

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Внутримолекулярное перераспределение колебательной энергии: от спектров высокого разрешения к динамике в реальном времени

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

Внутримолекулярное перераспределение колебательной энергии (IVR) — фундаментальное явление, присущее многоатомной молекуле при достаточно высоком уровне колебательного возбуждения. В обзоре рассмотрены результаты исследований этого эффекта, выполненных в основном за последние два десятилетия в рамках двух подходов: спектроскопического в инфракрасном (ИК) диапазоне с разрешением вплоть до 10^{-4} см $^{-1}$ и динамического с использованием различных схем "накачка–зондирование", — обеспечивающих временное разрешение от десятков пикосекунд до субпикосекунд.

PACS numbers: 05.45. – a, 05.45.Mt, 33.20.Ea, 33.20.Fb, 33.80.Wz, 42.62.Fi

DOI: 10.3367/UFNr.0182.201210e.1047

Содержание

1. Введение (1047).

1.1. Показательный пример. 1.2. Основные термины. 1.3. История ранних работ.

2. Спектроскопия оптических переходов в колебательном квазиконтинууме многоатомных молекул: элементы теории (1051).

2.1. Эргодические состояния: статистика. 2.2. Эргодические состояния: IVR-динамика. 2.3. Спектры переходов между эргодическими состояниями. 2.4. Где и как рассмотренные элементы теории используются ниже.

3. ИК-спектроскопия высокого разрешения охлаждённых молекулярных пучков в исследованиях IVR (1057).

3.1. Предварительные замечания. 3.2. Техника эксперимента. 3.3. Производные пропина: скорости IVR. 3.4. Пропин и его производные: спектроскопия обертонов. 3.5. Другие молекулы. 3.6. Проявления колебательно-вращательных взаимодействий.

4. Исследования динамики IVR в реальном времени (1065).

4.1. Обзор методов. 4.2. От зондирования межмодовых распределений к измерению времён IVR. 4.3. Проявления колебательно-вращательных взаимодействий: резюме.

5. Краткие дополнения (1072).

5.1. Теория. 5.2. IVR в электронно-возбуждённых состояниях. 5.3. Метод накачки вынужденным излучением. 5.4. Спектроско-

пия обертонов посредством их высокочувствительного детектирования. 5.5. Спектроскопия переходов между высоковозбуждёнными колебательными состояниями. 5.6. Реакции колебательно-возбуждённых молекул. 5.7. Молекулы в растворах и гелиевых каплях. 5.8. Двумерная спектроскопия.

6. Заключение (1075).

Список литературы (1076).

1. Введение

1.1. Показательный пример

В начале 1990 г. в печати появилась статья [1], ясно оформившая некое новое направление в молекулярной спектроскопии и положившая начало циклу высокочастотных исследований силами нескольких экспериментальных групп. Суть дела целесообразнее пояснить на примере именно данной работы, нежели пересказывая многочисленные предшествовавшие статьи, которые, безусловно, должны быть (и будут) отмечены, но которые, однако, содержат лишь отрывочные фрагменты проблемы, обозначенной в заголовке настоящего обзора.

В работе [1] (как развитие предыдущей идеи тех же авторов [2]) исследовался спектр колебания связи Н–С ацетиленового типа на конце цепочечных молекул, самая простая из которых, не считая ацетилена, — пропин ($\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$), а следующие в последовательности — бутин и пентин¹. Соответствующая мода в этих молекулах, $\nu_1 \approx 3333$ см $^{-1}$ — самая высокочастотная.

¹ Строго говоря, в соответствии с номенклатурой химических веществ — это бутин-1 и пентин-1 (1-butyne, 1-pentyne), где цифра указывает на положение тройной связи $\text{C}\equiv\text{C}$. В дальнейшем для этих молекул мы чаще используем явную структурную формулу, но иногда для краткости — их упрощённое наименование.

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

Институт спектроскопии РАН,

ул. Физическая 5, 142190 Троицк, Москва,

Российская Федерация

Тел. (495) 851-08-72, (495) 851-02-31

Факс (495) 851-08-86

E-mail: amakarov@isan.troitsk.ru, almalino@isan.troitsk.ru,

ryabov@isan.troitsk.ru

Статья поступила 27 октября 2011 г.,
после доработки 11 мая 2012 г.

Исследования проводились в охлаждённом молекулярном пучке, так что максимум распределения по вращательным состояниям приходился на малые вращательные квантовые числа, поэтому спектр поглощения был относительно простым. Наблюдался ряд закономерностей, которые в совокупности характеризуют эффект, называемый в литературе "внутримолекулярным колебательным перераспределением" (Intramolecular Vibrational Redistribution, IVR). Опишем эти закономерности и обсудим их физический смысл.

В молекуле пропина спектр поглощения соответствовал обычному спектру параллельной полосы в молекуле типа симметричного волчка [3]. Спектр состоял из трёх ветвей, отвечающих правилам отбора $\Delta J = -1$ (P -ветвь), $\Delta J = 0$ (Q -ветвь) и $\Delta J = +1$ (R -ветвь) (где J — полный угловой момент) с дополнительным правилом $\Delta K = 0$ (где K — проекция углового момента на ось симметрии молекулы). Q -ветвь чрезвычайно узкая, а P - и R -ветви представляют собой последовательности почти равноотстоящих друг от друга линий, расстояние между которыми в приближении жёсткого волчка составляет величину $2B$ (B — вращательная постоянная, соответствующая моменту инерции относительно оси, перпендикулярной оси симметрии). Однако уже в следующей по сложности молекуле бутина ($\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$) каждая из линий в P - и R -ветвях приобретала вид мультиплета без какой-либо сильно выделенной линии, что означало сильное перемешивание однократно возбуждённого состояния $|v_1 = 1\rangle$ моды v_1 с составными состояниями $|\mathbb{V}\rangle$ остальных более низкочастотных мод при той же полной энергии $E \approx 3333 \text{ см}^{-1}$. Пример дан на рис. 1.

Видно, что ширина мультиплета значительно меньше, чем расстояние между соседними J -линиями. Это обстоятельство существенно облегчает интерпретацию спектра, включающую в себя:

- нахождение среднего расстояния между линиями в мультиплете, которое характеризует плотность состояний $|\mathbb{V}\rangle$ (пока без их конкретизации);
- определение ширины мультиплета, характеризующей ту скорость, с которой происходило бы перераспре-

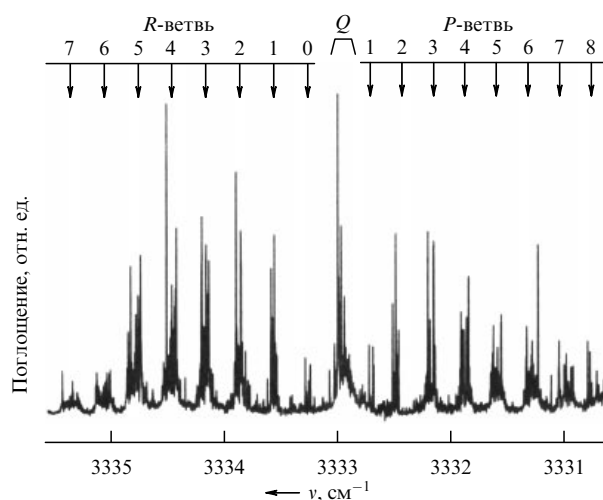


Рис. 1. Спектр полосы v_1 (связь $\text{H}-\text{C}$ ацетиленового типа) в молекуле $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ в холодном пучке. Вращательная температура равна 6 К. Обработка структуры мультиплетов в P - и R -ветвях даёт значение 114 ± 30 уровней на см^{-1} для "плотности" участвующих в переходах колебательных состояний. Эта величина хорошо согласуется с результатом расчёта. (Из работы [1].)

деление населённости из "мгновенно" созданного состояния $|v_1 = 1\rangle$ (теперь, разумеется, это состояние не является стационарным) по состояниям $|\mathbb{V}\rangle$;

- анализ статистики расстояний между линиями в мультиплете и статистики их интенсивностей, способный дать информацию о свойствах состояний $|\mathbb{V}\rangle$.

Молекула бутина оказалась весьма удобным объектом, поскольку доступного в эксперименте [1] спектрального разрешения ($\sim 10^{-4} \text{ см}^{-1}$) было достаточно, чтобы полностью разрешить каждый J -мультиплет. Этого не удалось сделать в случае более сложной молекулы пентина ($\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), спектр которой, впрочем, был в целом идентичен спектру на рис. 1.

Главным выводом работы [1] для молекулы бутина является то, что в качестве $|\mathbb{V}\rangle$ выступают *все* колебательные состояния в окрестности v_1 . Этот вывод основан на сравнении экспериментально наблюдаемой плотности ρ состояний $|\mathbb{V}\rangle$ с плотностью *колебательных* состояний ρ_{vib} , рассчитанной исходя из известных значений колебательных частот данной молекулы. В то же время для молекулы пентина, у которой плотность колебательных состояний примерно в 25 раз больше, чем у молекулы бутина, было показано, что неразрешимость структуры означает вклад в спектр не менее одной трети (т.е. весьма вероятно, что *всех*) колебательных состояний в окрестности v_1 .

Следующее наблюдение состояло в том, что ширина мультиплета в данном случае слабо зависит от J . Это определяет приоритет ангармонических взаимодействий между модами как механизма перемешивания состояния $|v_1 = 1\rangle$ с состояниями $|\mathbb{V}\rangle$ перед колебательно-вращательными взаимодействиями. Кроме того, ширины мультиплетов для бутина и пентина практически одинаковы, что говорит о первичности взаимодействия моды v_1 с пространственно близким окружением.

Наконец, ещё одно принципиально важное наблюдение относится к статистике расстояний ΔE между уровнями в мультиплетах. Оказывается, эта статистика явно не пуассоновская. (Пуассоновская статистика с функцией распределения $\mathcal{F}(\Delta E) = \rho \exp(-\rho \Delta E)$ описывает ситуацию, когда положения энергетических уровней случайны.) Она гораздо ближе к вигнеровской статистике с функцией распределения

$$\mathcal{F}(\Delta E) = \frac{\pi \rho^2}{2} \Delta E \exp \left[-\frac{\pi \rho^2}{4} (\Delta E)^2 \right], \quad (1.1)$$

которая демонстрирует взаимное расталкивание взаимодействующих уровней (в частности, $\mathcal{F}(0) = 0$).

И, что тоже немаловажно, отсутствие даже намёка на мультиплетную структуру в v_1 -спектре пропина указывает на вероятный пороговый характер эффекта с увеличением сложности молекулы при фиксированной колебательной энергии.

Мы видим, что пример весьма содержателен. В разделе 1.2 мы на качественном уровне устанавливаем соответствие между наблюдаемым эффектом и некоторыми ключевыми определениями статистической физики и нелинейной динамики.

1.2. Основные термины

Главным качественным признаком рассмотренного примера является участие в перемешивании всех колебательных состояний с близкой энергией, что подчёркива-

лось выше. Этот признак можно назвать *эргодичностью* по аналогии с классическими системами, где эргодичность означает равновероятное присутствие системы (за бесконечное время) во всех точках гиперповерхности фазового пространства, отвечающей заданной энергии.

Более сильное свойство — *стохастичность*, которая в классическом случае означает экспоненциальное расхождение траекторий движения системы в фазовом пространстве при сколь угодно малом изменении начальных условий. Хотя именно этот термин (или его синоним — хаос) чаще всего используют при обозначении эффекта IVR, следует отметить, что вопрос о критериях *квантового хаоса* — это дискуссионная тема. Понятно, что вместо классической точки в фазовом пространстве в квантовом случае можно говорить о волновом пакете. Но доминирует точка зрения [4], что истинным критерием квантового хаоса является вигнеровское распределение (1.1) расстояний между соседними уровнями, отмеченное в примере раздела 1.1, хотя, возможно, более универсальны другие статистические характеристики [5].

Часто используется термин *перемешивание*. Это строгое математическое понятие, содержание которого раскрывается в эргодической теории (см., например, § 6 в монографии [6]). Перемешивание — в определённом смысле достаточное условие для эргодичности. Мы тоже использовали этот термин в ясном контексте, поскольку в любом кластере переходов на рис. 1 отсутствует какая-либо выделенная линия, интенсивность которой настолько велика, что может быть сравнима с интегральной интенсивностью остальных.

Также говорят об *интегрируемости* динамической системы. Гамильтонова система с N степенями свободы имеет N независимых интегралов движения, т.е. величин, сохраняющих во времени своё начальное значение. В квантовом случае их аналогом являются квантовые числа. Для молекулы с s колебательными степенями свободы это числа заполнения мод v_i . В отсутствие связи между модами каждое собственное (гармоническое) состояние $|h\rangle$ описывается набором чисел заполнения:

$$|h\rangle \equiv |v_1\rangle |v_2\rangle \dots |v_s\rangle. \quad (1.2)$$

Однако пример раздела 1.1 демонстрирует ситуацию, в которой в собственных состояниях энергии мод случайны и ни в коей мере не могут быть близкими к целым числам соответствующих квантов. В таких случаях говорят о *неинтегрируемости* системы, и Эйнштейн был первым [7], кто обратил внимание на невозможность квантования (в частности, по рецепту Зоммерфельда) в неинтегрируемом случае.

Перечисляя все эти понятия, мы придерживаемся взгляда, что для реальных колебательных гамильтонианов они эквивалентны. Чаще всего мы будем использовать "IVR" и в контексте "перемешивание", но иногда, имея в виду конкретное содержание, будем пользоваться и остальными терминами.

Наконец, ещё один термин, *колебательный квазиконтинуум* (КК), связан непосредственно с самим спектром переходов, т.е. с объектом, аналогичным J -мультиплетам в P - и R -ветвях, показанным на рис. 1. Его смысл ясен из обсуждения в разделе 1.1, а именно, IVR приводит к тому, что одна линия размывается в полосу, состоящую из многих линий.

Третья часть введения посвящена истории того, как понятия хаотической динамики скрестились с физикой молекулы. Исключительно важно, что в результате такого скрещивания пришло понимание того, что в виде многоатомных молекул природа дала в руки исследователей огромное число квантовых динамических систем, различающихся сложностью, спецификой связей, симметрией и т.д. Как следствие возможно многоплановое экспериментальное исследование квантового хаоса.

1.3. История ранних работ

В 1936 г. Л.Д. Ландау опубликовал работу "К теории мономолекулярных реакций" [8], в которой чётко описал физическое содержание процесса диссоциации большой многоатомной молекулы, запас колебательной энергии в которой превышает энергию разрыва самой слабой связи. Его формулировка состоит в том, что молекулу можно рассматривать как замкнутую равновесную систему, а диссоциацию молекулы — как результат статистической флуктуации, в результате которой достаточная часть энергии концентрируется на слабом участке.

К тому времени уже существовали элементы теории, которую впоследствии назовут теорией RRKM (аббревиатура — по именам её авторов [9–14]). Эта теория предлагает для расчёта вероятности распада молекулы в единицу времени, в принципе, простую формулу, в основе которой лежит лишь одно предположение: о быстром (по сравнению с распадом) обмене энергией между различными колебательными модами молекулы. Механизм такого обмена энергией очевиден: обязательное наличие в потенциальной энергии $U(q_i)$ (как функции безразмерных нормальных координат q_i) перекрёстных ангармонических членов 3-го, 4-го и более высоких порядков, если её представить, как это обычно делается, в виде разложения в ряд Тейлора вокруг положения равновесия:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^s v_i q_i^2 + \frac{1}{3!} \sum_{ijk} \Phi_{ijk} q_i q_j q_k + \frac{1}{4!} \sum_{ijkl} \Phi_{ijkl} q_i q_j q_k q_l + \dots, \quad (1.3)$$

где v_i — частоты нормальных колебаний, а Φ — ангармонические постоянные².

Теория RRKM успешно использовалась на протяжении многих лет [15–19]. Её справедливость, а следовательно, и справедливость базисного предположения об относительно быстром перемешивании колебательных мод при энергиях выше границы диссоциации многоатомной молекулы сомнению не подвергается. Однако к началу 1970-х годов с появлением мощных импульсных лазеров ИК-диапазона возникла идея быстрой накачки отдельной моды молекулы, с тем чтобы реализовать преимущественный разрыв соответствующей (не самой слабой) связи или инициировать экзотическую химическую реакцию в газовой смеси [20, 21].

Тема стала весьма популярной и, пожалуй, самой обсуждаемой в последней четверти XX века в области

² Далее в качестве единиц для энергии мы всюду используем обратные сантиметры. Следовательно, поскольку нормальные координаты безразмерны, в этих же единицах измеряются v и Φ .

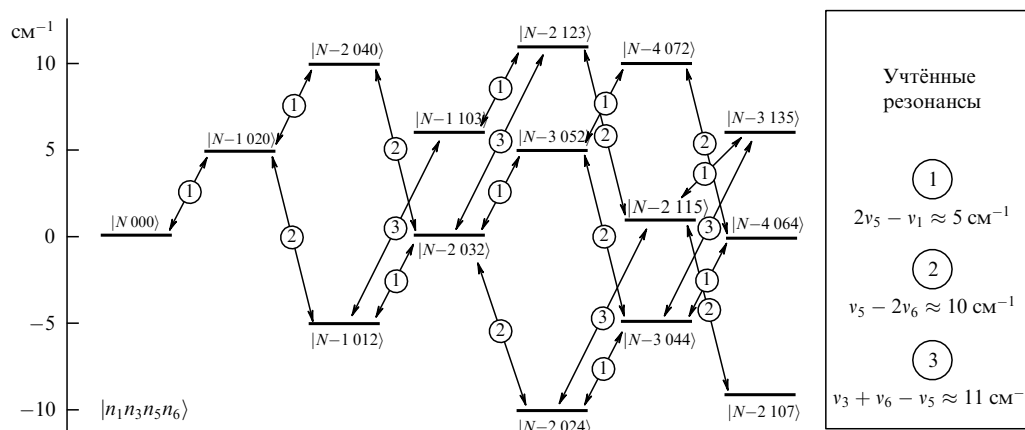


Рис. 2. Перемешивание по цепочке гармонических состояний молекулы CF_3I за счёт трёхчастотных ангармонических резонансов (фрагмент картины). Стартовое состояние выбрано с N квантами в моде ν_1 и равными нулю числами заполнения остальных мод.

лазерной фотофизики и фотохимии. Процесс, в котором импульс ИК лазерного излучения квазирезонансно воздействует на колебательную моду молекулы, стал называться многофотонным (или множественно-фотонным³) возбуждением (ИК МФВ), а наблюдающаяся [22–24] при достаточно большой плотности энергии лазерного импульса диссоциация стала называться ИК МФД. В подавляющем большинстве экспериментов в качестве инструмента использовался CO_2 -лазер с длиной волны в диапазоне 9–11 мкм и длительностью импульса 10–1000 нс.

Результаты многочисленных экспериментальных и теоретических работ обобщены в серии обзоров и монографий [25–35]. Мотивирующим для этих исследований, наряду с уже упомянутым, явилось то обстоятельство, что уже в самом начале была продемонстрирована изотопически селективная диссоциация молекул BCl_3 [36] и SF_6 [37] по отношению к изотопам бора и серы. Эффект (хотя в ходу были и другие схемы) стал визитной карточкой нового направления — лазерного разделения изотопов [38–40], и его исследования дошли до технологического воплощения, вплоть до создания промышленной установки для разделения изотопов углерода [41]. Однако первоначальная цель — селективный разрыв молекулярной связи [42, 43] — пока остаётся мечтой ввиду ограничений, накладываемых процессом IVR.

Понимание фундаментальной роли IVR в процессе ИК МФВ пришло с публикацией работы [44]. В этой работе перераспределение колебательной энергии в изолированной многоатомной молекуле трактовалось как проявление динамического хаоса, присущее нелинейным системам со многими степенями свободы. В тот момент публикации на данную тему были весьма разрозненными. По существу, точкой опоры служил критерий Чирикова [45], основанный на аналитических оценках и численных экспериментах. Критерий Чирикова утверждает, что переход от регулярного движения к стохастическому (хаотическому) происходит при "перекрытии нелинейных резонансов".

Что означает такая формулировка для многоатомной молекулы? В области малых колебательных энергий

в основном работает гармоническое приближение — малые ангармонические поправки к энергиям и волновым функциям рассчитываются по теории возмущений. Встречаются случаи, когда для отдельных пар близких уровней теория возмущений неприменима. Хорошо известен пример межмодового резонанса в молекуле CO_2 (резонанс Ферми [46]), где один квант симметричного колебания ν_1 приблизительно равен по энергии двум квантам деформационного колебания ν_2 . Для спектра переходов (в данном случае — спектра комбинационного рассеяния (КР), относительно которого мода ν_1 активна) это не имело бы значения, если бы не было ангармонизма: наблюдалась бы одна сильная полоса ν_1 . Однако ангармонический член в потенциальной энергии (1.3), пропорциональный $q_1 q_2^2$, связывает состояния ν_1 и $2\nu_2$ и, поскольку в данном случае соответствующий недиагональный матричный элемент взаимодействия $U_{\nu_1 2\nu_2}$ значительно превышает расстояние между невозмущёнными уровнями, два собственных суперпозиционных состояния, расщеплённых на $\pm U_{\nu_1 2\nu_2}$, одинаково сильно проявляются в спектре КР.

Примеры такого рода случайной близости уровней и, как следствие, отклонения спектра (ИК, КР) от почти гармонического — не редкость в молекулярной спектроскопии. Это ещё не имеет отношения к перекрытию резонансов. Но по мере увеличения колебательной энергии в молекуле близость уровней становится уже не случайной, а закономерной (в качестве иллюстрации на рис. 2 приведена диаграмма межмодовых резонансов в молекуле CF_3I). С колебательной энергией растут плотность состояний и матричные элементы ангармонизма. В результате наступает момент, когда происходит нарушение теории возмущений не просто для отдельных пар уровней, а глобально. Вот что называется перекрытием резонансов, и именно этот эффект, приводящий к IVR (в других формулировках — к стохастизации, хаосу, перемешиванию), был объяснён автором работы [44].

Мы ограничились качественным объяснением критерия Чирикова. Литература по динамическому хаосу весьма обширна. Тема имеет отношение ко многим областям физики, в частности, к вопросам, связанным с обоснованием статистической механики [47, 48], к теории колебаний в нелинейных решётках [49–51], к задачам устойчивости движения применительно к небесной механике [52–54], ускорительной технике [45], нелинейным

³ В англоязычной литературе наряду с термином "multiphoton" часто используется "multiple-photon".

волнам в плазме [55] и т.д. Многое из перечисленного вошло в монографии, обзоры и сборники общего плана; мы цитируем наиболее значимые из них [4, 56–70], способные зачастую выполнить функцию вводного учебника. Этот список следует дополнить классическими трудами [6, 71–74], где основное внимание уделяется математическим аспектам проблемы.

С развитием работ по ИК МФВ одним из основных стал вопрос о том, начиная с какой энергии имеет место эффект перемешивания мод. Ещё до восприятия идей динамического хаоса стало интуитивно понятно существование квазиконтинуума (КК) переходов выше некоторой колебательной энергии, поскольку молекулы в поле узкополосного лазерного излучения легко набирали энергию, несмотря на ангармонизм колебательной моды. Понятие КК возникло в виде рабочей гипотезы в одной из первых публикаций [23] и сразу было использовано в работах [75–77], посвящённых теоретическому моделированию процесса ИК МФВ. Возникла задача извлечения информации из спектров оптических переходов в КК. С другой стороны, этот новый объект предъявил и новые требования к эксперименту.

Работа, описанная нами в разделе 1.1, обозначила один из существенных качественных скачков. Мы вернёмся к этой и аналогичным работам в разделе 3 после рассмотрения в разделе 2 элементов теории спектров переходов в КК.

Несколько позже, с появлением ультракоротких лазерных импульсов ИК-диапазона, оказалось в принципе осуществимым наблюдение процесса IVR в реальном времени. Работа в этом направлении стала естественным развитием использованных ранее методов, которые позволяли напрямую или косвенно производить диагностику колебательного межмодового распределения, формируемого в результате процесса ИК МФВ. В качестве примера такой преемственности можно привести две работы, [78] и [79], разделённые во времени на четверть века. Авторы придерживались одинакового подхода, состоящего в анализе продуктов ИК МФД, только в первом случае возбуждалась молекула SF_6 импульсами длительностью 100 нс и анализировалось распределение продуктов по скоростям и углам, а во втором — возбуждалась молекула CH_2N_2 импульсами длительностью 100 фс и осуществлялось, с временным разрешением, детектирование радикалов CH_2 по лазерно-индуцированной флуоресценции⁴. В первом случае был сделан вывод о полном согласии с теорией RRKM, а во втором случае были получены данные, свидетельствующие в пользу нестатистического характера диссоциации.

Однако основные эксперименты производились и производятся в условиях, когда молекулы возбуждены существенно ниже границы диссоциации. Соответственно эксперименты с длинными импульсами ставили целью нащупать границу (возможно, условную) перехода колебательного движения от регулярного к стохастическому, а эксперименты с короткими импульсами — наблюдать IVR в реальном времени. Обзор соответствующих методов и результатов дан в разделе 4.2.

В разделе 5 кратко обсуждается ряд моментов, имеющих отношение к проблеме IVR, но находящихся в стороне от линии, выбранной нами для данного обзора.

2. Спектроскопия оптических переходов в колебательном квазиконтинууме многоатомных молекул: элементы теории

2.1. Эргодические состояния: статистика

Гармонические состояния (1.2) описывают колебательные свойства многоатомных молекул в пренебрежении ангармоническими эффектами. Истинные колебательные состояния $|g\rangle$ отличаются от гармонических состояний $|h\rangle$. В общем случае можно формально разложить состояния $|g\rangle$ по гармоническому базису:

$$|g_\alpha\rangle = \sum_\beta c_{\alpha\beta} |h_\beta\rangle. \quad (2.1)$$

В области низких колебательных уровней, где ангармонизм сводится к малому возмущению⁵, структура состояний $|g\rangle$ близка к структуре гармонических состояний $|h\rangle$, т.е. один из коэффициентов в разложении (2.1) приблизительно равен единице, а остальные — малы. С ростом энергии плотность состояний и ангармоническое взаимодействие растут, что в конце концов должно приводить к сильному перемешиванию большого числа близких состояний.

Будем считать, что для достаточно сильно возбуждённой многоатомной молекулы структура истинных состояний удовлетворяет следующим условиям:

1) в состоянии $|g_\alpha\rangle$ с энергией E_α даёт вклады большое число \tilde{N} гармонических состояний, принадлежащих энергетическому интервалу $\delta\tilde{E} \approx \tilde{N}/\rho_{E_\alpha}$ (где ρ — плотность состояний при соответствующей энергии);

2) вклады состояний, лежащих в интервале $\delta\tilde{E}$, статистически случайны, т.е. корреляции коэффициентов разложения $c_{\alpha\beta}$ и колебательных квантовых чисел в состояниях $|h_\beta\rangle$ отсутствуют;

3) вне интервала $\delta\tilde{E}$ коэффициенты $c_{\alpha\beta}$ крупномасштабно зависят только от разности энергий $|E_\alpha - E_\beta|$, в общем случае убывая с ростом $E_\alpha - E_\beta$ и в пределах малых энергетических интервалов оставаясь статистически случайными.

Сформулированные свойства состояний достаточно сильно возбуждённой молекулы гипотетичны: подтвердить или опровергнуть их можно было бы на основании точных квантово-механических расчётов, включающих в себя большое число гармонических уровней и ангармонических постоянных, входящих в разложение (1.3) по нормальным координатам. Такие расчёты более или менее систематизированы только для самых простых квантовых систем. В частности, для систем двух связанных осцилляторов они, отталкиваясь от модельной системы Хенона–Хейлеса [82] и её обобщения — системы, описываемой гамильтонианом Тоды [83], показывают [84–86], что, действительно, выше некоторой критической энергии собственные состояния обладают свойством (1), т.е. имеют существенно отличные от нуля проекции на большое число состояний гармонического

⁴ Относительно различных спектроскопических методов детектирования свободных радикалов, образующихся в результате ИК МФД, см., например, работы [80, 81], а также раздел 5.4.

⁵ Встречаются исключения для отдельных пар уровней типа резонанса Ферми (см. раздел 1.3).

базиса (такие состояния в литературе называются глобальными).

Условие (2) является усилением условия (1). Именно в его выполнении заключается смысл понятия "эргодичность" (см. раздел 1.2). Формально эргодичность состояний не следует из их глобальности. Однако анализ численных расчётов, проведённый в обзоре [8], показывает, что, возможно, для реальных колебательных гамильтонианов эти два свойства состояний неразрывны.

Но главное для нас, что свойство (2) согласуется с экспериментальными результатами, приведёнными как пример в разделе 1.1.

2.2. Эргодические состояния: IVR-динамика

Разложение (2.1) имеет одно простое, но важное следствие. Пусть в момент времени $t = 0$ приготовлено некое гармоническое состояние $|h_\beta\rangle$. Оно является суперпозицией истинных состояний:

$$|h_\beta\rangle = \sum_x \tilde{c}_{\beta x} |g_x\rangle, \quad (2.2)$$

где $\tilde{c}_{\beta x}$ — матрица, обратная к $c_{\alpha\beta}$ в (2.1). Приготовленное состояние $|h_\beta\rangle$ не является стационарным. Оно эволюционирует в соответствии с⁶

$$|h'_\beta(t)\rangle = \sum_x \tilde{c}_{\beta x} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_x t\right) |g_x\rangle, \quad |h'_\beta(t=0)\rangle \equiv |h_\beta\rangle. \quad (2.3)$$

Если в разложение даёт вклад большое число истинных состояний (а именно это предполагается для области эргодичности), то за счёт набега фаз со временем происходит разрушение первоначальной суперпозиции. Характерное время этого процесса, τ_{IVR} , определяется шириной энергетического интервала δE , дающего основной вклад в разложение: $\tau_{\text{IVR}} \sim \hbar/\delta E$. Следует, однако, отметить, что доля исходного состояния в $|h'_\beta(t)\rangle$ остаётся, тем не менее, конечной. Будучи усреднена по времени, эта доля по порядку величины составляет $(\rho_{E_\beta} \delta E)^{-1}$.

Применим эти соображения к нашему примеру в разделе 1.1, иллюстрация к которому дана на рис. 1. В этом примере первоначально приготовленное гармоническое состояние молекулы бутана $|v_1 = 1\rangle$ содержит один квант самой высокочастотной моды v_1 , а числа заполнения остальных 23 мод равны нулю. Рассмотрим ситуацию в более общем виде. Будем называть, следуя обзору [87], первоначально приготовленное состояние "ярким состоянием нулевого приближения" (zero-order bright state, ZOBS), подразумевая, что в относительно узкой области энергий это единственное гармоническое состояние, в которое возможен оптический переход из основного состояния. Для него мы будем иногда для ясности использовать обозначение $|\text{ZOBS}\rangle$, но в формулах, как правило, $|\mathcal{Z}_0\rangle$. Остальные состояния в этом смысле "тёмные" (dark states); их мы будем называть также состояниями "бани" (bath states) и использовать обозначение $|\mathcal{B}_s\rangle$.

Зададимся вопросом о спектре взаимодействия между состоянием $|\mathcal{Z}_0\rangle$ и состояниями $|\mathcal{B}_s\rangle$. Вид этого спектра

принципиально зависит от того, какова структура истинных состояний бани. Представим колебательный гамильтониан в виде

$$\hat{H}_{\text{vib}} = \hat{H}_a(q_a) + \hat{H}_b(q_b) + \hat{V}(q_a, q_b) = \hat{H}_a(q_a) + \hat{H}_b(q_b) + q_a \hat{V}^{(1)}(q_b) + q_a^2 \hat{V}^{(2)}(q_b) + \dots, \quad (2.4)$$

где мы отделили колебательную координату q_a , ответственную за возбуждение состояния $|\mathcal{Z}_0\rangle$, от остальных координат, а также разложили взаимодействие \hat{V} моды v_a с остальными модами в ряд по q_a .

Рассмотрим сначала ситуацию, когда состояния усечённого гамильтониана \hat{H}_b гармонические, и примем для простоты, что, как и в примере раздела 1.1, мода v_a — самая высокочастотная. Учтём далее, что матричные элементы для координаты гармонического осциллятора отличны от нуля только для переходов с изменением квантового числа $\Delta v = \pm 1$, а для квадрата координаты $\Delta v = 0, \pm 2$. Тогда в общем случае наиболее сильны взаимодействия v_a с комбинациями типа $v_i + v_j$ и $2v_i$, поскольку они отвечают низшим членам $q_a q_i q_j$ и $q_a q_i^2$ соответственно в $q_a \hat{V}^{(1)}(q_b)$ — первом члене разложения \hat{V} в (2.4). Однако в относительной близости к состоянию $|\mathcal{Z}_0\rangle$ может не найтись двухчастотных комбинаций. Тогда самые сильные — взаимодействия с состояниями типа $v_i + v_j + v_k$ и т.д.

Отметим сразу, что не все составные комбинации одного порядка одинаково взаимодействуют с v_a . Во-первых, существуют правила отбора по симметрии. Во-вторых, взаимодействие v_a с какими-то комбинациями может быть существенно подавлено из-за структурных особенностей молекулы. Так, в нашем исходном примере в район частоты v_1 ($\sim 3333 \text{ см}^{-1}$) концевое колебание Н—С может попадать составная частота одного кванта валентного С—Н-колебания метильной группы ($\sim 3000 \text{ см}^{-1}$) и одного кванта какого-то низкочастотного деформационного или торсионного колебания. Однако пространственная отдалённость метильной группы, вероятно, делает такое взаимодействие слабым. Во всяком случае, в работе [1] было высказано мнение, что наиболее сильным для моды v_1 является взаимодействие с комбинацией $v_{\text{C}\equiv\text{C}} + 2v_{\text{H-C}\equiv\text{C}}$, включающей в себя один квант валентного колебания тройной связи $\text{C} \equiv \text{C}$ и два кванта деформационного колебания концевой ацетиленовой группы. Соответствующий член в разложении (2.4) есть $q_1 q_{\text{C}\equiv\text{C}} q_{\text{H-C}\equiv\text{C}}^2$.

Пока из проведённого качественного анализа для нас краеугольным камнем является то обстоятельство, что в ситуации гармонической⁷ структуры собственных состояний гамильтониана бани \hat{H}_b существует *сильная иерархия* взаимодействий $V_s = \langle \mathcal{Z}_0 | \hat{V} | \mathcal{B}_s \rangle$ (рис. 3а). Иерархичность разрушается в ситуации, когда собственные состояния \hat{H}_b — эргодические. Тогда спектр взаимодействия становится принципиально иным. Его мелкомасштабные флуктуации становятся случайными, а крупномасштабные особенности либо сглаживаются (уширяются, рис. 3б), либо совсем исчезают (рис. 3в). Рассмотрим сначала именно этот последний случай, где нас будет интересовать динамика перераспределения населённости из начального состояния $|\mathcal{Z}_0\rangle$ в состояния $|\mathcal{B}_s\rangle$.

⁶ Пользуясь привычными формулами, куда входит постоянная Планка, мы не забываем, что, поскольку единицей энергии для нас является "спектроскопический" обратный сантиметр (см. сноску 2), единицей измерения для \hbar является $[\text{см}^{-1} \text{ с}]$ ($\hbar \approx 5,3 \times 10^{-12} \text{ см}^{-1} \text{ с}$).

⁷ Точнее использовать термин "квазигармоническая структура" или "почти гармоническая структура", имея в виду ситуацию, когда поправки от ангармонических членов в \hat{H}_b малы.

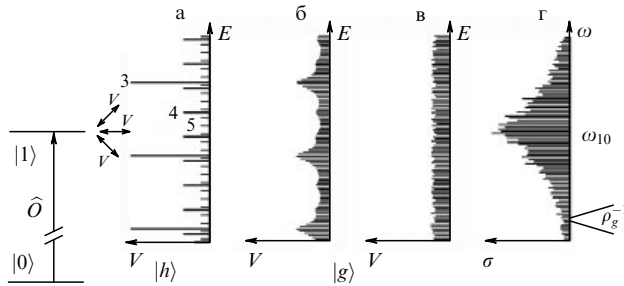


Рис. 3. Взаимодействие возбуждённого состояния моды v_a ($v_a=1$) с состояниями резервуара при близкой полной колебательной энергии. Спектр взаимодействия показан для случаев, когда состояния резервуара (а) гармонические, $|h\rangle$, и (б, в) эргодические, $|g\rangle$. Качественно выделены два момента: иерархия ангармонических взаимодействий различных порядков (3-го, 4-го и 5-го); уширение и частичное или полное перекрытие резонансов. (г) Форма линии оптического перехода (\hat{O} — обозначение оператора, ответственного за переход) для спектра взаимодействия, показанного на рис. в: результат численного расчёта с нормировкой V_{1g} в данном примере в среднем на величину $(5/\sqrt{\pi})\rho_g^{-1}$.

Точками отсчёта в решении этой задачи являются два точных результата, один из которых относится к распаду уровня в непрерывный спектр, а второй — к модели Биксона–Йортнера [88]. Часто принято считать, что в первом случае решение сводится к экспоненциальному распаду амплитуды начального состояния, как для радиационного спонтанного распада [89]. Реально в большинстве ситуаций, когда мы имеем дело с непрерывным спектром, этого ограниченного знания достаточно. Однако следует иметь в виду, что экспоненциальный распад в точности отвечает лишь ситуации, когда непрерывный спектр бесконечен и матричный элемент взаимодействия $V(s) = \text{const}$, а также то, что задача имеет точное решение для *любой* функции V от *непрерывной* переменной s [90–93]. Это решение показывает, что одноэкспоненциальный распад является хорошим приближением, если функция $V(s)$ мало меняется на энергетическом масштабе $\hbar W$, где $W \approx (2\pi/\hbar) V^2$ — скорость распада начального состояния⁸.

Сложнее обстоит дело с дискретным спектром состояний $|B_s\rangle$. Уравнения для зависящих от времени амплитуд состояний $|Z_0\rangle$ и $|B_s\rangle$ — соответственно $z_0(t)$ и $b_s(t)$ — имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{dz_0(t)}{dt} &= -\frac{i}{\hbar} \sum_s V_s b_s(t) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_s t\right), \\ \frac{db_s(t)}{dt} &= -\frac{i}{\hbar} V_s z_0(t) \exp\left(\frac{i}{\hbar} E_s t\right), \end{aligned} \quad (2.5)$$

где E_s — энергия состояния $|b_s\rangle$, отсчитываемая от энергии состояния $|Z_0\rangle$. Здесь точное решение возможно только для нескольких частных случаев [88, 91, 94–96], самый простой из которых отвечает ситуации, когда спектр состояний $|B_s\rangle$ — эквидистантный, т.е. $E_s = (s+a)\rho^{-1}$, где ρ^{-1} — расстояние между соседними уровнями $|B_s\rangle$ (ρ имеет смысл плотности состояний) и матричный элемент взаимодействия $V_s \equiv V = \text{const}$ (модель Биксона–Йортнера). В этом случае система

уравнений (2.5) имеет аналитическое решение. При наших начальных условиях $z_0(0) = 1$, $b_s(0) = 0$ решение имеет чрезвычайно простой вид⁹ на временном отрезке $0 \leq t \leq 2\pi\hbar\rho$: $z_0(t) = \exp(-\pi\hbar^{-1}V^2\rho t)$. Однако этим отрезком распад состояния $|Z_0\rangle$ ограничивается. Далее имеет место частичный возврат с осцилляциями.

Придавать смысл точному поведению системы, которое, кроме скорости распада населённости $W = 2\pi\hbar^{-1}V^2\rho$, зависит ещё и от параметра a , вряд ли целесообразно, тем более что модель упрощает реальную ситуацию. В реальности же положения уровней $|B_s\rangle$ произвольны (физический смысл имеет лишь плотность состояний ρ); также матричный элемент взаимодействия V_s флуктуирует от состояния к состоянию (физический смысл имеет лишь средняя величина его квадрата $\langle V_s^2 \rangle$). Однако, хотя поведение каждой системы, описываемой уравнениями (2.5), индивидуально, полезно зафиксировать общие закономерности, присущие ансамблю систем. Почему в этом есть смысл? Проиллюстрируем ответ на этот вопрос нашим примером из раздела 1.1.

Если взять отдельный J -мультиплет в P - или R -ветви спектра на рис. 1, то такая процедура смысла не имеет, поскольку из результатов измерений мы получаем достаточно полную информацию для описания интересующей нас динамики. Действительно, решение для $z_0(t)$ из системы уравнений (2.5) можно выписать в общем виде как

$$z_0(t) = \sum_m |\tilde{z}_0^{(m)}|^2 \exp(-i\lambda_m t), \quad (2.6)$$

где λ_m — собственные значения системы алгебраических уравнений

$$\lambda \tilde{z}_0 = \sum_s V_s \tilde{b}_s, \quad \lambda \tilde{b}_s = \frac{E_s}{\hbar} \tilde{b}_s + V_s \tilde{z}_0, \quad (2.7)$$

а $\tilde{z}_0^{(m)}$ — проекция $\langle Z_0 | \mathcal{M} \rangle$ начального состояния $|Z_0\rangle$ на m -е собственное состояние $|\mathcal{M}\rangle$. Далее замечаем, что положения линий соответствуют собственным значениям λ_m , а их относительные интенсивности — величинам $|\tilde{z}_0^{(m)}|^2$. Отсюда из (2.6) находим интересующую нас населённость $\mathcal{P}(t) = |z_0(t)|^2$ состояния $|Z_0\rangle$ в зависимости от времени.

Пусть, однако, линии в спектре разрешить нельзя из-за высокой плотности состояний. Тогда из ширины спектра можно оценить лишь скорость распада W , но не другие нюансы динамики IVR, в частности, такую величину, как средняя населённость состояния $|Z_0\rangle$ при больших временах. Эту величину начиная с работы [97] в англоязычной литературе называют "dilution factor" (нами используются термин "фактор разбавления" и обозначение σ). Через решение (2.7) она выражается как

$$\sigma = \langle |z_0(t)|^2 \rangle_t = \sum_m |\tilde{z}_0^{(m)}|^4. \quad (2.8)$$

Почему эта величина важна? Ответ на этот вопрос станет исчерпывающе ясен в разделе 4 при обзоре экспериментов по наблюдению IVR в реальном времени, позволяющих измерить величину σ . Забегая вперёд, выделим главное обстоятельство. В динамику, описываемую системой уравнений (2.5), вовлечены два конкурирующих фактора — распад состояния $|Z_0\rangle$ со

⁸ Будучи функцией непрерывной переменной, матричный элемент V имеет размерность $[\text{см}^{-1/2}]$.

⁹ При $\rho \rightarrow \infty$ (при условии сохранения величины $V^2\rho$) это решение в точности совпадает с решением для случая непрерывного спектра.

скоростью W и тенденция к возврату с характерным временем, задаваемым плотностью состояний ρ . Очевидно, что величина σ будет убывать с ростом произведения $\kappa = \hbar W \rho$. Вводя в уравнения (2.5) статистику положений уровней E_s и взаимодействий V_s , можно численно получить универсальную зависимость $\sigma(\kappa)$, имеющую смысл, если статистика физически обоснована.

Основываясь на результатах Дайсона и Мехты [98], Вигнер в работе [99], опубликованной в 1967 г., предположил, что спектральные свойства сложных динамических систем описываются собственными значениями так называемого гауссова ортогонального ансамбля (ГОО) случайных матриц (см. также [100–102]). Было доказано, что при этом статистика расстояний между соседними уровнями описывается формулой (1.1), что упоминалось выше в связи с результатами эксперимента, описанного в разделе 1.1, а также в разделе 1.2 в связи с критериями квантового хаоса.

Позднее эта гипотеза проверялась в ядерной спектроскопии [103–105], для электронно-возбуждённых состояний молекул [106–108], ридберговских состояний атомов [109, 110], а также для квантовых бильярдов [111], движение частицы в которых стохастично в классическом пределе (бильярд Синая [112]), или их моделей в виде микроволновых резонаторов [113]. Вывод был сделан вполне определённый: наблюдения и расчёты положений уровней хорошо согласуются с распределением Вигнера.

Из теории и эксперимента можно сделать также вполне однозначный вывод относительно статистики собственных векторов ГОО: квадраты (по модулю) U их проекций на состояния базиса подчиняются распределению Портера–Томаса [100, 101, 103, 114, 115]:

$$\mathcal{F}(U) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle U \rangle U}} \exp\left(-\frac{U}{2\langle U \rangle}\right). \quad (2.9)$$

Эта статистика естественным образом переносится на мелкомасштабные флуктуации матричных элементов V_s (рис. 3в). Действительно, возьмём какое-либо гармоническое состояние $|h\rangle$ из тех, что наиболее сильно (рис. 3а) взаимодействуют с $|Z_0\rangle$. Его перемешивание с другими тёмными состояниями приведёт к тому, что величина V_s будет пропорциональна проекции $\langle h|B_s\rangle$, т.е. её квадрат (по модулю) распределён в соответствии с (2.9).

Перед тем как обсуждать статистические свойства величин E_s и V_s , мы сформулировали задачу следующим образом: описать усреднённую динамику ансамбля систем, подчиняющихся уравнениям (2.5), с E_s и V_s в качестве случайных параметров. Результаты [116] имеют вид кривых, представленных на рис. 4. На начальном этапе эволюции населённости \mathcal{P} практически не зависит от произведения $\kappa = \hbar W \rho$ и целиком определяется величиной $W = 2\pi\hbar^{-1}\langle |V_s|^2 \rangle \rho$. Осцилляции, присутствующие в модели Биксона–Йортнера, подавляются в результате усреднения, хотя небольшие флуктуации присутствуют. При больших временах населённость \mathcal{P}_κ стремится к стационарному значению, которое убывает с ростом κ (рис. 5). Это стационарное значение, естественно, находится в полном согласии с усреднённой по ансамблю величиной σ (2.8).

Зависимости, показанные на рис. 4, используются при интерпретации экспериментов по наблюдению IVR в реальном времени, но не для какого-то одного исход-

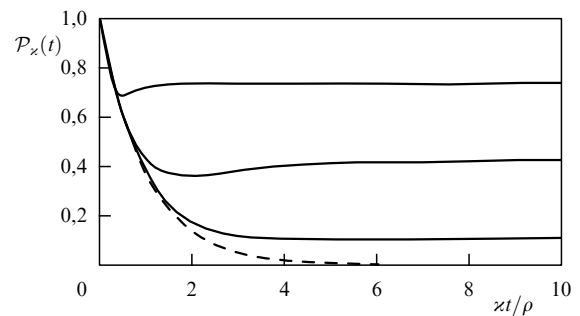


Рис. 4. Населённость состояния $|Z_0\rangle$ в зависимости от времени, усреднённая по 10000 испытаний. Приведены кривые, соответствующие следующим значениям параметра κ (в направлении сверху вниз): 0,05, 0,50, 5,00. Штриховой кривой для сравнения представлена чистая экспонента $\exp(-Wt) \equiv \exp(-\kappa t/\hbar\rho)$. (Из работы [116].)

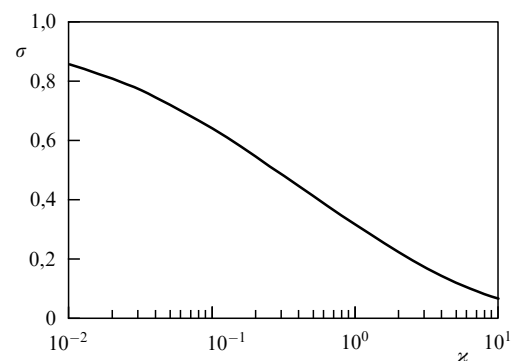


Рис. 5. Фактор разбавления (2.8) как функция параметра $\kappa = \hbar W \rho$. Задача (2.7) на собственные значения и собственные векторы решалась со случайными наборами значений E_s и V_s , генерируемыми согласно статистическим распределениям (1.1) и (2.9) соответственно. (Из работы [116].)

ного состояния, а для болцмановского ансамбля, в котором присутствует множество колебательно-вращательных состояний (см. раздел 4).

2.3. Спектры переходов между эргодическими состояниями

Ситуация, когда исходное колебательное состояние не основное, но "почти гармоническое", не отличается от рассмотренной в предыдущем разделе. Кардинальные усложнения появляются, когда ставится вопрос о спектре оптических переходов из эргодических состояний. Здесь сразу следует сделать важное замечание: отдельно взятое эргодическое состояние является статистически случайной (в смысле раздела 2.2) реализацией ансамбля гармонических состояний с близкими энергиями [92, 117].

Отсюда следует, что, хотя *каждое* эргодическое состояние характеризуется своим, *индивидуальным* спектром переходов, основную физическую информацию содержит спектр переходов из ансамбля близких эргодических состояний, а индивидуальные спектры при переходе от одного состояния к другому отражают лишь статистические флуктуации. В связи с вышесказанным уместно начать с рассмотрения спектра переходов из ансамбля *почти гармонических состояний*, в котором эффект IVR не присутствует, но учтены главные ангармонические поправки к частотам переходов.

Рассматриваем для определённости переходы вверх из состояния $|g_x\rangle$ в состояния $|g_{x'}\rangle$ вблизи частоты одной из мод ν_a , активной по отношению к оптическому процессу, которому отвечает оператор \hat{O} . Для простоты считаем моду ν_a невырожденной. В гармоническом базисе из каждого состояния $|h_\beta\rangle$ возможен только один колебательный переход вверх, а именно в состояние $|h_\beta^{(+)}\rangle$, в котором числа заполнения всех мод, кроме ν_a , те же, что и в $|h_\beta\rangle$ (т.е. $v_b^{(\beta+)} = v_b^{(\beta)}$ при $b \neq a$), а число заполнения моды ν_a увеличивается на единицу: $v_a^{(\beta+)} = v_a^{(\beta)} + 1$.

Введём теперь главные ангармонические поправки к энергиям состояний $|h\rangle$. С их учётом частота перехода $|h_\beta\rangle \rightarrow |h_\beta^{(+)}\rangle$ имеет вид

$$\omega_\beta^{(+)} = \nu_a + 2x_{aa}\nu_a + \sum_{b \neq a} x_{ab}\nu_b, \quad (2.10)$$

где x — спектроскопические ангармонические постоянные, а для интенсивности перехода $I_\beta^{(+)}$ ограничиваемся гармоническим приближением, выражая $I_\beta^{(+)}$ в единицах интенсивности перехода $|v_a=0\rangle \rightarrow |v_a=1\rangle$: $I_\beta^{(+)} = v_a^{(\beta)} + 1$. Далее, взяв в качестве исходного пункта разложение (2.1) $|g_x\rangle = \sum_\beta c_{x\beta}|h_\beta\rangle$, увидим, что если бы состояния $|h_\beta^{(+)}\rangle$ были *собственными состояниями*, то наблюдался бы частотол линий с частотами $\omega_\beta^{(+)}$ (2.10) и интенсивностями $|c_{x\beta}|^2(v_a^{(\beta)} + 1)$. Однако это не так: собственные состояния $|g_{x'}\rangle$ вблизи энергии $E_x + \nu_a$, будучи эргодическими, также являются *суперпозициями* регулярных состояний, поэтому оптический переход из $|g_x\rangle$ возможен в *любое* $|g_{x'}\rangle$, имеющее ненулевую проекцию на *любое* состояние $|h_\beta^{(+)}\rangle$. Соответствующая формула для недиагонального матричного элемента оператора \hat{O} имеет вид

$$\langle g_x | \hat{O} | g_{x'} \rangle = \sum_\beta c_{x\beta}^* c_{x'\beta} \langle h_\beta | \hat{O} | h_\beta^{(+)} \rangle. \quad (2.11)$$

И всё же реалистичен предельный случай [118, 119], когда спектр переходов $|g_x\rangle \rightarrow |g_{x'}\rangle$ *подобен* описанному выше спектру, состоящему из линий с частотами $\omega_\beta^{(+)}$ и интенсивностями $I_\beta^{(+)}$. Это ситуация (рис. 6а), когда энергетический интервал $\delta\tilde{E}$ перемешивания регулярных состояний (см. раздел 2.1) много меньше, чем дисперсия частот $\omega_\beta^{(+)}$. Тогда каждая из линий трансформируется в "квазиконтинуум" с шириной $\delta\tilde{E}$ и интегральной интенсивностью $I_\beta^{(+)}$. Результирующий спектр *неоднороден*, поскольку причина уширения состоит в различии частот переходов из различных регулярных состояний $|h_\beta\rangle$, дающих вклад в состояние $|g_x\rangle$. Число этих состояний N значительно больше, чем число существенных членов в сумме в формуле (2.11). Поэтому, если отвлечься от мелкомасштабной структуры, интерференция различных членов этой суммы слабо влияет на форму огибающей спектра.

Рассмотрение переходов между эргодическими состояниями как в теоретическом плане, так и для обработки экспериментальных результатов уместно начинать с построения неоднородно уширенных спектров для ансамблей состояний $|h\rangle$. Такие спектры мы для краткости будем называть *базисными*, а сам эффект, чтобы отличать его от других достаточно тривиальных неоднородных эффектов, мы будем называть *статистическим* неоднородным уширением (Statistical Inhomogeneous Broadening, SIB).

Расчёт базисного спектра для заданной полной колебательной энергии молекулы довольно прост, если известны её колебательные частоты и спектроскопиче-

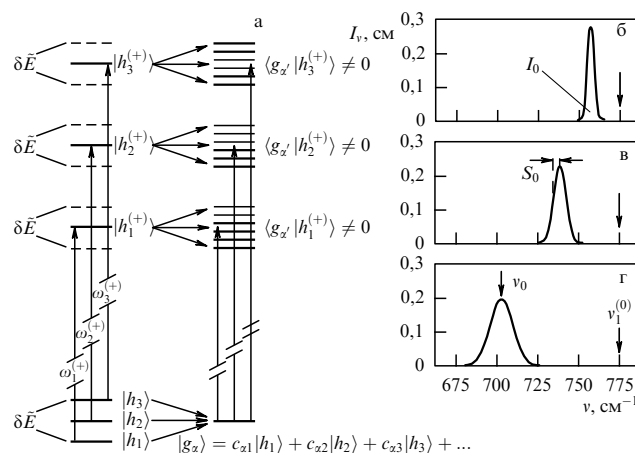


Рис. 6. (а) Иллюстрация к ситуации, когда можно ожидать подобия спектров переходов между эргодическими состояниями $|g\rangle$ спектрам переходов для ансамблей состояний $|h\rangle$. В левой части показаны разрешённые переходы между $|h\rangle$. Перемешивание различных $|h\rangle$ приводит к образованию состояния $|g_x\rangle$ в правой части диаграммы. Оптический переход из $|g_x\rangle$ может происходить в $|g_{x'}\rangle$, имеющее ненулевую проекцию на какое-либо из состояний $|h^{(+)}\rangle$. (б–г) Результаты расчёта формы неоднородного контура в КК молекулы SF₆ (стоксово КР в полосе ν_1) для различных энергий: 7000 (б); 15000 (в); 30000 cm^{-1} (г). (Из работы [119].)

ские ангармонические постоянные. Пример для молекулы SF₆ из работы [119] дан на рис. 6б–г. Выбор объекта исследований был не случаен. Ранее в работе [120] было высказано предположение, что неоднородный эффект даёт доминирующий вклад в ширину полосы ИК-поглощения ν_3 в КК молекулы SF₆. Ссылки на результаты соответствующих экспериментальных работ будут даны в разделе 5.5. Здесь же отметим, что проведённые в работе [119] численные эксперименты для различных мод молекул SF₆ и WF₆ привели к следующим основным выводам:

- спектральная гистограмма для переходов из состояний с данной энергией после процедуры сглаживания хорошо аппроксимируется гауссовским контуром

$$I(\nu) = \frac{I_0}{S_0\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(\nu - \nu_0)^2}{2S_0^2} \right]; \quad (2.12)$$

- три параметра гауссовского контура (2.12): интеграл I_0 , положение максимума ν_0 и полуширина S_0 на уровне $1/\sqrt{e}$ — совпадают с определёнными для ансамбля в ходе вычислений соответственно средней интенсивностью, средней частотой и дисперсией частот переходов;

- все три указанных параметра в широком диапазоне колебательной энергии E достаточно хорошо описываются линейной зависимостью.

Перейдём теперь к обсуждению вопроса о том, насколько и в каком качестве эффект IVR способен изменить базисный SIB-спектр. Сразу отметим весьма важную деталь: эффект IVR может приводить как к уширению базисного спектра, так и к его сужению.

Ситуация здесь качественно соответствует выводам стохастической теории формы спектральных линий Кубо [121], где, в частности, используется простая модель — осциллятор с трением (затуханием), частота которого ω испытывает случайные модуляции с амплитудой $\Delta\omega$ и

временем корреляции¹⁰ τ_c . Если проводить аналогию с этой моделью, то IVR из моды v_a — это аналог трения, IVR между остальными модами v_b — модуляция, $\Delta\omega$ — ширина базисного SIB-спектра, а случай доминирующего SIB соответствует выполнению неравенства $(\Delta\omega)\tau_c \gg 1$, т.е. относительная скорость изменения частоты осциллятора мала по сравнению с амплитудой этого изменения. Далее, с увеличением скоростей затухания и модуляции со спектром переходов (на качественном уровне) происходит следующее. Затухание имеет тенденцию к уширению спектра, а модуляция — к сужению. Так и в нашей задаче: IVR из моды v_a стремится уширить спектр, а IVR между остальными модами v_b стремится спектр сужить.

На коллапс неоднородно уширенной линии в литературе в последнее время ссылаются как на "динамическое сужение" или "сужение, связанное с движением" (motional narrowing). Своим происхождением термин обязан эффекту столкновительного сужения Дике [122], который предсказал парадоксальное сужение доплеровского контура атомного перехода при увеличении давления газа, возможное при условии, что столкновения не приводят к перераспределению населённости и дефазировке, а лишь к изменению скорости. Позднее аналогичный эффект рассматривался для Q -ветви полосы КР [123–125], где сужение происходит за счёт вращательной релаксации.

Можно сформулировать общие условия возможности коллапса неоднородного контура [126]. Пусть имеется система параллельных переходов, аналогичная $|h_\beta\rangle \rightarrow |h_\beta^{(+)}\rangle$ на рис. 6а, с одинаковыми недиагональными матричными элементами $\langle h_\beta | \hat{O} | h_\beta^{(+)} \rangle$ оператора \hat{O} , ответственного за оптический переход. Пусть далее перераспределения населённости (релаксационные переходы) возможны только внутри группы состояний $|h_\beta\rangle$ и внутри группы состояний $|h_\beta^{(+)}\rangle$, причём соответствующие взаимодействия $\beta \leftrightarrow \beta'$ (или скорости релаксационных переходов) попарно равны для верхней и нижней группы. Именно тогда с увеличением скорости релаксации (перераспределения населённости) происходит сужение линии. Как модель Дике, так и ситуация с Q -ветвью в спектре КР с хорошей точностью удовлетворяют требуемым условиям.

Для нашей системы параллельных переходов на рис. 6а коллапс SIB-спектра также в принципе возможен, поскольку общие условия выполняются. Однако, в отличие от предыдущих примеров, где соотношение между неоднородной шириной и скоростью столкновительной релаксации управляемо давлением газа, здесь результат предписан природой. Единственный фактор, который может поменять это соотношение, — полная колебательная энергия молекулы.

Общие закономерности в аналитическом виде можно проследить лишь при некотором модельном предположении, которое уместно назвать *приближением термостата*. Его смысл состоит в том, что при заданной полной колебательной энергии E каждая мода v_i характеризуется своей равновесной энергией $\epsilon_i^{(eq)}$ и своей скоростью перехода к равновесию γ_i . Что касается равновесных свойств, то для их характеристики используется

единственный параметр — эффективная температура T_{eff} , формально связанная с энергией E соотношением

$$E = \sum_i v_i \left[\exp\left(\frac{v_i}{T_{eff}}\right) - 1 \right]^{-1}. \quad (2.13)$$

Отсюда следуют выражения для равновесных функций распределения по числам заполнения v_i в модах v_i :

$$f(v_i) = (1 - \xi_i) \xi_i^{v_i} \quad (2.14)$$

и скоростей релаксации γ_i мод v_i

$$\gamma_i = (1 - \xi_i) \Gamma_i, \quad (2.15)$$

где $\xi_i = \exp(-v_i/T_{eff})$ и Γ_i — скорость релаксационного перехода $v_i = 1 \rightarrow v_i = 0$ в моде v_i .

Принципиальные слабости такого приближения достаточно очевидны. Во-первых, предполагается, что моды релаксируют независимо. Во-вторых, к ансамблю состояний с узким распределением по энергии (для краткости — микроканоническому ансамблю) применяются законы, справедливые для канонического ансамбля. В-третьих, предполагается, что релаксация мод происходит по одноквантовому механизму¹¹. Однако, что касается влияния перечисленных отрицательных факторов на спектры оптических переходов, то имеются аргументы с конкретным физическим содержанием [92, 118, 127–130] в пользу того, что, по крайней мере при достаточно больших колебательных энергиях, приближение термостата является обоснованным.

Приняв приближение термостата, можно вычислить спектр переходов в моде v_a аналитически [92] со скоростями релаксации $\gamma_{a,b}$ и спектроскопическими ангармоническими постоянными x_{ab} в виде параметров. Мы ограничимся описанием предельных случаев, поскольку только они реально использовались при интерпретации экспериментальных результатов, которые обсуждаются далее.

Вначале определим условия, при которых SIB-спектр коллапсирует в однородно уширенный контур. Для этого требуется выполнение неравенств

$$\gamma_b \gg \frac{x_{ab}}{\hbar(1 - \xi_b)} \quad (2.16)$$

для всех мод бани v_b . При этом спектр переходов сводится к лоренциану, центральная частота которого совпадает с центром тяжести SIB-спектра, а ширина на полувысоте (full width at half-maximum, FWHM) даётся следующей формулой:

$$\tilde{\gamma} \approx \frac{2}{\hbar^2} \sum_b \frac{\xi_b \Delta_b^2}{(1 - \xi_b)^2 \gamma_b}, \quad (2.17)$$

где $\Delta_b \approx x_{ab}$. Величина $\tilde{\gamma}$ имеет смысл скорости *чисто фазовой* релаксации [131, 132], поскольку в её формировании никак не участвует IVR из моды v_a . Видно, что она уменьшается с увеличением скорости IVR.

¹⁰ В качестве реализации, раскрывающей физический смысл времени корреляции, можно рассмотреть модель, в которой частота осциллятора испытывает мгновенные скачки в среднем на величину $\Delta\omega$ и при этом среднее время между скачками составляет τ_c .

¹¹ В модели осциллятор–термостат скорости переходов растут с ростом числа заполнения: $\Gamma_{v \rightarrow v-1} = v\Gamma$. Соотношение скоростей прямого и обратного переходов также подчиняется принципу детального равновесия: $\Gamma_{v \rightarrow v-1} = \xi \Gamma_{v-1 \rightarrow v}$.

Здесь уместно отметить, что оба названных эффекта (неоднородное уширение и чисто фазовая релаксация) имеют, в принципе, общую природу — неодинаковое взаимодействие с окружением нижнего и верхнего уровней оптического перехода. Наглядный пример — молекулы (атомы), внедрённые в твердотельную матрицу. Для таких систем, как правило, характерен широкий неоднородный спектр (см., например, [133]), связанный с различными штарковскими сдвигами нижнего и верхнего уровней и различными положениями атомов по отношению к соседям. Стоит, однако, перевести твёрдую фазу в жидкость, как линия сильно сужается. В этом примере также отчётливо прослеживается аналогия с модуляцией Кубо (см. выше). В твёрдом состоянии модуляция медленная (молекулы медленно меняют своё положение), а в жидкости — быстрая, так что происходит эффективное усреднение по положению молекулы относительно соседей.

Следующим пунктом обсуждения является влияние IVR из оптически активной моды ν_a на спектр переходов. По существу, оно описывается моделью осциллятора в термостате. Для гармонического осциллятора спектр — лоренциан с FWHM, равной $\hbar\gamma_a$, где скорость релаксации γ_a даётся формулой (2.15)¹². Аналитическое решение для формы резонанса ангармонического осциллятора было впервые получено в работах [135, 136]. В работах [92, 132] решение представлено в более удобной форме, соответствующей принятым здесь обозначениям. Типичная эволюция спектра от отдельных линий на частотах осциллятора при $\gamma_a = 0$ до лоренциана с FWHM, равной $\hbar\gamma_a$ (по мере выполнения условия $\hbar\gamma_a \gg 2x_{aa}/(1 - \xi_a)$, аналогичного (2.16)), показана на рис. 7.

Результирующий спектр с учётом рассмотренных эффектов находится как свёртка различных фрагментов. В предельных случаях имеем либо SIB-спектр, либо свёртку SIB-спектра с γ_a -лоренцианом, либо лоренциан с FWHM, равной $\hbar(\gamma_a + \tilde{\gamma})$, где $\tilde{\gamma}$ даётся формулой (2.17).

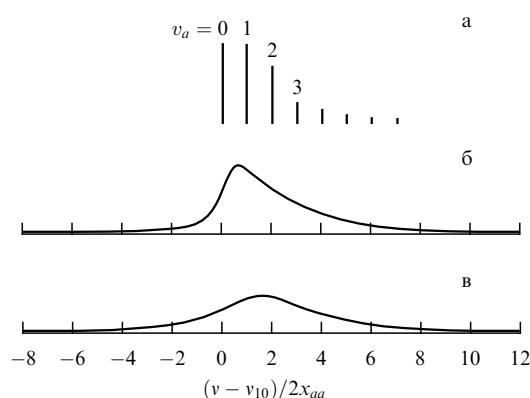


Рис. 7. Спектры переходов вверх в ангармонической молекулярной моде в отсутствие эффекта SIB от остальных мод. Значения параметров следующие: $\xi_a = 0,5$; $\gamma_a = 0$ (а); $\gamma_a = x_{aa}/\hbar(1 - \xi_a)$ (б); $\gamma_a = 6x_{aa}/\hbar(1 - \xi_a)$ (в).

¹² Тот факт, что ширина спектра с ростом температуры не увеличивается, а уменьшается, несмотря на рост вероятности перехода $v \rightarrow v - 1$ пропорционально v , отмечен в литературе как "парадокс гармонического осциллятора" (см., например, работу [134] и ссылки в ней).

2.4. Где и как рассмотренные элементы теории используются ниже

Основное внимание в данном обзоре уделено переходам между нижними регулярными состояниями и верхними эргодическими. В этом случае информация извлекается либо из экспериментальных спектров типа приведённого на рис. 1 (см. раздел 3), либо из экспериментальных результатов по динамике IVR из возбуждённых состояний (см. раздел 4), для интерпретации которых используются зависимости типа приведённых на рис. 4.

Более изощрённые экспериментальные методы в основном относятся к спектроскопии с участием электронно-возбуждённого состояния, а также спектроскопии высоких обертонов. Принципы, лежащие в основе интерпретации результатов, здесь те же — мы, как сказано в конце введения, ограничимся кратким обсуждением в соответствующих разделах 5.2–5.4.

Что касается переходов *между* эргодическими состояниями, то здесь мы также в основном ограничиваемся кратким обсуждением (см. раздел 5.5), в котором отмечены оба предельных случая — лоренциан с шириной, обусловленной IVR, и спектр, хорошо описываемый эффектом SIB. Вместе с тем результаты двух экспериментов нами рассматриваются более детально. Это работы с большими молекулами, где тепловое заселение начальных состояний оптического перехода, по-видимому, таково, что существенное их большинство лежит в области колебательного хаоса. В одном из этих экспериментов в формировании спектра, вероятно, доминирует SIB, что весьма нетривиальным образом отразилось в динамике спектра поглощения на пикосекундной шкале времён [137]. Соответственно обсуждение откладывается до раздела 4.2.3. В другом же эксперименте, по-видимому, реализуется тот обратный случай, когда IVR между модами бани приводит к сужению SIB-спектра и его трансформации в лоренциан с шириной (2.17). Этот пример относится к обычной спектроскопии ИК-поглощения, и именно с него мы начнём следующий раздел.

3. ИК-спектроскопия высокого разрешения охлаждённых молекулярных пучков в исследованиях IVR

3.1. Предварительные замечания

Первой серьёзно мотивированной попыткой осуществить спектроскопию КК с целью извлечь информацию о скорости IVR стала работа [138]. Исследовался спектр поглощения молекулы $(\text{CF}_3)_3\text{CH}$ в области полосы, отвечающей высокочастотному колебанию связи C–H (мода $\nu_1 \approx 2991 \text{ см}^{-1}$), с использованием спектрометра с разрешением $0,6\text{--}0,8 \text{ см}^{-1}$, не позволявшим наблюдать отдельные колебательно-вращательные линии. Был получен спектр в виде сплошной полосы (рис. 8а), при этом обращало на себя внимание явное искажение обычной PQR-конфигурации в сторону существенно меньшей, чем в обычных спектрах параллельных полос симметричных волчков, "выделенности" Q-ветви. На этом основании было сделано предположение, что отдельные колебательно-вращательные линии уширены за счёт IVR из моды ν_1 (в том же смысле, что и в примере раздела 1.1). Полученный спектр обрабатывался исходя из этого предположения, а именно, каждая колебательно-враща-

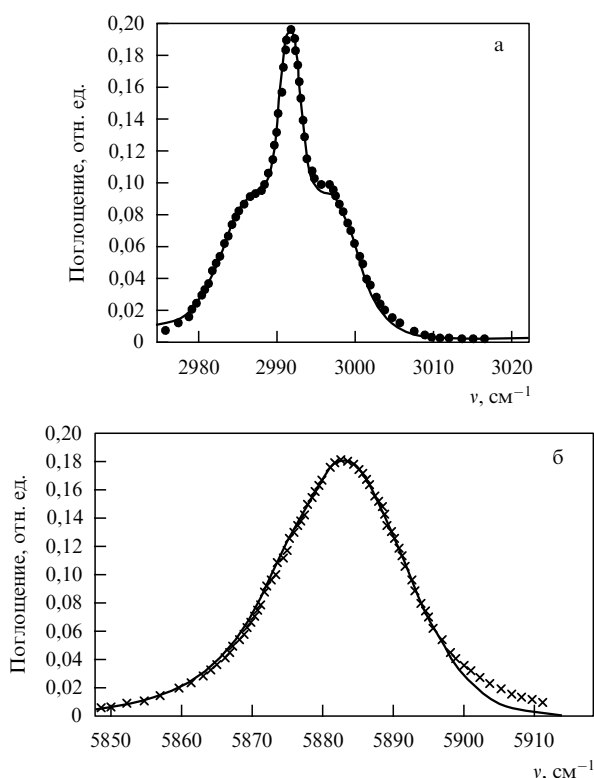


Рис. 8. Спектры поглощения молекулы $(\text{CF}_3)_3\text{CH}$ в области фундаментальной полосы ν_1 (а) и первого обертона $2\nu_1$ (б). Эксперимент (сплошные кривые) сравнивался с результатом теоретического расчёта (точки и крестики), включавшего в себя моделирование каждой вращательной компоненты лоренцианом с варьируемой шириной и учитывавшего аппаратные функции использованных спектрометров. (Из работы [138].)

тельная линия описывалась лоренцевым контуром, ширина которого γ варьировалась для подгонки результатов расчёта под экспериментальные данные. В итоге было получено значение 3 см^{-1} , что даёт для скорости IVR (в соответствии с предположением авторов) $W \approx 6 \times 10^{11} \text{ с}^{-1}$.

В работе [138] также был измерен спектр первой оберточной полосы того же колебания. Здесь выделенность Q -ветви вообще незаметна (рис. 8б), и в результате той же процедуры подгонки было получено значение 12 см^{-1} . В простейшей модели одноквантовой релаксации осциллятора следует ожидать только двукратного увеличения скорости IVR при переходе от ν_1 к $2\nu_1$. При этом самому отклонению от линейного закона можно не придавать особого смысла¹³, поскольку из-за большого ангармонизма колебания связи С–Н структура ферми-резонансов в области $2\nu_1$ может сильно отличаться от структуры ферми-резонансов в области ν_1 .

Однако последующие исследования молекулы $(\text{CF}_3)_3\text{CH}$ обнаружили, что наблюдаемая количественная (квадратичная) закономерность не случайна. В работе [140] тех же авторов в сотрудничестве с другой группой были измерены спектры более высоких обертонов. В частности, для второго обертона ($\nu = 3$) было получено значение 28 см^{-1} . Авторы отметили, что в их

"большой" молекуле с большим количеством низкочастотных мод полоса при комнатной температуре может содержать значительную долю неоднородного уширения. Однако они затруднились объяснить полученную (явно квадратичную) зависимость от ν , заметив, что как IVR из данной моды, так и неоднородная составляющая должны, в принципе, давать линейную зависимость.

Правильная идея, весьма вероятно, состоит в следующем. Предположим, что колебательный хаос в $(\text{CF}_3)_3\text{CH}$ имеет место уже при той энергии (примерно 2000 см^{-1} [138]), которая соответствует комнатной температуре. Пусть также скорости IVR для мод бани таковы, что для них выполняются условия (2.16) (например, $\gamma_b \sim 10^{12} \text{ с}^{-1}$ и $\chi_{ab} \sim 1 \text{ см}^{-1}$), которые приводят к сужению SIB-контура и его трансформации в лоренциан с шириной (2.17). Но раз так, то замечаем, что если для ангармонических сдвигов Δ_{ab} в фундаментальной полосе мы используем константы χ_{ab} , то для обертонов шаг частотной прогрессии умножается на ν , т.е. нужно использовать величины $\nu\chi_{ab}$. Отсюда и возникает наблюдавшаяся в экспериментах [138, 140] квадратичная зависимость от ν .

Несмотря на то что спектроскопия ИК-поглощения — абсолютно классическое направление с огромным количеством публикаций, работа с молекулой $(\text{CF}_3)_3\text{CH}$ некоторое время оставалась единственной в своём роде. Связано это было, по-видимому, с тем обстоятельством, что энергии возбуждений с одним квантом даже в высокочастотных модах считались недостаточными для достижения области колебательного хаоса. Более широкий резонанс в то время вызвали работы [141, 142] по спектроскопии высоких обертонов локальных мод бензола, отвечающих колебаниям С–Н-связей¹⁴, с попыткой связать большие ширины с ультракороткими временами IVR, $\sim 100 \text{ фс}$. При этом, по-видимому, осознавая неоднозначность оценки, авторы высказались в пользу использования техники охлаждённых молекулярных пучков, позволявшей кардинально сузить вращательное распределение и в то время уже внедрявшейся [145, 146] в спектроскопический эксперимент.

Работа в этом направлении была выполнена через несколько лет [147, 148]¹⁵. Действительно, наблюдались гораздо более узкие спектры (в частности, время IVR для второго обертона было оценено в несколько пикосекунд), что поставило под сомнение объявленные в работе [142] времена IVR для более высоких обертоновых состояний, а также адекватность сопутствовавших теоретических расчётов (см., например, [150, 151]), претендовавших на их объяснение.

Мы далее не углубляемся в специфически обертоновую тематику¹⁶, ключевые ссылки в отношении которой приведём в разделе 5.4. Однако именно в этом месте отмечаем одно символическое совпадение, чтобы подчеркнуть, насколько важен в научном сообществе широкий и

¹³ В частности, теория предсказывала весьма нерегулярную зависимость скорости IVR от числа заполнения в высокочастотных локальных модах молекулярных кристаллов, например метана [139].

¹⁴ Отдельно следует отметить важную техническую деталь — детектирование спектров обертонов (начиная со 2-го) на основе оптико-акустического эффекта [143, 144]. Кювета с бензолом помещалась внутрь резонатора лазера на красителе непрерывного действия. Использовались различные красители и различные лазеры для их накачки.

¹⁵ В сочетании с техникой охлаждённых молекулярных пучков была применена селективная многоуровневая спектроскопия насыщения [149] в оригинальной редакции.

¹⁶ Работы, использующие прямое измерение спектров высокого разрешения, рассматриваются в разделе 3.4.

быстрый обмен идеями: только что процитированная работа [148] была опубликована в том же номере журнала, что и самая первая работа [152], в которой была сделана попытка выявить в спектре ИК-поглощения не в оберitone, а в *фундаментальной полосе*, качественные черты, присущие IVR, и где также была применена техника холодного молекулярного пучка. В этой работе был наконец найден подходящий объект. Исследовалась мода $\nu_{\text{HC}} \equiv \nu_1$ ацетиленового типа¹⁷ в молекуле бутина $\text{HC} \equiv \text{CCH}_2\text{CH}_3$. Попытка в принципе удалась, хотя спектральное разрешение и отношение сигнал/шум были всё же недостаточными для корректности всех сделанных выводов.

Для прояснения этого вопроса необходимо напомнить особенности классификации вращательных уровней (и, следовательно, колебательно-вращательных ИК-спектров) молекул типа асимметричного волчка. В литературе можно встретить два способа. Первый способ (см., например, [3]) состоит в нумерации $2J + 1$ подуровней, которым соответствует значение J полного углового момента, индексом τ , пробегаящим значения от $-J$ до $+J$ в направлении роста энергии.

Более популярен другой способ классификации (см., например, [153]), когда каждому J -подуровню приписывается пара квантовых чисел $\{K_a, K_c\}$, имеющая наглядный физический смысл. Индексы a и c привязаны к главным осям волчка с соответственно минимальным и максимальным моментами инерции. Отсюда индекс a ассоциируется с максимальной вращательной постоянной A , а индекс c — с минимальной вращательной постоянной C ($A > B > C$, где B — "средняя" из трёх вращательных постоянных). Далее устанавливается топологическое соответствие данного подуровня уровню вытянутого симметричного волчка (когда C стремится к B) и уровню сплюснутого симметричного волчка (когда A стремится к B). В каждом из этих случаев уровень будет характеризоваться своим квантовым числом K — проекцией углового момента в первом случае на ось a (K_a), а во втором случае — на ось c (K_c).

В общем случае интерпретация ИК-спектра — задача сложная. Однако здесь она упрощается благодаря тому, что, во-первых, молекула бутин — почти симметричный вытянутый волчок, и исследуемое колебание ν_{HC} происходит с хорошей точностью вдоль оси a . Поэтому вращательная структура полосы очень близка структуре параллельной полосы симметричного волчка с правилами отбора $\Delta J = 0, \pm 1$ и $\Delta K = 0$, где в данном случае под K понимается K_a , а переходы с $\Delta K_a \neq 0$ гораздо слабее.

Приведённая в статье [152] идентификация спектральных линий позволила авторам сделать вывод, что расщепление линий на мультиплеты, являющееся указанием на IVR (см. раздел 1.1), наблюдается для переходов с $K_a = 0$, но отсутствует для переходов с $K_a = 1$. Этот вывод нелогичен по той причине, что отсутствуют какие-либо серьёзные основания считать существенно неодинаковыми для различных K_a ангармонические взаимодействия первого возбуждённого уровня моды

ν_{HC} с состояниями бани (соответственно Z_0 и B_s в обозначениях рис. 3). Если же играют роль колебательно-вращательные взаимодействия, то они должны сильнее проявляться для состояний с большим значением K_a . Однако далее в работе [1] было улучшено как спектральное разрешение, так и отношение сигнал/шум. Идентификация линий существенно уточнялась, и был сделан вывод, что качественных различий в спектрах переходов с разными K_a не наблюдается. Таким образом, работу [1] действительно следует принять за отправную точку последующей активности.

В дальнейшем наибольшее внимание было уделено различным производным пропиона. Результатам работ по спектроскопии моды ν_{HC} в этих молекулах посвящён раздел 3.3, где, в основном, прослежены закономерности, относящиеся к *скоростям* IVR. Результаты работ с другими объектами систематизированы в разделе 3.5. В отдельный раздел 3.6 вынесен вопрос о проявлении в ИК-спектрах *колебательно-вращательных взаимодействий* и соответственно роли этих взаимодействий собственно в IVR.

Следует добавить, что эксперименты по измерению спектров ИК-поглощения в молекулярных пучках весьма нетривиальны. Применяемые методы содержат ряд особенностей, которые мы обсуждаем в следующем разделе.

3.2. Техника эксперимента

Наиболее полное описание деталей первых экспериментов дано в статье [2] (см. схему на рис. 9). Для получения перестраиваемого по частоте излучения в области 3 мкм использовалась генерация разностной частоты в нелинейном кристалле (в данном случае LiNbO_3) от двух непрерывных узкополосных лазеров: аргонового лазера с фиксированной длиной волны и лазера на красителе с перестройкой длины волны. Мощность такого источника составила несколько микроватт, а результирующая ширина линии — менее 2 МГц (или $1,5 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$). Газ расширялся в вакуум, проходя через щель размером 4 см \times 57 мкм. В качестве несущего газа использовался гелий (давление в камере 1000 торр). В результате охлаждения исследуемых молекул за счёт столкновений с атомами несущего газа достигалась поступательная и вращательная температура примерно 4 К.

В чуть более ранней работе [152] использовалась другая система — лазер на F-центрах, ширина линии которого также оценивалась в 10^{-4} см^{-1} . Основное отличие состояло в форме сопла, в данном случае оно было сверхзвуковым с диаметром 1 мм. Охлаждение было несколько глубже — до 3 К.

Детектирующая часть в обеих упомянутых работах была стандартная: производилось сравнение интенсивности опорного луча с интенсивностью луча, проходящего через холодный газ. Для увеличения оптической длины использовалась многоходовая геометрия — примерно 12 проходов в работах [1, 2], а в работе [152] — 41 проход, но с учётом геометрии сопла полный оптический путь был, по-видимому, несколько меньше, чем в первом случае.

В последующих работах вместо струи использовался коллимированный (с применением диафрагмы) молекулярный пучок. Преимущество состоит в кардинальном уменьшении доплеровской ширины при облучении молекул в поперечном направлении. Так, по оценкам, сделан-

¹⁷ Во избежание недоразумений мы используем двойное обозначение для этой моды, поскольку ν_1 в традициях молекулярной спектроскопии относится к самому высокочастотному полносимметричному колебанию, а далее нам встретятся примеры молекул со связями, например, O—H с частотой в диапазоне 3600–3700 см^{-1} и N—H с частотой в диапазоне 3350–3400 см^{-1} .

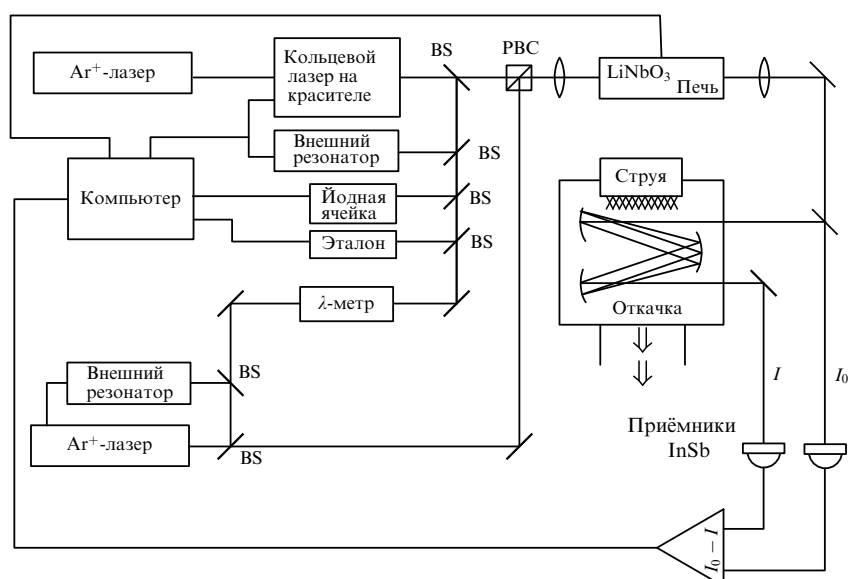


Рис. 9. Схема лазерного спектрометра, основанного на генерации разностной частоты и использующего щелевую молекулярную струю. BS (beam splitter) — расщепитель лазерного пучка, PBC (polarization beam combiner) — устройство сведения лазерных пучков с ортогональными поляризациями. Предусмотрен нагрев кристалла ниобата лития для достижения оптимальных условий синхронизма. (Из работы [2].)

ным в работе [2], доплеровская ширина в результате охлаждения поступательной степени свободы составила лишь немногим менее 10^{-3} см^{-1} . Следовательно, легко видеть, что потенциал, заложенный в ширине линии лазерного излучения, не мог быть использован в полной мере. Применение коллимированного пучка позволяет повысить спектральное разрешение почти на порядок и, следовательно, осуществлять спектроскопию более плотных IVR-мультиплетов, чем показанные на рис. 1.

Однако применение пучка вместо струи приводит к значительному уменьшению интегрального поглощения. Поэтому в экспериментах с пучковой геометрией применяется другой способ детектирования поглощения, а именно оптотермический метод. Детектором здесь является, например, кремниевый болометр при температуре жидкого гелия, формирующий сигнал в результате того, что колебательное возбуждение переходит в тепло при соударении молекул с поверхностью.

Весьма детальное сравнение двух методов детектирования поглощения дано в работе [154], где комбинация коллимированного пучка и оптотермического детектора была впервые использована для регистрации спектров IVR-мультиплетов. Было подчеркнута важная особенность — необходимость обладать как можно более мощным лазерным источником. Авторы работали в двух спектральных диапазонах: в области 3 мкм (колебание ν_{HC} ацетиленового типа) и 1,5 мкм (первый обертоном $2\nu_{\text{HC}}$). В области 3 мкм они имели мощность примерно 20 мВт при накачке кристалла с F-центрами $\text{RbCl}:\text{Li-Fa}$ излучением коммерческого K^+ -лазера, а в области 1,5 мкм мощность составляла 150 мВт при накачке излучением непрерывного $\text{Nd}:\text{YAG}$ -лазера кристалла KCl , допированного таллиевыми центрами окраски.

В дальнейшем большинство экспериментов было выполнено именно в такой конфигурации, но начиная с определённого момента — с одним важным дополнением. Оптотермическое детектирование стали использовать в сочетании с фокусирующим электрическим полем квадрупольной симметрии (рис. 10). Поле обеспечивает отклонение молекулы, если только она не является сфе-

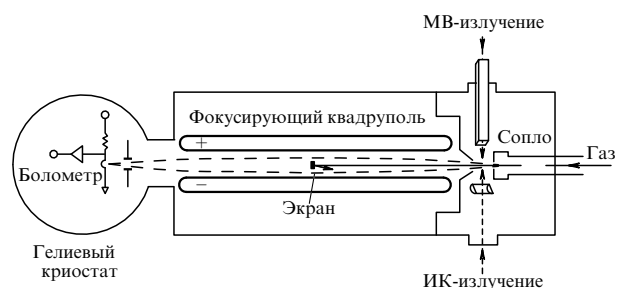


Рис. 10. Схема электрорезонансного оптотермического спектрометра (EROS), работающего как в ИК-, так и в микроволновом (МВ) диапазоне. Экран, расположенный на середине стержней квадруполя, отражает молекулы, изначально распространяющиеся вблизи центральной оси, что увеличивает контраст полезного сигнала. (Из работы [155].)

рическим волчком, либо к оси квадрупольного устройства, либо от неё — в зависимости от того, какой знак имеет эффект Штарка для данного колебательно-вращательного состояния. Эту экспериментальную установку назвали электрорезонансным оптотермическим спектрометром (Electric Resonance Optothermal Spectrometer, EROS [155]). Преимущественная фокусировка (дефокусировка) составляющей пучка, принадлежащей молекулам, оптический переход в которых находится в резонансе с лазерным излучением, приводит к увеличению (уменьшению) сигнала. В обоих случаях регистрируется переменная составляющая сигнала, обусловленная модуляцией излучения.

В некоторых экспериментах (см., например, [156, 157]), дополнительно использовался метод двойного микроволнового – ИК-резонанса¹⁸. Этот метод существенно облегчает идентификацию спектра в тех случаях, когда IVR-мультиплеты, принадлежащие различным вращательным квантовым числам J , накладываются друг на друга.

¹⁸ Основы метода двойного резонанса даны, например, в обзоре [158]. Его сочетание с техникой EROS рассмотрено в работах [159, 160] (см. также рис. 10).

Отдельно следует также упомянуть работы [161–168], в которых рассматривались различные теоретические вопросы, относящиеся к интерпретации данных, полученных из спектров высокого разрешения.

Результаты, полученные в начале 1990-х годов, включены в обзор [169], специально посвящённый теме данного раздела. Также они частично обсуждаются в тематически более широком обзоре [87]. К сожалению, мы не можем рекомендовать более поздний обзор [170], поскольку в части спектроскопии высокого разрешения он содержит немалое количество неверных табличных данных¹⁹.

3.3. Производные пропина: скорости IVR

3.3.1. Результаты измерений. Молекуле пропина $\text{HC} \equiv \text{CCH}_3$ была целиком посвящена работа [2]. Не было обнаружено никакого заметного смешивания первого возбуждённого состояния моды $\nu_{\text{HC}} \equiv \nu_1$ с другими колебательными состояниями. Этот результат был подтверждён в более поздней работе [171], где был детально исследован спектр переходов из состояний со значениями проекции углового момента вплоть до $K = 6$. Самые простые производные пропина — те, в которых один из атомов водорода метильной группы замещён на атом галогена: $\text{HC} \equiv \text{CCH}_2\text{F}$ (пропаргилфторид), $\text{HC} \equiv \text{CCH}_2\text{Cl}$ (пропаргилхлорид) и $\text{HC} \equiv \text{CCH}_2\text{Br}$ (пропаргилбромид). Ни в одной из этих молекул [172], так же как и в пропине, не было обнаружено признаков перемешивания.

Из других галогенопроизводных исследовалась молекула трифторпропина $\text{HC} \equiv \text{CCF}_3$ [173], в которой эффект для первого возбуждённого состояния моды $\nu_{\text{HC}} \equiv \nu_1$ был ограничен слабыми возмущениями. Однако при замене атома водорода на радикал OH (пропаргильный спирт) или NH_2 (пропаргиламин) происходило такое же качественное изменение спектра, как и при переходе от пропина к более длинным цепочкам (бутин, пентин; см. раздел 1.1). Исследовались и более сложные молекулы. Сводка результатов по характеристическим временам IVR, оцениваемым из фурье-преобразований спектров (см. комментарий к формуле (2.5) в разделе 2.2), содержится в табл. 1.

3.3.2. Механизмы. Результаты по скоростям/временам IVR из моды ν_{HC} анализировались в литературе в нескольких аспектах.

1. Было осознано (см., например, работы [1, 169]), что существенно более низкая скорость IVR, нежели в ранее изученных системах, по-видимому, обусловлена пространственным положением связи $\text{H}-\text{C}$, отделённой от остова молекулы специфической тройной связью атомов углерода. Поэтому был поставлен вопрос о кандидате на роль промежуточного состояния $|DWS\rangle$ ²⁰, связывающего возбуждённый уровень моды ν_{HC} с остальными уровнями бани. В общем виде ситуация была рассмотрена в разделе 2.2 и проиллюстрирована схемой уровней на рис. 3б. Более конкретная схема, где показан один доминирующий уширенный ферми-резонанс, дана на

Таблица 1. Времена IVR из первого возбуждённого состояния моды ν_{HC} молекул вида $\text{H}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{R}$

Молекула	Время IVR, пс	Литература
$\text{HC} \equiv \text{CCH}_2\text{OH}$	400	[174]
$\text{HC} \equiv \text{CCH}_2\text{NH}_2$	500 ^{1*}	[175]
$\text{HC} \equiv \text{CCH}_2\text{CH}_3$	269	[169] ^{2*}
транс- $\text{HC} \equiv \text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1000	[172] ^{3*}
гош- $\text{HC} \equiv \text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	325	[172] ^{3*}
$\text{HC} \equiv \text{CCHFCH}_3$	133	[172]
$\text{HC} \equiv \text{CCH}_2\text{CH}_2\text{F}$	1480	[172, 176]
$\text{HC} \equiv \text{CCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	3480	[172, 176]
$\text{HC} \equiv \text{CCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	1990	[172, 176]
$\text{HC} \equiv \text{CC}(\text{CH}_3)_3$	200 ^{4*}	[154]
$\text{HC} \equiv \text{CSi}(\text{CH}_3)_3$	2000	[154]
$\text{HC} \equiv \text{CSn}(\text{CH}_3)_3$	6000	[154]
$\text{HC} \equiv \text{CC}(\text{CD}_3)_3$	40	[178]
$\text{HC} \equiv \text{CSi}(\text{CD}_3)_3$	830 ^{5*}	[169]
$\text{HC} \equiv \text{CC}(\text{CF}_3)_3$	60	[179]
$\text{HC} \equiv \text{CCH}_2\text{OCH}_3$	300	[172]
$\text{HC} \equiv \text{CC}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$	105	[172]
транс- $\text{HC} \equiv \text{CCH} = \text{CHCH}_3$	83	[172]
цис- $\text{HC} \equiv \text{CCH} = \text{CHCH}_3$	183	[172]

^{1*} Скорость IVR увеличивается с ростом K_a .

^{2*} Определено по данным работы [1]. В более поздней работе [172] была приведена цифра 70 пс. Поскольку она дана без какого-либо комментария, то мы предполагаем, что это опечатка.

^{3*} Существенное уточнение по сравнению со значениями, приведёнными в обзоре [169]: 442 пс для транс-формы и 241 пс для гош-формы.

^{4*} В предшествовавшей работе [177] была приведена другая цифра: 400 пс.

^{5*} Уточнение по сравнению с приведённым в работе [178] значением 850 пс.

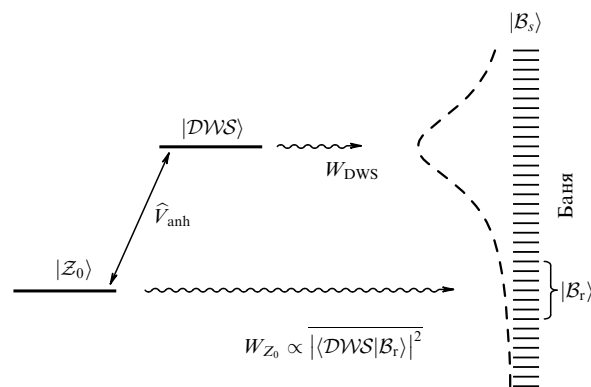


Рис. 11. IVR из состояния ZOBS $|Z_0\rangle$ в баню состояний $|B_s\rangle$ в случае, когда доминирует одно состояние "дверной проём" $|DWS\rangle$. Скорость IVR W_{Z_0} пропорциональна среднему квадрату модуля проекции $|DWS\rangle$ на $|B_r\rangle$ — те состояния бани, которые наиболее близки к $|Z_0\rangle$. Распределение величины $|\langle DWS|B_s\rangle|^2$ соответствует, в среднем, лоренциану с шириной, задаваемой скоростью IVR из состояния $|DWS\rangle$, что схематически показано штриховой линией.

рис. 11. В работе [1] было высказано предположение, что в роли $|DWS\rangle$ выступает комбинация одного кванта колебания тройной связи $\text{C} \equiv \text{C}$ (частота для пропина $\nu_{\text{C} \equiv \text{C}} \approx 2142 \text{ см}^{-1}$) и двух квантов изгибного колебания фрагмента $\text{H}-\text{C} \equiv \text{C}$ (фундаментальная частота для пропина $\nu_{\text{H}-\text{C} \equiv \text{C}} \approx 633 \text{ см}^{-1}$).

Матричный элемент ангармонического взаимодействия $\langle Z_0|\hat{V}_{\text{anh}}|DWS\rangle$ между $\nu_{\text{H}-\text{C}}$ и $\nu_{\text{C} \equiv \text{C}} + 2\nu_{\text{H}-\text{C} \equiv \text{C}}$ был оценён на примере пропина в работе [181] в 7 см^{-1} . В силу

¹⁹ Для любителей околонуточных цифр озвучим импакт-фактор журнала, в котором этот обзор был опубликован: 26,58(!) в момент написания этих строк.

²⁰ Обозначение — аббревиатура от часто используемого жаргонного, но очень образного выражения "дверной проём" (doorway state). Другой образ — "замочная скважина" (key-hole state [180]).

того что разность энергий $E_{DWS} - E_{Z_0}$ между состояниями $|Z_0\rangle$ и $|DWS\rangle$ в данном случае гораздо больше этой величины, скорость IVR из состояния $|Z_0\rangle$ может быть оценена как

$$W_{Z_0} \approx \left(\frac{\langle Z_0 | \hat{V}_{anh} | DWS \rangle}{E_{DWS} - E_{Z_0}} \right)^2 W_{DWS}, \quad (3.1)$$

где W_{DWS} — скорость IVR из состояния $|DWS\rangle$. Отметим, что даже если входящий в формулу (3.1) матричный элемент ангармонического взаимодействия для всех производных пропина примерно одинаков и если взаимное положение двух уровней известно (что, однако, не всегда просто сделать ввиду слабости комбинационного перехода), то всё равно, ввиду неопределённости величины W_{DWS} , систематизировать данные по скоростям IVR затруднительно. По-видимому, следует пытаться искать систему в отдельных фрагментах общей картины. Так, в работе [154], где сравнивались результаты для ряда молекул, были высказаны сомнения относительно рассматриваемой гипотезы²¹, и в дальнейшем она на количественном уровне не анализировалась. Лишь недавние результаты [116, 182–184] по наблюдению IVR в ряде молекул в реальном времени, подробно рассмотренные далее в разделе 4.2.4, вернули гипотезе статус весьма вероятной.

2. Интересное обсуждение развернулось вокруг действия, оказываемого на скорость IVR замещением центрального атома углерода на более тяжёлый атом кремния или олова. Увеличение характерного времени IVR на порядок при переходе от $HC \equiv CC(CH_3)_3$ к $HC \equiv CSi(CH_3)_3$ (что отчётливо видно из сравнения спектров этих двух молекул на рис. 12) и ещё в три раза при переходе к $HC \equiv CSn(CH_3)_3$ вряд ли, как показано в работе [154], может быть объяснено собственно увеличением массы. В качестве другой гипотезы обсуждалось увеличение с ростом массы расстояния от метильных групп до центрального атома, что приводит к уменьшению барьера для их внутренних вращений. По-видимому, наиболее обоснованное соображение было получено в результате численных экспериментов в работе [185]. В этой работе IVR моделировался как эффект, обусловленный цепочкой ангармонических взаимодействий 3-го и 4-го порядков, последовательно связывающих исходное возбуждённое состояние моды $\nu_{HC} \equiv \nu_1$ с другими состояниями²².

Структура первых ярусов для молекул $HC \equiv CC(CH_3)_3$ и $HC \equiv CSi(CH_3)_3$ показана на рис. 13. Видно, что, несмотря на существенно большую (примерно в три раза [169]) плотность состояний у молекулы с атомом кремния (рис. 13б), "охват" состояний ближайшими ярусами больше у молекулы с центральным атомом углерода (рис. 13а). Авторы [185] сделали вывод, что именно это случайное отсутствие подходящих межмодовых резонансов приводит к "узкому горлу" на начальной стадии IVR и, как следствие, к его малой скорости.

3. Более однозначной представляется интерпретация изменения скорости IVR при дейтерировании метильных

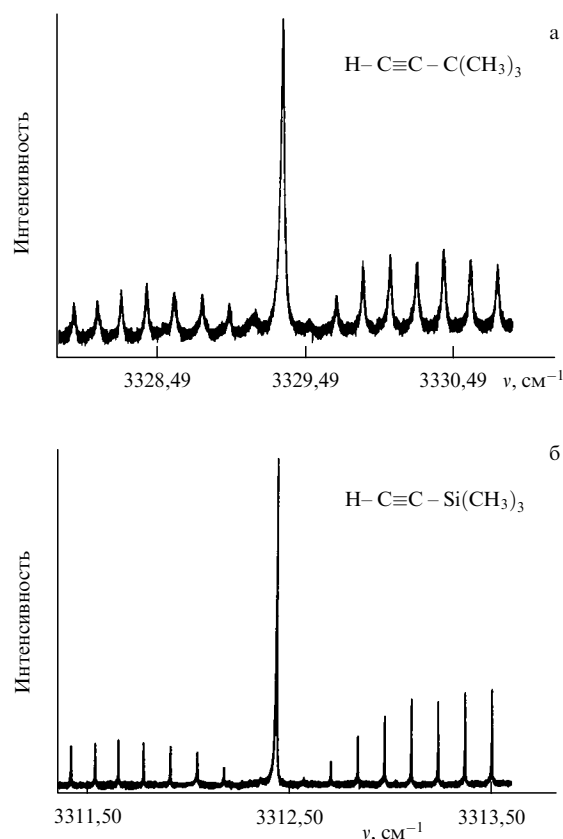


Рис. 12. Колебательно-вращательные спектры в фундаментальной полосе $\nu_1 \equiv \nu_{HC}$ молекул $HC \equiv CC(CH_3)_3$ (а) и $HC \equiv CSi(CH_3)_3$ (б), измеренные оптотермическим методом. Спектры имеют ярко выраженную *PQR*-структуру. Однако, несмотря на высокое спектральное разрешение, тонкая структура не видна ввиду огромной плотности колебательных состояний в этих больших молекулах. (Из работы [154].)

групп. Как эксперимент [178], так и теория [185] показали примерно 5–7-кратное увеличение скорости IVR для молекулы $HC \equiv CC(CD_3)_3$ по сравнению с молекулой $HC \equiv CC(CH_3)_3$. Теоретическое объяснение снова, как и в примере пункта (2), состоит в увеличении плотности межмодовых резонансов, в данном случае из-за уменьшения, в среднем, колебательных частот.

4. Обсуждался вопрос о чрезвычайно малой скорости IVR в галогенопроизводных молекулы бутина (строки 7–9 в табл. 1), а также для транс-формы молекулы пентина (строка 4 в табл. 1). Последний случай по определению отвечает конфигурации, в которой атомы водорода двух групп CH_2 лежат в одной плоскости, и было замечено [189], что у галогенопроизводных бутина основной является транс-форма, которая имеет аналогичную "плоскую" конфигурацию (барьер, отделяющий её от гош-формы, составляет приблизительно 500 см^{-1} ; см. также работу [176]). Сделанное наблюдение, безусловно, перспективно и заслуживает в будущем самой детальной интерпретации.

3.4. Пропин и его производные: спектроскопия обертонов

Естественный интерес представляли исследования обертонов моды $\nu_{HC} \equiv \nu_1$ тех молекул, у которых признаков IVR не было обнаружено в фундаментальной полосе. Главная причина такого интереса — возможность нащу-

²¹ Сказано буквально следующее: "Мы ...полагаем, что ...нет одного состояния (или малого набора состояний), которые играют роль DWS для IVR" [154].

²² На такой подход в литературе ссылаются как на "модель ярусов" (tier model, см., например, [186–188]). Качественно эта модель аналогична механизму перемешивания, показанному на рис. 2.

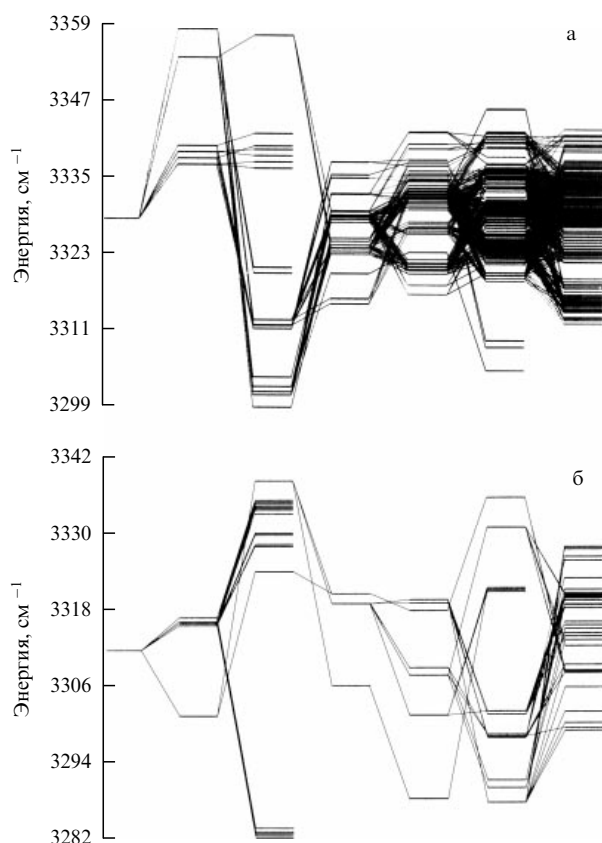


Рис. 13. Модель ярусов применительно к молекулам $\text{HC} \equiv \text{CC}(\text{CH}_3)_3$ (а) и $\text{HC} \equiv \text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ (б). Начальное состояние слева отвечает возбуждению одного кванта в моде $\nu_1 \equiv \nu_{\text{HC}}$. Далее показаны первые шесть звеньев цепочек со связями, обусловленными ангармоническим взаимодействием 3-го и 4-го порядков. (Из работы [185].)

пять границу перехода колебательного движения от регулярного к стохастическому. Первая попытка была предпринята в работах [190, 191], где осуществлялась спектроскопия состояния $|2\nu_1\rangle$ молекулы пропина $\text{HC} \equiv \text{CCH}_3$ с использованием двухступенчатого ИК-возбуждения и измерения поглощения на переходе $|v_1\rangle \rightarrow |2\nu_1\rangle$.

Чуть позднее были проведены эксперименты с *прямым* возбуждением перехода $|0\rangle \rightarrow |2\nu_1\rangle$ и оптотермическим детектированием [192]. Так как сколько-нибудь серьезных намеков на IVR из состояния $|2\nu_1\rangle$ не наблюдалось, был исследован второй обертоны. Здесь потребовалось сочетание двухступенчатого возбуждения по схеме $|0\rangle \rightarrow |v_1\rangle \rightarrow |3\nu_1\rangle$ [193]. Вывод, зафиксированный как в этой работе, так и в обзоре [169], состоит в оценке характерного времени IVR из состояния $|3\nu_1\rangle$ в 320 пс. Теоретическое моделирование, предпринятое в работе [194], дало удовлетворительное согласие с экспериментом.

Был исследован первый обертоны ещё одной молекулы, $\text{HC} \equiv \text{CCF}_3$, фундаментальный переход в которой не содержал намёка на IVR [173]. Время IVR из состояния $|2\nu_1\rangle$ было оценено в 2 нс²³.

²³ Не вполне ясный пример — молекула $\text{HC} \equiv \text{CCHO}$. В работе [195] приведено время IVR из состояния $|2\nu_1\rangle$ (1250 пс), однако отсутствуют данные об измерениях на фундаментальном переходе. В обзоре [169] эта молекула не рассматривается.

Таблица 2. Времена IVR из обертоны состояния $|2\nu_{\text{HC}}\rangle$ молекул вида $\text{HC} \equiv \text{CX}(\text{CY}_3)_3$.

Молекула	Время IVR, пс	Литература
$\text{HC} \equiv \text{CC}(\text{CH}_3)_3$	110	[154]
$\text{HC} \equiv \text{CC}(\text{CD}_3)_3$	< 40	[178]
$\text{HC} \equiv \text{CSi}(\text{CH}_3)_3$	4000	[154]
$\text{HC} \equiv \text{CSi}(\text{CD}_3)_3$	140	[178]
$\text{HC} \equiv \text{CSn}(\text{CH}_3)_3$	> 1000	[169]
$\text{HC} \equiv \text{CC}(\text{CF}_3)_3$	< 40*	[169]

* Более осторожная оценка, чем приведённое в работе [179] со знаком вопроса значение 5 пс.

Исследовались также первые обертоны моды $\nu_{\text{HC}} \equiv \nu_1$ ряда молекул $\text{HC} \equiv \text{CX}(\text{CY}_3)_3$. Мы приводим соответствующие данные в табл. 2 в том же виде, что и в обзоре [169]. В молекуле $\text{HC} \equiv \text{CSi}(\text{CH}_3)_3$, в отличие от всех остальных, состояние $|2\nu_1\rangle$ распадается медленнее, чем состояние $|v_1\rangle$. Модельный расчёт, выполненный в работе [185], такого странного поведения не подтвердил. Кроме того, вычисленное время IVR из состояния $|2\nu_1\rangle$ оказалось в три раза короче экспериментального, в то время как согласие между теорией и экспериментом в случаях остальных молекул, для которых проводился расчёт, гораздо лучше.

3.5. Другие молекулы

3.5.1. Результаты измерений. Мы останавливаемся только на результатах работ, которые ясно продемонстрировали присутствие IVR на основании наблюдения мультиплетной структуры в спектрах (как на рис. 1). Сводка данных по временам IVR представлена в табл. 3.

3.5.2. Механизмы. Было обращено внимание на ряд наблюдений, указывающих скорее не на общность характеристик IVR, а на разнообразие сопутствующих эффектов.

1. Обсуждалось сильное отличие скоростей IVR из C—H-колебаний метильных групп для молекул бутана и пентана (2-я и 3-я строки в табл. 3 соответственно). Был сделан вывод [196], что своеобразным ускорителем процесса IVR во втором случае является изомеризация, состоящая в изменении положения друг относительно друга атомов водорода двух групп CH_2 . Авторы заявили, что *близость* к связям, участвующим в изомеризации, может ускорять IVR. Идея была далее развита в работе [201] на дополнительных примерах.

2. В спектре молекулы метилвинилового эфира (последняя строка в табл. 3) был обнаружен дополнительный пик, указывающий на присутствие $|DWS\rangle$ (см. рис. 11 и пояснения в тексте), которое расположено очень близко к первоначально возбуждаемому состоянию $|Z_0\rangle$ (дефект по энергии составляет заведомо менее 1 cm^{-1}). Однако авторам [200] не удалось определить комбинацию частот других мод, которая могла бы играть роль $|DWS\rangle$.

3. Прямое измерение плотности состояний позволило в случае молекулы фторэтанола (9-я строка в левом столбце табл. 3) обнаружить эффективное смешивание двух изомерных форм. Более того, из анализа спектра авторам [157] удалось определить время изомеризации

Таблица 3. Времена IVR из первых возбуждённых состояний мод ν_{OH} , а также ν_{CH} , относящихся к метильным группам и группам с двойной СС-связью

Молекула	Мода	Время IVR, пс	Литература
$\text{HC} \equiv \text{CCH}_2\text{OH}$	$\nu_1 \equiv \nu_{\text{OH}}$	60	[174] ^{1*}
$\text{HC} \equiv \text{CCH}_2\text{CH}_3$	$\nu_{16} \equiv \nu_{\text{CH}}^{2*}$	276	[196]
$\text{HC} \equiv \text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	ν_{CH}^{2*}	< 40	[1]
$\text{H}_2\text{C} \equiv \text{CHCH}_2\text{CH}_3$	ν_{CH}^{2*}	31	[169] ^{3*}
транс- $\text{H}_3\text{CNC} = \text{CHCH}_3$	ν_{CH}^{2*}	130	[169] ^{3*}
транс- $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2\text{OH}$	$\nu_1 \equiv \nu_{\text{OH}}$	25	[156]
	$\nu_{14} \equiv \nu_{\text{CH}}^{2*}$	59	[197]
цис- $\text{H}_2\text{C} = \text{CHCH}_2\text{F}$	ν_{HC}^{4*}	2000	[198]
гош- $\text{H}_2\text{C} = \text{CHCH}_2\text{F}$	ν_{HC}^{4*}	90	[198]
$\text{H}_2\text{FC} - \text{CH}_2\text{OH}$	ν_{CH}^{5*}	275	[157]
$\text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$	ν_{HC}^{4*}	105	[199]
$\text{H}_2\text{C} = \text{CHOCCH}_3$	ν_{HC}^{4*}	660	[200]

^{1*} В обзоре [169] приведено значение 110 пс со ссылкой на неопубликованные данные.
^{2*} Асимметричное СН-колебание метильной группы (частота около 2990 cm^{-1}).
^{3*} В обзоре [169] цитируются неопубликованные данные.
^{4*} Асимметричное колебание группы $\text{H}_2\text{C} =$. Для включённых в таблицу четырёх молекул с двойной СС-связью частоты этого СН-колебания лежат в диапазоне 3087–3130 cm^{-1} .
^{5*} Асимметричное СН-колебание группы $\text{CH}_2(\text{F})$ (частота около 2980 cm^{-1}).

(примерно 2 нс), которое оказалось существенно длинее, чем время IVR²⁴.

4. Анализировались возможные причины сильного отличия скоростей IVR для двух изомерных форм молекулы фтористого аллила (7-я и 8-я строки в табл. 3). В качестве объяснения авторы [198] отметили то обстоятельство, что частота торсионной моды для гош-формы гораздо меньше, чем для цис-формы. Следовательно, плотность состояний у гош-формы в окрестности исследуемого возбуждённого уровня гораздо выше. Также было отмечено отсутствие изомеризации при данной энергии.

Таблицу 3 целесообразно дополнить ещё одним примером из работы [203], в которой исследовался спектр первого обертона асимметричного СН-колебания метильной группы в молекуле CH_3NO_2 . Время IVR было оценено как лежащее в диапазоне от 170 до 300 пс. Было также заявлено, однако без каких-либо ссылок, что сравнимая величина получена для IVR из аналогичных обертоновых состояний²⁵ молекул CH_3SiH_3 и CH_3CD_3 .

²⁴ Авторы отметили, что измеренное время на несколько порядков превосходит время изомеризации, рассчитанное по теории RRKM. См. также работу [202], где время изомеризации было измерено методом микроволновой спектроскопии в возбуждённом колебательном состоянии.

²⁵ Однако для $|\nu_{\text{CH}}\rangle$ в молекуле бензола анализ спектра привёл к неоднозначному выводу: "IVR протекает неэргично, характеризуясь поэтапно, по крайней мере, семью временами от 100 фс до 2 нс" [204].

3.6. Проявления колебательно-вращательных взаимодействий

Пожалуй, наиболее сильной демонстрацией принципиально новых возможностей метода стали исследования колебательно-вращательного перемешивания, основанные на измерении плотности переходов, что возможно благодаря высокому спектральному разрешению. Первая работа [180] в этом направлении была выполнена с молекулой этилового спирта (мода $\nu_{14} \equiv \nu_{\text{CH}}$). С ростом вращательного квантового числа J' в возбуждённом колебательном состоянии наблюдалось увеличение числа линий в мультиплетах от 2 при $J' = 0$ до 20 при $J' = 4$ (оно также не зависело от K'_a). Это дало авторам повод вынести в заголовок статьи утверждение, что в данном случае эффект IVR возникает при "посредничестве" вращательной степени свободы. Однако, улучшив спектральное разрешение, авторы в следующей работе [197] уточнили результаты: количество линий возросло, причём их плотность совпала с рассчитанной плотностью *всех* колебательных уровней, умноженной для данного значения J' на $(2J' + 1)$.

Аналогичный результат, связанный с подсчётом плотности линий в мультиплетах, был получен позднее в работе [175] для молекулы пропаргиламина $\text{HC} \equiv \text{CCH}_2\text{NH}_2$ и в работе [174] для молекулы пропаргилового спирта $\text{HC} \equiv \text{CCH}_2\text{OH}$. Более скромный эффект колебательно-вращательного взаимодействия был обнаружен в [192] при анализе спектра первого обертона моды $\nu_1 \equiv \nu_{\text{HC}}$ в молекуле пропина $\text{HC} \equiv \text{CCH}_3$. Как обсуждалось в разделе 3.4, в данном случае эффект IVR из состояния $|\nu_1\rangle$ отсутствует, однако наблюдались возмущения, обусловленные кориолисовым взаимодействием состояний с *одинаковыми* значениями квантового числа K (так называемое кориолисово взаимодействие z -типа)²⁶. Аналогичное наблюдение было сделано в работе [196] при анализе спектра моды ν_{16} молекулы бутана.

Роль колебательно-вращательных взаимодействий²⁷ и, как следствие, колебательно-вращательного перемешивания в процессе IVR — вопрос чрезвычайно интересный и принципиальный. В глобальном аспекте, кроме очевидного сохранения квантового числа J , можно говорить лишь о сохранении полной колебательно-вращательной симметрии²⁸. Что же касается квантового числа K (K_a), то весьма вероятно, что ввиду роста колебательно-вращательных взаимодействий с ростом J имеется некоторое критическое для перемешивания значение J_{cr} , выше которого оно "хорошим" не является. Поскольку спектроскопия холодных молекулярных пучков имеет дело с малыми J , в большинстве случаев, за исключением вышеперечисленных работ [174, 175, 197], эффект колебательно-вращательного перемешивания мог не наблюдаться. Мы вернёмся к этому вопросу в разделе 4.3 после обсуждения экспериментов с исследованием динамики IVR в реальном времени.

²⁶ Соответствующий член в колебательно-вращательном гамильтониане пропорционален оператору \hat{J}_z — компоненте углового момента, направленной вдоль оси симметрии молекулы.

²⁷ Наиболее сильные эффекты — кориолисово взаимодействие и центробежное искажение, которые в общем случае быстро растут с ростом вращательных квантовых чисел (см., например, [205–207]).

²⁸ Её "разрушение" возможно только за счёт неадиабатических эффектов, смешивания различных изомерных модификаций и т.п.

4. Исследования динамики IVR в реальном времени

4.1. Обзор методов

Основные методы и направления спектроскопии временного разрешения были сформированы ещё в 1970-х годах применительно к экспериментам с жидкостями (см., например, работы [208, 209]), где колебательное возбуждение молекул релаксирует скорее не вследствие IVR, а из-за переноса энергии в окружение. Исследования IVR в чистом виде, естественно, возможны только в газах относительно низкого давления и подразумевают использование, как минимум, двух лазерных импульсов — накачки и зондирования. Второй импульс задержан по отношению к первому на промежуток времени τ_d , как это показано в верхней центральной части рис. 14, и это время можно плавно изменять.

Берём за основу ситуацию, соответствующую нашему примеру из раздела 1.1. Возбуждаемый переход — это $|v=0\rangle \rightarrow |v=1\rangle$, где v — число заполнения высокочастотной молекулярной моды. Верхний уровень перехода ($|Z OBS\rangle$ в терминологии раздела 2.2) находится в области энергий, где уже имеет место эффект IVR. Зондирование, в принципе, можно осуществлять различными способами²⁹.

1. Можно использовать то обстоятельство, что высокочастотные моды молекул (в частности, с участием лёгкого атома водорода) сильно ангармоничны, так что колебательно-вращательные полосы переходов $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ и $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ разнесены по спектру. Благодаря этому можно следить за процессом IVR, настроив частоту пробного лазерного импульса на переход $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$, как это показано в верхней левой части рис. 14. При перераспределении колебательной энергии в другие степени

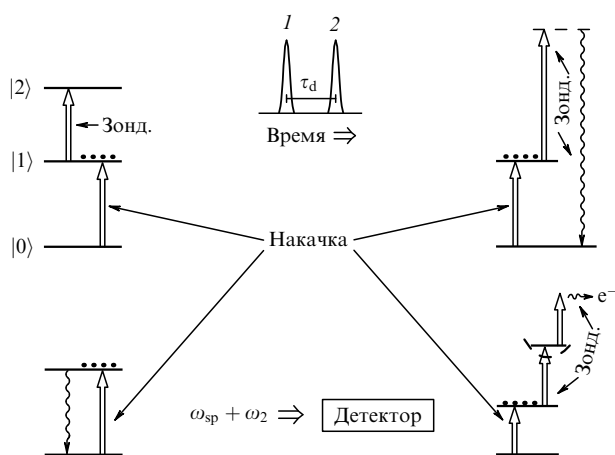


Рис. 14. Различные экспериментальные схемы для исследования процесса IVR в реальном времени. Сигнал пропорционален населённости уровня $|v=1\rangle$. Динамика IVR диагностируется по зависимости сигнала от времени задержки τ_d зондирующего лазерного импульса 2 по отношению к импульсу 1, возбуждающему переход $|v=0\rangle \rightarrow |v=1\rangle$.

свободы наведённое поглощение смещается в синюю сторону спектра, поскольку межмодовый ангармонизм, влияющий на частоту перехода $|v=0\rangle \rightarrow |v=1\rangle$, значительно меньше внутримодового при той же полной колебательной энергии. Преимущество этого метода — его относительная простота. Полученным результатам и их интерпретации будет посвящён раздел 4.2.3.

2. Более прямыми являются методы, сигнал в которых пропорционален энергии в моде и потому интерпретируется однозначно независимо от того, насколько велик внутримодовый ангармонизм. Таковым является антистоксово КР, проинтегрированное по полосе возбуждённой моды (см. верхнюю правую часть рис. 14), в данном случае полосы $|1\rangle \rightarrow |0\rangle$. Необходимым является условие, чтобы исследуемая мода была активна по отношению к обоим процессам, ИК-поглощению и КР. Недостаток метода — ограниченная чувствительность. Тем не менее недавно получен ряд результатов с пропином и его производными, которые позволили существенно дополнить картину, представленную в разделе 3.3. Полученным результатам будет посвящён раздел 4.2.4.

КР-зондирование, в принципе, способно обеспечить диагностику не только IVR из первоначально возбуждённой моды, но и прихода энергии в другие моды, активные по отношению к процессу КР. Однако такие эксперименты с временным разрешением пока не осуществлены. Вместе с тем эксперименты с КР-диагностикой, доказывающие наличие энергии в других модах в результате IVR, были выполнены ещё в 1980-е годы, причём были произведены количественные измерения и дана их интерпретация (для обзора см. работу [210], краткое обсуждение представлено в начале раздела 4.2.1).

3. Спонтанное ИК-излучение, также на переходе $|1\rangle \rightarrow |0\rangle$, столь же перспективно с точки зрения интерпретации результатов, но, вероятно, более сложно осуществимо с экспериментальной точки зрения, чем КР. Дело в том, что в этом случае (см. нижнюю левую часть рис. 14) регистрация с нужным временным разрешением собственно излучения сегодня вряд ли возможна. Выход известен: спонтанное излучение нужно смешать с пробным лазерным импульсом в нелинейном кристалле и регистрировать сигнал на суммарной частоте (ап-конверсия)³⁰. Какие-либо результаты по исследованию динамики IVR отсутствуют, однако имеется цикл работ начиная с [97], в которых на основании измерений абсолютных величин сигналов ИК-флуоресценции делались заключения относительно отсутствия или присутствия IVR в различных молекулах. Краткое обсуждение также дано в начале раздела 4.2.1.

4. Наконец, IVR, в принципе, можно диагностировать, осуществляя какую-либо из схем дополнительного возбуждения. Здесь можно применить различные варианты, где в качестве конечного шага возможна, например, флуоресцентная диагностика радикала — продукта диссоциации, фотоионизация через промежуточное электронно-возбуждённое состояние (см. нижнюю правую часть рис. 14) и т.п. Схемы и результаты мы обсудим в разделах 4.2.1 и 4.2.2.

²⁹ В англоязычной литературе, как правило, используется термин "pump-probe"; впрочем, чаще подразумевается зондирование поглощения. Мы избегаем использования какого-либо жаргонного переводного аналога, предпочитая пусть более громоздко, но явно обозначать метод зондирования.

³⁰ Похожая идея, но применительно к биомолекулам в конденсированной фазе была реализована в работах [211, 212], где с помощью ап-конверсии с высоким временным разрешением регистрировалось ИК-поглощение излучения пробного диодного лазера непрерывного действия.

4.2. От зондирования межмодовых распределений к измерению времён IVR

4.2.1. Колебательный хаос: экспериментальные доказательства. Возвращаемся в прошлое, к экспериментам с лазерными импульсами, заведомо более длительными, чем процесс IVR, но которые, тем не менее, дали ответы на ряд актуальных вопросов. Так, в разделе 1.3 при

Таблица 4. Нижние энергетические границы области колебательного хаоса для ряда молекул

Метод ^{1*}	Молекула	E_{onset} , см ⁻¹	Литература
КР (МФВ)	CF ₃ I	$\lesssim 6000$	[219, 220] ^{2*}
	CF ₃ Br	7500 ± 300	[222, 223]
	CF ₂ HCl	4500 ± 500	[224]
	CF ₂ Cl ₂	$\lesssim 7800$	[225]
	SF ₆	5000 ± 500 ^{3*}	[229]
ИК (МФВ)	C ₂ F ₅ Cl	$(2-3) \times 982$	[230]
	SF ₆	> 3000	[231]
ИК (ИК)	CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₆ H ₆ , C ₆ H ₅ F ^{4*}	> 3000	[97]
	O = C(CH ₃) ₂ ^{5*} , C ₃ H ₈ , C ₅ H ₈ ^{6*} , C ₅ H ₁₀ , C ₆ H ₁₂ ^{7*} и др.	< 3000	[97]
	H ₃ C–O–CHO	< 3000	[232]
	H ₃ C–O–CH ₃	< 2800	[233]
	C ₄ H ₈ O ₂ ^{8*}	< 2800	[234]
	C ₇ H ₈ ^{9*}	< 3000	[235]
	CH ₃ CHO	< 2800	[236]

^{1*} Указан метод диагностики межмодовых распределений, КР- или ИК-флуоресценция. В скобках указан метод возбуждения: ИК МФВ или однофотонное ИК.

^{2*} См. также работу [221], где была получена теоретическая оценка, согласующаяся с экспериментом.

^{3*} Автор теоретической работы [120] для объяснения эксперимента [226] также использовал приведенное значение, которое является уточнением по сравнению с работами [219, 220], где было дано значение 3900 ± 500 см⁻¹. Близкими величинами оперировали авторы работ [227, 228], сравнивая результаты эксперимента по КАРС-спектроскопии молекул SF₆, возбужденных в процессе ИК МФВ, с модельным расчётом.

^{4*} Из различных изомерных форм исследовались только бензол и фторбензол.

^{5*} Молекула ацетона имеет много изомерных форм. Были исследованы ещё две. Одна (оксид пропилена) попадает в эту же категорию. Другая (оксетан), которая характеризуется значительно меньшей плотностью колебательных уровней, не обнаруживает признаков IVR при энергии 3000 см⁻¹.

^{6*} Циклопентен.

^{7*} Циклопентан и циклогексан.

^{8*} Из различных изомерных форм исследовался диоксан (кольцо из атомов С и О) с симметричным расположением атомов кислорода.

^{9*} Из различных изомерных форм исследовался норборнадиен, молекула с уникальной трёхкольцевой непланарной структурой.

обсуждении процесса ИК МФВ был выделен важнейший на тот момент вопрос: где расположена в той или иной молекуле энергетическая граница E_{onset} перехода колебательного движения от регулярного к хаотическому? Предметом спектроскопических исследований не могла быть *динамика* IVR, а только её *результат*, т.е. распределение молекул по колебательной энергии, распределение самой энергии по модам и т.п.

Первым прямым экспериментальным доказательством того, что при энергиях существенно ниже границы диссоциации действительно имеет место перераспределение энергии из накачиваемой в процессе ИК МФВ моды молекулы во все остальные моды, стали работы [213, 214]. В условиях, когда энергия молекул SF₆ и CF₃I составляла примерно 7000 и 10000 см⁻¹ соответственно, было обнаружено антистоксово КР для *всех* КР-активных колебательных мод³¹. Аналогичный качественный результат для молекулы SF₆ был также получен в работах [215, 216]. В дальнейшем работа по прямому КР-зондированию межмодовых распределений, формируемых в результате процесса ИК МФВ, проводилась параллельно с реконструкцией (различными экспериментальными методами) функции распределения по полной колебательной энергии. В результате были оценены величины E_{onset} для ряда молекул (см. табл. 4).

Идею определения E_{onset} иллюстрирует рис. 15. Используется свойство разбиения молекул в процессе ИК МФВ на два ансамбля: нижний, в котором энергия сконцентрирована в накачиваемой моде, и верхний, в котором энергия распределена по модам равномерно (рис. 15в). Задача состоит в нахождении нижнего экстре-

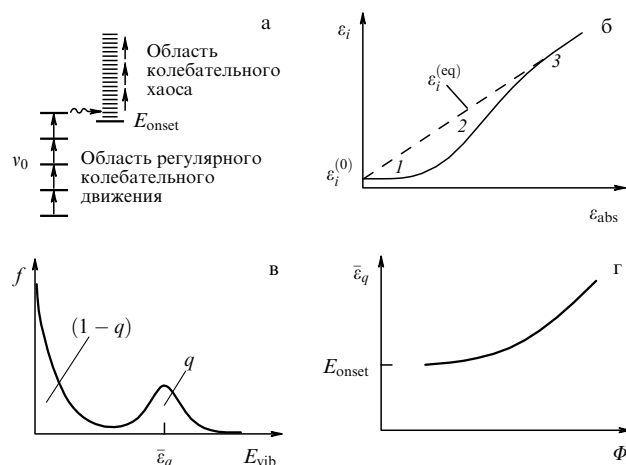


Рис. 15. К определению нижней энергетической границы E_{onset} области колебательного хаоса в молекуле с использованием ИК МФВ [210, 217, 218]. (а) Схема процесса: время перераспределения энергии из накачиваемой моды выше границы E_{onset} значительно короче времени возбуждения. (б) Качественная зависимость сигнала КР в нерезонансной моде от полной поглощенной энергии: 1 — равновесная энергия при комнатной температуре, 2 — промежуточная область с избытком энергии в накачиваемой моде, 3 — равновесная область при большой энергии возбуждения. (в) Вид функции распределения $f(E_{\text{vib}})$ по полной колебательной энергии, формируемой в процессе ИК МФВ. (г) Вид зависимости средней энергии верхнего ансамбля от плотности энергии лазерного ИК-импульса.

³¹ Разумеется, эксперимент проводился при относительно низких давлениях газа, чтобы полностью исключить влияние столкновений.

мального значения энергии верхнего ансамбля при уменьшении энергии лазерного импульса. Это достигается благодаря определению (различными способами) зависимости доли молекул в верхнем ансамбле от энергии лазерного импульса.

Стоит особо упомянуть один наиболее кардинальный способ. Сигналы антистоксова КР измеряются не только на частотах мод ν_i , что даёт их средние числа заполнения $\langle \nu_i \rangle$ (т.е. энергии), но и, по мере возможности, на частотах первых обертонов $2\nu_i$ и составных колебаний $\nu_i + \nu_j$, что даёт *вторые моменты* распределения — соответственно $\langle \nu_i^2 \rangle$ и $\langle \nu_i \nu_j \rangle$, которые в силу нелинейности позволяют охарактеризовать количественно разбиение молекул на два ансамбля. Подробности даны в работах [222, 223, 229]³².

Следует особо отметить, что во *всех* процитированных работах по КР-зондированию не было замечено никаких отклонений межмодового распределения выше энергии E_{onset} от статистически равновесного в терминах эффективной температуры T_{eff} (см. формулу (2.13) и сопутствующее объяснение в разделе 2.3). Единственное исключение составляет работа [238], в которой было заявлено об обнаружении неравновесности при ИК МФВ молекулы CF_2Cl_2 . Однако дальнейшие более точные измерения в работе [239] доказали, что это не так — статистически равновесное межмодовое распределение имеет место и в случае этой молекулы.

Эксперименты по КР-зондированию распределений, создаваемых в результате процесса ИК МФВ, оказались единственными претендующими на *определение* величины E_{onset} . Работы [230, 231], в которых предпринимались попытки оценить E_{onset} из сравнения спектра ИК-флуоресценции молекул, возбуждённых в процессе ИК МФВ, с равновесными горячими спектрами, дали грубые цифры (см. среднюю часть табл. 4), основанные на "модельном" различии спектров в области нижних уровней и спектров выше предполагаемой границы стохастизации.

В работах, в которых возбуждение было одноступенчатым, скорее ограничивались констатацией того факта, что возбуждённое состояние лежит по энергии выше или ниже E_{onset} . Так, в работе [97] были систематизированы результаты по 23 молекулам с СН-колебаниями в области 3000 см^{-1} . Использовались молекулярный пучок и лазер с длительностью импульса 14 нс, заведомо превышающей время IVR. Возбуждалось состояние $|v = 1\rangle$ моды ν_{CH} (в случае отсутствия IVR) или соответственно группа резонансных состояний, смешанных с $|v_{\text{CH}} = 1\rangle$ при наличии IVR. Далее измерялся сигнал ИК-флуоресценции в той же области частот, проинтегрированный по некоторому временному промежутку. Вывод о наличии IVR авторы делали на основании малости сигнала по сравнению с расчётной величиной, ожидаемой в отсутствие IVR. Их выводы фрагментарно представлены в нижней части табл. 4. Список был дополнен в последующих работах [232–236], отражённых в таблице (см. также [240]).

Изящное доказательство наличия IVR в области 4-го обертона моды ν_{OH} молекулы HONO_2 было продемон-

стрировано в работе [241]. Этот обертон возбуждался одноквантовым образом. Далее, поскольку 5-й обертон лежит выше границы диссоциации, был применён оригинальный вариант зондирования — одноквантовая ИК-диссоциация с последующим детектированием продукта диссоциации, в данном случае радикала OH, посредством лазерно-индуцированной флуоресценции. Для анализа использовался тот факт, что мода ν_{OH} сильно ангармонична. В работе спектр (зависимость выхода диссоциации от частоты зондирующего лазерного импульса) был сконцентрирован вблизи фундаментальной частоты перехода; отсюда следовало, что IVR из моды ν_{OH} происходило в течение возбуждающего импульса, длительность которого была равна примерно 10 нс. Как следствие, возможна оценка $E_{\text{onset}} < 13300 \text{ см}^{-1}$ (частота возбуждающего лазера). Эта оценка была уточнена в работе [242], в которой коротким импульсом с длительностью 100 фс возбуждался первый обертон моды ν_{OH} , и далее с задержкой подавался второй лазерный импульс на длине волны 266 нм, в результате чего молекула диссоциировала с образованием возбуждённого радикала NO_2 . Наблюдался рост выхода диссоциации с удлинением задержки, характерное время составило 12 пс. Авторы объяснили эффект как IVR из моды ν_{OH} в другие моды, "активные" по отношению к фотодиссоциации на длине волны второго импульса³³. Если эта интерпретация верна, то для молекулы HONO_2 должна быть справедлива оценка $E_{\text{onset}} < 7000 \text{ см}^{-1}$.

4.2.2. Динамика IVR: фотоионизационное детектирование.

Рассматривая схему, представленную в нижней правой части рис. 14, можно, в принципе, предложить несколько спектроскопических методов. В реальности выбор определяется свойствами исследуемой молекулы, и пока был применён только один метод диагностики — лазерное фотоионизационное детектирование с использованием резонанса на промежуточном переходе в ультрафиолетовой (УФ) области в возбуждённое электронно-колебательное состояние (Resonance Enhanced MultiPhoton Ionization, REMPI). С применением техники охлаждённых пучков исследовались молекулы с циклической структурой, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (фенол) [243–245] и $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (анилин) [246], включая некоторые изотопозамещённые модификации. У таких молекул имеется удобный электронный переход в ближней УФ-области спектра.

Оценки времён IVR, предъявленные авторами, суммированы в табл. 5. Они основаны на эволюции REMPI-спектров во времени, хотя интерпретация этой эволюции не вполне однозначна, поскольку состояния бани, в которые перераспределяется энергия из возбуждаемого уровня, в принципе, *не являются тёмными* по отношению к этому методу зондирования ни на одной частоте. Поэтому в модель необходимо включать, во-первых, сигналы REMPI на разных частотах и, во-вторых, спектр, измеренный при задержках τ_d зондирующего лазерного импульса по отношению к возбуждающему, заведомо больших по сравнению с τ_{IVR} . Всё же этот метод имеет определённые перспективы. Он является

³² То, что сигналы в обертоновых и составных полосах полезны для диагностики межмодовых распределений, было также продемонстрировано в работе [237], но в экспериментах не с КР, а с ИК-флуоресценцией.

³³ Схема эксперимента в работе [242] принципиально отличается от схем, представленных на рис. 14: она предполагает, что состояние $|Z\text{OBS}\rangle$, возбуждённое первым импульсом, является "тёмным" по отношению к процессу зондирования. Насколько нам известно, в дальнейшем аналогичные схемы не использовались.

Таблица 5. Времена IVR из высокочастотных валентных колебаний молекул — производных бензола, полученные методом двойного ИК–УФ резонанса с временным разрешением

Молекула	ν_{exc}^{1*}	Время IVR, пс	Литература
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	ν_{OH}	14	[243, 244]
	ν_{CH}	$< 5^{2*}$	
$\text{C}_6\text{D}_5\text{OH}$	ν_{OH}	80	[244]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OD}$	ν_{OD}	$\sim 50^{3*}$	[245]
$\text{C}_6\text{D}_5\text{OD}$	ν_{OD}	$\sim 15^{4*}$	[245]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$\nu_{\text{NH(s)}}^{5*}$	18	[246]
	$\nu_{\text{NH(a)}}^{5*}$	34	
	$\nu_{\text{CH(3047)}}^{6*}$	$\lesssim 5$	
	$\nu_{\text{CH(3105)}}$	10	

^{1*} Мода, возбуждаемая коротким импульсом лазерного ИК-излучения.

^{2*} Конечная длительность лазерных импульсов (~ 14 пс) не позволила получить более точную оценку.

^{3*} Наблюдались биения, которые авторы интерпретировали как наличие двух $|DWS\rangle$ (см. рис. 11 и пояснения в тексте), расположенных по отношению к $|Z_0\rangle$ ближе чем на 1 см^{-1} .

^{4*} Тот же эффект, что и в предыдущем примечании, но с участием только одного $|DWS\rangle$.

^{5*} Индекс в скобках указывает на симметрию моды.

^{6*} В скобках указана частота СН-моды. Такая же оценка дана для СН-моды с частотой 3087 см^{-1} .

шагом вперёд по отношению к ранним попыткам (см., например, [247]) диагностики межмодовых колебательных распределений по нерезонансным фотоионизационным сигналам. Поскольку благодаря высокой чувствительности фотоионизационного детектирования метод успешно работает в сочетании с холодным молекулярным пучком, то он также может быть применён к исследованию IVR в малых кластерах. Такая возможность была недавно продемонстрирована в работе [248] на примере димеров и тримеров бензола.

4.2.3. Динамика IVR: диагностика по ИК-поглощению.

Изображённая в левой верхней части рис. 14 схема диагностики процесса IVR по поглощению из верхнего уровня возбуждаемого перехода работает в чистом виде тогда и только тогда, когда ангармонический сдвиг частоты перехода в более высокое состояние ($|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ на рис. 14) достаточно велик. Критерий достаточности состоит в выполнении неравенства

$$2|x_{aa}| > \Delta\nu_a + \left| 2x_{aa}\langle v_a \rangle_{v_a} + \sum_{b \neq a} x_{ab}\langle v_b \rangle_{v_a} \right|, \quad (4.1)$$

где обозначения соответствуют принятым в разделе 2 (формула (2.10)), т.е. индекс a относится к возбуждаемой моде, b — ко всем остальным; кроме того, $\Delta\nu_a$ — это спектральная ширина полосы при данной температуре, включающая вращательные ветви и горячие полосы, а угловые скобки означают равновесные значения чисел заполнения мод (в данном случае при полной энергии молекулы, равной одному кванту в моде ν_a). В этой ситуации лучше всего осуществлять зондирование интегрально по всей полосе.

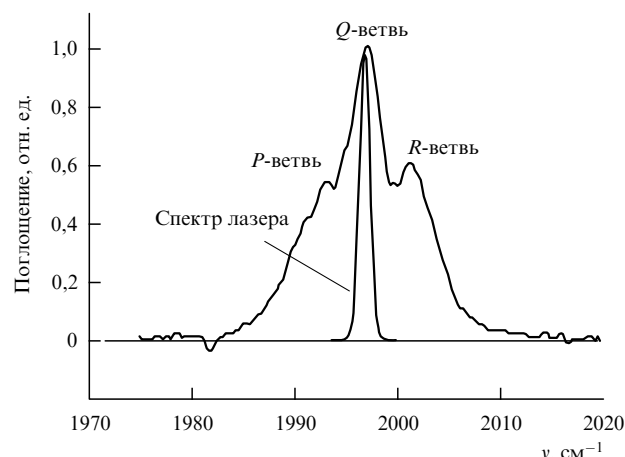


Рис. 16. Колебательно-вращательный спектр в газовой фазе трёхкратно вырожденной асимметричной моды молекулы $\text{W}(\text{CO})_6$, отвечающей коллективному колебанию валентных связей С–О. Для сравнения показан спектр лазера с максимумом на частоте 1997 см^{-1} . (Из работы [249].)

В противном случае, когда неравенство (4.1) не выполняется, мы сталкиваемся с той же проблемой, что и в методе, рассмотренном в разделе 4.2.2: состояния бани, в которые перераспределяется энергия из возбуждаемого уровня, в принципе, не являются тёмными по отношению к поглощению ни на какой частоте. Поэтому необходимо осуществлять зондирование с селекцией частот и восстановить картину по эволюции спектра с изменением задержки τ_d . Как частность, имеет смысл, используя для накачки и зондирования один источник с узкой полосой, настроенной на центр Q-ветви, следить за динамикой восстановления поглощения. Именно в такой постановке был осуществлён эксперимент [137] с молекулой $\text{W}(\text{CO})_6$ типа сферического волчка.

Спектр вырожденной моды, соответствующей коллективному колебанию СО-связей и разрешённой по отношению к ИК-поглощению, показан на рис. 16. Там же приведён спектр параметрического генератора (ПГ), осуществлявшего поглощение и зондирование. Длительность импульса составляла 40 пс. Динамику восстановления поглощения авторы описали тремя экспонентами. Самый быстрый из наблюдаемых процессов с характерным временем 140 пс они корректно интерпретировали в последующей публикации [249] как "спектральную диффузию". В контексте нашего раздела 2 этот термин означает следующее. Молекулы при температуре эксперимента в основном находятся в области стохастичности, выше E_{onset} , следовательно, их спектр переходов $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ подвержен эффекту SIB. Лазерный импульс вызывает провал в SIB-спектре, и затем IVR между модами бани этот провал восстанавливает.

Следующий по длительности процесс с характерным временем 1,3 нс авторы интерпретировали как IVR из возбуждаемой моды³⁴. При этом полного восстано-

³⁴ Они привели сильный дополнительный аргумент — что близкое время характеризует IVR тех же молекул при их малой концентрации в растворителях, находящихся в условиях сверхкритики [250]. Заметим, что полученный результат по медленному IVR из накачиваемой моды послужил мотивацией для работы [251] по ИК МФД $\text{W}(\text{CO})_6$ и некоторых других металлокарбонилы мощными лазерными импульсами длительностью порядка 100 фс, результаты которой указывали на нестатистический характер диссоциации.

ния поглощения не происходит, поскольку увеличение энергии в модах бани из-за межмодового ангармонизма сдвигает полосу поглощения. Наконец, третий процесс (заведомо длиннее, чем 100 пс), по-видимому, может быть связан только со столкновительной релаксацией (время газокинетических столкновений в условиях эксперимента авторы оценили как 1 мкс).

Другой была постановка эксперимента в работах [252, 253] с молекулой $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$. Для возбуждения использовался сфокусированный импульс ПГ с длительностью 100–300 фс и плотностью энергии в области каустики примерно 80 мДж см^{-2} . Спектр ПГ был довольно широким ($\text{FWHM} \approx 240 \text{ см}^{-1}$), так что он заведомо накрывал полосу поглощения моды ν_1 , отвечающей асимметричному колебанию группы $\text{C}=\text{C}=\text{O}$. Зондирование осуществлялось малой частью импульса от того же источника с последующим прохождением зондирующего и реперного пучков через монохроматор. Спектральное разрешение составляло $3\text{--}5 \text{ см}^{-1}$, что при значении постоянной внутримодового ангармонизма $x_{11} \approx 12,6 \text{ см}^{-1}$, даже несмотря на ширину полосы $\Delta\nu_1 \approx 18 \text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре, позволяло удовлетворительно наблюдать IVR-динамику, в частности, и на переходе $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$. Картина оказалась даже более богатой, поскольку широкий спектр накачки способствовал возбуждению не только первого, но и нескольких последующих уровней. Результаты иллюстрирует рис. 17.

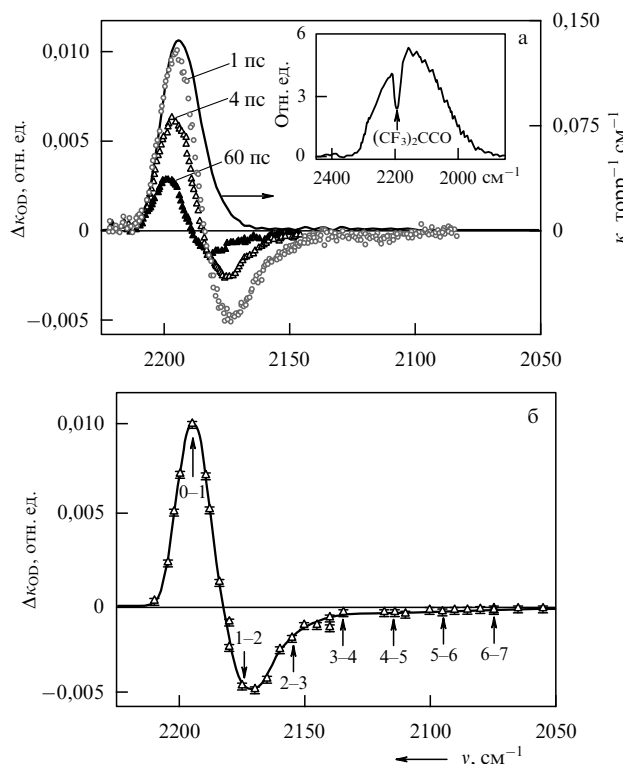


Рис. 17. Спектральные зависимости изменения $\Delta\kappa_{\text{OD}}$ оптической плотности кюветы с газом $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ в области моды ν_1 в результате её накачки импульсом ПГ. (а) $\Delta\kappa_{\text{OD}}(\nu)$ при различных значениях времени задержки τ_d (левая шкала). Для сравнения показан спектр линейного поглощения (правая шкала, где κ — коэффициент поглощения), а на вставке — спектр прошедшего через кювету лазерного импульса. (б) $\Delta\kappa_{\text{OD}}(\nu)$ при $\tau_d = 1 \text{ пс}$. Стрелки показывают положения максимумов соответствующих переходов в моде ν_1 . (Из работы [253].)

Характерное время IVR из моды ν_1 составило примерно 5 пс. Кроме того, была предпринята попытка определить пути миграции энергии в процессе IVR. С этой целью был задействован второй канал — ПГ, работающий в частотных диапазонах других мод. Обоснование таких измерений состоит в следующем. Появление энергии в моде ν_1 отражается на изменении спектра других мод ν_b за счёт постоянных межмодового ангармонизма x_{1b} . Если в какой-либо моде спектр восстанавливается медленнее, чем в ν_1 , то можно на качественном уровне говорить о том, что первоначальное накопление энергии в этой части происходит быстрее, чем устанавливается статистическое равновесие по всей молекуле. Во всяком случае, такой эффект уверенно наблюдался при зондировании моды ν_3 — одной из отвечающих коллективным колебаниям связей $\text{C}-\text{F}$, где характерное время перехода к равновесию составило более 20 пс. В разделе 4.1 мы подчеркнули принципиальное преимущество антистоксова КР и ИК-флуоресценции, позволяющих следить в процессе IVR за энергиями во всех модах. Однако на приведённом только что примере мы видим, что зондирование поглощения также может, хотя и частично, быть информативным.

В качестве дополнительного примера можно привести работу [254], где также использовалось зондирование поглощения. Объект там был качественно иной — малая молекула (HONO), помещённая в низкотемпературную матрицу. IVR в такой системе, даже если оно происходит в основном между модами молекулы, неизбежно соседствует со взаимодействием с фоновой подсистемой. Отмечая, что антистоксово КР потенциально обеспечивает полный набор данных об энергиях в модах, авторы на основании полученных результатов резюмировали: "Данное исследование показывает, что сравнимая информация может также быть получена при зондировании ИК-поглощения, позволяющем избежать очень слабых сигналов КР, но при условии, что молекула мала (так что различные горячие полосы спектрально разрешены) и что надёжные значения ангармонических постоянных известны из расчёта или эксперимента".

Наконец, возвращаемся к начальной постановке задачи — использованию ИК-поглощения исключительно в соответствии со схемой, приведённой в левой верхней части рис. 14. Эта схема была реализована только в одной работе [255]. Исследовался только пропин и его производные $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$, причём только мода ν_{HC} . Длительность импульсов ПГ составляла 1,4 пс, спектральная ширина — 25 см^{-1} , в то время как сдвиг частоты перехода $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ от частоты перехода $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ для этих молекул существенно больше — примерно 110 см^{-1} . Было исследовано 10 молекул. Поскольку эксперимент проводился при комнатной температуре, естественным стало отличие результатов от тех, которые обсуждались в разделе 3.3. Отличия, одно количественное и одно качественное, сводятся к следующему:

- времена IVR в большинстве случаев существенно короче в газе при комнатной температуре, чем в условиях холодного молекулярного пучка;
- в некоторых случаях, когда IVR в условиях холодного молекулярного пучка не наблюдается, оно проявляется в газе при комнатной температуре.

Конкретно об этих результатах мы будем говорить в следующем разделе, поскольку тот же объект исследовался в экспериментах, где в качестве метода зондирова-

ния использовалось спонтанное антистоксово КР. Это тем более уместно, что в работе [255] не удалось (по непонятным нам причинам) измерить величину, которая представляет чрезвычайный интерес, а именно фактор разбавления, содержащий информацию о плотности состояний бани, эффективно участвующих в процессе IVR из состояния $|Z OBS\rangle$ (см. формулу (2.8), рис. 4, 5 и сопутствующее обсуждение в разделе 2.2). В нашем случае состояния $|Z OBS\rangle$ принадлежат ансамблю большого числа колебательно-вращательных состояний, заселённых при комнатной температуре, и естественно пытаться установить, заселённость каких степеней свободы играет основную роль в новых, усреднённых свойствах IVR.

4.2.4. Динамика IVR: КР-зондирование. В разделе 4.2.1 мы обсудили эксперименты на временной шкале ~ 100 нс с зондированием межмодового распределения по колебательной энергии, запасённой в процессе ИК МФВ, с помощью спектроскопии спонтанного антистоксова КР. Первый шаг к спектроскопии временного разрешения с этим методом зондирования был сделан в работе [256], где временная шкала была сокращена до 5 нс. Объектом исследования стала столкновительная релаксация молекул, возбуждённых *заведомо ниже* границы E_{onset} . Эксперименты проводились в основном с молекулами CF_3H и CF_2HCl , и было неожиданно обнаружено быстрое (по крайней мере, за газокинетическое столкновение) перераспределение возбуждения из уровня $|v_{\text{CH}} = 1\rangle$ в другие колебательные состояния.

В последующей более детальной работе [257] этот эффект был интерпретирован как IVR, индуцируемое столкновениями (collision-induced IVR, CIIVR), другими словами, происходящее в процессе столкновения в комплексе из двух молекул, одна из которых возбуждена. Это наблюдение оказалось весьма важным, поскольку в плане дальнейших экспериментов по исследованию IVR с временами вплоть до 1 нс продиктовало необходимость работать с низкими давлениями газов (порядка 10 торр), что создавало дополнительные трудности для измерений чрезвычайно слабых сигналов спонтанного КР.

Эксперименты по наблюдению динамики IVR с использованием КР-диагностики проводились с более

длинными импульсами (~ 20 пс), чем в работе [255]. В целом были обнаружены те же закономерности, что и отмеченные в разделе 4.2.3, но с одним важным дополнением. Начнём с обсуждения работ [116, 182, 183] с теми молекулами, у которых не было замечено проявлений IVR в условиях холодного пучка (см. обсуждение в разделе 3.3.1). Результаты показаны на рис. 18. Очевидно сходство с кривыми на рис. 4, где рассчитано поведение ансамблей систем, в которых первоначально заселённое состояние $|Z OBS\rangle$ (или $|Z_0\rangle$ в обозначениях раздела 2.2) взаимодействует с состояниями бани $|B_s\rangle$, причём статистика расстояний между соседними $|B_s\rangle$ и статистика матричных элементов их взаимодействия с $|Z_0\rangle$ подчиняются распределениям соответственно (1.1) и (2.9), свойственным динамическому хаосу. Напомним, что поведение зависимостей $P(t)$ на рис. 4 задаётся произведением $\kappa = \hbar W \rho$. Плотность состояний ρ — это тот параметр, который для данной молекулы может быть рассчитан при её известных колебательных частотах и вращательных постоянных для любой энергии. Необходимо лишь физически обоснованное предположение о том, какие квантовые числа сохраняются в процессе IVR.

Кривые А и Б на рис. 18 соответствуют двум наиболее естественным предположениям. Для сценария А предполагается, что эффективная плотность состояний ρ_{eff} совпадает с плотностью *колебательных* состояний ρ_{vib} при энергии данного начального колебательного уровня с той же *колебательной* симметрией, т.е. сохраняются вращательные квантовые числа. Второй сценарий (Б) предполагает, что, кроме вращательного квантового числа J , сохраняется только полная *колебательно-вращательная* симметрия, а другое вращательное квантовое число K (для молекул $\text{HC} \equiv \text{CCH}_3$ и $\text{HC} \equiv \text{CCF}_3$) или K_a (для молекулы $\text{HC} \equiv \text{CCH}_2\text{Cl}$) не сохраняется, т.е. $\rho_{\text{eff}} = \rho_{\text{vib-rot}}$. Поскольку при комнатной температуре максимум вращательного распределения для данных молекул приходится на значения $J \sim 30-45$, ясно, что подавляющее число первоначально возбуждённых уровней (заселённые состояния с добавлением одного кванта в моде ν_{HC}) взаимодействует с баней, у которой $\rho_{\text{vib}} \ll \rho_{\text{vib-rot}}$ (иллюстрирующие этот факт цифры из работ [116, 182, 183] приведены в 3-й и 5-й колонках табл. 6). В результате оказывается, как видно из рис. 18, что эксперименталь-

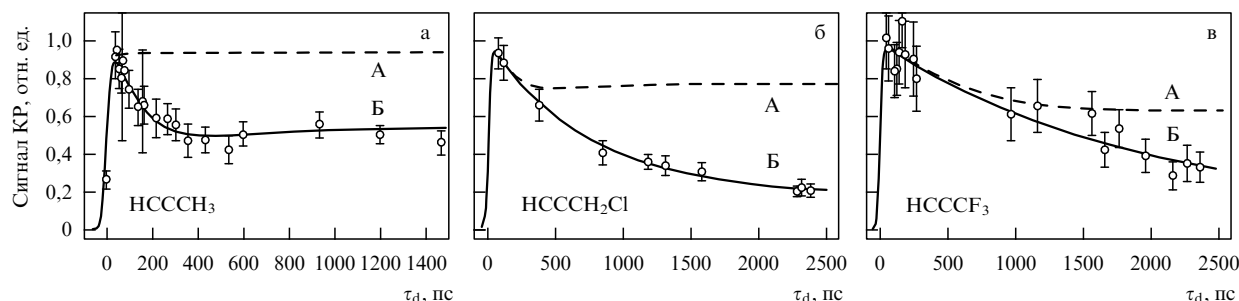


Рис. 18. Сигнал антистоксова КР в полосе ν_1 в зависимости от времени задержки τ_d пробного импульса относительно возбуждающего импульса (в единицах величины I_0 , определённой как сигнал при $\tau_d = 0$ и предельно коротких импульсах). Представлены результаты для пропина (давление 15 торр) (а), пропаргилхлорида (10 торр) (б) и трифторпропина (6 торр) (в). Указанные давления газов выбирались, чтобы исключить видимое влияние столкновений для самых больших использованных задержек τ_d . (Измеренные скорости CIIVR составили: $8,5 \text{ мкс}^{-1} \text{ торр}^{-1}$ для $\text{HC} \equiv \text{CCH}_2\text{Cl}$ [182] и $10,1 \text{ мкс}^{-1} \text{ торр}^{-1}$ для $\text{HC} \equiv \text{CCF}_3$ [183].) Длительности (FWHM) лазерных импульсов накачки (частота 3330 см^{-1}) и зондирования (длина волны $1,06 \text{ мкм}$) равны соответственно 20 и 37 пс. Ошибка измерений определяется статистикой фотоотсчётов. Сплошные кривые отвечают наилучшей модельной аппроксимации экспериментальных результатов в соответствии со сценарием Б. Штриховые кривые показывают, что должно было бы быть при той же скорости IVR и сценарии А. (Из работ [116, 182, 183].)

Таблица 6. Экспериментальные и расчётные данные для пропина, пропаргилхлорида и трифторпропина. Времена IVR (величины, обратные соответствующим скоростям $W_{Z_0}^{-1}$ и W_{DWS}^{-1}) даны в пикосекундах. Плотности состояний бани (в уровнях на обратный сантиметр) и факторы разбавления представлены для двух сценариев IVR из моды ν_{HC} . (Компиляция данных из работ [116, 182, 183].)

Молекула	$W_{Z_0}^{-1}$	Сценарий А		Сценарий Б		DWS	$\Delta E, \text{см}^{-1}$	W_{DWS}^{-1}
		$\langle \rho_{\text{vib}} \rangle^{1*}$	σ	$\langle \rho_{\text{vib-rot}} \rangle^{1*}$	σ			
$\text{HC} \equiv \text{CCH}_3$	350	0,25	0,93	18,2	0,54	$\nu_3 + 2\nu_9$	-47^{2*}	7,8
$\text{HC} \equiv \text{CCH}_2\text{Cl}$	1050	3,6	0,78	486	0,25	$\nu_3 + 2\nu_8$ $\nu_3 + 2\nu_{14}$	-112^{3*} -86^{3*}	5,5
$\text{HC} \equiv \text{CCF}_3$	2300	60	0,67	5800	0,12	$\nu_2 + 2\nu_7$	-170^{4*}	3,9

^{1*} Угловые скобки означают усреднение по больцмановскому распределению.
^{2*} Из работы [181] по спектроскопии полосы $\nu_3 + 2\nu_9$ при 3381 см^{-1} .
^{3*} Гармоническое положение.
^{4*} Оценка.

ные данные при варьировании скорости IVR (величина W) вполне удовлетворительно подгоняются расчётной кривой Б, в то время как кривая А весьма от них далека. К обсуждению роли колебательно-вращательных взаимодействий мы вернёмся в разделе 4.3.

Времена IVR, приведённые во 2-й колонке табл. 6 для трёх молекул, сильно отличаются. В работе [183] было дано вероятное объяснение этого различия. Оно в основном совпадает с первоначальным предположением, высказанным в работе [1] (см. пункт 1 в разделе 3.3), что доминирующим $|DWS\rangle$ при IVR из $|ZOPS\rangle$ в баню (см. рис. 11) является комбинация $\nu_{C\equiv C} + 2\nu_{H-C\equiv C}$. Действительно, время IVR увеличивается от $\text{HC} \equiv \text{CCH}_3$ к $\text{HC} \equiv \text{CCF}_3$ параллельно с дефектом ферми-резонанса ΔE (см. предпоследнюю колонку табл. 6). Дополнительно в последней колонке табл. 6 приведены оценки времён IVR из состояния $|DWS\rangle$, полученные из формулы (3.1). Вполне логично, что эти времена, наоборот, уменьшаются от $\text{HC} \equiv \text{CCH}_3$ к $\text{HC} \equiv \text{CCF}_3$, что согласуется с параллельным ростом плотности резонансов ввиду увеличения количества низкочастотных мод.

Времена IVR для других производных пропина сведены в табл. 7, куда включены результаты, полученные обоими методами зондирования: спектроскопией КР и спектроскопией ИК-поглощения. Они иллюстрируют их существенное уменьшение по сравнению со временами, полученными из спектров высокого разрешения молекулярных пучков (см. табл. 1). Этот факт также указывает на косвенную роль колебательно-вращательного перемешивания, хотя нельзя исключать, особенно для больших молекул, эффекты от теплового заселения низкочастотных мод, а именно усиление ангармонического взаимодействия для тех ферми-резонансов, в которых участвуют моды с ненулевыми числами заполнения.

4.3. Проявления колебательно-вращательных взаимодействий: резюме

В разделе 3.6 мы отмечали, что на основе данных, полученных из спектров высокого разрешения, можно сделать вывод о существовании эффекта сильного колебательно-вращательного перемешивания исходя из наблюдаемой плотности спектральных линий, т.е. плотности состояний с существенно отличной от нуля проекцией на $|ZOPS\rangle$. Как показано в разделе 4.2.4, вывод о существовании эффекта также способен обеспечить, по

Таблица 7. Времена IVR из первого возбуждённого состояния моды ν_{HC} молекул вида $\text{H}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{R}$ при комнатной температуре, измеренные двумя методами спектроскопии временного разрешения

Молекула	Метод	Время IVR, пс	Литература
$\text{HC} \equiv \text{CCH}_2\text{F}$	ИК	89	[255] ^{1*}
$\text{HC} \equiv \text{CCH}_2\text{OH}$	КР	170	[116, 258] ^{2*}
$\text{HC} \equiv \text{CCH}_2\text{NH}_2$	КР	130	[116, 258] ^{2*}
$\text{HC} \equiv \text{CCH}_2\text{CH}_3$	ИК	44 (8,3) ^{3*}	[255]
$\text{HC} \equiv \text{CC}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$	ИК	23 (4,0) ^{3*}	[255]
$\text{HC} \equiv \text{CCH}(\text{CH}_3)_2$	ИК	25 (5,6) ^{3*}	[255]
$\text{HC} \equiv \text{CCHFCH}_3$	ИК	52 (22) ^{3*}	[255]
$\text{HC} \equiv \text{CCH}_2\text{CH}_2\text{F}$	ИК	140 (34) ^{3*}	[255]
$\text{HC} \equiv \text{CC}(\text{CH}_3)_3$	ИК	39 (5,9) ^{3*}	[255]
$\text{HC} \equiv \text{CSi}(\text{CH}_3)_3$	ИК	96	[255]
	КР	128	[259]

^{1*} В этом случае авторы фактически наблюдали нулевой фактор разбавления, в то время как по нашим оценкам он должен составлять, как минимум, 0,15. Возможно, влияние столкновений более существенно, нежели предполагаемое авторами.

^{2*} Отмечено, что реализуется "промежуточный" сценарий, — в основном В, но с исключением низкочастотной торсионной моды. Эксперимент хорошо согласуется с моделью, предполагающей существенно более медленное её подключение к IVR.

^{3*} Авторы наблюдали двухэкспоненциальный распад, как и в работе [249], обсуждавшейся в разделе 4.2.3. Однако они считают более вероятным объяснением двухъярусную модель IVR (подробнее см. [255]), чем наличие спектральной диффузии.

крайней мере, один из методов спектроскопии временного разрешения — зондирование с использованием антистоксова КР. Эти два экспериментальных подхода имеют мало точек пересечения, поскольку объекты их исследования существенно различны: в случае спектроскопии высокого разрешения это холодный молекулярный пучок, а в случае спектроскопии КР с временным разрешением — газ при комнатной температуре. Соответственно в первом случае измеряется спектр переходов из состояний с малыми J , а во втором случае — динамика

IVR в основном для состояний с большими J . Поэтому особый интерес вызывают молекулы, у которых для малых J колебательно-вращательное перемешивание отсутствует, а для больших — имеет место.

Из результатов, представленных в разделе 3.6, можно увидеть, что лишь для нескольких молекул были получены доказательства наличия эффекта при малых J . Поэтому было высказано предположение, что вероятна ситуация, когда имеется некоторое критическое для перемешивания значение J_{cr} . Более того, величина J_{cr} приобретает фундаментальный смысл для тех молекул, у которых IVR вообще отсутствует при малых J , а при больших J отчётливо присутствует. Примеры такого рода — те три молекулы, результаты экспериментов с которыми были центральной темой раздела 4.2.4 (см. рис. 18 и сопутствующий текст). Для таких случаев справедливо утверждение, что колебательно-вращательные взаимодействия играют в возникновении IVR ключевую роль, т.е. критерий Чирикова, который обсуждался в разделе 1.3 (см. также рис. 2) должен в понятие "перекрывание резонансов" включать не только ангармонические, но и кориолисовы резонансы.

Вопрос о J_{cr} или, в более общем виде, о зависимости $\sigma(J)$ 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 некоторых работах, процитированных в нижней части табл. 4. Напомним, что в этих работах использовались холодный молекулярный пучок, ПГ с длительностью импульса 14 нс и с шириной линии около 1 см^{-1} в качестве источника для возбуждения молекул и измерения ИК-флуоресценции, по уровню которой оценивался фактор разбавления σ .

Дальнейшая идея состояла в том, чтобы возбуждать молекулы в различных участках вращательных ветвей, что, в принципе, давало грубую (из-за относительно широкой линии ПГ) зависимость $\sigma(J)$. Такие данные были получены, например, в работе [260], специально посвящённой этому вопросу. Далее, логичный шаг сделан в работе [261], где кратко сообщено о создании одномодового ПГ с шириной линии $0,001 \text{ см}^{-1}$ и первом демонстрационном эксперименте³⁵ с молекулой $\text{H}_3\text{C} - \text{O} - \text{CNO}$.

Отметим, однако, что эти работы не имели отношения к спектроскопии временного разрешения как таковой и что для исследования внутримолекулярной динамики в реальном времени данную идею трудно применить напрямую из-за большой ширины спектра коротких лазерных импульсов. Вместо этого можно использовать методы двойного резонанса и четырёхволнового 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. Такие схемы, в принципе, не ограничены условиями холодного пучка, т.е. диапазон J может быть существенно расширен.

В качестве одной из возможностей для селективной по J спектроскопии временного разрешения указывается [184, 262] на схему, в которой к двум ступеням, возбужде-

нию и КР-зондированию, добавляется селективная ступень — (квази)стационарное (квази)резонансное возбуждение отдельного вращательного перехода $J \rightarrow J + 1$. Сигналом в этом случае будет служить когерентное направленное излучение на частоте $\omega_{AS} + \omega_{J+1}$ (где ω_{AS} — частота антистоксова КР), что соответствует одной из схем четырёхволнового смешения.

Однако наиболее селективной по J , по своей сути и по своему прямому назначению, является микроволновая спектроскопия вращательных переходов в чистом виде. Поэтому представляет интерес обсудить, каков её потенциал в решении задачи об определении J_{cr} . В области колебательного хаоса вращательные спектральные линии могут быть, несмотря на разброс вращательных постоянных в ансамбле, чрезвычайно узкими [92, 263, 264] при условии, что скорость IVR существенно превышает неоднородную ширину, ожидаемую в случае регулярного колебательного движения. Эффект наблюдался в работах [265, 266]. Он аналогичен коллапсу SIB-спектра, рассмотренному в разделе 2.3 (motional narrowing), и имеет место при отсутствии обмена энергией между колебательными и вращательными степенями свободы (скорость обмена $\tau_{\text{vib-rot}}^{-1} = 0$). Однако несохранение K должно служить источником уширения (конечное время $\tau_{\text{vib-rot}}$). Следовательно, микроволновая спектроскопия ансамблей колебательно-возбуждённых молекул способна дать информацию о времени $\tau_{\text{vib-rot}}$, которую, вероятно, трудно получить однозначно каким-либо другим методом.

5. Краткие дополнения

Многое имеющее отношение к внутримолекулярной динамике и методам её исследования затронуто в этом обзоре лишь частично либо не затронуто вовсе. Разумеется, круг актуальных задач существенно шире тех рамок, которыми мы старались сами себя ограничить, чтобы сохранить логику развития темы в том (возможном, субъективном) виде, в каком она нам представляется. Поэтому об остальном имеющем отношении к IVR упомянем только конспективно, с акцентом либо на исследуемый объект или процесс, либо на метод исследования.

5.1. Теория

Речь идёт о поиске более конкретных закономерностей, относящихся к механизмам зарождения колебательного хаоса, чем те, которые были упомянуты в разделах 1.2 и 2.

Сошлёмся на весьма интересные работы [267–271], а также имеющиеся в них дополнительные ссылки; мы не рассматривали их в основном тексте, поскольку приведённые там результаты пока непосредственно не относятся к эксперименту в плане как объяснения, так и предсказания. Тем не менее будущее развитие содержащихся там идей, возможно, перспективно.

Интересна гипотеза о ключевой роли в зарождении колебательного хаоса ангармонических резонансов высокого порядка [120, 272, 273], что также обсуждалось ранее [223] при интерпретации экспериментов по КР-зондированию межмодовых распределений, формируемых в процессе ИК МФВ (раздел 4.2.1).

Большое внимание уделялось компьютерному моделированию внутримолекулярной динамики в рамках как

³⁵ Последующие следы этой деятельности нам в литературе обнаружить не удалось.

классической, так и квантовой механики. Вспомогательным шагом здесь является расчёт поверхности потенциальной энергии *ab initio*. В качестве показательных примеров можно назвать работы [274, 275] (см. также ссылки в этих работах и в обзоре [130]).

5.2. IVR в электронно-возбуждённых состояниях

Первые публикации на эту тему — работы [276, 277]. Объекты исследования — главным образом большие ароматические молекулы (антрацен, транс-стильбен и т.п.) в холодных струях. Имеется удобный для возбуждения электронный переход, используются пикосекундные лазерные импульсы и изучается динамика флуоресценции при различных уровнях колебательного возбуждения в верхнем электронном терме. В качестве примера сошлёмся на две серии работ с разными молекулами; [278] и [279] — заключительные работы этих двух серий соответственно³⁶.

Мы не рассматривали эти эксперименты в основном тексте, поскольку их интерпретация требует серьёзного анализа вибронной структуры электронных переходов, что вывело бы нас далеко за рамки нашей основной темы. Отметим лишь, что в этих работах анализировалась роль вращательных степеней свободы в IVR в молекулах типа антрацена [281]. Вопрос также рассматривался в обзорах [207, 282].

5.3. Метод накачки вынужденным излучением

В этом методе возбуждённый электронный терм \mathcal{E} является вспомогательным, посредством него осуществляется спектроскопия высоковозбуждённых колебательно-вращательных уровней в основном электронном состоянии \mathcal{X} простых молекул. Первый лазер селективно возбуждает определённый колебательно-вращательный уровень в \mathcal{E} , в то время как второй лазер, перестраиваемый по частоте, осуществляет переходы из \mathcal{E} в высокие состояния в \mathcal{X} . Резонансы в эти состояния регистрируются по уменьшению флуоресценции из \mathcal{E} . Метод получил название "накачка вынужденным излучением" (Stimulated Emission Pumping, SEP). Первая публикация — работа [283] с молекулой йода. После неё последовали работы [284, 285] с молекулой ацетилена.

Исследовались также молекулы формальдегида [286], SO_2 [287] и другие, включая малые кластеры (с применением техники холодных молекулярных струй), такие как C_3 [288]. Колебательные эргодичность [289], хаос [284, 290] и колебательно-вращательное перемешивание [285, 286] являются здесь центральными темами. Часть результатов описана в обзоре [87]. Методу также посвящена коллективная монография [291], обширный теоретический раздел в которой содержит работы по моделированию SEP-спектров. Поскольку объектами являются молекулы с тремя-четырьмя атомами, такое теоретическое моделирование было более детальным и активным, чем мы с этим сталкивались выше применительно к более сложным молекулам. В связи с этим особо отметим работы [292–294], а также обзор [295], демонстрирующие методы, особенно полезные для интерпретации сложных спектров со "смешанными" свойствами по отношению к дилемме стабильность/хаос.

5.4. Спектроскопия обертоновых состояний посредством их высокочувствительного детектирования

В разделе 3.1, рассматривая первые работы по спектроскопии обертонов бензола, мы обмолвились о некоем оригинальном методе измерения спектров в молекулярном пучке в работах [147, 148]. В сущности, это был аналог метода REMPI, который обсуждался в разделе 4.2.2, но с тем действительно оригинальным отличием, что там сигнал формировался благодаря колебательному возбуждению, а здесь — за счёт ухода молекул из основного колебательного состояния, т.е. использовался резонанс на переходе $0 \rightarrow 0$ в электронно-возбуждённом терме. Хотя такой метод измерения спектров удобен тем, что используется сильный переход с хорошо известной частотой, его применение ограничено малой эффективностью возбуждения — тем меньшей, чем выше обертоном. Поэтому значительно более распространённым стал подход, в котором спектроскопия прямых однофотонных переходов из основного колебательного состояния в высоковозбуждённое \mathcal{V} , чаще всего обертоновое, осуществляется посредством селективного воздействия на возбуждённую молекулу, приводящего к её диссоциации. Эту группу методов в последнее время стали называть "экшн-спектроскопия" (action spectroscopy).

Первый из методов представляет собой сочетание ИК МФД и лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ) одного из фрагментов диссоциации. В оригинале он был назван "infrared laser assisted photofragment spectroscopy" (IRLAPS). Метод был применён к молекулам CH_3OH [296–300] и CF_3H [301, 302]. Измерялся выход флуоресценции в зависимости от частоты лазера первой ступени, осуществляющего переход в состояние \mathcal{V} , при её перестройке вдоль контура линии. Поскольку используется техника холодного молекулярного пучка, расчёт на то, что по ширине линии можно судить о времени IVR, вполне убедителен.

Другой метод основан на применении одноступенчатой фотодиссоциации, но с таким же, как и в предыдущем случае, детектированием одного из фрагментов с помощью ЛИФ. Иллюстрацией возможностей этого метода стали работы с молекулой перекиси водорода HOOH [303, 304] (см. также обзор [305]), где возбуждались 3-й и 4-й обертоны асимметричной моды ν_{OH} и регистрировался образующийся в результате фотодиссоциации радикал OH .

Вместо ЛИФ-детектирования возможна фотоионизация фрагмента. О применении метода в такой редакции к нескольким молекулам было впервые сообщено в работе [306], а затем эта схема была использована для детального исследования третьего обертона моды ν_{CH} различных изотопических модификаций молекулы CCl_3H [307]. Последние работы, выполненные с фотоионизационным детектированием, относятся к обертонам различных колебаний пропина [308, 309] и бутина [310, 311].

5.5. Спектроскопия переходов между высоковозбуждёнными колебательными состояниями

Когда оба состояния перехода, начальное и конечное, лежат в области эргодичности, то, как следует из обсуждения в разделе 2.3, идеальная постановка эксперимента (с точки зрения возможной теоретической интерпретации) — когда спектр измеряется для достаточно узкого распределения по полной колебательной энергии.

³⁶ См. также обзор [280].

В противном случае следует, по крайней мере, создать условия, когда оно контролируемо. Самый простой способ — использовать эффект ИК МФВ (см. раздел 1.3) и измерять спектр после временной задержки, гарантирующей установление максвелловского распределения. В такой постановке была выполнена работа [312] с измерением спектра поглощения в одной из полос молекулы C_6F_{12} , работа [313] с измерением спектра ИК МФВ в моде ν_3 молекулы SF_6 , работы [314, 315] с измерением спектра КР в моде ν_1 той же молекулы и [316] с измерением спектра КР в моде ν_1 молекулы UF_6 . Однако были также работы, где измерялся спектр для узкого колебательного распределения. Так, в [317, 318] был применён метод, в котором эффективное заселение высоковозбуждённых колебательных состояний достигалось в результате лазерно-индуцированного перехода в электронно-возбуждённый терм, сопровождающегося безызлучательным переходом в основной электронный терм³⁷ (молекула CrO_2Cl_2 ; производилось зондирование поглощения в моде ν_6).

Весьма оригинальный метод одноквантовой диссоциации был применён в работах [320] с молекулой $(CF_3)_3CI$ и [321] с молекулой CF_3I . Идейно этот метод, по крайней мере, в том, что касается детектирования (многофотонная ионизация отрывающегося атома йода), близок к экшн-спектроскопии. Процесс ИК МФВ формирует распределение вблизи и выше границы диссоциации и далее, добавляя слабый пробный импульс, задержанный относительно возбуждающего импульса, можно соотнести добавку к фотоионному сигналу со спектром поглощения колебательно-возбуждённых молекул, поскольку скорость распада быстро растёт с превышением энергии над границей диссоциации. Обзор, посвящённый обоснованию метода и детальному описанию результатов, дан в [322].

Спектры переходов между высоковозбуждёнными колебательными состояниями, измеренные и интерпретированные в цитируемых работах, в основном описываются одним из двух доминирующих механизмов: уширением вследствие ИВР из исследуемой моды [312, 318, 320] или эффектом SIB [314–316, 321]. Интересно отметить, что в одной и той же молекуле CF_3I в формах различных колебательных полос проявляются различные эффекты: в полосе ν_1 (полносимметричное колебание связей C–F) был обнаружен намёк на структуру, связанную с трёхчастотным ферми-резонансом $\nu_1 \leftrightarrow 2\nu_5$ (см. рис. 2), и ширина определялась в основном процессом ИВР из этой моды, а в полосе ν_4 (двукратно вырожденное колебание тех же связей C–F) доминировал эффект SIB.

Добавим также, что в работах [313, 323] интерпретирована смешанная ситуация — малое однородное уширение на фоне доминирующего SIB. Здесь благодаря множественности процесса ИК МФВ удалось оценить однородную составляющую спектра, дающую основной вклад в "крылья" контура.

5.6. Реакции колебательно-возбуждённых молекул

Многое было сказано в литературе (и мы это обсуждали в разделе 1.3) о гипотетических возможностях лазерного

инициирования химических реакций, селективных по возбуждаемой связи молекулы. Что касается высоких состояний, то продолжают оставаться весьма популярными идеи лазерного контроля так называемого переходного состояния (transition state)³⁸, что позволяет направить реакцию по желаемому пути. Эта область исследований ассоциируется с названием "фемтохимия" [324], подразумевающим, что временная шкала для осуществления направленных процессов должна быть короче характерных времён ИВР. В качестве тематических обзоров с изложением ключевых идей, в том числе контроля за продуктами диссоциации (vibrationally mediated photochemistry), можно указать на работы [305, 325, 326], а также статьи, содержащиеся в сборнике трудов [327], включая Нобелевскую лекцию Ахмеда Зевайла. Отметим, что объектом исследований такого рода может быть также слабосвязанный комплекс (см., например, [328]). Следует упомянуть и направление, связанное с лазерным инициированием селективных бимолекулярных реакций [329–331].

5.7. Молекулы в растворах и гелиевых каплях

Вопросы о том, с каких количеств веществ начинаются конденсированное состояние и статистическая физика, были занимательны всегда и, вероятно, особо привлекательны в нынешнее "время нанопроектов". К нашей теме эти вопросы имеют некоторое отношение — это надежда на то, что универсальное описание механизмов хаоса в простых, скажем, 5–7-атомных компактных молекулах поможет решить аналогичную задачу для конденсированного состояния, в принципе, состоящего из таких блоков. Поэтому, в частности, интересны попытки сравнения динамики изолированных колебательно-возбуждённых молекул с динамикой тех же молекул в некотором окружении.

Выше мы упоминали результаты, связанные с CIIVR — эффективным перераспределением колебательной энергии в процессе столкновения в галогенопроизводных метана [256, 257] и пропина [182, 183]. Если экстраполировать газовые концентрации на жидкостные, то времена должны быть ≤ 100 фс. Мы отмечаем два исследования с целью сравнить скорости ИВР молекулы в газе и в растворе: с производными пропина [255, 332] и с молекулой CH_3I [333]. Времена оказались существенно длиннее, чем можно ожидать из CIIVR-экстраполяции, — вплоть до десятков пикосекунд.

Интересным растворителем является жидкий гелий, который научились эксплуатировать в виде нанокпель (nanodroplets), распространяющихся подобно молекулярному пучку. В принципе, можно достичь ситуации, когда в капле будет находиться только одна молекула. Таким образом, сочетаются преимущества идеи матричной изоляции и холодного молекулярного пучка, т.е. можно работать с нестабильными образованиями (кластеры, комплексы и т.п.) в условиях, когда отсутствует неоднородное уширение³⁹. Спектроскопия таких образований осуществляется в разных диапазонах длин волн (см., например, обзор [335]). Мы, в первую очередь,

³⁷ Этот эффект обратной электронной релаксации описан, например, в обзоре [319].

³⁸ В отечественной литературе чаще употребляется термин "активированный комплекс".

³⁹ Один источник неоднородного уширения, связанный с изменением частоты перехода в зависимости от размера капли [334], всё же присутствует.

ссылаемся на работы [336, 337], в которых исследовались фундаментальные переходы и первые обертоны, в том числе в моде ν_{HC} пропина и его производных, чему была посвящена большая часть данного обзора. Всё же стоит отметить, что основными направлениями здесь являются спектроскопия кластеров и комплексов [338–340], а также спектроскопия молекул с хорошо изученными спектрами с использованием их в качестве зонда для исследования свойств самих капель [341–344]. Следовательно, здесь прослеживается та же тенденция, что и в работе с твёрдыми растворами, — исследование свойств матрицы посредством спектроскопии одиночных молекул [345].

5.8. Двумерная спектроскопия

В последнее время весьма распространены методы исследования динамики конденсированного состояния, объединённые названием "двумерная спектроскопия" (2D-spectroscopy [346]). Используются разнообразные экспериментальные схемы — от различных подходов типа накачка–зондирование и методов двойного резонанса до трёхимпульсного эха с дополнительным гетеродинированием сигнала [347], позволяющим разделить вклады различных релаксационных процессов. Читателю, знакомому с историей развития ядерного магнитного резонанса и лазерной спектроскопии, может, на первый взгляд, показаться, что в этой "мейнстримовской" тематике нет ничего принципиально нового. Это, однако, не так. Принципиально новы, возможно, не сами схемы, но методы обработки результатов. В книге [346] можно найти ссылку на соответствующий программный продукт.

Встречаются также работы, в названии которых фигурируют 3D-спектроскопия, 4D-спектроскопия, а также многомерная спектроскопия (multidimensional spectroscopy). С общей концепцией можно ознакомиться по ссылке [348], являющейся предисловием "отцов" метода к специальному тематическому выпуску журнала *Chemical Physics*. То полезное, что можно извлечь из этой концепции по отношению к теме IVR в изолированной молекуле, однако, вполне тривиально. Различные схемы типа накачка–зондирование являются неременным атрибутом *всех* подходов, обсуждённых нами в разделе 4, посвящённом наблюдению IVR-динамики в реальном времени. Методы двойного резонанса используются в экспериментах по исследованию спектров высокого разрешения, в частности, в заметном числе работ, обсуждённых в разделе 3.

6. Заключение

Основная цель нашего обзора состоит в том, чтобы описать результаты многочисленных работ по исследованию IVR в свободных молекулах в основном электронном состоянии, выполненных в рамках двух подходов: спектроскопического и динамического. Качественный скачок в применении для обозначенной цели спектроскопии высокого разрешения произошёл в начале 1990-х годов. Особенно детально были исследованы различные производные пропинового ряда. Первые работы в этом направлении освещены в обзорах [87, 169]. В данном обзоре картина дополнена более поздними результатами. Что же касается работ по наблюдению динамики IVR в реальном времени, то они начались

существенно позже⁴⁰ и данный обзор — первая попытка их систематизации.

В принципе, оба подхода способны дублировать друг друга, однако в сегодняшней реальности они часто относятся к разным объектам: спектроскопия высокого разрешения пока используется только в сочетании с холодным молекулярным пучком, а методы спектроскопии временного разрешения пока (за единственным исключением) применяются только к газам при комнатной температуре. Как результат этого различия, в первом случае исследуются спектроскопические переходы для состояний с малыми вращательными квантовыми числами, а во втором — с большими. Но как раз именно в этой части эксперименты двух типов взаимно дополняют друг друга. Пока такое дополнение реализовано лишь для пропина и его производных, но весьма продуктивно: выявлена существенная роль в процессе IVR колебательно-вращательных взаимодействий (см. разделы 3.6 и 4.3).

Описание экспериментов по двум выделяемым нами направлениям дано в разделах 3.2–3.5 и 4.2. Все эксперименты, на которые мы ссылаемся, выполнены силами лабораторий довольно ограниченного круга. Спектроскопия высокого разрешения представлена работами групп из университетов штатов Колорадо и Вирджиния, Принстонского и Акронского университетов, а также NIST (Национального института стандартов и технологий, США), причём заметную роль, если судить по совместным публикациям, играет их сотрудничество. Спектроскопия временного разрешения также представлена работами групп из университета штата Вирджиния, кроме того, из Стэнфордского университета⁴¹, университета Тохoku (Япония) и Института спектроскопии РАН. Ограниченность круга "занятости" мы можем объяснить только сложностью эксперимента, но не исчерпанностью темы. Так, в работах [350, 351] самого последнего времени представлен весьма продвинутый вариант спектроскопии, сочетающий в себе идеи микроволнового–ИК двойного резонанса и микроволновой фурье-спектроскопии⁴² (FTMW–IR). Получены первые очень интересные результаты для молекулы метилового спирта в области, где валентные колебания C–H-связей вместе с первыми обертонами деформационных колебаний C–H и O–H образуют островок на энергетической шкале с относительно большим числом близких уровней⁴³. По-видимому, следует ожидать новых впечатляющих результатов с ранее не исследованными объектами, однако подчеркнём, что здесь снова речь идёт о совершенно уникальной установке.

Тем не менее мы надеемся, что в ближайшем будущем будут найдены более универсальные и общедоступные методы исследования IVR, нежели существующие на сегодняшний день, и соответственно круг исследователей расширится, как это, например, уже произошло с

⁴⁰ Так например, в относительно недавней монографии [349] сказано лишь, что "почти все измерения выполнены с чистыми жидкостями или концентрированными растворами".

⁴¹ Эта группа в настоящее время полностью переключилась на исследования конденсированного состояния.

⁴² Основы микроволновой фурье-спектроскопии даны, например, в обзоре [352].

⁴³ Этот случай для нашей темы довольно экзотический, со сложными, разветвлёнными путями миграции энергии. На наш взгляд, пока слишком рано говорить об однозначной интерпретации.

развитием 2D-спектроскопии (см. раздел 5.8) в исследованиях конденсированного состояния, где число занятых лабораторий исчисляется многими десятками. Прорыв, вероятно, можно ожидать со стороны спектроскопии временного разрешения, поскольку фемтосекундные лазерные импульсы ИК-диапазона уже сейчас доступны во многих лабораториях. Актуальным шагом в их использовании для диагностики процесса IVR может стать применение когерентных методов. Например, трёхимпульсное эхо, по аналогии с одним из вариантов 2D-спектроскопии, может оказаться полезным в тех случаях, когда исследуются переходы между эргодическими состояниями, где возможна конкуренция различных вкладов в уширение спектра.

Для исследования в реальном времени динамики IVR из первоначально приготовленного состояния, когда нижнее состояние перехода — основное, возможно применение более простых схем. Например, речь может идти о различных вариантах двухимпульсного фотонного эха, о схемах четырёхволнового смещения, перспективных для исследования колебательно-вращательного перемешивания (см. раздел 4.3) и т.п. Хотя на сегодняшний день какие-либо экспериментальные результаты в этом направлении отсутствуют (эксперимент с молекулярными газами и тем более с молекулярными пучками предъявляет гораздо более высокие требования к чувствительности, чем, например, эксперимент с жидкостями), широкое развитие и распространение методов когерентной лазерной спектроскопии, пригодных для исследования IVR в изолированной молекуле, представляется в ближайшем будущем вполне реальным.

Авторы благодарят своего коллегу Г.Н. Макарова за ценные обсуждения. Последние работы авторов, вошедшие в этот обзор, были поддержаны грантами Российского фонда фундаментальных исследований №№ 96-02-17278-а, 02-02-16687-а, 06-02-16663-а, 08-02-00581-а и 09-02-00495-а.

Список литературы

- McIlroy A, Nesbitt D J *J. Chem. Phys.* **92** 2229 (1990)
- McIlroy A, Nesbitt D J *J. Chem. Phys.* **91** 104 (1989)
- Herzberg G *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules* (New York: Van Nostrand, 1945) [Герцберг Г *Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул* (М.: ИЛ, 1949)]
- Haake F *Quantum Signatures of Chaos* (Berlin: Springer, 1992)
- Steiner F, in *Schlaglichter der Forschung: zum 75. Jahrestag der Universität Hamburg 1994* (Ed. R Ansorge) (Hamburg: D. Reimer, 1994) p. 543 [Штайнер Ф, в сб. *Квантовый хаос* (Ред. Я Г Синай, Науч. ред. А И Шафаревич) (М. – Ижевск: РХД, 2008) с. 102]
- Корнфельд И П, Синай Я Г, Фомин С В *Эргодическая теория* (М.: Наука, 1980) [Cornfeld I P, Fomin S V, Sinai Ya G *Ergodic Theory* (New York: Springer-Verlag, 1982)]
- Einstein A *Verhandl. Deutsch. Phys. Ges.* **19** 82 (1917) [in *The Collected Papers of Albert Einstein* Vol. 6 (Transl. A Engel) (Princeton: Princeton Univ. Press, 1997) p. 434; Эйнштейн А, в кн. *Альберт Эйнштейн. Собрание научных трудов* Т. 3 (М.: Наука, 1966) с. 407]
- Landau L D *Phys. Z. Sowjetunion* **10** 67 (1936) [Ландау Л Д, в кн. *Собрание трудов* Т. 1 (М.: Наука, 1969) с. 189]
- Rice O K, Ramsperger H C *J. Am. Chem. Soc.* **49** 1617 (1927)
- Rice O K, Ramsperger H C *J. Am. Chem. Soc.* **50** 617 (1928)
- Kassel L S *J. Phys. Chem.* **32** 225 (1928)
- Kassel L S *J. Phys. Chem.* **32** 1065 (1928)
- Markus R A *J. Chem. Phys.* **20** 359 (1952)
- Markus R A *J. Chem. Phys.* **43** 2658 (1965)
- Никитин Е Е *Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах* (М.: Химия, 1970) [Nikitin E E *Theory of Elementary Atomic and Molecular Processes in Gases* (Oxford: Oxford Univ. Press, 1974)]
- Robinson P J, Holbrook K A *Unimolecular Reactions* (New York: Wiley-Intersci., 1972) [Робинсон П, Холбрук К *Мономолекулярные реакции* (М.: Мир, 1975)]
- Forst W *Theory of Unimolecular Reactions* (New York: Academic Press, 1973)
- Кондратьев В Н, Никитин Е Е *Кинетика и механизм газофазных реакций* (М.: Наука, 1974)
- Eyring H, Lin S H, Lin S M *Basic Chemical Kinetics* (New York: Wiley, 1980)
- Артамонова Н Д, Платоненко В Т, Хохлов Р В *ЖЭТФ* **58** 2195 (1970) [Artamonova N D, Platonenko V T, Khokhlov R V *Sov. Phys. JETP* **31** 1185 (1970)]
- Басов Н Г и др. *Письма в ЖЭТФ* **14** 251 (1971) [Basov N G et al. *JETP Lett.* **14** 165 (1971)]
- Летохов В С, Рябов Е А, Туманов О А *ЖЭТФ* **63** 2025 (1972) [Letokhov V S, Ryabov E A, Tumanov O A *Sov. Phys. JETP* **36** 1069 (1973)]
- Isenor N R et al. *Can. J. Phys.* **51** 1281 (1973)
- Ambartzumian R V et al. *Chem. Phys. Lett.* **25** 515 (1974)
- Ambartzumian R V, Letokhov V S, in *Chemical and Biochemical Applications of Lasers*, Vol. 3 (Ed C B Moore) (New York: Academic Press, 1977) p. 167
- Bloembergen N, Yablonovitch E *Phys. Today* **31** (5) 23 (1978)
- Schulz P A et al. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **30** 379 (1979)
- Баграташвили В Н и др. *Многофотонные процессы в молекулах в инфракрасном лазерном поле* (Итоги науки и техники. Сер. Физика атома и молекулы, оптика, магнитный резонанс, Т. 2, Ч. 1) (М.: ВИНТИ, 1980)
- Летохов В С, Макаров А А *УФН* **134** 45 (1981) [Letokhov V S, Makarov A A *Sov. Phys. Usp.* **24** 366 (1981)]
- King D S, in *Dynamics of the Excited State* (Ed K P Lawley) (New York: Wiley, 1982) p. 105
- Bagratashvili V N et al. *Multiple Photon Infrared Laser Photophysics and Photochemistry* (Chur: Harwood Acad. Publ., 1985)
- Cantrell C D (Ed.) *Multiple-Photon Excitation and Dissociation of Polyatomic Molecules* (Berlin: Springer-Verlag, 1986)
- Lyman J L, in *Laser Spectroscopy and Its Applications* (Eds L J Radziemski, R W Solarz, J A Paisner) (New York: M. Dekker, 1987) p. 417
- Lupo D W, Quack M *Chem. Rev.* **87** 181 (1987)
- Макаров Г Н *УФН* **175** 41 (2005) [Makarov G N *Phys. Usp.* **48** 37 (2005)]
- Амбарцумян Р В и др. *Письма в ЖЭТФ* **20** 597 (1974) [Ambartsumyan R V et al. *JETP Lett.* **20** 273 (1974)]
- Амбарцумян Р В и др. *Письма в ЖЭТФ* **21** 375 (1975) [Ambartsumyan R V et al. *JETP Lett.* **21** 171 (1975)]
- Летохов В С, Мур С Б *Квантовая электрон.* **3** 485 (1976) [Letokhov V S, Moore C B *Sov. J. Quantum Electron.* **6** 259 (1976)]
- Карлов Н В, Прохоров А М *УФН* **118** 583 (1976) [Karlova N V, Prokhorov A M *Sov. Phys. Usp.* **19** 285 (1976)]
- Басов Н Г и др. *УФН* **121** 427 (1977) [Basov N G et al. *Sov. Phys. Usp.* **20** 209 (1977)]
- Рябов Е А *УФН* **174** 684 (2004) [Ryabov E A *Phys. Usp.* **47** 627 (2004)]
- Zewail A H *Phys. Today* **33** (11) 27 (1980) [Зеваил А, в сб. *Физика за рубежом, 82. Лазерная химия. Сверхпроводимость. Физика твердого тела* (М.: Мир, 1982) с. 63]
- Bloembergen N, Zewail A H *J. Phys. Chem.* **88** 5459 (1984)
- Шурыак Э В *ЖЭТФ* **71** 2039 (1976) [Shuryak E V *Sov. Phys. JETP* **44** 1070 (1976)]
- Заславский Г М, Чириков Б В *УФН* **105** 3 (1971) [Zaslavskii G M, Chirikov B V *Sov. Phys. Usp.* **14** 549 (1972)]
- Fermi E *Mem. Accad. d'Italia Fis.* **3** (1) 239 (1932) [Ферми Э, в кн. *Энрико Ферми. Научные труды* Т. 1 (Под общ. ред. Б Понтекоро) (М.: Наука, 1971) с. 440]
- Крылов Н С *Работы по обоснованию статистической физики* (М. – Л.: Изд-во АН СССР, 1950) [Krylov N S *Works on the Foundations of Statistical Physics* (Princeton, N.J.: Princeton Univ. Press, 1979)]
- Balescu R “Appendix: The Ergodic Problem”, in *Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics* (New York: Wiley, 1975)

- р. 495 [Балеску Р "Приложение: Эргодическая проблема", в кн. *Равновесная и неравновесная статистическая механика* Т. 2 (М.: Мир, 1978) с. 354]
49. Fermi E, Pasta J, Ulam S, Los Alamos Report LA-1940 (1955); in *The Collected Papers of Enrico Fermi* Vol. 2 (Chicago: The Univ. of Chicago Press, 1965) p. 978 [Ферми Э, Паста Дж, Улам С, в *Энрико Ферми. Научные труды* Т. 2 (Под общ. ред. Б. Понтёкорво) (М.: Наука, 1972) с. 647]
 50. Израилев Ф М, Чириков Б В *ДАН СССР* **166** 57 (1966) [Izrailev F M, Chirikov B V *Sov. Phys. Dokl.* **11** 30 (1966)]
 51. Toda M *Theory of Nonlinear Lattices* (Berlin: Springer-Verlag, 1981) [Тода М *Теория нелинейных решеток* (М.: Мир, 1984)]
 52. Poincaré H *Les Méthodes Nouvelles de la Mécanique Céleste* (Paris: Gauthier-Villars, 1892–1899) [Пуанкаре А "Новые методы небесной механики", в кн. *Анри Пуанкаре. Избранные труды* Т. 1, 2 (М.: Наука, 1971, 1972)]
 53. Moser J *Stable and Random Motions in Dynamical Systems: with Special Emphasis on Celestial Mechanics* (Princeton, N.J.: Princeton Univ. Press, 2001)
 54. Celletti A *Stability and Chaos in Celestial Mechanics* (Berlin: Springer, 2010)
 55. Берман Г П, Заславский Г М *ЖЭТФ* **58** 1453 (1970) [Berman G P, Zaslavskii G M *Sov. Phys. JETP* **31** 778 (1970)]
 56. Гапонов-Грехов А В, Рабинович М И *УФН* **128** 579 (1979) [Gaponov-Grekhov A V, Rabinovich M I *Sov. Phys. Usp.* **22** 590 (1979)]
 57. Chirikov B V *Phys. Rep.* **52** 263 (1979)
 58. Casati G, Ford J (Eds) *Stochastic Behavior in Classical and Quantum Hamiltonian Systems. Volta Memorial Conf., Como, Italy, 1977* (Berlin: Springer-Verlag, 1979)
 59. Lichtenberg A J, Leiberman M A *Regular and Stochastic Motion* (New York: Springer-Verlag, 1983) [Лихтенберг А, Либерман М *Регулярная и стохастическая динамика* (М.: Мир, 1984)]
 60. Заславский Г М *Стохастичность динамических систем* (М.: Наука, 1984) [Zaslavsky G M *Chaos in Dynamic Systems* (Chur: Harwood Acad. Publ., 1985)]
 61. Gutzwiller M C *Chaos in Classical and Quantum Mechanics* (New York: Springer-Verlag, 1990)
 62. Ott E *Chaos in Dynamical Systems* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1993)
 63. Nakamura K *Quantum Chaos. A New Paradigm of Nonlinear Dynamics* (New York: Cambridge Univ. Press, 1993)
 64. Casati G, Chirikov B (Comp.) *Quantum Chaos: Between Order and Disorder* (New York: Cambridge Univ. Press, 1995)
 65. Stöckmann H-J *Quantum Chaos: An Introduction* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1999) [Штокман Х-Ю *Квантовый хаос: введение* (М.: Физматлит, 2004)]
 66. Кузнецов С П *Динамический хаос* (М.: Физматлит, 2001)
 67. Schuster H G, Just W *Deterministic Chaos. An Introduction* (Weinheim: Wiley-VCH, 2005)
 68. Toda M et al. (Eds) *Geometric Structures of Phase Space in Multidimensional Chaos* (Hoboken, N.J.: Wiley, 2005)
 69. Болотин Ю Л, Тур А В, Яновский В В *Конструктивный хаос* (Харьков: Ин-т монокристаллов, 2005) [Bolotin Yu, Tur A, Yanovsky V *Chaos: Concepts, Control and Constructive Use* (New York: Springer, 2009)]
 70. Scheck F *Mechanics: from Newton's Laws to Deterministic Chaos* (Berlin: Springer, 2010)
 71. Колмогоров А Н *ДАН СССР* **98** 527 (1954)
 72. Арнольд В И *Математические методы классической механики* (М.: Наука, 1974) [Arnold V I *Mathematical Methods of Classical Mechanics* (New York: Springer-Verlag, 1978)]
 73. Moser J *Lectures on Hamiltonian Systems* (New York: Courant Inst. of Math. Sci., 1968) [Мозер Ю *Лекции о гамильтоновых системах* (М.: Мир, 1973)]
 74. Синай Я Г (Ред.), Шафаревич А И (Науч. ред.) *Квантовый хаос* (М. – Ижевск: РХД, 2008)
 75. Акулин В М и др. *ЖЭТФ* **69** 836 (1975) [Akulin V M et al. *Sov. Phys. JETP* **42** 427 (1975)]
 76. Bloembergen N *Opt. Commun.* **15** 416 (1975)
 77. Letokhov V S, Makarov A A *Opt. Commun.* **17** 250 (1976)
 78. Coggiola M J et al. *Phys. Rev. Lett.* **38** 17 (1977)
 79. Windhorn L et al. *J. Chem. Phys.* **119** 641 (2003)
 80. Quick C R, Wittig C J. *Chem. Phys.* **72** 1694 (1980)
 81. Bagratashvili V N et al. *Chem. Phys. Lett.* **120** 211 (1985)
 82. Hénon M, Heiles C *Astron. J.* **69** 73 (1964)
 83. Toda M *Phys. Rep.* **18** 1 (1975)
 84. Noid D W et al. *J. Chem. Phys.* **72** 6169 (1980)
 85. Rice S A, in *Photoselective Chemistry* Vol. 1 (Eds J Jortner, R D Levine, S A Rice) (New York: Wiley, 1981) p. 117
 86. Brumer P, in *Photoselective Chemistry* Vol. 1 (Eds J Jortner, R D Levine, S A Rice) (New York: Wiley, 1981) p. 201
 87. Nesbitt D J, Field R W J. *Phys. Chem.* **100** 12735 (1996)
 88. Bixon M, Jortner J J. *Chem. Phys.* **48** 715 (1968)
 89. Weisskopf V, Wigner E Z. *Phys.* **63** 54 (1930)
 90. Fano U *Phys. Rev.* **124** 1866 (1961)
 91. Макаров А А, Платоненко В Т, Тяхт В В *ЖЭТФ* **75** 2075 (1978) [Makarov A A, Platonenko V T, Tyakht V V *Sov. Phys. JETP* **48** 1044 (1978)]
 92. Makarov A A, in *Laser Spectroscopy of Highly Vibrationally Excited Molecules* (Ed. V S Letokhov) (Bristol: A. Hilger, 1989) p. 106 [Макаров А А, в сб. *Лазерная спектроскопия колебательно-возбужденных молекул* (Отв. ред. В С Летохов) (М.: Наука, 1990) с. 77]
 93. Cohen-Tannoudji C, Dupont-Roc J, Grynberg G *Atom-Photon Interactions: Basic Processes and Applications* (New York: Wiley, 1992) p. 64
 94. Stey G C, Gibberd R W *Physica* **60** 1 (1972)
 95. Lefebvre R, Savolainen J J. *Chem. Phys.* **60** 2509 (1974)
 96. Медведев Э С, Ошеров В И *Теория безызлучательных переходов в многоатомных молекулах* (М.: Наука, 1983) [Medvedev E S, Osherov V I *Radiationless Transitions in Polyatomic Molecules* (Berlin: Springer-Verlag, 1995)]
 97. Stewart G M, McDonald J D J. *Chem. Phys.* **78** 3907 (1983)
 98. Dyson F J, Mehta M L J. *Math. Phys.* **4** 701 (1963)
 99. Wigner E P *SIAM Rev.* **9** 1 (1967)
 100. Porter C (Ed.) *Statistical Theory of Spectra. Fluctuations* (New York: Academic Press, 1965)
 101. Brody T A et al. *Rev. Mod. Phys.* **53** 385 (1981)
 102. Mehta M L *Random Matrices* 3rd ed. (Amsterdam: Academic Press, 2004)
 103. Bohr A, Mottelson B R *Nuclear Structure* Vol. 1 (New York: W.A. Benjamin, 1969) [Бор О, Моттelson Б *Структура атомного ядра* Т. 1 (М.: Мир, 1971) с. 287]
 104. Haq R U, Pandey A, Bohigas O *Phys. Rev. Lett.* **48** 1086 (1982)
 105. Papenbrock T, Weidenmüller H A *Rev. Mod. Phys.* **79** 997 (2007)
 106. Haller E, Köppel H, Cederbaum L S *Chem. Phys. Lett.* **101** 215 (1983)
 107. Mukamel S, Sue J, Pandey A *Chem. Phys. Lett.* **105** 134 (1984)
 108. Zimmermann Th et al. *Phys. Rev. Lett.* **61** 3 (1988)
 109. Camarda H S, Georgopoulos P D *Phys. Rev. Lett.* **50** 482 (1983)
 110. Held H et al. *Europhys. Lett* **43** 392 (1998)
 111. Bohigas O, Giannoni M J, Schmit C *Phys. Rev. Lett.* **52** 1 (1984)
 112. Синай Я Г *УМН* **25** (2) 141 (1970) [Sinai Ya G *Russ. Math. Surv.* **25** (2) 137 (1970)]
 113. Stöckmann H-J, Stein J *Phys. Rev. Lett.* **64** 2215 (1990)
 114. Porter C E, Thomas R G *Phys. Rev.* **104** 483 (1956)
 115. Alhassid Y, Levine R D *Phys. Rev. Lett.* **57** 2879 (1986)
 116. Малиновский А Л, Макаров А А, Рябов Е А *ЖЭТФ* **133** 45 (2008) [Malinovsky A L, Makarov A A, Ryabov E A *JETP* **106** 34 (2008)]
 117. Srednicki M *Phys. Rev. E* **50** 888 (1994)
 118. Stuchebrukhov A A, Ionov S I, Letokhov V S J. *Phys. Chem.* **93** 5357 (1989)
 119. Makarov A A et al. *J. Phys. Chem. A* **102** 1438 (1998)
 120. Angelié C J. *Chem. Phys.* **98** 2541 (1993)
 121. Kubo R, in *Fluctuation, Relaxation, and Resonance in Magnetic Systems* (Ed. D Ter Haar) (Edinburgh: Oliver and Boyd, 1962) p. 23
 122. Dicke R H *Phys. Rev.* **89** 472 (1953)
 123. Бажулин П А *УФН* **77** 639 (1962) [Bazhulin P A *Sov. Phys. Usp.* **5** 661 (1963)]
 124. Раутиан С Г, Собельман И И *УФН* **90** 209 (1966) [Rautian S G, Sobel'man I I *Sov. Phys. Usp.* **9** 701 (1967)]
 125. Алексеев В А, Собельман И И *ЖЭТФ* **55** 1874 (1969) [Alekseev V A, Sobel'man I I *Sov. Phys. JETP* **28** 991 (1969)]

126. Алексеев В А, Малюгин А В *ЖЭТФ* **80** 897 (1981) [Alekseev V A, Malugin A V *Sov. Phys. JETP* **53** 456 (1981)]
127. Bagratashvili V N et al. *Chem. Phys.* **97** 13 (1985)
128. Кузьмин М В, Летохов В С, Стучебрюхов А А *ЖЭТФ* **90** 458 (1986) [Kuz'min M V, Letokhov V S, Stuchebryukhov A A *Sov. Phys. JETP* **63** 264 (1986)]
129. Kuzmin M V, Stuchebryukhov A A, in *Laser Spectroscopy of Highly Vibrationally Excited Molecules* (Ed. V S Letokhov) (Bristol: A. Hilger, 1989) p. 178 [Кузьмин М В, Стучебрюхов А А, в сб. *Лазерная спектроскопия колебательно-возбужденных молекул* (Отв. ред. В С Летохов) (М.: Наука, 1990) с. 129]
130. Uzer T, Miller W H *Phys. Rep.* **199** 73 (1991)
131. Nitzan A, Persson B N J *J. Chem. Phys.* **83** 5610 (1985)
132. Макаров А А, Тяхт В В *ЖЭТФ* **93** 17 (1987) [Makarov A A, Tyakht V V *Sov. Phys. JETP* **66** 9 (1987)]
133. Personov R I, in *Shpol'skii Spectroscopy and Other Site Selection Methods: Applications in Environmental Analysis, Bioanalytical Chemistry, and Chemical Physics* (Eds C Gooijer, F Ariesse, J W Hofstraat) (New York: Wiley-Intersci., 2000) p. 1
134. Зельдович Б Я, Переломов А М, Попов В С *ЖЭТФ* **55** 589 (1968) [Zel'dovich B Ya, Perelomov A M, Popov V S *Sov. Phys. JETP* **28** 308 (1969)]
135. Дыкман М И, Кривоглаз М А *ЖЭТФ* **64** 993 (1973) [Dykman M I, Krivoglaz M A *Sov. Phys. JETP* **37** 506 (1973)]
136. Дыкман М И *ФТТ* **15** 1075 (1973) [Dykman M I *Sov. Phys. Solid State* **15** 735 (1973)]
137. Myers D J et al. *Chem. Phys. Lett.* **312** 399 (1999)
138. Dübal H-R, Quack M *Chem. Phys. Lett.* **72** 342 (1980)
139. Овчинников А А, Эрихман Н С *УФН* **138** 289 (1982) [Ovchinnikov A A, Érikhman N S *Sov. Phys. Usp.* **25** 738 (1982)]
140. Baggott J E et al. *J. Chem. Phys.* **82** 1186 (1985)
141. Bray R G, Berry M J *J. Chem. Phys.* **71** 4909 (1979)
142. Reddy K V, Heller D F, Berry M J *J. Chem. Phys.* **76** 2814 (1982)
143. Tam A C, in *Ultrasensitive Laser Spectroscopy* (Ed. D S Kliger) (New York: Academic Press, 1983) p. 1 [Там Э, в кн. *Сверхчувствительная лазерная спектроскопия* (Под ред. Д Клайджера) (М.: Мир, 1986) с. 13]
144. Жаров В П, Летохов В С *Лазерная оптико-акустическая спектроскопия* (М.: Наука, 1984) [Zharov V P, Letokhov V S *Laser Optoacoustic Spectroscopy* (Berlin: Springer-Verlag, 1986)]
145. Levy D H, Wharton L, Smalley R E, in *Chemical and Biochemical Applications of Lasers* Vol. 2 (Ed. C B Moore) (New York: Academic Press, 1977) p. 1
146. Levy D H *Annu. Rev. Phys. Chem.* **31** 197 (1980)
147. Page R H, Shen Y R, Lee Y T *Phys. Rev. Lett.* **59** 1293 (1987)
148. Page R H, Shen Y R, Lee Y T *J. Chem. Phys.* **88** 4621 (1988)
149. Shen Y R *The Principles of Nonlinear Optics* (New York: J. Wiley, 1984) p. 227 [Шен И Р *Принципы нелинейной оптики* (М.: Наука, 1989) с. 219]
150. Heller D F, Mukamel S *J. Chem. Phys.* **70** 463 (1979)
151. Sibert E L, Reinhardt W P, Hynes J T *J. Chem. Phys.* **81** 1115 (1984)
152. De Souza A M, Kaur D, Perry D S *J. Chem. Phys.* **88** 4569 (1988)
153. Bunker Ph R *Molecular Symmetry and Spectroscopy* (New York: Academic Press, 1979) Ch. 10 [Банкер Ф *Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия* (М.: Мир, 1981) гл. 10]
154. Kerstel E R T et al. *J. Phys. Chem.* **95** 8282 (1991)
155. Fraser G T, Pine A S *J. Chem. Phys.* **91** 637 (1989)
156. Fraser G T et al. *Chem. Phys.* **175** 223 (1993)
157. Green D et al. *J. Chem. Phys.* **110** 1979 (1999)
158. Steinfeld J I, Houston P L, in *Laser and Coherence Spectroscopy* (Ed. J I Steinfeld) (New York: Plenum Press, 1978) p. 1 [Стейнфелд Дж, Хаустон П, в кн. *Лазерная и когерентная спектроскопия* (Под ред. Дж Стейнфелда) (М.: Мир, 1982) с. 11]
159. Lee C Y, Pate B H *J. Chem. Phys.* **107** 10430 (1997)
160. Lee C Y, Pate B H *Chem. Phys. Lett.* **284** 369 (1998)
161. Lawrance W D, Knight A E W *J. Phys. Chem.* **89** 917 (1985)
162. Coy S L, Lehmann K K *Phys. Rev. A* **36** 404 (1987)
163. Coy S L, Hernandez R, Lehmann K K *Phys. Rev. A* **40** 5935 (1989)
164. Lehmann K K *J. Phys. Chem.* **95** 7556 (1991)
165. Lawrence W D, Knight A E W *J. Phys. Chem.* **95** 7557 (1991)
166. Davis M J *J. Chem. Phys.* **98** 2614 (1993)
167. Perry D S *J. Chem. Phys.* **98** 6665 (1993)
168. Davis M J, Bethardy G A, Lehmann K K *J. Chem. Phys.* **101** 2642 (1994)
169. Lehmann K K, Scoles G, Pate B H *Annu. Rev. Phys. Chem.* **45** 241 (1994)
170. Boyall D, Reid K L *Chem. Soc. Rev.* **26** 223 (1997)
171. Kerstel E R Th et al. *J. Chem. Phys.* **100** 2588 (1994)
172. Yoo H S, McWhorter D A, Pate B H *J. Phys. Chem. A* **108** 1380 (2004)
173. Pate B H, Lehmann K K, Scoles G *J. Chem. Phys.* **95** 3891 (1991)
174. Hudspeth E, McWhorter D A, Pate B H *J. Chem. Phys.* **109** 4316 (1998)
175. Andrews A M, Fraser G T, Pate B H *J. Chem. Phys.* **109** 4290 (1998)
176. Keske J C et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** 1599 (2003)
177. Lehmann K K, Pate B H, Scoles G *J. Chem. Phys.* **93** 2152 (1990)
178. Gambogi J E et al. *J. Chem. Phys.* **98** 1116 (1993)
179. Gambogi J E et al. *J. Chem. Phys.* **98** 1748 (1993)
180. Go J, Bethardy G A, Perry D S *J. Phys. Chem.* **94** 6153 (1990)
181. Kerstel E R Th et al. *J. Chem. Phys.* **100** 2588 (1994)
182. Malinovsky A L et al. *Chem. Phys. Lett.* **419** 511 (2006)
183. Malinovsky A L, Makarov A A, Ryabov E A *Письма в ЖЭТФ* **93** 139 (2011) [*JETP Lett.* **93** 124 (2011)]
184. Malinovsky A L, Makarov A A, Ryabov E A *Phys. Scr.* **85** 058102 (2012)
185. Stuchebryukhov A A, Marcus R A *J. Chem. Phys.* **98** 6044 (1993)
186. Marshall K T, Hutchinson J S *J. Chem. Phys.* **95** 3232 (1991)
187. Zhang Y, Marcus R A *J. Chem. Phys.* **96** 6065 (1992)
188. Stuchebryukhov A A, Mehta A, Marcus R A *J. Phys. Chem.* **97** 12491 (1993)
189. Engelhardt C et al. *J. Phys. Chem. A* **105** 6800 (2001)
190. Go J, Perry D S *J. Chem. Phys.* **97** 6994 (1992)
191. Go J, Cronin T J, Perry D S *Chem. Phys.* **175** 127 (1993)
192. McIlroy A et al. *J. Chem. Phys.* **100** 2596 (1994)
193. Gambogi J E et al. *J. Chem. Phys.* **100** 2612 (1994)
194. Mehta A, Stuchebryukhov A A, Marcus R A *J. Phys. Chem.* **99** 2677 (1995)
195. Lehmann K K, Pate B H, Scoles G *Laser Chem.* **11** 237 (1991)
196. Bethardy G A, Perry D S *J. Chem. Phys.* **98** 6651 (1993)
197. Bethardy G A, Perry D S *J. Chem. Phys.* **99** 9400 (1993)
198. McWhorter D A, Pate B H *J. Phys. Chem. A* **102** 8786 (1998)
199. McWhorter D A, Pate B H *J. Mol. Spectrosc.* **193** 159 (1999)
200. Cupp S et al. *J. Chem. Phys.* **109** 4302 (1998)
201. Bethardy G A, Wang X, Perry D S *Can. J. Chem.* **72** 652 (1994)
202. McWhorter D A, Hudspeth E, Pate B H *J. Chem. Phys.* **110** 2000 (1999)
203. Halonen M et al. *J. Phys. Chem. A* **102** 9124 (1998)
204. Callegari A et al. *J. Chem. Phys.* **106** 432 (1997)
205. Wilson E B *J. Chem. Phys.* **4** 313 (1936)
206. Papoušek D, Aliev M R *Molecular Vibrational/Rotational Spectra* (Prague: Academia, 1982) Ch. III; *Molecular Vibrational–Rotational Spectra: Theory and Applications of High Resolution Infrared, Microwave, and Raman Spectroscopy of Polyatomic Molecules* (Amsterdam: Elsevier, 1982)
207. Knight A E W, in *Excited States* Vol. 7 (Eds E C Lim, K K Innes) (San Diego: Academic Press, 1988) p. 1
208. Kaiser W, Laubereau A, in *Nonlinear Spectroscopy* (Ed. N Bloembergen) (Amsterdam: North-Holland, 1977) Ch. 17 [Кайзер В, Лоберо А, в *Нелинейная спектроскопия* (Под ред. Н Бломбергена) (М.: Мир, 1979) с. 528]
209. Laubereau A, Kaiser W *Rev. Mod. Phys.* **50** 607 (1978)
210. Ryabov E A, in *Laser Spectroscopy of Highly Vibrationally Excited Molecules* (Ed. V S Letokhov) (Bristol: A. Hilger, 1989) p. 55 [Рябов Е А, в сб. *Лазерная спектроскопия колебательно-возбужденных молекул* (Отв. ред. В С Летохов) (М.: Наука, 1990) с. 42]
211. Moore J N, Hansen P A, Hochstrasser R M *Chem. Phys. Lett.* **138** 110 (1987)
212. Locke B, Lian T, Hochstrasser R M *Chem. Phys.* **158** 409 (1991)
213. Баграташвили В Н и др. *Письма в ЖЭТФ* **30** 502 (1979) [Bagratashvili V N et al. *JETP Lett.* **30** 471 (1979)]
214. Bagratashvili V N et al. *Appl. Phys.* **22** 101 (1980)
215. Mazur E, Burak I, Bloembergen N *Chem. Phys. Lett.* **105** 258 (1984)
216. Wang J, Chen K-H, Mazur E *Phys. Rev. A* **34** 3892 (1986)

217. Макаров А А, в сб. *Применение лазеров в атомной, молекулярной и ядерной физике. Труды II Всесоюз. школы, Вильнюс, 29 июня–7 июля 1981 г.* (М.: Наука, 1983) с. 67 [Makarov A A *J. Russ. Laser Res.* **6** 334 (1985)]
218. Makarov A A, Ryabov E A, in *Lasers in Atomic, Molecular, and Nuclear Physics* (Ed. V S Letokhov) (Singapore: World Scientific, 1989) p. 150
219. Баграташвили В Н и др. *ЖЭТФ* **80** 1008 (1981) [Bagratashvili V N et al. *Sov. Phys. JETP* **53** 512 (1981)]
220. Bagratashvili V N et al. *Opt. Commun.* **38** 31 (1981)
221. Angelie C J. *Chem. Phys.* **98** 9284 (1993)
222. Doljikov Yu S et al. *Chem. Phys. Lett.* **124** 304 (1986)
223. Должиков Ю С и др. *ЖЭТФ* **90** 1982 (1986) [Dolzhikov Yu S et al. *Sov. Phys. JETP* **63** 1161 (1986)]
224. Doljikov V S et al. *Chem. Phys.* **102** 155 (1986)
225. Doljikov Yu S, Malinovsky A L, Ryabov E A *Laser Chem.* **8** 81 (1988)
226. Angelie C J. *Chem. Phys.* **96** 8072 (1992)
227. Амбарцумян Р В и др. *Письма в ЖЭТФ* **35** 170 (1982) [Ambartsunyan R V et al. *JETP Lett.* **35** 210 (1982)]
228. Алимпиев С С и др. *Письма в ЖЭТФ* **35** 291 (1982) [Alimpiev S S et al. *JETP Lett.* **35** 210 (1982)]
229. Должиков Ю С и др. *Изв. АН СССР, сер. физ.* **53** 1055 (1989)
230. Hudgens J W, McDonald J D *J. Chem. Phys.* **74** 1510 (1981)
231. Hudgens J W, McDonald J D *J. Chem. Phys.* **76** 173 (1982)
232. Stewart G M et al. *J. Chem. Phys.* **79** 3190 (1983)
233. Stewart G et al. *J. Chem. Phys.* **80** 5353 (1984)
234. Kulp T et al. *J. Chem. Phys.* **80** 5359 (1984)
235. Minton T K, Kim H L, McDonald J D *J. Chem. Phys.* **88** 1539 (1988)
236. Kim H L et al. *J. Chem. Phys.* **89** 3955 (1988)
237. Гордиенко В М и др. *Хим. выс. энерг.* **21** 83 (1987) [Gordienko V M et al. *High Energy Chem.* **21** 65 (1987)]
238. Chen K-H, Wang J, Mazur E *Phys. Rev. Lett.* **59** 2728 (1987)
239. Malinovsky A L, Ryabov E A *Phys. Rev. Lett.* **63** 1533 (1989)
240. Kim H L, Kulp T J, McDonald J D *J. Chem. Phys.* **87** 4376 (1987)
241. Fleming P R, Li M, Rizzo T R *J. Chem. Phys.* **94** 2425 (1991)
242. Bingemann D et al. *J. Chem. Phys.* **107** 661 (1997)
243. Ebata T et al. *J. Phys. Chem. A* **105** 8623 (2001)
244. Yamada Y et al. *J. Chem. Phys.* **120** 7400 (2004)
245. Yamada Y, Mikami N, Ebata T *J. Chem. Phys.* **121** 11530 (2004)
246. Yamada Y et al. *J. Chem. Phys.* **123** 124316 (2005)
247. Акулин В М и др. *Письма в ЖЭТФ* **41** 239 (1985) [Akulin V M et al. *JETP Lett.* **41** 291 (1985)]
248. Kusaka R, Inokuchi Y, Ebata T *J. Chem. Phys.* **136** 044304 (2012)
249. Stromberg C, Myers D J, Fayer M D *J. Chem. Phys.* **116** 3540 (2002)
250. Myers D J et al. *Chem. Phys. Lett.* **313** 592 (1999)
251. Windhorn L et al. *Chem. Phys. Lett.* **357** 85 (2002)
252. Компанец В О и др. *Письма в ЖЭТФ* **92** 157 (2010) [Kompanets V O et al. *JETP Lett.* **92** 135 (2010)]
253. Chekalin S V et al. *Chem. Phys. Lett.* **512** 178 (2011)
254. Botan V, Hamm P J. *Chem. Phys.* **129** 164506 (2008)
255. Yoo H S, DeWitt M J, Pate B H *J. Phys. Chem. A* **108** 1348 (2004)
256. Костерев А А, Малиновский А Л, Рябов Е А *Письма в ЖЭТФ* **54** 16 (1991) [Kosterev A A, Malinovskii A L, Ryabov E A *JETP Lett.* **54** 14 (1991)]
257. Kosterev A A et al. *Chem. Phys.* **219** 305 (1997)
258. Makarov A A, Malinovsky A L, Ryabov E A *J. Chem. Phys.* **129** 116102 (2008)
259. Малиновский А Л, Макаров А А, Рябов Е А *Письма в ЖЭТФ* **80** 605 (2004) [Malinovsky A L, Makarov A A, Ryabov E A *JETP Lett.* **80** 532 (2004)]
260. Kulp T J, Kim H L, McDonald J D *J. Chem. Phys.* **85** 211 (1986)
261. Minton T K et al. *J. Chem. Phys.* **89** 6550 (1988)
262. Макаров А А, Малиновский А Л, Рябов Е А *Изв. РАН Сер. физ.* **72** 737 (2008) [Makarov A A, Malinovsky A L, Ryabov E A *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **72** 698 (2008)]
263. Макаров А А *Опт. и спектроск.* **62** 1183 (1987) [Makarov A A *Opt. Spectrosc.* **62** 697 (1987)]
264. Pate B H *J. Chem. Phys.* **109** 4396 (1998)
265. Green D et al. *J. Chem. Phys.* **109** 4407 (1998)
266. Douglass K O et al. *J. Chem. Phys.* **121** 6845 (2004)
267. Logan D E, Wolynes P G *J. Chem. Phys.* **93** 4994 (1990)
268. Bigwood R, Gruebele M *Chem. Phys. Lett.* **235** 604 (1995)
269. Schofield S A, Wolynes P G, Wyatt R E *Phys. Rev. Lett.* **74** 3720 (1995)
270. Schofield S A, Wyatt R E, Wolynes P G *J. Chem. Phys.* **105** 940 (1996)
271. Gruebele M, in *Advances in Chemical Physics* Vol. 114 (Eds I Prigogine, S A Rice) (New York: Wiley, 2000) p. 193
272. Leitner D M, Wolynes P G *Phys. Rev. Lett.* **76** 216 (1996)
273. Leitner D M, Wolynes P G *J. Chem. Phys.* **105** 11226 (1996)
274. Minehardt T J, Adcock J D, Wyatt R E *J. Chem. Phys.* **110** 3326 (1999)
275. Quack M, Willeke M *J. Chem. Phys.* **110** 11958 (1999)
276. Lambert W R, Felker P M, Zewail A H *J. Chem. Phys.* **75** 5958 (1981)
277. Felker P M, Zewail A H *Chem. Phys. Lett.* **102** 113 (1983)
278. Syage J A et al. *J. Chem. Phys.* **82** 2896 (1985)
279. Felker P M, Lambert W R, Zewail A H *J. Chem. Phys.* **82** 3003 (1985)
280. Felker P M, Zewail A H in *Jet Spectroscopy and Molecular Dynamics* (Eds J M Hollas, D Phillips) (London: Blackie Acad. & Professional, 1995) p. 222
281. Felker P M, Zewail A H *J. Chem. Phys.* **82** 2994 (1985)
282. Медведев Э С *УФН* **161** (1) 31 (1991) [Medvedev E S *Sov. Phys. Usp.* **34** 16 (1991)]
283. Kittrell C et al. *J. Chem. Phys.* **75** 2056 (1981)
284. Abramson E et al. *J. Chem. Phys.* **80** 2298 (1984)
285. Abramson E et al. *J. Chem. Phys.* **83** 453 (1985)
286. Dai H L et al. *J. Chem. Phys.* **82** 1688 (1985)
287. Yamanouchi K, Takeuchi S, Tsuchiya S *J. Chem. Phys.* **92** 4044 (1990)
288. Rohlfing E A, Goldsmith J E M *J. Opt. Soc. Am. B* **7** 1915 (1990)
289. Sundberg R L et al. *J. Chem. Phys.* **83** 466 (1985)
290. Pique J P et al. *Phys. Rev. Lett.* **58** 475 (1987)
291. Dai H-L, Field R W (Eds) *Molecular Dynamics and Spectroscopy by Stimulated Emission Pumping* (Singapore: World Scientific, 1995)
292. Farantos S C et al. *J. Chem. Phys.* **93** 76 (1990)
293. Jacobson M P et al. *J. Chem. Phys.* **111** 600 (1999)
294. Jung C, Taylor H S *J. Chem. Phys.* **132** 234303 (2010)
295. Taylor H S, in *Molecular Dynamics and Spectroscopy by Stimulated Emission Pumping* (Eds H-L Dai, R W Field) (Singapore: World Scientific, 1995) p. 1073
296. Settle R D F, Rizzo T R *J. Chem. Phys.* **97** 2823 (1992)
297. Boyarkin O V et al. *J. Chem. Phys.* **107** 8409 (1997)
298. Boyarkin O V, Rizzo T R, Perry D S *J. Chem. Phys.* **110** 11346 (1999)
299. Boyarkin O V, Rizzo T R, Perry D S *J. Chem. Phys.* **110** 11359 (1999)
300. Maksyutenko P et al. *J. Chem. Phys.* **126** 044311 (2007)
301. Boyarkin O V, Rizzo T R *J. Chem. Phys.* **103** 1985 (1995)
302. Boyarkin O V, Rizzo T R *J. Chem. Phys.* **105** 6285 (1996)
303. Butler L J et al. *J. Chem. Phys.* **85** 2331 (1986)
304. Ticich T M et al. *J. Chem. Phys.* **87** 5820 (1987)
305. Crim F F *Annu. Rev. Phys. Chem.* **44** 397 (1993)
306. Hippler M, Quack M *Chem. Phys. Lett.* **231** 75 (1994)
307. Hippler M, Quack M *J. Chem. Phys.* **104** 7426 (1996)
308. Portnov A et al. *J. Chem. Phys.* **122** 224316 (2005)
309. Ganot Y, Rosenwaks S, Bar I *J. Chem. Phys.* **122** 244318 (2005)
310. Portnov A, Rosenwaks S, Bar I *J. Chem. Phys.* **121** 5860 (2004)
311. Portnov A et al. *J. Chem. Phys.* **123** 084316 (2005)
312. Bagratashvili V N et al. *Chem. Phys. Lett.* **137** 45 (1987)
313. Lohman V N et al. *J. Phys. Chem. A* **103** 11293 (1999)
314. Malinovsky A L et al. *J. Phys. Chem. A* **102** 9353 (1998)
315. Малиновский А Л и др. *Хим. физ.* **18** (9) 9 (1999) [Malinovskii A L et al. *Chem. Phys. Rep.* **18** 1597 (1999)]
316. Kosterev A A et al. *J. Phys. Chem. A* **104** 10259 (2000)
317. Евсеев А В и др. *ЖЭТФ* **87** 111 (1984) [Evseev A V et al. *Sov. Phys. JETP* **60** 64 (1984)]
318. Evseev A V et al. *Chem. Phys.* **106** 131 (1986)
319. Poretzky A A, Tyakht V V, in *Laser Spectroscopy of Highly Vibrationally Excited Molecules* (Ed. V S Letokhov) (Bristol: A. Hilger, 1989) p. 329 [Пурецкий А А, Тяхт В В, в сб. *Лазерная спектроскопия колебательно-возбужденных молекул* (Отв. ред. В С Летохов) (М.: Наука, 1990) с. 235]

320. Баграташвили В Н и др. *Письма в ЖЭТФ* **44** 450 (1986) [Bagratashvili V N et al. *JETP Lett.* **44** 580 (1986)]
321. Boyarkin O V, Ionov S I, Bagratashvili V N *Chem. Phys. Lett.* **146** 106 (1988)
322. Bagratashvili V N, Ionov S S, Makarov G N, in *Laser Spectroscopy of Highly Vibrationally Excited Molecules* (Ed. V S Letokhov) (Bristol: A. Hilger, 1989) p. 265 [Баграташвили В Н, Ионов С И, Макаров Г Н, в сб. *Лазерная спектроскопия колебательно-возбужденных молекул* (Отв. ред. В С Летохов) (М.: Наука, 1990) с. 192]
323. Lokhman V N et al. *J. Phys. Chem. A* **103** 11299 (1999)
324. Zewail A H (Ed.) *Femtochemistry. Ultrafast Dynamics of the Chemical Bond* (Singapore: World Scientific, 1994)
325. Zewail A H *J. Phys. Chem.* **100** 12701 (1996)
326. Zewail A H *Angew. Chem. Int. Ed.* **39** 2586 (2000)
327. De Schryver F C, De Feyter S, Schweitzer G (Eds) *Femtochemistry* (Weinheim: Wiley-VCH, 2001)
328. Ionov S I et al. *J. Chem. Phys.* **99** 6553 (1993)
329. Панфилов В Н, Молин Ю Н *Успехи химии* **47** 967 (1978) [Panfilov V N, Molin Yu N *Russ. Chem. Rev.* **47** 503 (1978)]
330. Молин Ю Н, Панфилов В Н, Петров А К *Инфракрасная фотохимия* (Новосибирск: Наука, 1985)
331. Crim F F *J. Phys. Chem.* **100** 12725 (1996)
332. Yoo H S, DeWitt M J, Pate B H *J. Phys. Chem. A* **108** 1365 (2004)
333. Elles C G, Cox M J, Crim F F *J. Chem. Phys.* **120** 6973 (2004)
334. Lehmann K K *J. Chem. Phys.* **126** 024108 (2007)
335. Макаров Г Н *УФН* **174** 225 (2004) [Makarov G N *Phys. Usp.* **47** 217 (2004)]
336. Nauta K, Moore D T, Miller R E *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **113** 261 (1999)
337. Callegari C et al. *J. Chem. Phys.* **113** 10535 (2000)
338. Metzelthain A et al. *J. Chem. Phys.* **129** 114307 (2008)
339. Stiles P L, Douberly G E, Miller R E *J. Chem. Phys.* **130** 184313 (2009)
340. Gutberlet A, Schwaab G, Havenith M *J. Chem. Phys.* **133** 154313 (2010)
341. Rudolph S et al. *J. Chem. Phys.* **126** 124318 (2007)
342. Lehnig R, Blinov N V, Jäger W *J. Chem. Phys.* **127** 241101 (2007)
343. Grebnev S et al. *J. Chem. Phys.* **132** 064501 (2010)
344. Hoshina H et al. *J. Chem. Phys.* **132** 074302 (2010)
345. Moerner W E *J. Phys. Chem. B* **106** 910 (2002)
346. Hamm P, Zanni M T *Concepts and Methods of 2D Infrared Spectroscopy* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2011)
347. Park S, Kwak K, Fayer M D *Laser Phys. Lett.* **4** 704 (2007)
348. Mukamel S, Hochstrasser R M *Chem. Phys.* **266** 135 (2001)
349. Tramer A, Jungen Ch, Lahmani F *Energy Dissipation in Molecular Systems* (Berlin: Springer, 2005) p. 56
350. Twagirayezu S et al. *J. Phys. Chem. A* **114** 6818 (2010)
351. Twagirayezu S et al. *J. Phys. Chem. A* **115** 9748 (2011)
352. Schmalz T G, Flygare W H, in *Laser and Coherence Spectroscopy* (Ed. J I Steinfeld) (New York: Plenum Press, 1978) p. 125 [Шмальц Т, Флайгер У, в кн. *Лазерная и когерентная спектроскопия* (Под ред. Дж Стейнфелда) (М.: Мир, 1982) с. 160]

Intramolecular vibrational redistribution: from high-resolution spectra to real time dynamics

A.A. Makarov, A.L. Malinovsky, E.A. Ryabov

*Institute of Spectroscopy, Russian Academy of Sciences,
ul. Fizicheskaya 5, 142190 Troitsk, Moscow, Russian Federation*

Tel. + 7 (495) 851 08 72, + 7 (495) 851 02 31

Fax + 7 (495) 851 08 86

E-mail: amakarov@isan.troitsk.ru, almalino@isan.troitsk.ru, ryabov@isan.troitsk.ru

Intramolecular vibrational redistribution is a fundamental phenomenon observed in polyatomic molecules when sufficiently excited vibrationally. In this paper, the results mostly from the last two decades of research on this subject are summarized, obtained either from infrared spectroscopy with a resolution of as high as 10^{-4} cm^{-1} or, in a different approach, by using various pump-probe schemes with a temporal resolution of from dozens of picoseconds to subpicoseconds.

PACS numbers: **05.45. - a**, 05.45.Mt, 33.20.Ea, 33.20.Fb, 33.80.Wz, 42.62.Fi

DOI: 10.3367/UFNr.0182.201210e.1047

Bibliography — 352 references

Received 27 October 2011, revised 11 May 2012

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **182** (10) 1047 – 1080 (2012)

Physics – Uspekhi **55** (10) (2012)