

# ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ ДИНАМИКА ПРОПИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ: РОЛЬ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ

*А. Л. Малиновский\**, *А. А. Макаров\*\**, *Е. А. Рябов\*\*\**

*Институт спектроскопии Российской академии наук  
142190, Троицк, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 15 июня 2007 г.

Проведено исследование динамики внутримолекулярного перераспределения колебательной энергии из первоначально возбужденной моды  $\nu_{\text{HC}}$  в молекуле пропина  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$  и еще в трех молекулах с замещением одного из атомов водорода метильной группы на атом хлора (пропаргилхлорид), на радикал  $\text{OH}$  (пропаргиловый спирт) и на радикал  $\text{NH}_2$  (пропаргиламин). Зондирование осуществлялось с использованием спектроскопии антистоксова комбинационного рассеяния света. Измеренные скорости  $W$  девозбуждения моды  $\nu_{\text{HC}}$  лежат в диапазоне  $10^9$ – $10^{10}$   $\text{c}^{-1}$ . Существенная особенность динамики — неполное перераспределение энергии из моды  $\nu_{\text{HC}}$ , особенно отчетливо проявляющееся в молекулах  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$  и  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$ , где относительный уровень  $\sigma$  остаточной энергии в моде  $\nu_{\text{HC}}$  соответственно составляет приблизительно 0.54 и 0.25. Проведен теоретический анализ, устанавливающий связь между параметрами  $W$  и  $\sigma$ , с одной стороны, и с плотностью  $\rho$  так называемых состояний бани (bath states), ответственных за эффект перераспределения колебательной энергии, с другой. Показано, что требуемые величины  $\rho$  для всех исследованных молекул могут быть объяснены только эффектом сильного колебательно-вращательного перемешивания в бане, в результате которого проекция полного углового момента на ось молекулы перестает быть «хорошим» квантовым числом.

PACS: 34.30.+h, 31.70.Nq, 33.20.Ea, 33.20.Fb, 33.20.Vq

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В области низких колебательных энергий структура состояний многоатомной молекулы в целом соответствует стандартной картине нормальных мод и разделению колебательных и вращательных степеней свободы. Поправки к этой картине, как правило, вписываются в рамки теории возмущений, хотя нередко встречается случайная близость состояний нулевого приближения, обуславливающая их сильное перемешивание за счет межмодового ангармонизма (хрестоматийный пример — резонанс Ферми в молекуле  $\text{CO}_2$  [1]) или колебательно-вращательного взаимодействия. С ростом колебательной энергии, однако, когда близость уровней становится закономерной, нелинейные взаимодействия мод растут, пе-

ремешивание приобретает глобальный характер, в результате чего происходит переход от регулярного движения к хаотическому [2]. Одно из важных проявлений динамического хаоса — эффект внутримолекулярного колебательного перераспределения (intramolecular vibrational redistribution, IVR), представляющий первостепенный интерес для таких областей, как теория мономолекулярных реакций, лазерная фотохимия, спектроскопия возбужденных колебательных состояний и др. (для обзора см. ссылки [3–8]).

Эффект IVR — фундаментальное явление, при- сущее, по-видимому, любой многоатомной молекуле, если она достаточно сильно возбуждена. Он, в частности, приводит к тому, что «яркое» колебательное состояние (фундаментальное или обертонное), наблюдаемое в оптическом спектре и характеризующее соответствующую оптически активную степень свободы молекулы, не является в области хаоса собственным состоянием колебательно-вращательного

\*E-mail: almalino@isan.troitsk.ru

\*\*E-mail: amakarov@isan.troitsk.ru

\*\*\*E-mail: ryabov@isan.troitsk.ru

гамильтониана молекулы. Как следствие, энергия из этого состояния, будучи первоначально в нем сконцентрирована (например, в результате возбуждения достаточно коротким лазерным импульсом), с течением времени перераспределяется по остальным степеням свободы молекулы.

Как объекты исследования в этой области, первостепенный интерес представляют

а) энергетические границы, выше которых эффект IVR имеет место для различных молекул [3, 9–13];

б) статистика интенсивностей спектральных линий и расстояний между ними [14–16] в связи с существующими моделями динамического хаоса [17];

в) микроволновые спектры чисто вращательных переходов, которые содержат весьма отчетливую качественную информацию о существовании (или отсутствии) эффекта IVR, а также позволяют оценить некую среднюю по модам скорость процесса [18–22];

г) формы спектров колебательных переходов на предмет получения информации о динамике IVR применительно к конкретной исследуемой моде [3, 5, 7, 16, 23–26];

д) наконец, собственно, сама эта динамика, измеренная в реальном времени [6, 27–31].

Эксперимент в настоящей работе относится к последнему из перечисленных выше пунктов — исследованию динамики IVR с временным разрешением. Эксперимент выполнен в газе относительно низкого давления с четырьмя молекулами,  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ ,  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$  и  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{NH}_2$ , общей для которых является расположенная на конце ацетиленовой группа. Ранее было обнаружено, что молекулы этого типа чрезвычайно удобны как объекты для спектроскопии колебательного хаоса. Причин тому две.

1. Для многих из них достаточно всего лишь одного кванта возбуждения высокочастотной моды, которая отвечает концевой ацетиленовой связи  $\text{H}-\text{C}$ , чтобы попасть в область хаоса. Это обстоятельство позволяет осуществлять спектроскопию в сильной полосе  $|v_{\text{HC}} = 0\rangle \rightarrow |v_{\text{HC}} = 1\rangle$  ( $v$  — колебательное квантовое число), при этом наличие эффекта IVR диагностируется по превращению каждой колебательно-вращательной линии в мультиплет.

2. Время IVR из моды  $v_{\text{HC}}$  относительно велико (вплоть до сотен пикосекунд), поэтому огибающие мультиплетов в ряде случаев оказываются меньше, чем расстояния между ними, что делает в данном случае спектроскопию высокого разрешения весьма информативной.

Эти два обстоятельства были впервые отчетли-

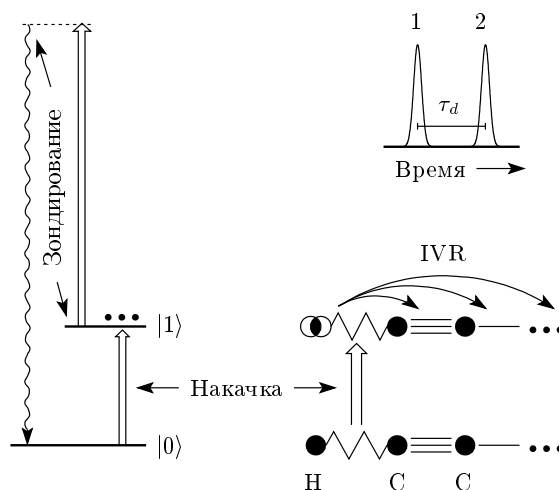


Рис. 1. Исследование динамики перераспределения колебательной энергии из моды  $v_{\text{HC}}$  в пропине и в его производных с использованием спектроскопии антистоксова КР. Сигнал КР (частота которого показана волнистой стрелкой в левой части рисунка) пропорционален населенности уровня  $|v_{\text{HC}} = 1\rangle$ . Динамика IVR диагностируется по зависимости сигнала от времени  $\tau_d$  задержки зондирующего лазерного импульса 2 по отношению к импульсу 1, возбуждающему состояние  $|v_{\text{HC}} = 1\rangle$

во продемонстрированы в работе [16]. Дальнейшие многочисленные работы рассмотрены в обзоре [5].

Наша работа использует отмеченные особенности и то дополнительное обстоятельство, что колебание концевой ацетиленовой связи  $\text{H}-\text{C}$  обладает довольно высоким значением сечения комбинационного рассеяния (КР). Эксперимент осуществлялся по схеме «накачка–зондирование» с временным разрешением. Иллюстрация дана на рис. 1.

Селективно возбуждался фундаментальный переход моды  $v_{\text{HC}}$  и измерялась зависимость населенности верхнего уровня от времени задержки между возбуждающим и зондирующим импульсами. Эта населенность определялась по сигналу антистоксова спонтанного КР, инициируемого зондирующим импульсом. Как было показано в целом ряде работ [3, 9, 11–13], интегральная интенсивность антистоксова КР в спектральном диапазоне, отвечающем какой-либо исследуемой моде молекулы, пропорциональна энергии, запасенной в этой моде.

Детали эксперимента описаны в разд. 2. Сразу отметим качественный результат: эффект IVR наблюдается для всех четырех молекул. Этот факт, по крайней мере для  $\text{HCCCH}_3$  и  $\text{HCCCH}_2\text{Cl}$ , является интригующим, так как ранее считалось [5, 16], что в

этих молекулах одного кванта в моде  $\nu_{\text{НС}}$  недостаточно, чтобы эффект IVR вообще имел место. Этот вывод был сделан на основании спектральных измерений в охлажденном молекулярном пучке, где начальными были состояния с малыми вращательными квантовыми числами. В нашем случае заселены состояния с большими вращательными квантовыми числами (максимум вращательного распределения приходится на  $J = 18$  для  $\text{HCCCH}_3$  и  $J = 32$  для  $\text{HCCCH}_2\text{Cl}$ ), и наша гипотеза состоит в том, что ключевую роль в возникновении IVR играют колебательно-вращательные взаимодействия. В чем именно состоит эта роль, следует из теоретической модели, рассмотренной в разд. 3. В рамках модели исследуется связь следующих трех величин:

а)  $W$  — скорости IVR, которая оценивается из измеренной зависимости сигнала КР от времени задержки;

б)  $\sigma$  — так называемого фактора разбавления (dilution factor), оцениваемого по относительному уровню сигнала КР при задержках, значительно превышающих время IVR (настолько, насколько это позволяют столкновения молекул в газе);

в)  $\rho$  — плотности состояний бани (с энергией, близкой к энергии первоначально возбужденного состояния), рассчитываемой исходя из частот колебаний молекулы, а также в рамках предполагаемых правил отбора для ангармонических и колебательно-вращательных взаимодействий.

Далее оценивается, что сама по себе плотность колебательных состояний значительно меньше той величины  $\rho$ , которая была бы способна объяснить наблюдаемую пару величин ( $W, \sigma$ ). Эта оценка справедлива для всех четырех молекул, а, по крайней мере, для двух из них,  $\text{HCCCH}_3$  и  $\text{HCCCH}_2\text{Cl}$ , требуемые величины  $\rho$  могут быть объяснены только тем, что запрет на изменение проекции углового момента на ось молекулы при внутримолекулярных переходах из начального возбужденного состояния в баню снимается полностью. Трактовка экспериментальных результатов в рамках рассмотренной модели — предмет разд. 4, а возможные следствия — предмет обсуждения в заключительном разд. 5.

Эффект колебательно-вращательного перемешивания как сопутствующий IVR довольно интенсивно исследовался для электронно-возбужденных состояний, главным образом, больших ароматических молекул с использованием флуоресцентной спектроскопии (для обзора см. [32]). Для основного электронного состояния наличие эффекта обсуждалось в работе [33], где экспериментально наблюдалось исчезновение отклонения молекул  $\text{POCl}_3$  в

неоднородном электрическом поле при их нагреве до достаточно высокой температуры<sup>1)</sup>. Ряд результатов был получен для очень высоких колебательно-возбужденных состояний простых молекул (ацетилена [35] и формальдегида [36]) с использованием так называемой накачки индуцированным излучением (stimulated emission pumping, SEP). Что касается спектроскопии низких колебательных уровней, то имеется работа [37], в которой исследовался ИК-спектр высокого разрешения молекулы этилового спирта. Наблюдалось колебательно-вращательное перемешивание, и именно оно было названо причиной эффекта IVR в этой молекуле. В более ранних работах [10, 38, 39] колебательно-вращательное перемешивание было привлечено как гипотеза для объяснения интенсивности ИК-флуоресценции, сопутствующей возбуждению метильной связи C—H в ряде молекул.

Место нашей работы и ее выводов в данном ряду публикаций — также предмет обсуждения в разд. 5.

## 2. ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Схема экспериментальной установки показана на рис. 2. Молекулы возбуждались импульсом излучения параметрического генератора света (optical parametric oscillator, OPO), настроенным на центр полосы перехода  $|\nu_{\text{НС}} = 0\rangle \rightarrow |\nu_{\text{НС}} = 1\rangle$  ( $3330\text{--}3335\text{ см}^{-1}$ ). Параметрический генератор был построен на основе кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  (с накачкой от  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазера). Длительность его импульса примерно 20 пс, ширина спектра, измеренная методом нелинейного суммирования частот, примерно  $50\text{ см}^{-1}$  (что несколько больше ширины контура вращательной полосы даже для самой легкой из молекул — пропина — и заметно больше для прочих), энергия 0.2–0.3 мДж.

Фактором, ограничивающим величину энергии зондирующего импульса ( $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазер, длина волны 1.064 мкм, длительность импульса по полувывсоте 37 пс), являлись эффекты нелинейного взаимодействия интенсивного лазерного излучения с молекулами, выразившиеся, например, в появлении бесструктурной люминесценции в широком спектральном диапазоне. Возникновение люминесценции носило пороговый по энергии характер с различным

<sup>1)</sup> Позднее, в работе [34], отсутствие отклонения некоторых молекул при оптическом возбуждении предположительно в область колебательного хаоса было приписано перемешиванию скорее за счет штарк-эффекта, нежели колебательно-вращательного взаимодействия.

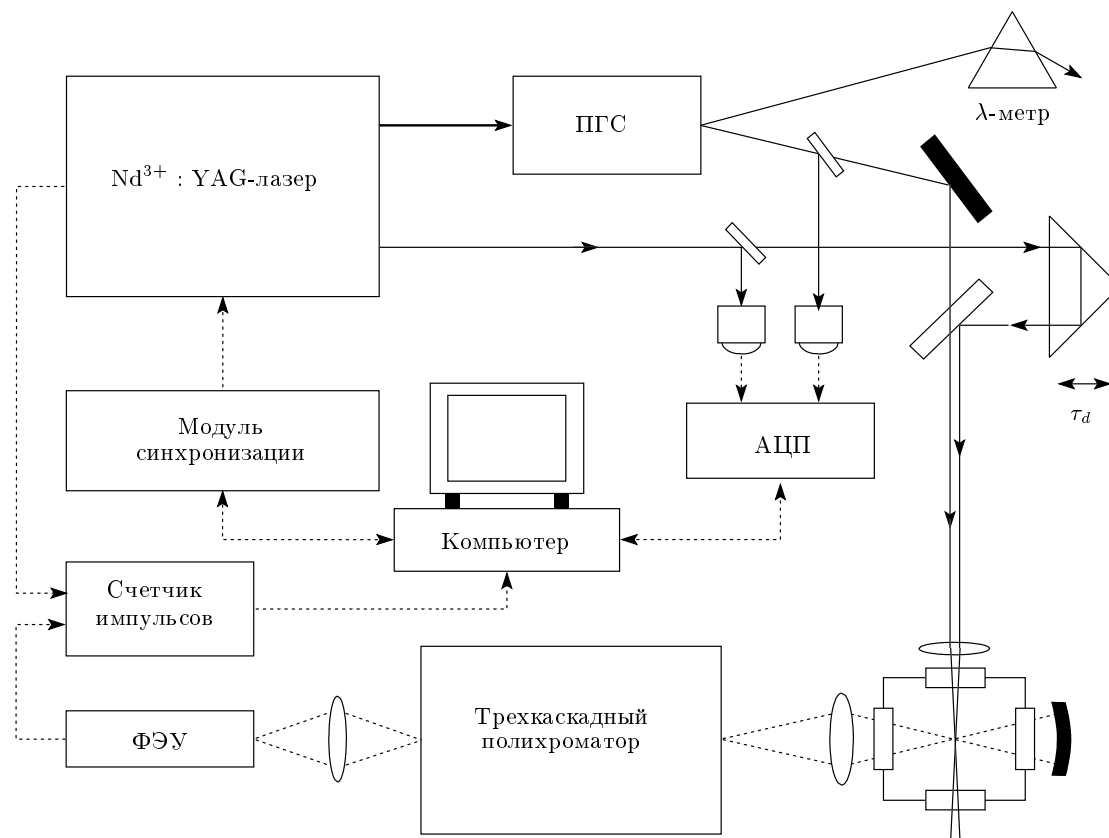


Рис. 2. Схема экспериментальной установки: ПГС — параметрический генератор света; АЦП — аналого-цифровой преобразователь; ФЭУ — фотоумножитель. Остальные детали см. в тексте

порогом для разных веществ<sup>2)</sup>. Регулярные измерения проводились при интенсивности зондирующего излучения ниже критической, как минимум, в полтора раза, что для разных молекул соответствовало энергии импульса от 2 до 6 мДж.

Профиль пятна возбуждающего излучения в области каустики был таков, что в отверстие диаметром 200 мкм проходило приблизительно 60% энергии; диаметр перетяжки зондирующего луча был заметно уже — не более 100 мкм на уровне 1/10 от максимума интенсивности. Возбуждающий и зондирующий импульсы совмещались посредством дихроичного зеркала и фокусировались соосно в кювету с газом. Поляризации лучей были взаимно перпендикулярны. Временная задержка между импульсами устанавливалась при помощи механически переме-

щаемой призмы, точность определения местоположения которой составляла  $\pm 0.05$  мм. Нулевое значение задержки определялось по максимуму сигнала на суммарной частоте  $\omega_{\text{РО}} + 2\omega_{\text{YAG}}$ , генерируемой в кристалле  $\text{LiIO}_3$ ; точность такой привязки составляла  $\pm 3.3$  пс. Частота повторения импульсов равнялась 12.5 Гц.

Из области каустики зондирующего луча КР-излучение коллимировалось на входную щель трехкаскадного полихроматора, «прозрачного» в диапазоне 785.7–788.1 нм, который полностью охватывал антистоксово положение полосы  $\nu_{\text{НС}}$ . Оно регистрировалось в режиме счета фотонов с помощью фотоумножителя Hamamatsu H7421-50 и стробируемого счетчика фотонов SR400.

Исследуемые вещества были приобретены у коммерческих производителей. Степень их чистоты составляла, согласно спецификации, 96–99%. На предварительной стадии осуществлялась пропись спектров ИК-поглощения веществ как в исходном виде, так и подвергшихся облучению в условиях, ти-

<sup>2)</sup> Собственно, именно само наличие указанных эффектов привело к необходимости отказаться от использования второй гармоники неодимового лазера в качестве инструмента зондирования, поскольку для излучения с длиной волны 532 нм порог возникновения паразитных эффектов был значительно ниже.

пичных для проводимых экспериментов (примерно 20000 импульсов), с целью контроля. Изменений количества и состава вещества в результате облучения обнаружено не было.

Выбор давления газа, что является одним из важных факторов, определяющих чувствительность измерений, для каждого из исследуемых веществ требовал учета разного рода обстоятельств. Для пропина диапазон допустимых давлений был широк, будучи ограничен сверху давлением приблизительно 80 Торр. (При больших давлениях и при нашей длине газовой кюветы поглощение возбуждающего излучения слоем газа до каустики приводило к тому, что абсолютная величина регистрируемого сигнала КР начинала уменьшаться.) Тем не менее реально эксперименты были выполнены при существенно меньшем давлении — 15 Торр.

Для молекул  $\text{HCCCH}_2\text{OH}$  и  $\text{HCCCH}_2\text{NH}_2$  предельно допустимое рабочее давление определялось давлением  $p_{sat}$  насыщенных паров при комнатной температуре. Стремясь уменьшить до минимума относительную концентрацию молекулярных агрегатов в облучаемом газе, мы проводили измерения при давлениях, не превосходящих половины величины  $p_{sat}$ , что для данных газов составило соответственно 5 и 15 Торр.

Наиболее интересной в данном отношении оказалась молекула  $\text{HCCCH}_2\text{Cl}$ , для которой лимитирующим фактором оказалось соотношение скорости IVR и скорости столкновительной релаксации. Сказанное выше проиллюстрировано результатами измерений на рис. 3. Видно, что изменение давления газа в шесть раз не сказывается заметным образом на скорости спада сигнала КР при малых временах задержки ( $\tau_d \lesssim 1$  нс), однако существенно уменьшает уровень сигнала при больших значениях  $\tau_d$ . Результаты этих измерений были обработаны [31] в рамках феноменологии, учитывающей как эффект IVR, не зависящий от давления, так и девозбужденные моды  $\nu_{\text{НС}}$  за счет столкновений. Помимо двух скоростей, одна из которых пропорциональна давлению, в модель также входит фактор разбавления  $\sigma$ , задающий тот уровень (ненулевой), к которому стремился бы сигнал при больших  $\tau_d$  в отсутствие столкновений. Функция  $f(t)$ , двойная свертка которой с контурами возбуждающего и зондирующего импульсов подгоняется под результаты эксперимента, имеет следующий вид:

$$f(t) = \theta(t) \{ (1-\sigma) \exp[-(1/\tau + kp)t] + \sigma e^{-kpt} \}, \quad (1)$$

где  $p$  — давление газа, разное для трех графиков на рис. 3, а  $\theta$  — тета-функция Хевисайда.

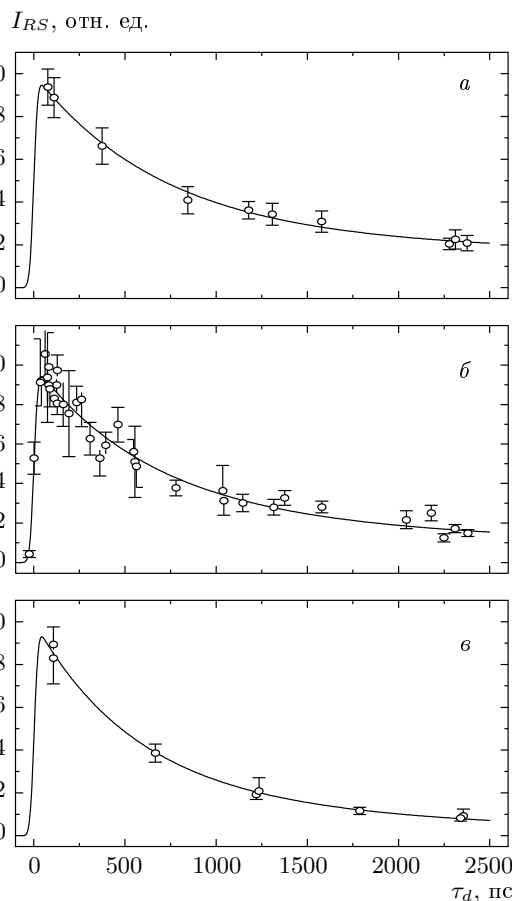


Рис. 3. Интегральный сигнал КР в полосе  $\nu_{\text{НС}}$  молекулы  $\text{HCCCH}_2\text{Cl}$  в зависимости от времени задержки  $\tau_d$ . Единица по оси ординат соответствует сигналу при нулевой задержке и бесконечно малой длительности возбуждающего импульса. Давление составляет 10 Торр (а), 24 Торр (б), 60 Торр (в). Ошибка измерений определяется статистикой фотоотсчетов. Сплошные кривые отвечают наилучшей модельной аппроксимации экспериментальных результатов (см. текст, сопутствующий формуле (1)). Параметры модели:  $\tau = 750$  пс,  $k = 8.5 \text{ мкс}^{-1} \cdot \text{Торр}^{-1}$ ,  $\sigma = 0.23$  [31]

Таким образом, в экспериментах с молекулой  $\text{HCCCH}_2\text{Cl}$  не удалось с полной уверенностью избавиться от влияния столкновений, так как получить приемлемое соотношение сигнал/шум при давлениях газа существенно ниже 10 Торр было весьма проблематично. Однако для остальных молекул, вследствие большей, чем у  $\text{HCCCH}_2\text{Cl}$ , скорости IVR, проблемы столкновений при указанных выше рабочих давлениях не существовало. Результаты представлены в разд. 4 после рассмотрения в разд. 3 модели,

более содержательной, нежели простая феноменологическая зависимость типа (1).

### 3. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

При описании процессов внутримолекулярного переноса энергии часто используется модель Биксона–Йортнера [40]. Состояние  $|P\rangle$  нулевого приближения с энергией  $\varepsilon$  взаимодействует с уровнями  $|Q_m\rangle$ , которые предполагаются эквидистантными, т. е. их энергии суть  $\varepsilon_m = \varepsilon + (\alpha + m)\rho^{-1}$ , где величина  $\rho$  имеет смысл плотности состояний, а параметр сдвига  $\alpha$  лежит в интервале  $(-1/2, 1/2)$ . Матричные элементы оператора взаимодействия  $V_m = \langle P|\hat{V}|Q_m\rangle$  предполагаются не зависящими от  $m$ . С допущением, что  $m$  меняется в бесконечных пределах, модель имеет аналитическое решение [41]. Наша модель отличается от базовой модели Биксона–Йортнера в ряде аспектов; эти различия обсуждаются ниже в связи с ситуацией, реализующейся в нашем эксперименте.

Начнем с того, что состояние  $|P\rangle$  у нас это  $|v_{\text{НС}} = 1, \mathbb{V}, J, M, \mathbb{K}\rangle$ , где  $\mathbb{V}$  схематично означает набор чисел заполнения  $v_i$  колебательных мод  $\nu_i$ , отвечающий какому-либо из заселенных при комнатной температуре колебательных состояний,  $J$  — полный угловой момент молекулы,  $M$  — его проекция на произвольную ось в лабораторной системе координат,  $\mathbb{K}$  — квантовое число, классифицирующее вращение молекулы в системе координат, связанной с ее главными моментами инерции. Поясним, что для молекулы пропина  $\text{HCCCH}_3$ , являющейся симметричным волчком (точечная группа симметрии  $C_{3v}$ )  $\mathbb{K} \equiv K$ , где  $K$  — проекция углового момента на ось симметрии молекулы. Для почти симметричных волчков, которыми являются остальные наши молекулы,  $\mathbb{K}$  обычно обозначается как  $K_a$  и приближенно ассоциируется с проекцией на ось, отвечающей в нашем случае наименьшему моменту инерции  $I_a$ , который довольно сильно отличается от двух других моментов инерции  $I_b \approx I_c$ . Энергия состояния  $|P\rangle$ , отсчитываемая от основного состояния, составляет (в единицах  $\hbar$ ):

$$\varepsilon \approx \nu_{\text{НС}} + \sum_i v_i \nu_i + BJ(J+1) + (A-B)K_a^2, \quad (2)$$

где колебательная энергия записана в гармоническом приближении, а энергия ротатора приближенно представлена как энергия симметричного волчка с вращательными постоянными [42]

$$A = \frac{\hbar}{2I_a}$$

и

$$B = \frac{1}{2} \left( \frac{\hbar}{2I_b} + \frac{\hbar}{2I_c} \right).$$

Далее,  $|Q_m\rangle$  — состояния с энергией вблизи энергии  $\varepsilon$  с  $v_{\text{НС}} = 0$  и с теми же значениями квантовых чисел  $J$  и  $M$ . Структура этих состояний и, следовательно, их взаимодействия с состоянием  $|P\rangle$  зависят от того, каков характер колебательного (колебательно-вращательного) движения в молекуле при данной энергии. В качестве иллюстрации приведен рис. 4. Отталкиваемся от гармонических состояний (рис. 4а)

$$|Q_m\rangle \equiv |\mathbb{V}_r\rangle = \prod_{i=1}^s |v_i^{(r)}\rangle \quad (3)$$

с энергиями

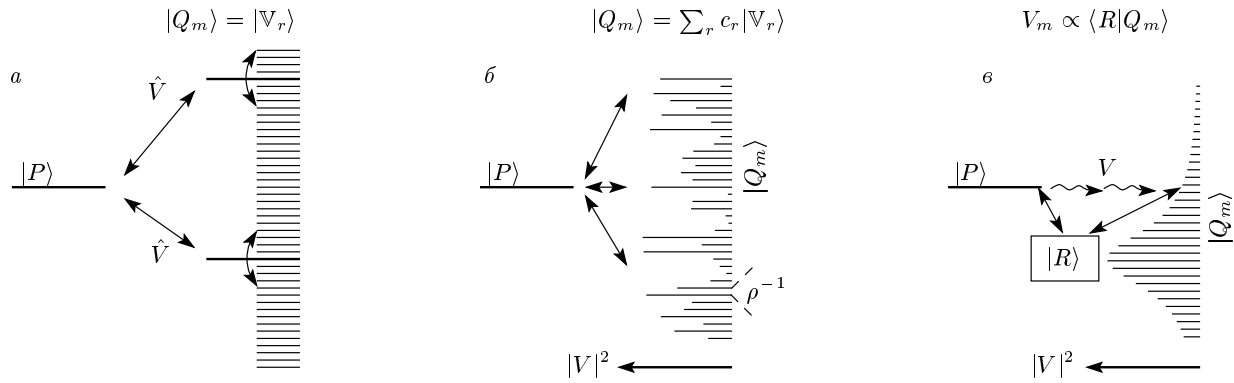
$$\sum_{i=1}^s v_i^{(r)} \nu_i \sim \varepsilon,$$

где  $s$  — число колебательных степеней свободы, и наложено единственное ограничение, что  $v_i^{(r)} = 0$  для того индекса  $i$ , который соответствует моде  $\nu_{\text{НС}}^{(3)}$ . В гармоническом базисе доминирует связь состояния  $|P\rangle$  с несколькими уровнями  $|R_k\rangle$ , задаваемая, например, ближайшими резонансами Ферми низких порядков (в частности, третьего порядка:  $\nu_{\text{НС}} \approx \nu_i + \nu_j$ ). Каждое из таких состояний связано с несколькими другими, и т. д. Если такое взаимодействие по цепочке приводит к сильному перемешиванию состояний  $|\mathbb{V}_r\rangle$ , так что формируются принципиально новые собственные состояния

$$|Q_m\rangle = \sum_r c_r |\mathbb{V}_r\rangle, \quad (4)$$

где в сумму входит много членов со случайными коэффициентами, то первоначальное взаимодействие перераспределяется по всему множеству состояний (рис. 4б). При этом может в той или иной мере сохраниться резонансная структура, как это показано на рис. 4в, и если для простоты ограничиться одним промежуточным состоянием  $|R\rangle$ , то величина матричного элемента взаимодействия состояния  $|P\rangle$  с каким-либо состоянием  $|Q_m\rangle$ , будет пропорциональна проекции состояния  $|R\rangle$  на это состояние  $|Q_m\rangle$ , т. е. она «случайна» в той же мере, в какой случайны коэффициенты разложения  $c_r$  в (4).

<sup>3)</sup> Для молекул  $\text{HCCCH}_3$  и  $\text{HCCCH}_2\text{Cl}$  это самая высокочастотная мода  $\nu_1$ , а для молекул  $\text{HCCCH}_2\text{OH}$  и  $\text{HCCCH}_2\text{NH}_2$  это мода  $\nu_2$ .



**Рис. 4.** Взаимодействие состояния  $|P\rangle$  с близкими по энергии состояниями  $|Q_m\rangle$ : *a* — когда состояния  $|Q_m\rangle$  близки по своим свойствам к гармоническим; *б* — когда состояния  $|Q_m\rangle$  являются случайными суперпозициями многих гармонических состояний; *в* — широкомасштабная огибающая взаимодействия, иллюстрирующая как роль резонанса Ферми, так и участие многих собственных состояний. Часто употребляемый жаргон:  $|P\rangle$  — «яркое» состояние нулевого приближения (zero-order bright state, ZOBS [7]);  $|Q_m\rangle$  — состояния «бани» (bath states);  $|R\rangle$  — «замочная скважина» (key-hole state [37]) или «дверной проем» (doorway state [43])

Сильное перемешивание состояний гармонического базиса — это как раз то свойство, которое в динамическом аспекте эквивалентно хаосу [44]. В свою очередь, для динамического хаоса характерна статистика собственных состояний, которая может быть промоделирована так называемым гауссовским ортогональным ансамблем (Gaussian orthogonal ensemble, GOE) случайных матриц. Мы в своей модели используем (см., например, [17, 45])

а) распределение Вигнера

$$\mathcal{F}(\Delta E) = \frac{\pi\rho^2}{2} \Delta E \exp\left[-\frac{\pi\rho^2}{4}(\Delta E)^2\right] \quad (5)$$

для статистики расстояний  $\Delta E$  между соседними уровнями  $|Q_m\rangle$ ;

б) распределение Поттера–Томаса

$$\mathcal{F}(U) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle U \rangle U}} \exp\left(-\frac{U}{2\langle U \rangle}\right) \quad (6)$$

для статистики квадратов матричных элементов взаимодействия  $U \equiv |V_m|^2 = |\langle P|\hat{V}|Q_m\rangle|^2$ , которая описывает их мелкомасштабные флуктуации (рис. 4б).

Динамика нашей системы задается уравнениями

$$\begin{aligned} \frac{da}{dt} &= -i \sum_m V_m b_m \exp[i(\varepsilon - \varepsilon_m)t], \\ \frac{db_m}{dt} &= -i V_m a \exp[-i(\varepsilon - \varepsilon_m)t], \end{aligned} \quad (7)$$

для амплитуды вероятности  $a$  состояния  $|P\rangle$  с энергией  $\varepsilon$  и амплитуд вероятности  $b_m$  состояний  $|Q_m\rangle$

с энергиями  $\varepsilon_m$ . Интересующие нас решения отвечают начальным условиям  $a|_{t=0} = 1, b_m|_{t=0} = 0$ . Как хорошо известно из аналитического решения для модели Биксона–Йортнера, на начальном этапе населенность  $|a|^2$  состояния  $|P\rangle$  экспоненциально убывает со скоростью  $W = 2\pi|V|^2\rho$  в течение временного промежутка, задаваемого величиной плотности состояний  $\rho$ . Далее имеет место частичный возврат в состояние  $|P\rangle$ , причем усредненная по времени величина  $|a(t)|^2$  зависит от безразмерного параметра  $\varkappa = W\rho$ . Расчеты с непостоянными (в отличие от модели Биксона–Йортнера) значениями величин  $\Delta E$  и  $V_m$ , в принципе, демонстрируют качественное такое же поведение. Однако по смыслу задачи нас интересует поведение ансамбля состояний  $|P\rangle$  (различные начальные колебательные состояния и различные значения вращательных квантовых чисел  $J$  и  $K_a$ ), другими словами, функция  $|a(t)|^2$ , усредненная по различным реализациям энергий  $\varepsilon_m$  и матричных элементов взаимодействия  $V_m$  в соответствии с распределениями (5) и (6).

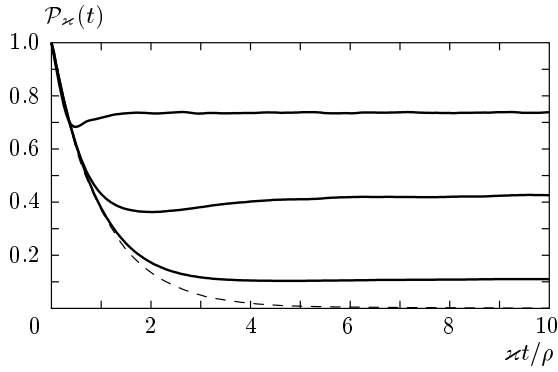
Такая работа была проведена. Для различных значений параметра  $\varkappa$ , который в данном случае равен

$$\varkappa = 2\pi\langle U_m \rangle \rho^2, \quad (8)$$

поскольку по определению

$$W = 2\pi\langle U_m \rangle \rho, \quad (9)$$

были рассчитаны функции  $\mathcal{P}_\varkappa(t) = \langle |a(t)|^2 \rangle_{\varepsilon, U}$ . Результаты численных экспериментов выборочно представлены на рис. 5. На начальном этапе эволюция



**Рис. 5.** Населенность состояния  $|P\rangle$  в зависимости от времени, усредненная по 10000 испытаний. Приведены кривые, соответствующие следующим значениям параметра  $x$  (в направлении сверху вниз): 0.05, 0.50, 5.00. Штриховой кривой для сравнения представлена чистая экспонента  $e^{-Wt} \equiv e^{-x t/\rho}$

населенности практически не зависит от параметра  $x$  и определяется целиком величиной  $W$  (9). Осцилляции, наблюдающиеся для модели Биксона–Йортнера, подавляются в результате усреднения, хотя небольшие флуктуации присутствуют. При больших временах населенность  $P_x$  стремится к стационарному значению, которое убывает с ростом  $x$ . Это стационарное значение находится в хорошем согласии с усредненной по ансамблю величиной  $\sigma$ , которая называется фактором разбавления. Ее определение для системы уравнений (7) состоит в следующем. Пусть  $\lambda_j$  есть  $j$ -е собственное значение при поиске решения в виде

$$a(t) = \tilde{a} \exp(-i\lambda t), \quad b_m(t) = \tilde{b}_m \exp(-i\lambda t),$$

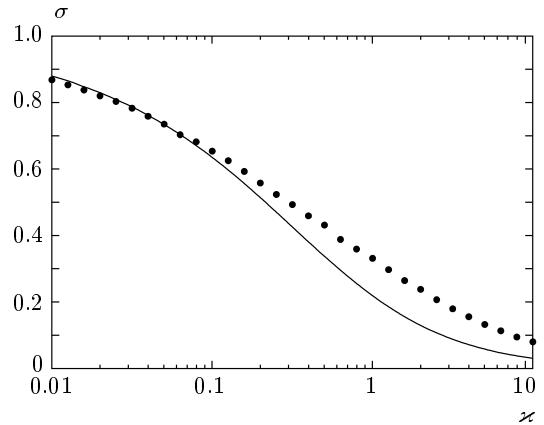
а  $(\tilde{a}^{(j)}, \tilde{b}_m^{(j)})$  — соответствующий собственный вектор. Тогда решение для амплитуды вероятности  $a$  с единичным начальным условием имеет вид

$$a(t) = \sum_j |\tilde{a}^{(j)}|^2 \exp(-i\lambda_j t). \quad (10)$$

Величина  $\sigma$  определяется как среднее по времени значение  $|a(t)|^2$ . Она равна

$$\sigma = \langle |a(t)|^2 \rangle_t = \sum_j |\tilde{a}^{(j)}|^4. \quad (11)$$

Зависимость этой величины, усредненной по множеству реализаций системы уравнений (7), от параметра  $x$  приведена на рис. 6. С точки зрения описания экспериментальных результатов, рассмотренная модель, в принципе, допускает варьирование таких параметров, как



**Рис. 6.** Фактор разбавления (11) как функция параметра  $x = W\rho$ . Точки — результаты численных экспериментов, в которых соответствующая уравнениям (7) задача на собственные значения и собственные векторы решалась со случайными наборами значений  $\varepsilon_m$  и  $V_m$ , генерируемыми в соответствии со статистическими распределениями (5) и (6). Сплошная кривая — предсказание модели Биксона–Йортнера с соответствующими значениями  $\rho$  и  $V$

- а) матричные элементы взаимодействия, которые связывают состояние  $|P\rangle$ , содержащее один квант в моде  $\nu_{\text{НС}}$ , с близкими по энергии состояниями  $|Q_m\rangle$ , в которых мода  $\nu_{\text{НС}}$  не возбуждена;
- б) плотности состояний  $|Q_m\rangle$ , в среднем наиболее сильно взаимодействующих с состояниями  $|P\rangle$  — такие состояния мы будем называть активными.

Мы привлекаем ряд предположений, позволяющих свести произвол к минимуму. В качестве взаимодействий в первую очередь рассматриваются ангармонические, которые в общем случае сильнее (по параметру Борна–Оппенгеймера), чем колебательно-вращательные взаимодействия того же порядка. Тогда интегральное взаимодействие состояния  $|P\rangle$  с состояниями  $|Q_m\rangle$  мало зависит от  $J$  и  $K_a$ . Также весьма вероятно, что оно слабо зависит от чисел заполнения других мод, поскольку резонансы Ферми низкого порядка включают в себя обмен кванта моды  $\nu_{\text{НС}}$  на кванты достаточно высокочастотных мод, которые практически не заселены при комнатной температуре. Таким образом, наше упрощающее предположение состоит в том, что для всего ансамбля состояний  $|P\rangle$  величина  $W$  является постоянной.

Другой параметр, плотность состояний  $\rho$ , рассчитывается исходя из известных значений частот колебаний молекулы, однако возможны различные сценарии в зависимости от того, каков характер перемешивания состояний бани.



1) Если предполагать, что за перемешивание ответственны только ангармонические взаимодействия, то  $K_a$  сохраняется и под  $\rho$  следует понимать плотность колебательных состояний с той же симметрией, что и у данного конкретного состояния  $|P\rangle$ . Обозначим эту величину как  $\rho_{vib}$ .

2) Другой предельный сценарий предполагает перемешивание всех близких по полной энергии состояний данной симметрии за счет колебательно-вращательных взаимодействий дополнительно к ангармоническим. Тогда для  $|P\rangle$  с энергией  $\varepsilon$  и вращательными квантовыми числами  $J$  и  $K_a$  плотность активных состояний можно выразить через рассчитанные величины  $\rho_{vib}$ , аргументы которых учитывают соответствующие разности вращательных энергий<sup>4)</sup>:

$$\rho \approx \sum_{K'_a=-J}^J \rho_{vib} \left[ \varepsilon + B (K_a^2 - K'^2_a) \right]. \quad (12)$$

Наконец, возможны промежуточные сценарии, которые можно идентифицировать по несовпадению экспериментальных результатов с предельными случаями.

В следующем разделе модель применяется в конкретной связи с экспериментом.

#### 4. РЕЗУЛЬТАТЫ

Варьируемым параметром при подгонке численных расчетов под экспериментальные результаты является величина  $W$ , характеризующая, как обсуждалось выше, скорость перераспределения энергии из состояний с равным единице числом заполнения моды  $\nu_{НС}$  (обозначенном в предыдущем разделе как  $|P\rangle$ ) в близлежащие колебательно-вращательные состояния. Другой входящий в модель параметр  $\rho$  подлежит расчету. В табл. 1 для ориентира приведены три значения плотности состояний (включая минимальное и максимальное) для каждой из исследуемых молекул. Первое значение,  $\rho_{vib}^{(0)}$ , относится к однократно возбужденному состоянию моды  $\nu_{НС}$  с нулевыми числами заполнения других мод. Оно рассчитано по количеству колебательных уровней с симметрией  $A_1$  в энергетическом интервале  $\pm 5 \text{ см}^{-1}$ , отсчитанном от энергии состояния  $|\nu_{НС} = 1\rangle$ . Вто-

рое значение,  $\langle \rho_{vib} \rangle_B$ , рассчитано для больцмановского ансамбля колебательных состояний с учетом сохранения симметрии. Третье значение,  $\langle \rho \rangle_B$ , рассчитано для больцмановского ансамбля колебательно-вращательных состояний в предположении, что квантовое число  $K_a$  может изменяться произвольно, а сохраняются только полный угловой момент  $J$  и симметрия. Процедура расчета величин  $\langle \rho \rangle_B$  основана на формулах типа (12) с учетом симметрии конкретной молекулы. Далее рассматриваем отдельно каждую из молекул.

##### 4.1. Пропин ( $\text{HCSSH}_3$ )

На рис. 7а приведены результаты измерений, выполненных при давлении 15 Торр, которое в данном случае достаточно мало, чтобы можно было не учитывать влияния столкновений. Базисным для сравнения теории и эксперимента является однопараметрическое семейство кривых  $\mathcal{P}_\varkappa(t)$  (см. рис. 5). Для каждого начального состояния  $|P\rangle$ , принадлежащего к какому-либо типу симметрии,  $A_1$ ,  $A_2$  или  $E$ , рассчитываются плотности состояний, отвечающие двум предельным случаям (см. обсуждение в конце разд. 3). Далее фиксируется значение подгоночного параметра  $W$ . Для него из полученных величин  $\rho(\mathbb{V}, J, K) \equiv \rho_P$  находятся величины  $\varkappa(\mathbb{V}, J, K) \equiv \varkappa_P$ . Затем берутся соответствующие функции  $\mathcal{P}_\varkappa(t)$  и суммируются для каждого момента времени со статистическими весами, отвечающими населенностям состояний  $|\mathbb{V}JK\rangle \equiv |P\rangle$ , после чего вычисляется двойная свертка полученной результирующей функции с контурами возбуждающего и зондирующего лазерных импульсов. Эта свертка сравнивается с экспериментом, и минимум среднеквадратичного отклонения находится варьированием величины  $W$ .

Различие соответствующих плотностей состояний на два порядка (см. табл. 1) позволяет легко оценить, какой из двух предельных сценариев, обсуждавшихся в конце разд. 3, более подходит под описание эксперимента. Оказалось (см. рис. 7а), что экспериментальные точки удовлетворительно описываются в предположении о перемешивании состояний бани с разными значениями проекции  $K$  углового момента на ось симметрии молекулы, при этом принадлежащих к тому же типу симметрии, что и данное состояние  $|P\rangle$ . Наилучшее соответствие достигается при  $W^{-1} = 350 \text{ пс}$ , или  $W \approx 2.9 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ . (Ошибка определения  $W$  составляет примерно 20%.)

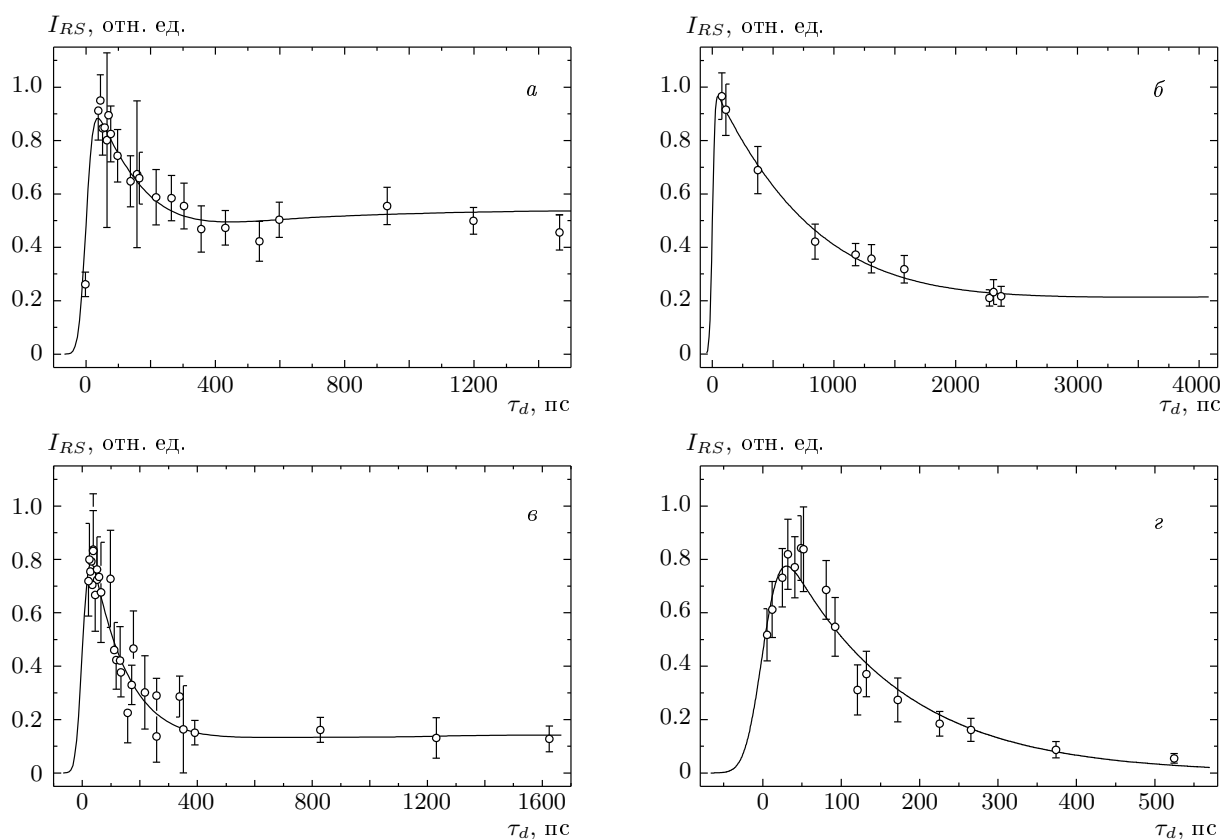
Относительный уровень сигнала  $\sigma$  при больших временах задержки в точности равен фактору раз-

<sup>4)</sup> Формула (12) написана для несимметричной молекулы. Для каждой конкретной группы точечной симметрии она нуждается в модификации, если у нас нет оснований считать, что снимается запрет на перемешивание состояний с различной симметрией за счет неадиабатических взаимодействий.

**Таблица 1.** Характеристики пропина и его производных. Определение величин дано в тексте. Населенность основного колебательного состояния  $N_0$  и средние плотности состояний  $\langle \rho_{vib} \rangle_B$  и  $\langle \rho \rangle_B$  рассчитаны для температуры 293 К. Значения плотностей состояний приведены в единицах уровень/см<sup>-1</sup>

Молекула <sup>a</sup>	$\nu_{HC}$ , см <sup>-1</sup>	$N_0$	$\rho_{vib}^{(0)}$	$\langle \rho_{vib} \rangle_B$	$\langle \rho \rangle_B$
HCCCH <sub>3</sub>	$\nu_1 = 3334$	0.57	0.1	0.25	18.2
HCCCH <sub>2</sub> Cl [46]	$\nu_1 = 3335$	0.36	3.6	8.1	486
HCCCH <sub>2</sub> OH [47, 48]	$\nu_2 = 3331$	0.27	9.5	24.9	1245
HCCCH <sub>2</sub> OH <sup>b</sup>		0.44	3.1	5.5	252
HCCCH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> [49, 50]	$\nu_2 = 3330$	0.36	8.4	22.5	1175

*Примечание.* <sup>a</sup>Вращательные постоянные и колебательные частоты в тех случаях, когда они отсутствуют в общедоступных базах данных, взяты из соответствующих оригинальных работ. <sup>b</sup>В предположении, что внутреннее вращение не участвует в процессе IVR (см. обсуждение в п. 4.3).



**Рис. 7.** Интегральный сигнал КР в полосе  $\nu_{HC}$  пропина и его производных в зависимости от времени задержки. Единица по оси ординат соответствует сигналу при нулевой задержке и бесконечно малой длительности возбуждающего импульса. Ошибка измерений определяется статистикой фотоотсчетов. Сплошные кривые отвечают наилучшей модельной аппроксимации экспериментальных результатов: *a, б* — в соответствии с «предельным сценарием» (2) для молекул HCCCH<sub>3</sub> и HCCCH<sub>2</sub>Cl (см. обсуждение в конце разд. 3 и в п. 4.1); *в* — также в соответствии с «предельным сценарием» (2), но с исключением моды  $\nu_{18}$  из процесса IVR для молекулы HCCCH<sub>2</sub>OH (см. обсуждение в п. 4.3); *г* — экспонентой для молекулы HCCCH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>

бавления, усредненному по начальным состояниям  $|P\rangle$ . Для данного значения  $W$  он рассчитывается по формуле

$$\sigma = \sum_P N_P \sigma_P, \quad (13)$$

где значения  $\sigma_P$  находятся из зависимости  $\sigma(\kappa)$ , представленной на рис. 6, аргумент которой  $\kappa_P$ , как указано выше, находится как произведение скорости  $W$  на соответствующую плотность состояний  $\rho_P$ . Рассчитанный таким образом «средний» фактор разбавления составляет  $\sigma \approx 0.54$ .

#### 4.2. Пропаргилхлорид ( $\text{HCCCH}_2\text{Cl}$ )

В разд. 2 были приведены результаты для этой молекулы, полученные варьированием трех параметров, чтобы учесть не только IVR, но и эффект столкновений. Однако при минимальном из трех давлений на рис. 3 влияние столкновений мало, что дает основание обработать результаты аналогично тому, как это было сделано для молекулы пропина. Различие состоит лишь в том, что в данном случае молекула принадлежит к группе симметрии  $C_s$  и, следовательно, ее типы симметрии есть  $A_1$  и  $A_2$ .

И в данном случае оказалось, что результаты удовлетворительно описываются в предположении о перемешивании состояний бани с разными значениями  $K_a$ , но с сохранением симметрии. Результат показан на рис. 7б. Наилучшее соответствие достигается при значении  $W^{-1} = 1050$  пс, или  $W \approx 0.95 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ . (Ошибка определения  $W$  равна примерно 12 %.) Фактор разбавления, рассчитанный по формуле (13), составляет  $\sigma \approx 0.25$ .

Отметим, что полученные значения в пределах ошибок согласуются со значениями  $\tau$  и  $\sigma$ , указанными в подписи к рис. 3, если принять во внимание, что феноменологическая постоянная времени  $\tau$  связана с  $W$  соотношением  $\tau = (1 - \sigma)W^{-1}$ .

#### 4.3. Пропаргиловый спирт ( $\text{HCCCH}_2\text{OH}$ )

Измерения для этой молекулы были выполнены при давлении 5 Торр. Здесь мы имеем промежуточный случай (см. рис. 7в). Скорость  $W$  грубо может быть оценена как лежащая в диапазоне от  $W_{min} = 4 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$  до  $W_{max} = 10^{10} \text{ с}^{-1}$ . Комбинация  $W_{max}$  с величиной  $\rho_{vib}^{(0)}$  из табл. 1 дает  $\kappa \approx 0.5$ , что приводит, как видно из рис. 6, к значению фактора разбавления  $\sigma \approx 0.35$ , в несколько раз большему, чем дает эксперимент при больших задержках. С другой стороны, комбинация  $W_{min}$  с величи-

ной  $\langle \rho \rangle_V$  из табл. 1 дает  $\kappa \approx 26$ , что должно привести практически к отсутствию сигнала КР при больших задержках ( $\sigma \approx 0.035$ ). В то же время промежуточные сценарии вряд ли могут быть достоверно обоснованы без детализированных моделей IVR, конкретизирующих межмодовый ангармонизм и колебательно-вращательные взаимодействия. Однако замечаем, что данная молекула отличается от других наших молекул тем, что у нее имеется низкочастотная мода  $\nu_{18} \approx 192 \text{ см}^{-1}$  с малым барьером для внутреннего вращения атома водорода гидроксильной группы [47]. Поэтому естественно проанализировать, что может произойти при неучастии этой степени свободы в процессе IVR. Такой анализ дает ответ, иллюстрируемый теоретической кривой на рис. 7в. Соответствие экспериментальным точкам удовлетворительное. Оптимум достигается при значении  $W^{-1} = 170$  пс, или  $W \approx 5.9 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ . (Ошибка определения  $W$  — примерно 15 %.) Фактор разбавления, рассчитанный по формуле (13), составляет  $\sigma \approx 0.13$ .

#### 4.4. Пропаргиламин ( $\text{HCCCH}_2\text{NH}_2$ )

Измерения для этой молекулы были выполнены при давлении 15 Торр. Для нее, как видно из рис. 7з, не удалось выявить заметного отклонения от одноэкспоненциального распада. Фактор разбавления заведомо меньше чем 0.1. Этот факт безусловно свидетельствует в пользу перемешивания состояний бани с разными значениями  $K_a$ . Наилучшее соответствие достигается при значении  $W^{-1} = 135$  пс, или  $W \approx 7.4 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ . (Ошибка определения  $W$  — примерно 10 %.) Фактор разбавления, рассчитанный по формуле (13), составляет  $\sigma \approx 0.039$ .

Результаты суммированы в табл. 2, — во второй и третьей колонках. В четвертой колонке для полноты приведены значения параметра  $\kappa$ , усредненного по бальцмановскому ансамблю. Однако отметим, что если оценивать фактор разбавления только лишь исходя из значения  $\langle \kappa \rangle_V$  и зависимости  $\sigma(\kappa)$  на рис. 6, то получаются значения  $\sigma$  (последняя колонка табл. 2), которые занижены по сравнению со значениями, найденными с использованием корректной процедуры.

### 5. ВЫВОДЫ

В данной работе с помощью спектроскопии КР с временным разрешением исследована внутримолекулярная колебательная динамика в пропине и трех

**Таблица 2.** Результаты однопараметрической подгонки теоретической кривой под экспериментальные точки

Молекула	$W^{-1}$ , пс	$\sigma$	$\langle \chi \rangle_B^a$	$\sigma(\langle \chi \rangle_B)$
$\text{HCCCH}_3$	350	0.54	0.28	0.51
$\text{HCCCH}_2\text{Cl}$	1050	0.25	2.5	0.21
$\text{HCCCH}_2\text{OH}^b$	170	0.13	7.9	0.095
$\text{HCCCH}_2\text{NH}_2$	135	0.039	46	0.020

*Примечание.* <sup>a</sup>Процедура усреднения такая же, как и для  $\rho$  в последней колонке в табл. 1. <sup>b</sup>В предположении, что внутреннее вращение не участвует в процессе IVR (см. обсуждение в п. 4.3).

его производных. Для каждой из молекул определена скорость, с которой энергия из первоначально возбужденной моды, отвечающей ацетиленовой связи Н–С, распределяется по остальным модам. Эти скорости лежат в диапазоне  $10^9$ – $10^{10}$  с<sup>-1</sup>, что, вообще говоря, соответствует «медленной» временной шкале для IVR в целом, как это неоднократно подчеркивалось в публикациях, посвященных аналогичным молекулам [5, 16, 29, 51, 52]. В случае же молекулы пропаргилхлорида наблюдаемая скорость IVR — самая медленная из всех известных при комнатной температуре.

Главным выводом работы является то, что для объяснения результатов необходимо привлекать предположение о разрушении квантового числа  $K_a$  для состояний бани (т.е. состояний «усеченной молекулы», из которой формально исключена мода  $\nu_{\text{HC}}$ ). Только при таком предположении две измеряемые величины, скорость распада  $W$  и фактор разбавления  $\sigma$ , непротиворечиво увязываются с плотностью  $\rho$  состояний бани. Отметим, что именно увеличение наблюдаемой (прямо или косвенно) плотности состояний  $\rho$  по сравнению с плотностью  $\rho_{\text{vib}}$  чисто колебательных состояний служило индикатором колебательно-вращательного перемешивания также в ряде других работ (см., например, [10, 32, 36, 53, 54]).

Складывается следующая грубая картина для молекул данного типа. Имеется иерархия времен, самым малым в которой является время  $\tau_{\text{bath}}$  перераспределения колебательной энергии между всеми модами, за исключением  $\nu_{\text{HC}}$ . Далее следует время  $\tau_{v-r}$ , за которое происходит обмен между колебательными и вращательными степенями свободы.

И, наконец, самое большое время характеризует подключение к обмену энергией моды  $\nu_{\text{HC}}$ :

$$\tau_{\text{bath}} < \tau_{v-r} < W^{-1}. \quad (14)$$

Перспектива дальнейших исследований состоит в определении, насколько точно такая картина соответствует реальности. Этот вопрос особенно важен в свете того, что колебательно-вращательные взаимодействия (кориолисово взаимодействие и центробежное искажение) быстро растут с ростом вращательных квантовых чисел. Поэтому весьма вероятно, что «разрушение»  $K_a$  имеет место лишь выше некоего критического значения  $J_{cr}$ . Результаты наших экспериментов не позволяют сделать на этот счет какого-либо обоснованного вывода. Вопрос должен быть адресован, в первую очередь, ИК-спектроскопии высокого разрешения.

В динамическом аспекте для решения задачи полезными могут оказаться подходы, основанные на лазерном возбуждении, селективном по вращательным квантовым числам. Такая идея была отчасти реализована в работах [38, 39]. В этих работах молекулы диметилового эфира и диоксана возбуждались лазером в различных участках вращательных ветвей полос поглощения метильных колебаний С–Н. Регистрировалась ИК-флуоресценция, по уровню которой оценивался фактор разбавления. В результате была обнаружена зависимость  $\sigma$  от  $J$ . Отметим однако, что эти работы не имели отношения к спектроскопии временного разрешения. Более того, эту идею для исследования внутримолекулярной динамики вообще трудно использовать напрямую вследствие большой ширины спектра коротких лазерных импульсов. Вместо этого можно применять методы двойного резонанса и четырехволнового смешения, в которых роль источника селективного возбуждения играет лазер первой ступени с относительно большой длительностью импульса и, соответственно, узким спектром, а за измерения динамики отвечают другие ступени.

В заключение обратимся к микроволновой спектроскопии чисто вращательных переходов. В области колебательного хаоса вращательные спектральные линии могут быть, несмотря на разброс вращательных постоянных в ансамбле, весьма узкими [18, 19]. Эффект такого сужения<sup>5)</sup> по сравнению с ожидаемым (в случае регулярного колебательного движения) неоднородным уширением наблюдался экспериментально [20, 22]. В чистом

<sup>5)</sup> Этот эффект с формальной точки зрения аналогичен столкновительному сужению Дике [55].

виде эффект имеет место при отсутствии переноса энергии между колебательными и вращательными степенями свободы. Однако разрушение квантового числа  $K$  должно служить источником уширения, характеризуемым упомянутым выше временем  $\tau_{v-r}$ . Следовательно, микроволновая спектроскопия может служить важным дополнением к другим методам, поскольку способна дать информацию о среднем из трех времен в иерархии (14).

Авторы благодарят за поддержку РФФИ (грант № 06-02-16663-а), С. А. Климина и В. Б. Лаптева за измерения ИК-спектров, а также В. С. Летохова и А. А. Стучебрухова за полезные обсуждения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. E. Fermi, *Z. Phys.* **71**, 250 (1931).
2. Э. В. Шуряк, *ЖЭТФ* **71**, 2039 (1976).
3. *Лазерная спектроскопия колебательно-возбужденных молекул*, под ред. В. С. Летохова, Наука, Москва (1990).
4. T. Uzer, *Phys. Rep.* **199**, 73 (1991).
5. K. K. Lehmann, G. Scoles, and B. H. Pate, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **45**, 241 (1994).
6. P. M. Felker and A. H. Zewail, in *Jet Spectroscopy and Molecular Dynamics*, ed. by J. M. Hollas and D. Phillips, Blackie A & P, London (1995), p. 222.
7. D. J. Nesbitt and R. W. Field, *J. Phys. Chem.* **100**, 12735 (1996).
8. M. Gruebele, in *Adv. Chem. Phys.*, Vol. 114, ed. by I. Prigogine and S. A. Rice, John Wiley & Sons, New York (2000), p. 193.
9. V. N. Bagratashvili, V. S. Doljnikov, V. S. Letokhov et al., *Opt. Comm.* **38**, 31 (1981).
10. G. M. Stewart and J. D. McDonald, *J. Chem. Phys.* **78**, 3907 (1983).
11. V. S. Doljnikov, Yu. S. Doljnikov, V. S. Letokhov et al., *Chem. Phys.* **102**, 155 (1986).
12. Yu. S. Doljnikov, V. S. Letokhov, A. A. Makarov et al., *Chem. Phys. Lett.* **124**, 304 (1986).
13. Ю. С. Должиков, В. С. Летохов, А. А. Макаров и др., *ЖЭТФ* **90**, 1982 (1986).
14. E. Abramson, R. W. Field, D. Imre et al., *J. Chem. Phys.* **80**, 2298 (1984).
15. K. K. Lehmann and S. L. Coy, *J. Chem. Phys.* **83**, 3290 (1985).
16. A. McLroy and D. J. Nesbitt, *J. Chem. Phys.* **92**, 2229 (1990).
17. E. Ott, *Chaos in Dynamical Systems*, Cambridge University Press, Cambridge (1993), p. 334.
18. А. А. Макаров, *Опт. и спектр.* **62**, 1183 (1987).
19. B. H. Pate, *J. Chem. Phys.* **109**, 4396 (1998).
20. D. Green, R. Holmberg, C. Y. Lee et al., *J. Chem. Phys.* **109**, 4407 (1998).
21. A. A. Makarov, *Proc. SPIE* **5311**, 14 (2004).
22. K. O. Douglass, B. C. Dian, G. G. Brown et al., *J. Chem. Phys.* **121**, 6845 (2004).
23. H.-R. Dübal and M. Quack, *Chem. Phys. Lett.* **72**, 342 (1980).
24. V. N. Bagratashvili, S. I. Ionov, A. A. Stuchebrukhov et al., *Chem. Phys. Lett.* **146**, 599 (1988).
25. P. R. Fleming, M. Li, and T. R. Rizzo, *J. Chem. Phys.* **94**, 2425 (1991).
26. V. N. Lokhman, A. A. Makarov, I. Yu. Petrova et al., *J. Phys. Chem. A* **103**, 11299 (1999).
27. P. M. Felker and A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **102**, 113 (1983).
28. D. J. Myers, M. Shigeiwa, M. D. Fayer, and R. Silbey, *Chem. Phys. Lett.* **312**, 399 (1999).
29. H. S. Yoo, M. J. DeWitt, and B. H. Pate, *J. Phys. Chem. A* **108**, 1348 (2004).
30. А. Л. Малиновский, А. А. Макаров, Е. А. Рябов, *Письма в ЖЭТФ* **80**, 605 (2004).
31. A. L. Malinovsky, Yu. S. Doljnikov, A. A. Makarov et al., *Chem. Phys. Lett.* **419**, 511 (2006).
32. A. E. W. Knight, in *Excited States*, Vol. 7, ed. by E. C. Lim and K. K. Innes, Academic Press, San Diego (1988), p. 1.
33. F. W. Farley, L. V. Novakovski, M. H. Dubey et al., *J. Chem. Phys.* **88**, 1460 (1988).
34. G. T. Fraser and B. H. Pate, *J. Chem. Phys.* **98**, 2477 (1993).
35. E. Abramson, R. W. Field, D. Imre et al., *J. Chem. Phys.* **83**, 453 (1985).
36. H. L. Dai, C. L. Korpa, J. L. Kinsey, and R. W. Field, *J. Chem. Phys.* **82**, 1688 (1985).

37. J. S. Go, G. A. Bethardy, and D. S. Perry, *J. Phys. Chem.* **94**, 6153 (1990).
38. G. Stewart, R. Ruoff, T. Kulp, and J. D. McDonald, *J. Chem. Phys.* **80**, 5353 (1984).
39. T. Kulp, R. Ruoff, G. Stewart, and J. D. McDonald, *J. Chem. Phys.* **80**, 5359 (1984).
40. M. Vixon and J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **48**, 715 (1968).
41. Э. С. Медведев, В. И. Ошеров, *Теория безызлучательных переходов в многоатомных молекулах*, Наука, Москва (1983), с. 27.
42. Г. Герцберг, *Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул*, Изд-во иностр. лит., Москва (1949), с. 55.
43. S. Cupp, C. Y. Lee, D. McWhorter, and B. H. Pate, *J. Chem. Phys.* **109**, 4302 (1998).
44. S. A. Rice, in *Photoselective Chemistry, Part 1*, ed. by J. Jortner, R. D. Levine, and S. A. Rice, John Wiley & Sons, New York (1981), p. 117, *Adv. Chem. Phys.*, ed. by I. Prigogine and S. A. Rice, Vol. 47.
45. О. Бор, В. Моттelson, *Структура атомного ядра*, т. 1, Мир, Москва (1971), с. 287.
46. E. Hirota, T. Oka, and Y. Morino, *J. Chem. Phys.* **28**, 444 (1958).
47. E. Hirota, *J. Mol. Spectr.* **26**, 335 (1968).
48. R. A. Nyquist, *Spectrochim. Acta* **27A**, 2513 (1971).
49. K. Bolton, N. L. Owen, and J. Sheridan, *Nature* **217**, 164 (1968).
50. Y. Hamada, M. Tsuboi, M. Nakata, and M. Tasumi, *J. Mol. Spectr.* **107**, 269 (1984).
51. E. R. Th. Kerstel, K. K. Lehmann, T. F. Mentel et al., *J. Phys. Chem.* **95**, 8282 (1991).
52. A. A. Stuchebrukhov and R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **98**, 6044 (1993).
53. A. M. Andrews, G. T. Fraser, and B. H. Pate, *J. Chem. Phys.* **109**, 4290 (1998).
54. E. Hudspeth, D. A. McWhorter, and B. H. Pate, *J. Chem. Phys.* **109**, 4316 (1998).
55. R. Dicke, *Phys. Rev.* **89**, 472 (1953).