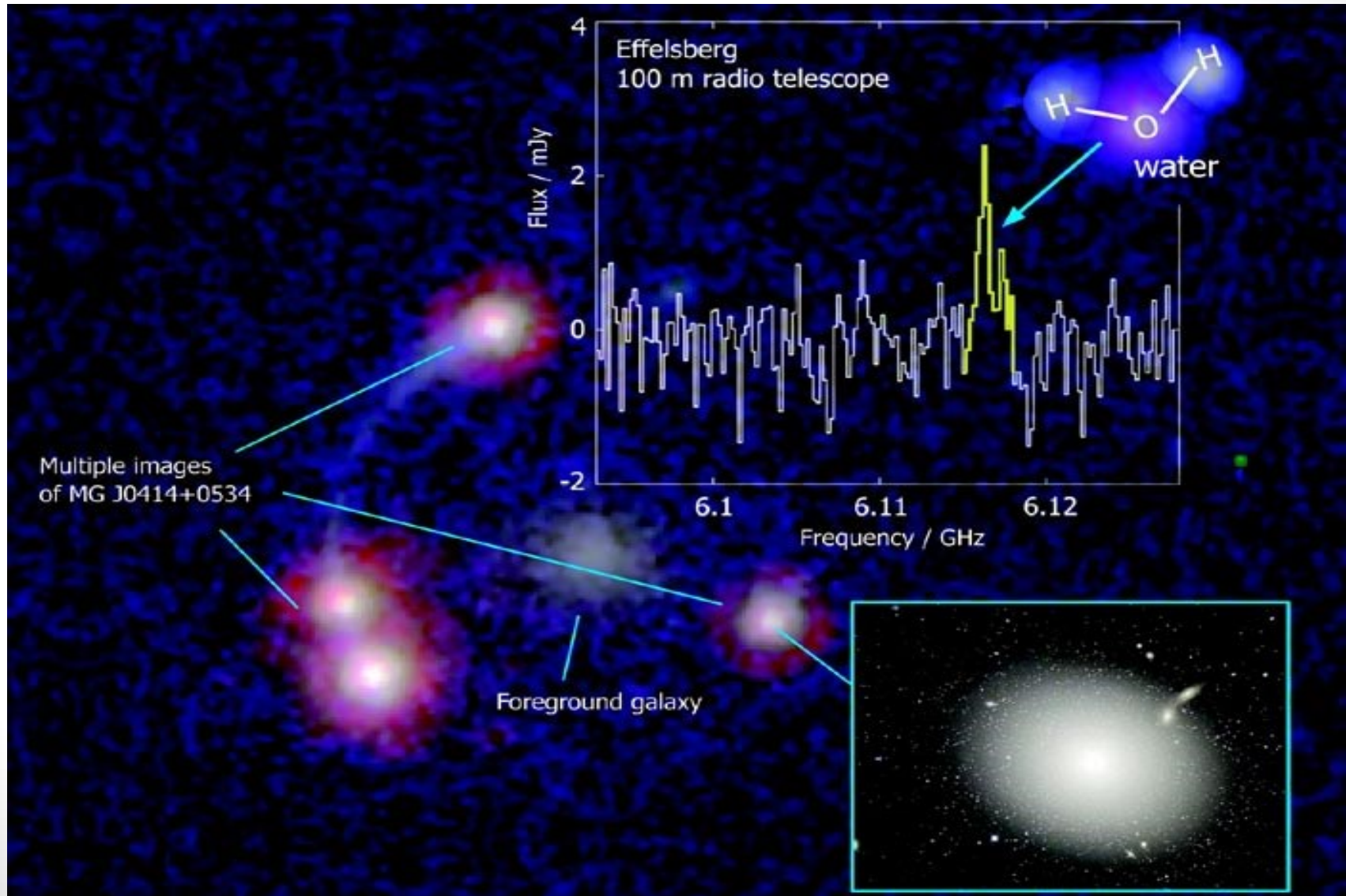
Interstellar Molecules

CH	CN	CH ⁺	OH	NH ₃	H ₂ O	H ₂ CO
CO	H ₂	HCO ⁺	CH ₃ OH	HC ₃ N	HCN	HCOOH
SiO	CS	CH ₃ CN	OCS	NH ₂ CHO	H ₂ S	HNCO
CH ₃ CHO	CH ₃ CCH	CH ₂ NH	H ₂ CS	HNC	SO	CH ₃ OCH ₃
CH ₃ NH ₂	N ₂ H ⁺	C ₂ H	CH ₂ CHCN	CH ₃ CH ₂ OH	HCOOCH ₃	SO ₂
HDO	SiS	NS	NH ₂ CN	HCO	C ₃ N	H ₂ CCO
C ₂	HNO	CH ₃ CH ₂ CN	HC ₇ N	HC ₅ N	HC ₉ N	C ₄ H
NO	OCN ⁻	CH ₃ SH	HNCS	C ₂ H ₄	HCS ⁺	HOCO ⁺
HOC ⁺	CH ₃ C ₃ N	SiH ₄	CH ₃ C ₄ H	c-SiC ₂	C ₃ H	HCl
C ₃ O	c-C ₃ H ₂	C ₆ H	HCNH ⁺	MgNC	C ₅ H	H ₃ O ⁺
C ₂ S	C ₃ S	(CH ₃) ₂ CO	NaCl	AlCl	KCl	AlF
PN	CH ₃ NC	C ₃	c-C ₃ H	CH ₂ CN	HC ₂ CHO	C ₅
SiC	C ₂ H ₂	SiC ₄	CO ₂	CH ₂	CP	I-C ₃ H ₂
HC ₂ N	NH	CH ₄	C ₂ O	HCCNC	SiN	HNCCC
SO ⁺	NH ₂	CO ⁺	HC ₃ NH ⁺	H ₂ CN	NaCN	N ₂ O
MgCN	C ₈ H	H ₃ ⁺	H ₂ COH ⁺	C ₇ H	CH ₃ COOH	HC ₁₁ N
HF	c-C ₂ H ₄ O	LiH	C ₅ N	SiC ₃	SH	CH ₃
CH ₂ OHCHO	SiCN	C ₄ H ₂	C ₆ H ₂	C ₆ H ₆	CH ₂ CHOH	AINC
FeO	HOCH ₂ CH ₂ OH	NH ₂ CH ₂ COOH	N ₂	CH ₂ CHCHO	CH ₃ CH ₂ CHO	SiNC
HC ₄ N	CO(CH ₂ OH) ₂	CH ₂ CCHCN	c-H ₂ C ₃ O	CH ₃ CONH ₂	CH ₃ C ₆ H	CH ₂ CNH
CF ⁺	CH ₃ C ₅ N	C ₆ H ⁻	O ₂	C ₄ H ⁻	HCP	C ₈ H ⁻
CH ₂ CHCH ₃	PO	CNCHO	CCP	C ₃ N ⁻	NH ₂ CH ₂ CHN	PH ₃
C ₅ N ⁻	HCNO	AlO	HOCN	C ₂ H ₅ OCHO	C ₃ H ₇ CN	HSCN
AlOH	CN ⁻	H ₂ O ⁺	OH ⁺	C ₆₀	C ₇₀	H ₂ Cl ⁺
KCN	SH ⁺	FeCN				

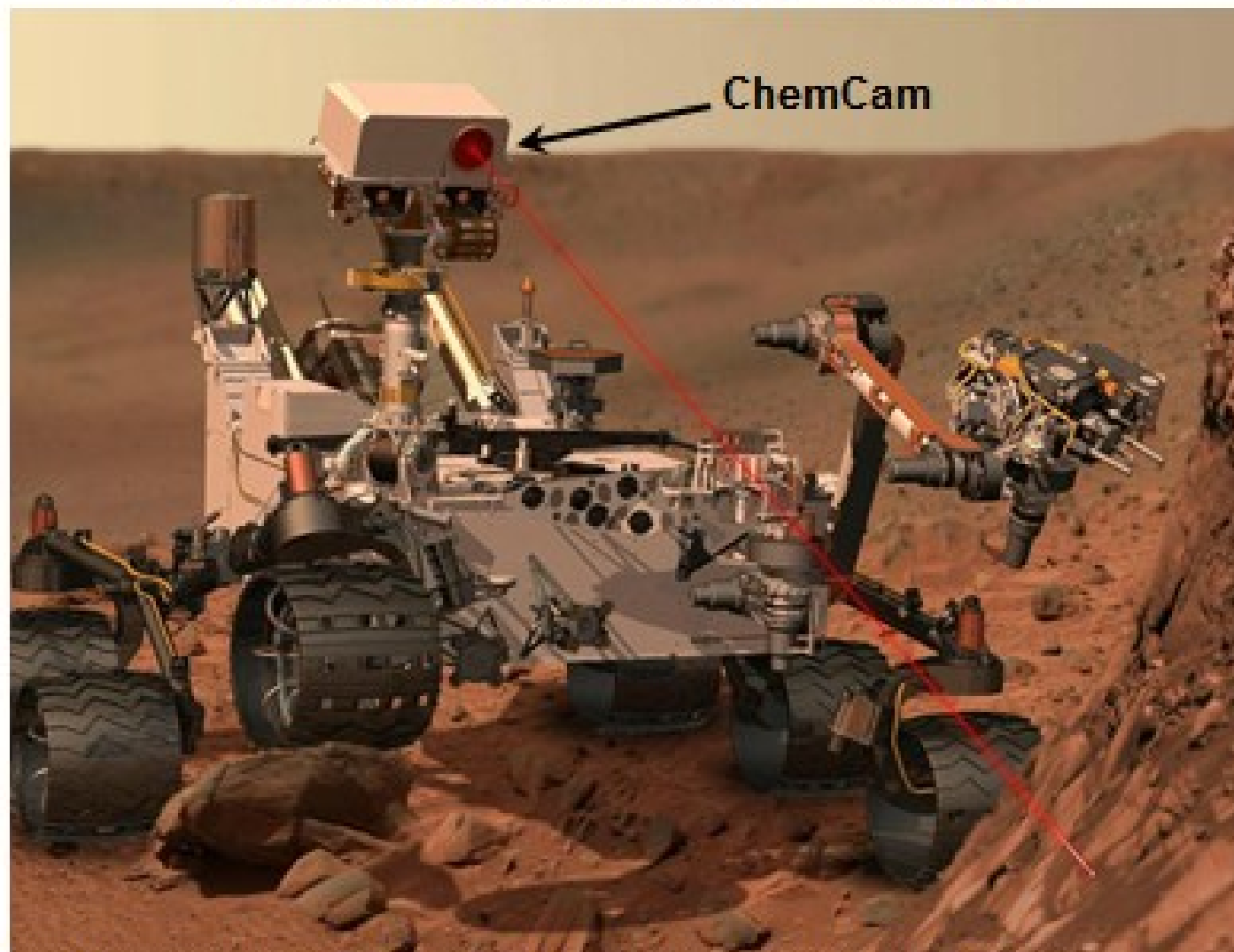
H_3^+ is one of the most abundant ion in the Universe



OH и H₂O мазеры

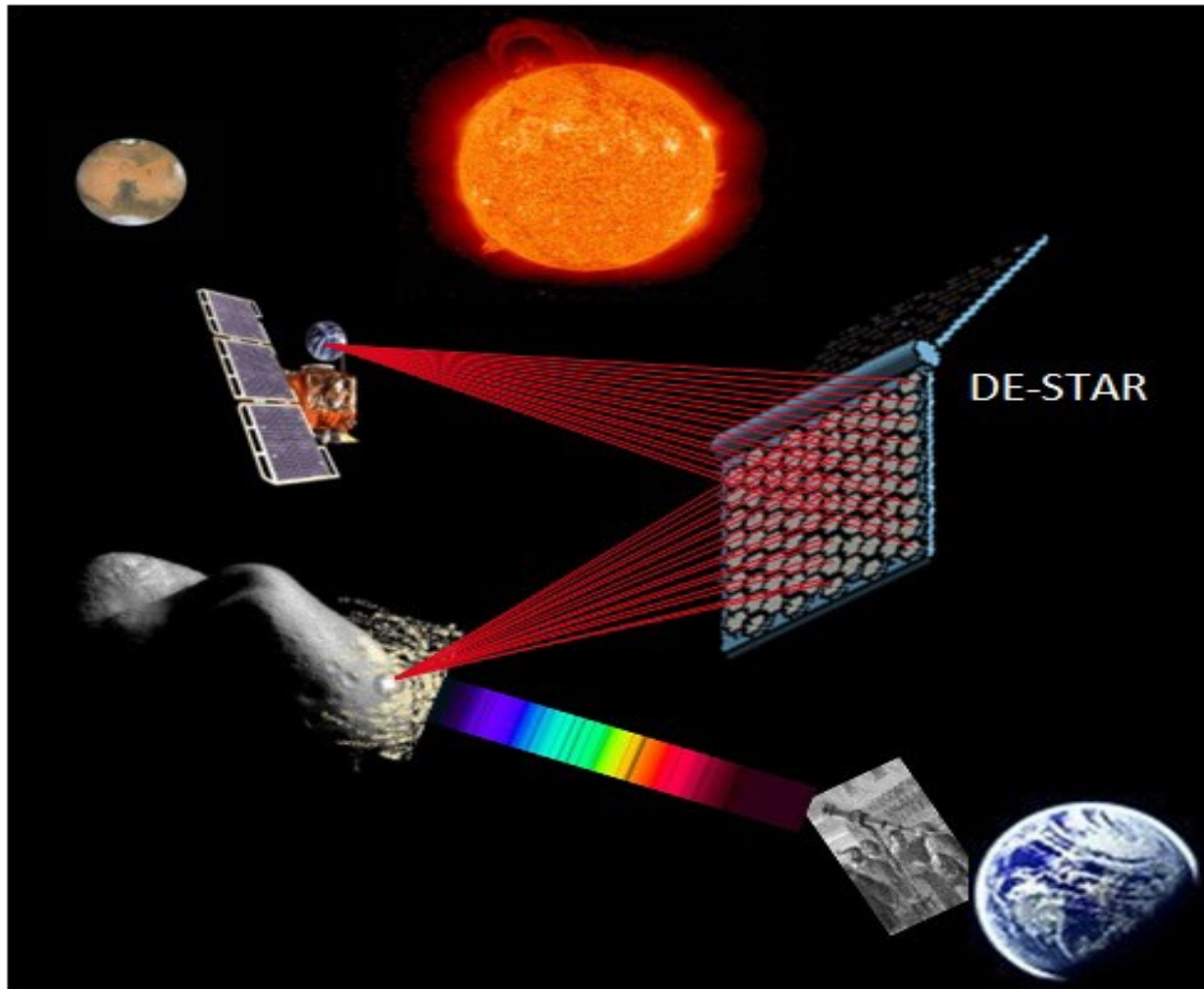


Mars Science Laboratory - Curiosity

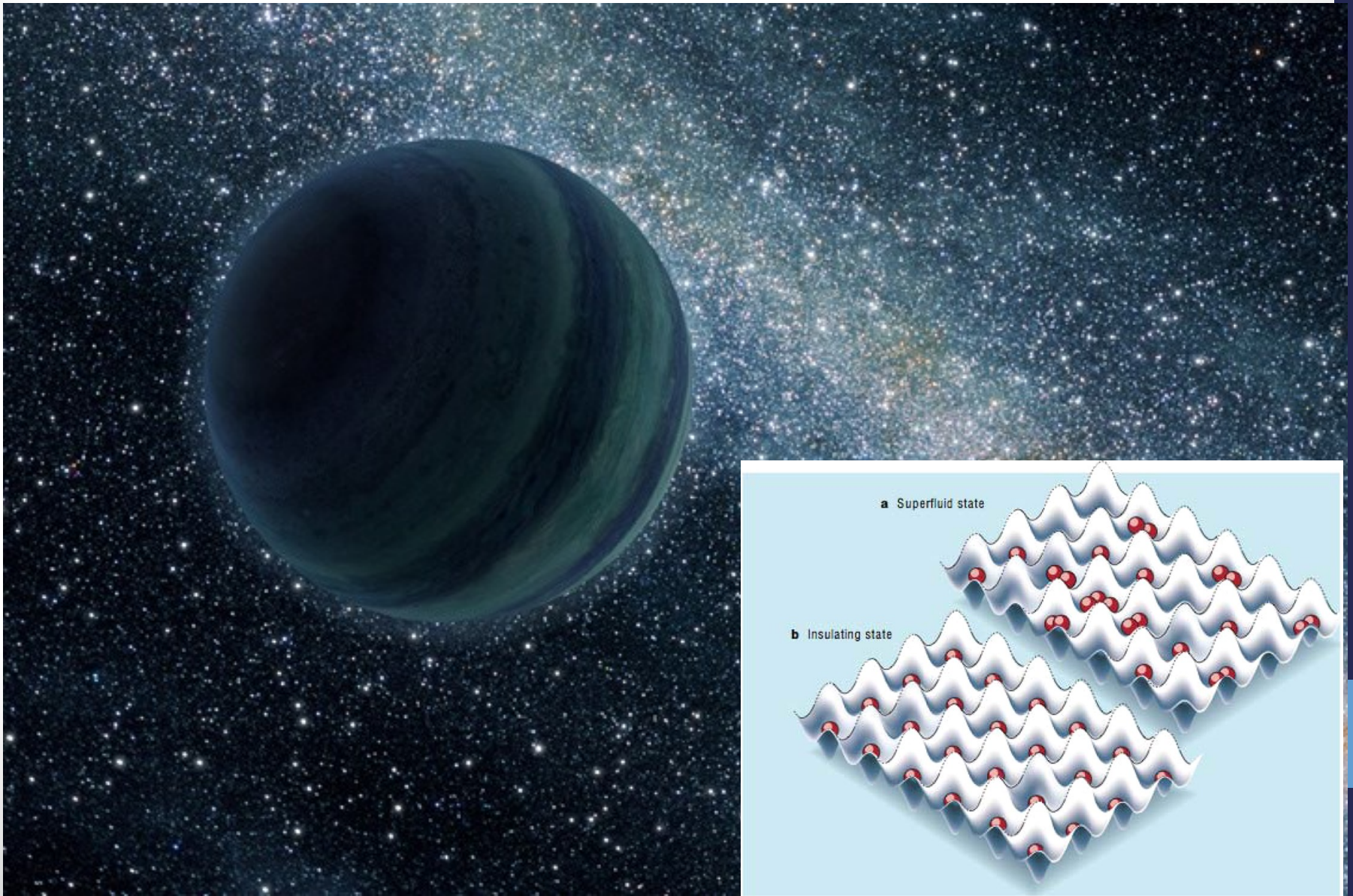


ChemCam использует лазер для испарения и анализа проб с поверхности Марса на расстоянии до 7 м, с помощью спектрометра регистрируется спектр полученной при этом плазмы.

System to Vaporize Asteroids That Threaten Earth



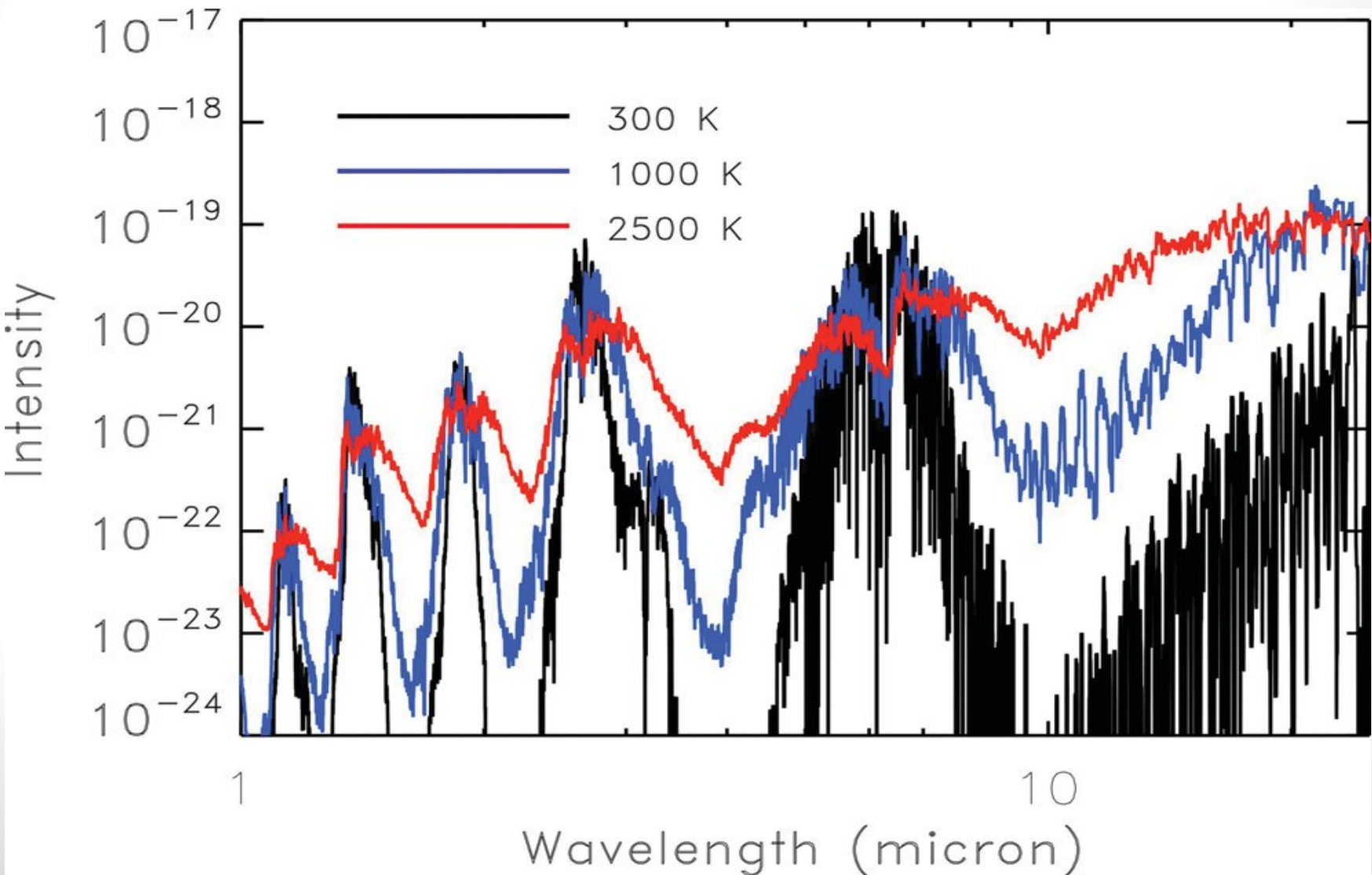
Атмосферы экзо-планет и состав межзвёздных облаков



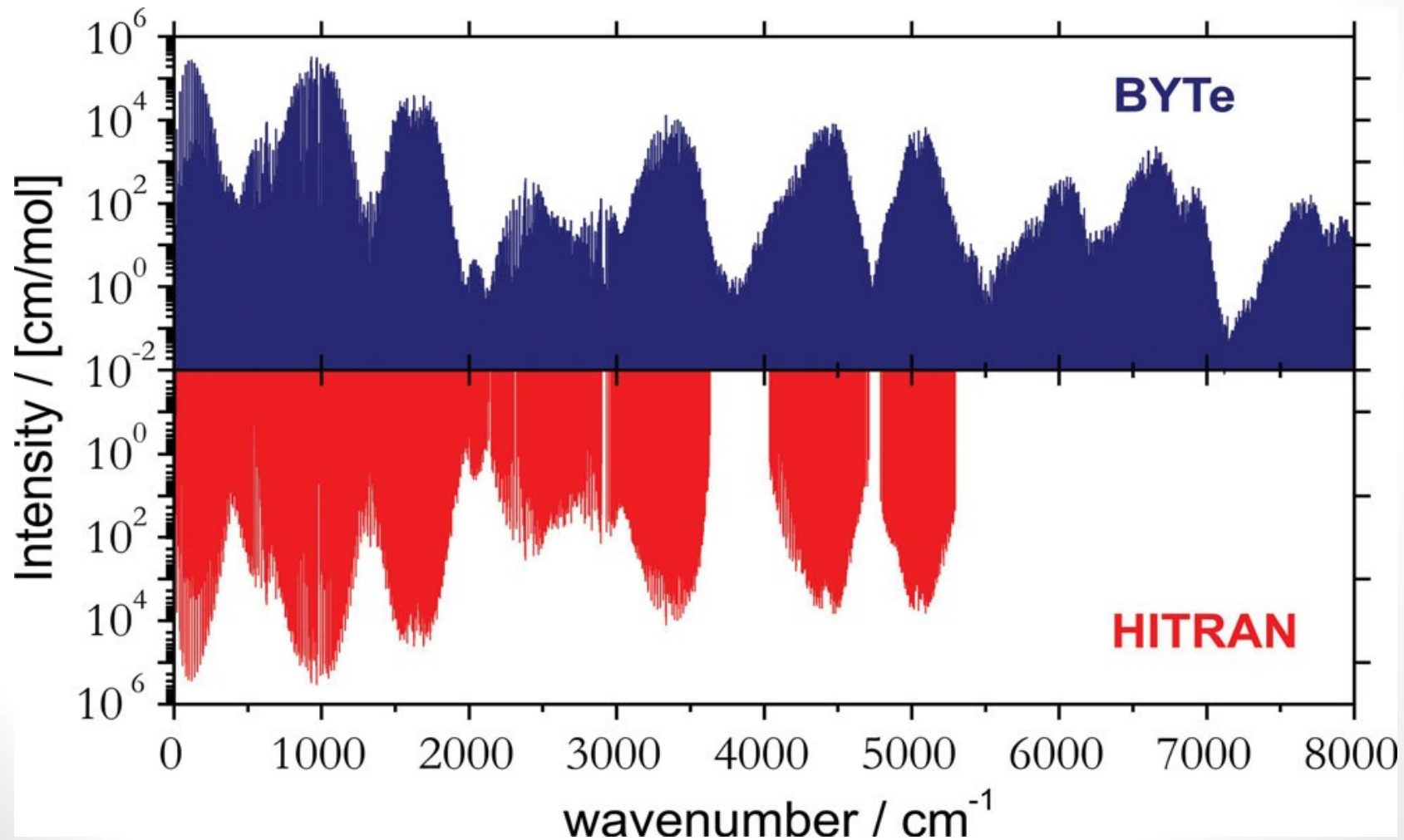
Спектральный состав атмосферы экзопланет

- 1. Моделирование молекулярных спектров при повышенных температурах**
- 2. Тонкая и сверх тонкая структура энергетических уровней**
- 3. Радиационные характеристики переходов**
- 4. Моделирование формы и ширины спектральных линий**
- 5. Оценка заселенностей уровней в равновесных и квазиравновесных условиях**

Моделирование атмосферы экзопланет



Моделирование атмосферы экзопланет



Изотопическое фракционирование

$$K_{eq} = e^{-\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}} \quad \Delta_r G^\ominus = -RT \ln K_{eq}$$

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \Delta S_T$$

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad \frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_m^\ominus}{RT^2}$$



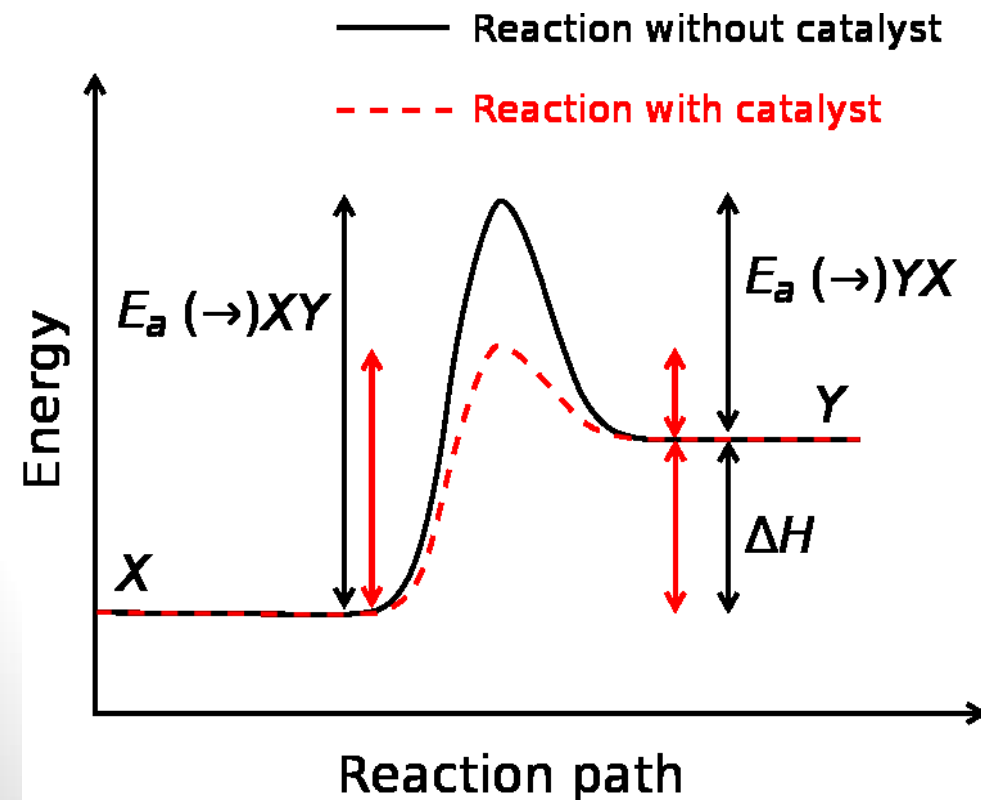
Константа скорости реакции (формула Аррениуса)

$$k = Ae^{-E_a/(RT)}$$

$$\ln(k) = \frac{-E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln(A)$$

$$k = A(T/T_0)^n e^{-E_a/(RT)}$$

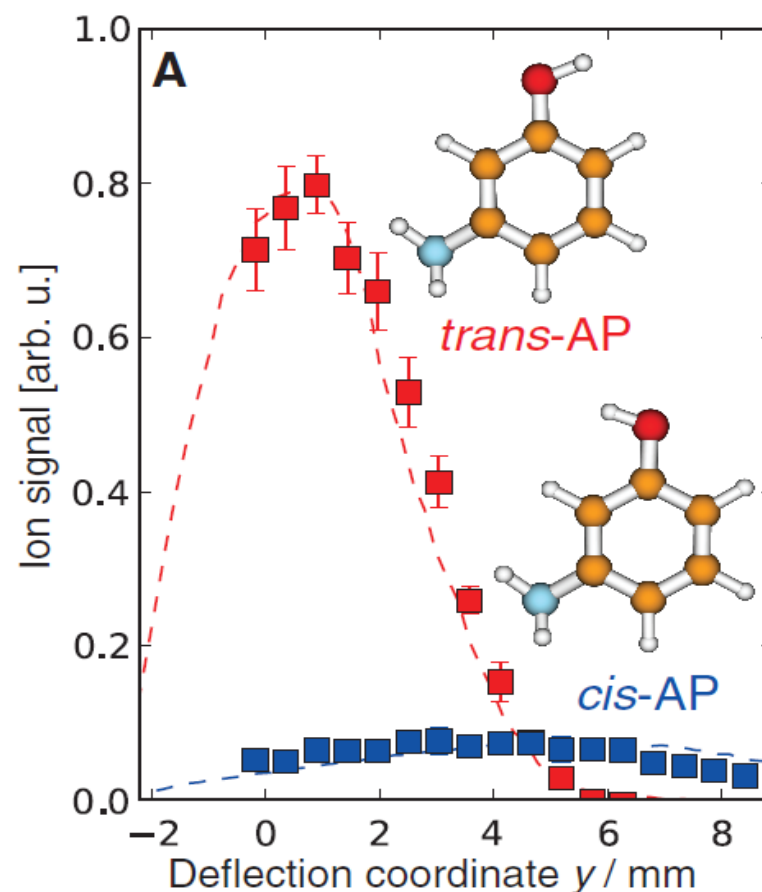
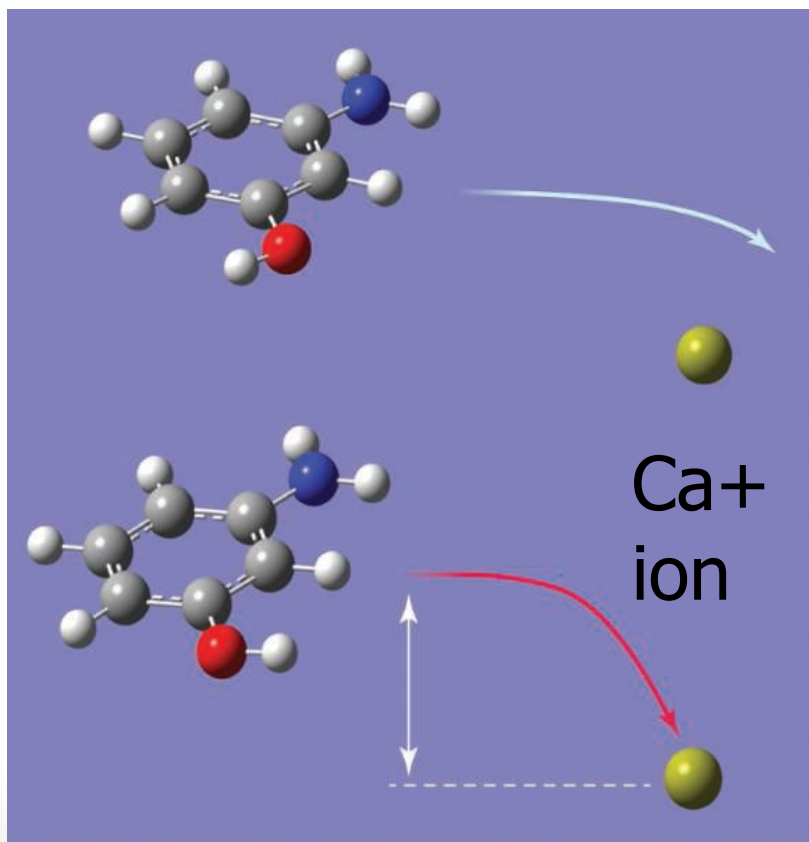
$$k = A \exp \left[- \left(\frac{E_a}{RT} \right)^\beta \right]$$

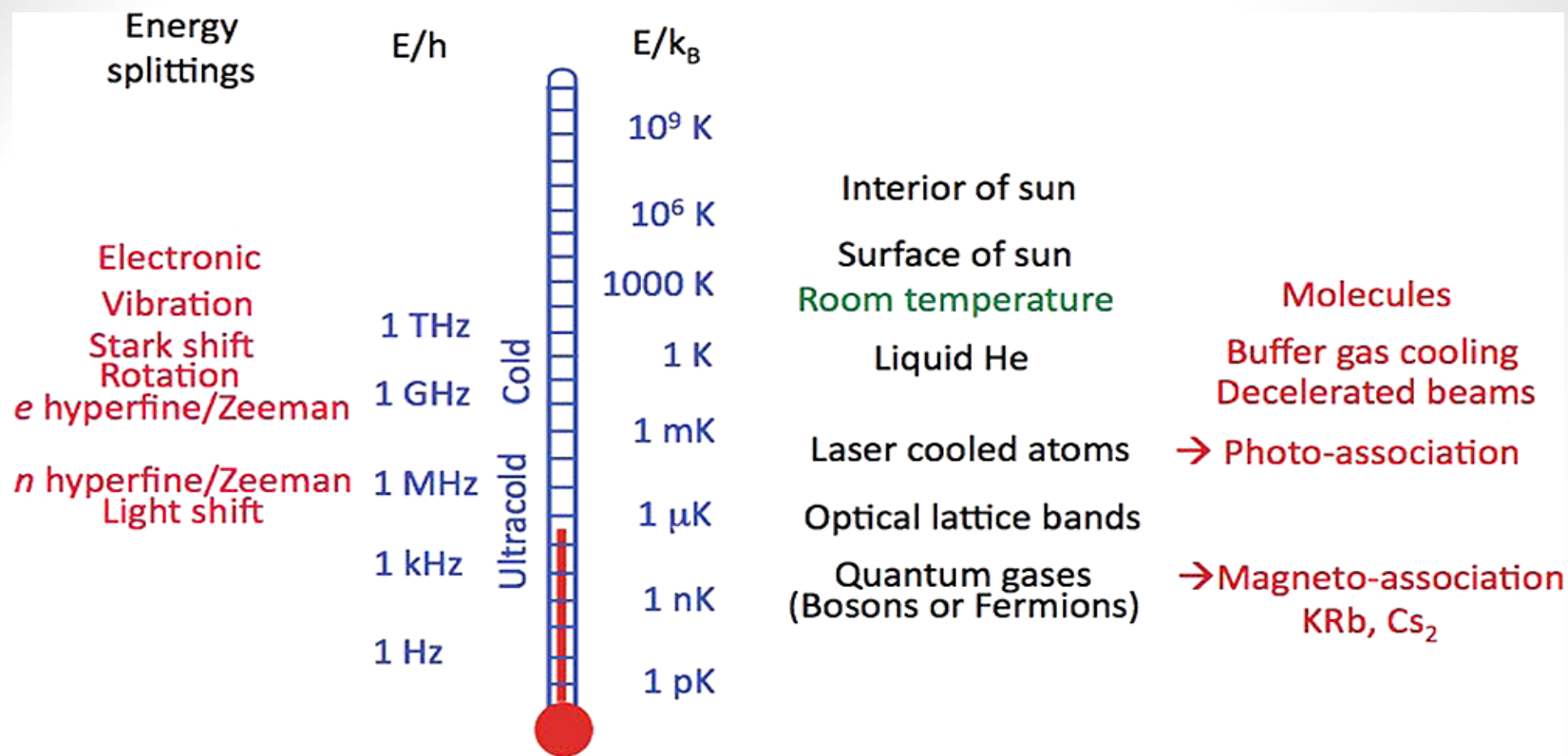


$$k_{\text{nonpolar}} = 2\pi e \left(\frac{\alpha}{\mu} \right)^{1/2} - \text{Langevin}$$

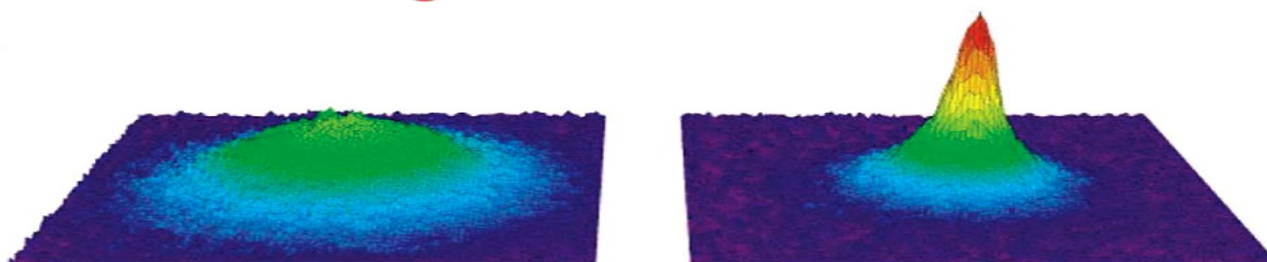
$$\frac{k_{\text{dipolar}}}{k_{\text{nonpolar}}} = \frac{(2\pi q / \mu^{1/2}) [\alpha^{1/2} + c\mu_D (2/\pi kT)^{1/2}]}{2\pi q (\alpha/\mu)^{1/2}}$$

3-aminophenol

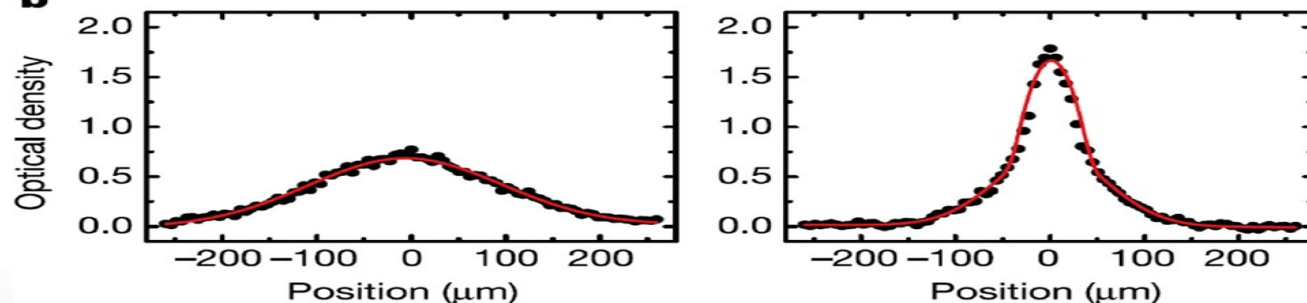




a



b



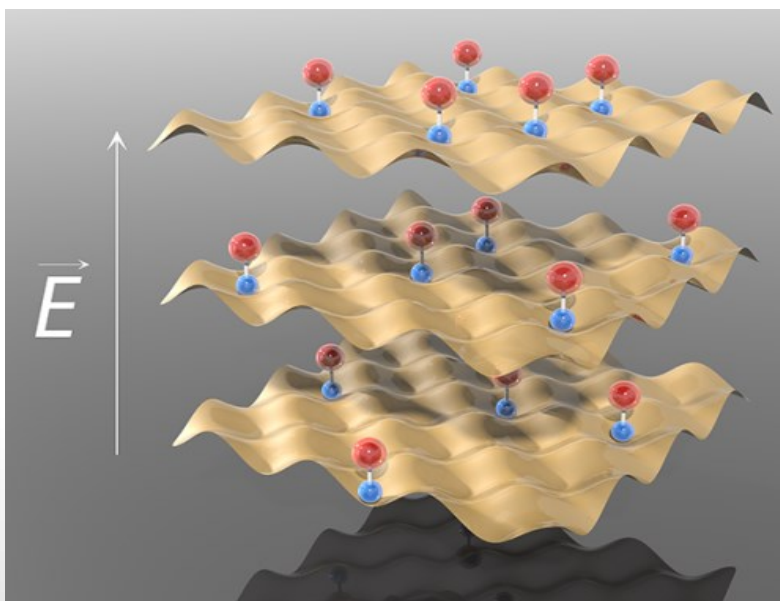
Ультрахолодные молекулы

polar molecule	city/country of the group	T
$^{40}\text{K}^{87}\text{Rb}$	Boulder, CO, U.S.A.	$\sim 250 \text{ nK}$
$^{40}\text{K}^{87}\text{Rb}$	Boulder, CO, U.S.A.	$\approx 300 \text{ nK}$
$^{41}\text{K}^{87}\text{Rb}$	Tokyo, Japan	$\sim 130 \mu\text{K}$
Sr^{19}F	New Haven, CT, U.S.A.	$\sim 300 \mu\text{K}$
$^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$	New Haven, CT, U.S.A.	$\sim 100 \mu\text{K}$
$^7\text{Li}^{133}\text{Cs}$	Heidelberg, Germany	$\sim 260 \mu\text{K}$
$^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$	New Haven, CT, U.S.A.	
$^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$	São Paulo, Brazil	$\sim 150 \mu\text{K}$
$^{23}\text{Na}^{133}\text{Cs}$	Rochester, NY, U.S.A.	$\sim 260 \pm 130 \mu\text{K}$

Ультрахолодные молекулы
Бозе - Эйнштейна конденсаты

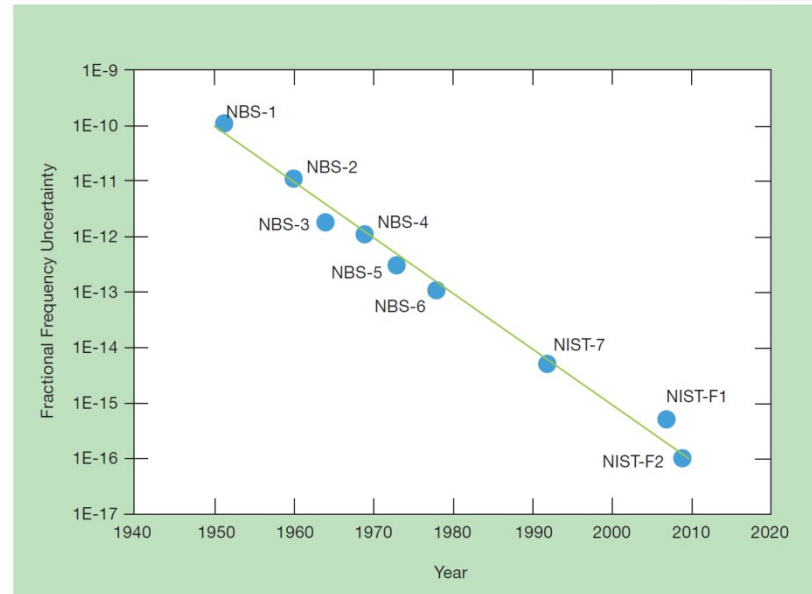
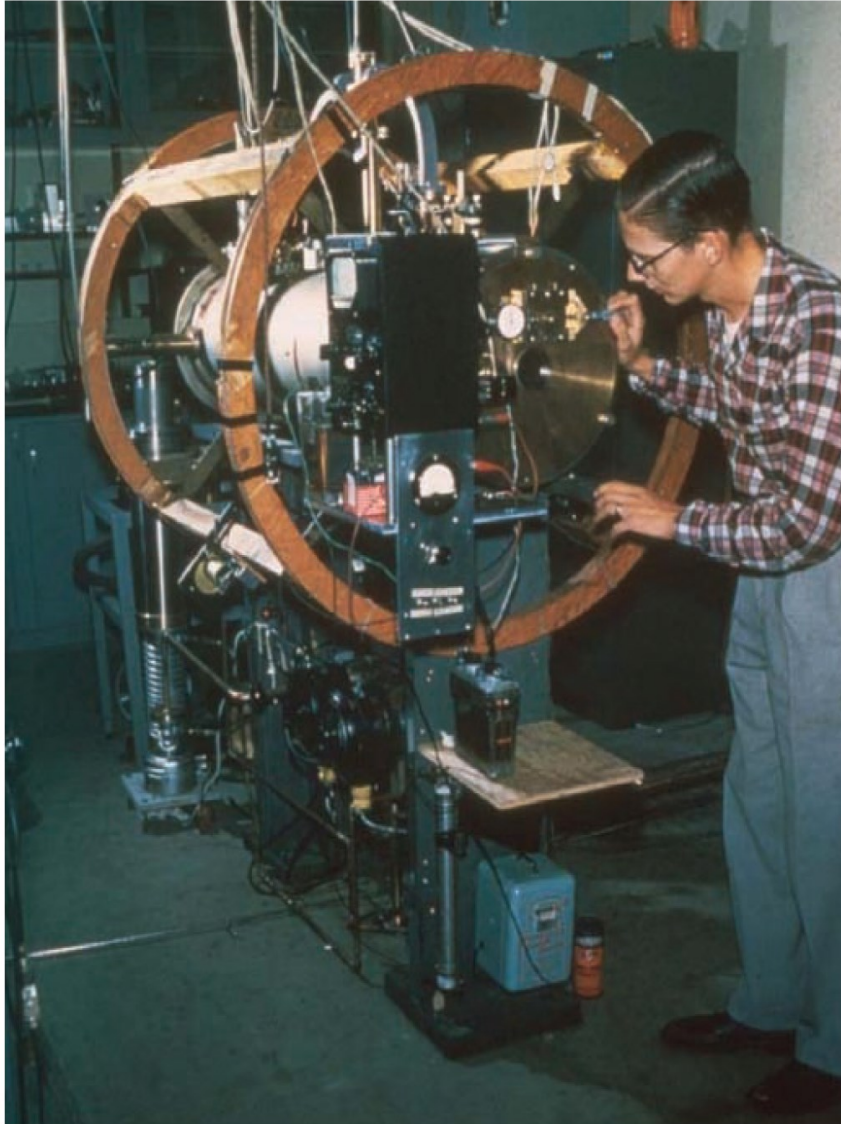
$$\lambda_{DB}(T) = 2\sqrt{\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \frac{\pi}{k_B T}}$$

- Спектроскопия высокого разрешения:
 - ✓ Новые стандарты времени и частоты
 - ✓ Проверка фундаментальных физических теорий
- Кинетика химических реакций:
 - ✓ Когерентный контроль внешним электромагнитным полем
 - ✓ Моделирование реакций в межзвездных облаках
- Квантовая информатика: кубиты квантовых компьютеров



G. Quémener, and P. S. Julienne,
Ultracold Molecules under Control!
Chemical Reviews **112**, 4949 (2012)

Эталоны времени и частоты



Cesium Frequency Standard	Lifetime as Experimental or Operational Device	Years of Operation as NPFS	Linewidth	Length of Ramsey Cavity	Best Published Accuracy
NBS-1	1952–1962	1959–1960	300 Hz	55 cm	1×10^{-11} [44]
NBS-2	1959–1965	1960–1963	110 Hz	164 cm	8×10^{-12} [44]
NBS-3	1959–1970	1963–1970	48 Hz	366 cm	5×10^{-13} [45]
NBS-4	1965–1990s	NA *	130 Hz	52.4 cm	3×10^{-13} [46]
NBS-5	1966–1974	1972–1974	45 Hz	374 cm	2×10^{-13} [46]
NBS-6	1974–1993	1975–1993	26 Hz	374 cm	8×10^{-14} [48]
NIST-7	1988–2001	1993–1998	62 Hz	155 cm	5×10^{-15} [51]

Table 1. Summary of NIST cesium beam primary frequency standards, including the best published accuracy number.

Фонтан атомов цезия

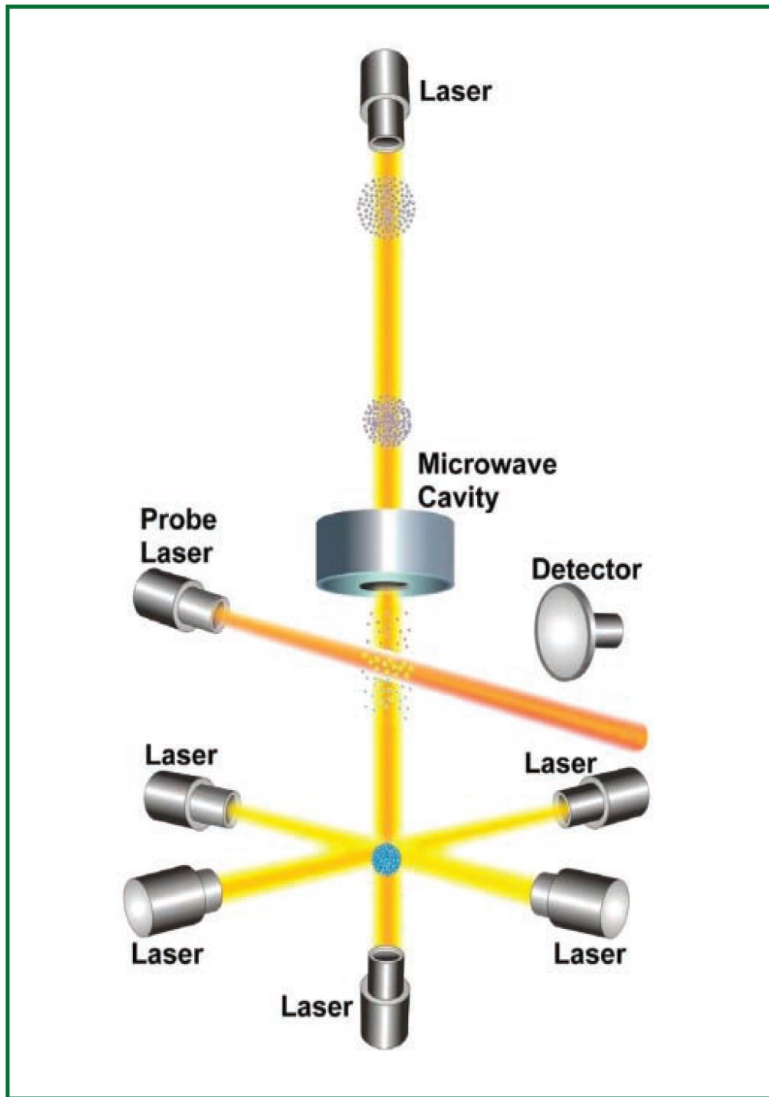
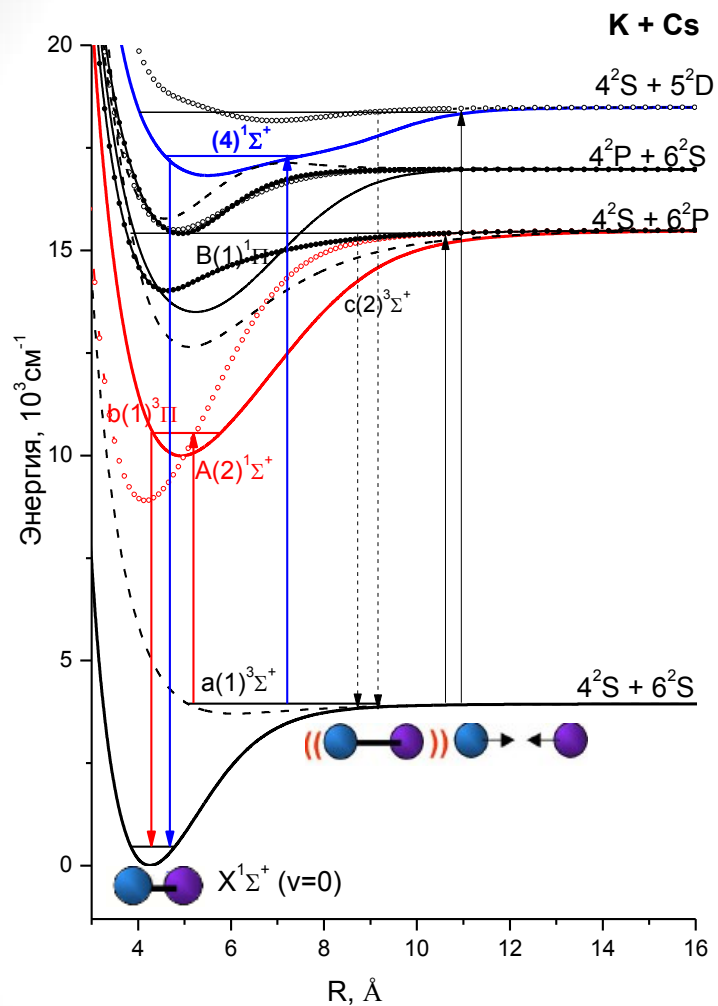


Figure 16. Simplified schematic diagram of a cesium fountain that uses laser cooling.



Figure 17. The cesium fountain standard NIST-F1.

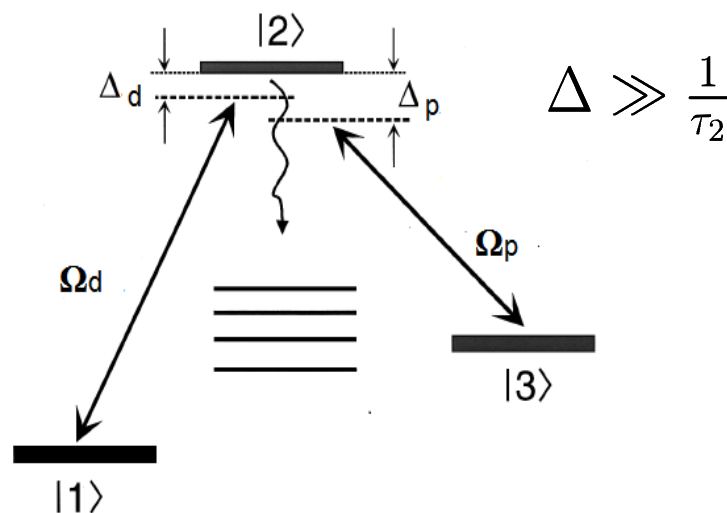
Фотоассоциация ультрахолодных атомов



$$P_{i \leftrightarrow f}^{v' J' \leftrightarrow v'' J''} \sim \nu_{if} |M_{if}|^2$$

$$M_{if}^{v' J' \leftrightarrow v'' J''} = \langle v_i^{J'} | d_{if} | v_f^{J''} \rangle$$

STIRAP



$$\hbar \Omega_{i \leftrightarrow f} = \sqrt{\frac{2\pi I_L}{c}} |M_{if}|$$

Bergmann, Theuer, and Shore
Coherent population transfer among quantum states
 Reviews of Modern Physics, **70**, 1003 (1998)