

Наконец в основе третьего метода изучения динамики колебательной релаксации лежит бигармоническая пикосекундная резонансная колебательная «накачка» среды с последующим зондированием такой неравновесной колебательно-возбужденной среды пикосекундным импульсом¹⁶. Здесь также динамика релаксации изучается при временной задержке возбуждающего импульса относительно импульсов накачки. Это направление успешно разрабатывается группами С. А. Ахманова (МГУ) и Кайзера (Технический университет, Мюнхен). Два последних метода можно назвать пикосекундной ВКР спектроскопией и пикосекундной активной спектроскопией комбинационного рассеяния.

2. РАЗДЕЛЕНИЕ ВКЛАДОВ ОРИЕНТАЦИОННОЙ И КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИЙ В КОНТУРЫ ПОЛОС СПОНТАННОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Прежде всего следует отметить, что разделение вкладов ориентационной и колебательной релаксации возможно лишь в контурах полос комбинационного рассеяния (КР). Дело в том, что вдали от полос электронного поглощения тензор КР симметричен. Это означает, что в нем можно выделить изотропную и анизотропную части. Можно показать², что изотропная часть тензора рассеяния определяется исключительно внутри- и межмолекулярными взаимодействиями. В рамках пренебрежения колебательно-вращательными взаимодействиями эта часть тензора КР не зависит от характера поворотного движения молекул. В анизотропную часть тензора КР вносят вклад как внутри- и межмолекулярные взаимодействия, так и переориентации молекул.

Возможность экспериментального разделения вкладов ориентаций и взаимодействий частиц в контуры колебательных полос открывает широкие возможности использования спектроскопии КР для изучения вещества в конденсированной фазе. Такая возможность отсутствует в спектроскопии инфракрасного поглощения (ИК) в силу того, что за параметры ИК полос ответственна векторная величина — дипольный момент перехода.

Следуя работе², выражение для интенсивности рассеянного молекулой света как функции частоты можно записать в виде

$$J(\omega_s) = A(\omega_i - \Omega)^4 (2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} \langle [\epsilon^{(s)} \alpha(0) \epsilon^{(i)}] [\epsilon^{(s)} \alpha(t) \epsilon^{(i)}] \rangle_{\text{or}} \times \\ \times \langle Q(0) Q(t) \rangle_{\text{vib}} \exp(i\omega_s t) dt, \quad (1)$$

где A — некоторая константа, ω_i , ω_s , $\epsilon^{(i)}$, $\epsilon^{(s)}$ — частоты и векторы поляризации падающего (i) и рассеянного (s) излучения соответственно; Ω — частота колебательного перехода в молекуле, α — часть тензора рассеяния, зависящая только от угловых и электронных переменных, Q — нормальная координата колебания:

$$Q(t) = U^{-1}(t) Q U(t),$$

$U(t)$ — оператор эволюции (в представлении взаимодействия), соответствующий потенциалу межмолекулярных взаимодействий; $\langle \dots \rangle_{\text{vib}}$ подразумевает квантовое усреднение $\text{Sp} [\rho_v Q(0) Q(t)]$ и усреднение по ориентационно-трансляционному движению, которое в жидкости рассматривается классически; $\langle \dots \rangle_{\text{or}}$ — усреднение по случайным переориентациям частиц.

Для выделения вкладов ориентационной и колебательной релаксаций из регистрируемых контуров полос используется методика перпендику-

лярной геометрии эксперимента, когда исследуются компоненты рассеянного света $J_{\parallel}(\omega_s)$ с $\epsilon_s \parallel \epsilon_i$ и $J_{\perp}(\omega_s)$ с $\epsilon_s \perp \epsilon_i$. При этом для изотропной жидкости

$$g_v(t) = \langle O(0) Q(t) \rangle_{vib} = \int_{-\infty}^{\infty} J_{vib}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega = \int_{-\infty}^{\infty} \left[J_{\parallel}(\omega) - \frac{4}{3} J_{\perp}(\omega) \right] e^{-i\omega t} d\omega, \quad (2)$$

$$g_{or}(t) = \langle \alpha(0) \alpha(t) \rangle_{or} = \int_{-\infty}^{\infty} J_{\perp}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \langle Q(0) Q(t) \rangle_{vib}^{-1}. \quad (3)$$

Корреляционные функции (2) и (3) не нормированы. В практике удобнее пользоваться нормированными функциями $G_v(t) = g_v(t)/g_v(0)$ и $G_{or}(t) = g_{or}(t)/g_{or}(0)$.

Перечислим приближения, используемые для получения (1) — (3). Молекулы рассеивают свет независимо, частота падающего света далека от частот электронных переходов (нерезонансное КР), отсутствует взаимодействие электронных, колебательных и вращательных движений в молекуле, след тензора рассеяния отличен от нуля, система рассеивающих молекул изотропна, в эксперименте исключена возможность «горячих» переходов.

Для экспериментального изучения колебательной и ориентационной релаксации по спектрам КР используется установка¹⁷, блок-схема которой показана на рис. 1. Полоса КР регистрируется дважды: первый раз с анализатором, пропускающим рассеянный свет с поляризацией электрического вектора в плоскости V , перпендикулярной к плоскости рассеяния, и затем с анализатором, пропускающим свет с поляризацией в плоскости H . Так регистрируются интенсивности J_{VV}^* и J_{HH}^* . Звездочки здесь указывают на то, что это контуры, наблюдаемые в эксперименте.

Контур анизотропной составляющей полосы КР

$$J_{anis}^*(\omega) = J_{VH}^*(\omega) = J_{HV}^*(\omega) = J_{HH}^*(\omega). \quad (4)$$

В то же время контур изотропной составляющей в соответствии с (2) определяется как

$$J_{is}^*(\omega) = J_{VV}^* - \frac{4}{3} \frac{J_{VH}^*(\omega)}{k(\omega)}, \quad (5)$$

где $k(\omega) = J_H(\omega)/J_V(\omega)$ — поляризующее действие прибора. Контур изотропной составляющей колебательной полосы КР содержит информацию о колебательной релаксации. В анизотропном контуре заключена

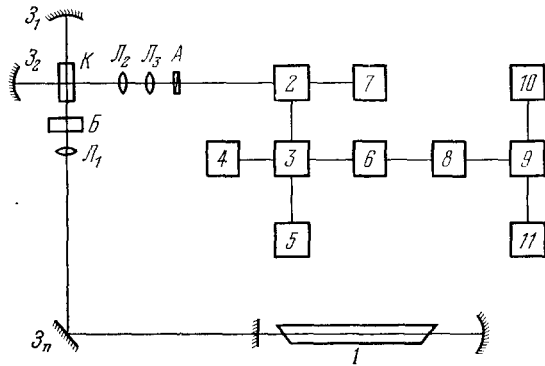


Рис. 1. Блок-схема установки

1 — лазер, 2 — монохроматор, 3 — ФЭУ (с криостатом), 4 — блок питания ФЭУ, 5 — прибор для контроля температуры фотокатода ФЭУ, 6 — измеритель потока фотонов (ИПФ-2), 7 — самониссец, 8 — частотомер Ф-5080, 9 — транскриптор Ф-5033, 10 — перфоратор ПЛ-80, 11 — цифронечатающее устройство.

информация как о колебательной, так и о вращательной релаксации. Для выделения из наблюдаемых изотропного и анизотропного контуров колебательного и ориентационного вкладов необходимо исключить или свести к минимуму искажающее влияние спектрального прибора. Известно¹⁸, что истинный контур линии КР можно найти, решая интегральное уравнение, в котором две из трех функций определяются экспериментально. При решении этого уравнения можно использовать фурье-анализ и ЭВМ^{19, 20}. Подобного рода задачи относятся к некорректным задачам математической физики²¹. Дело в том, что при увеличении частоты в спектрах фурье-гармоник наблюдаемых контуров начинает возрастать значение относительной ошибки задания обоих наблюдаемых контуров и ошибки вычислений. Известно, что решение подобного рода некорректных задач возможно при использовании априорной информации об искомой функции или ее фурье-преобразовании. В качестве априорной информации об искомой функции можно использовать ее свойство убывать до нуля на бесконечном удалении от центра тяжести так, чтобы функция и ее квадрат были интегрируемы. В связи с требованиями, предъявляемыми к искомому контуру, на основании теоремы Планшереля (см.²²) должны быть ограничены веса высших частот в фурье-преобразовании истинного контура, т. е. с увеличением частоты амплитуда фурье-гармоник должна убывать. Амплитуда спектра фурье-преобразований наблюдаемых контуров уже до некоторых небольших частот достаточно приближается к своему предельному значению. Поэтому, ограничив фурье-преобразование некоторой частотой U_{\max}^{λ} , мы практически сохраняем основную информацию о деталях искомого контура. При этом, однако, мы выполняем редукцию не к идеальному спектральному прибору, а к прибору с аппаратной функцией некоторой конечной ширины. Предельная частота фурье-преобразования, используемая для восстановления истинного контура полосы КР U_{\max}^{λ} , содержит информацию об исходных данных задачи, а именно о частоте спектра фурье-составляющих, на которых преобладающим образом начинает сказываться сигнал помехи. Можно оценить связь между предельной используемой частотой фурье-преобразования истинного контура полосы КР и разрешаемыми в результате редукции деталями этого контура из соотношения

$$\Delta\lambda_{\min} \sim \frac{2\pi}{U_{\max}^{\lambda}}, \quad (6)$$

где $\Delta\lambda_{\min}$ — интервал между еще различными деталями истинного контура. Если перейти к волновым числам, то

$$\Delta\tilde{\nu}_{\min} \sim \frac{2\pi}{\lambda^2 U_{\max}^{\lambda}}. \quad (7)$$

Таким образом, в результате редукции можно получить контур полосы КР такой же формы, как записанный с помощью спектрометра с эффективной аппаратной функцией с шириной порядка $\Delta\tilde{\nu}_{\min}$. Проверка такого метода редукции наблюдаемых контуров линий КР показала его высокую эффективность.

Для определения колебательной компоненты контура линии КР $J_{\text{vib}}(\omega)$ из наблюдаемого контура $J_{\text{is}}^*(\lambda)$ при помощи описанной выше процедуры исключается наблюдаемый контур $J_{\text{окг}}(\lambda)$, возбуждающий линии лазера, записанный при тех же условиях, что и контур $J_{\text{v}}^*(\lambda)$.

Задача выделения вращательного вклада из контура $J_{\text{anis}}^*(\lambda)$ анизотропной составляющей полосы КР с технической стороны совершенно аналогична задаче исключения аппаратных искажений. Действительно,

наблюдаемый контур $J_{\text{anis}}^*(\lambda)$ есть свертка искомого ориентационного контура $J_{\text{or}}(\lambda)$ с наблюдаемым контуром $J_{\text{is}}^*(\lambda)$

$$J_{\text{anis}}^*(\lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} J_{\text{or}}(x) J_{\text{is}}^*(\lambda - x) dx. \quad (8)$$

При решении этого интегрального уравнения относительно $J_{\text{or}}(\lambda)$ автоматически исключаются аппаратные искажения, присущие в равной степени (с точностью до пренебрежимо малого различия искажающего действия прибора на форму контуров возбуждающей линии различной поляризации) как изотропному, так и анизотропному контурам. Следует отметить, что и здесь в силу некорректности задачи вклад колебательной релаксации из анизотропного контура исключался не полностью, а до некоторой минимальной величины. Большую точность в этом отношении имеют нормированные функции корреляции $G_{\text{anis}}^*(t)$, $G_{\text{is}}^*(t)$ и $G_{\text{OKT}}(t)$, найденные из контуров $J_{\text{anis}}^*(\lambda)$, $J_{\text{is}}^*(\lambda)$ и $J_{\text{OKT}}(\lambda)$ по программе вычисления прямых фурье-преобразований с помощью ЭВМ. Нормированная корреляционная функция колебательной релаксации находится как

$$G_{\text{vib}}(t) = \frac{G_{\text{is}}^*(t)}{G_{\text{OKT}}(t)}, \quad (9)$$

а ориентационная корреляционная функция как

$$G_{\text{or}}(t) = \frac{G_{\text{anis}}^*(t)}{G_{\text{is}}^*(t)}. \quad (10)$$

В этих функциях, по крайней мере при не очень больших временах, ошибки регистрации и вычислений сказываются меньше, нежели при определении формы контуров $J_{\text{vib}}(\omega)$ и $J_{\text{or}}(\omega)$.

Кроме того, из контуров $J_{\text{vib}}(\omega)$ и $J_{\text{or}}(\omega)$ информацию о динамике релаксационных процессов извлекают, как правило, анализируя зависимость одного параметра формы контуров, — их ширины, — от условий эксперимента. Ширина контура спектральной линии, измеряемая обычно на полувысоте контура, т. е. вблизи от центра тяжести полосы, дает представление о релаксации после больших промежутков времени. В то же время временные автокорреляционные функции позволяют проследить характер релаксации в каждый момент времени на интервалах порядка десяти пикосекунд. Это и определяет информативность автокорреляционных функций молекулярной спектроскопии.

3. ПИКОСЕКУНДНАЯ ВКР-СПЕКТРОСКОПИЯ

В последние годы прогресс в области лазерной техники генерации сверхкоротких пикосекундных импульсов сделал возможными прямые измерения времени жизни короткоживущих (в том числе и колебательных) состояний^{9-12, 23-27}. Суть этого метода заключается в следующем.

Короткий, длительностью от 6 до 8 пикосекунд мощный импульс лазерного излучения направляется на исследуемый объект. Вынужденное комбинационное рассеяние этого излучения в среде приводит к заселению возбужденных колебательных состояний. Спустя некоторое время (его называют временем задержки и обозначают t_D) объект облучается другим коротким пикосекундным импульсом, полученным из первого путем удвоения частоты. Пробный импульс, как правило, на несколько порядков слабее импульса накачки. Поэтому он спонтанно рассеивается исследуемым объектом. Из-за высокой заселенности возбужденного колебательного

состояния, полученного при помощи импульса накачки, возрастает антистоксова компонента в спектре рассеяния пробного импульса. Изменяя время задержки между пробным импульсом и импульсом накачки, можно непосредственно определять время колебательной релаксации τ . Чтобы измерения оказались достоверными, должно выполняться определенное соотношение между искомым τ и длительностью импульсов накачки и пробного. На рис. 2, а⁹ вычислены колебательные амплитуды Q/Q_{\max} и представлены в зависимости от t_D/τ_p для трех значений $\tau_p/\tau = 32; 3,2; 0,8$. Из рисунка 2, а видно, что отношение Q/Q_{\max} сильно зависит от параметра τ_p/τ . Аналогичным образом ведут себя экспериментально измеренные отношения сигналов на частоте антистоксова рассеяния пробного луча S_a/S_{\max}

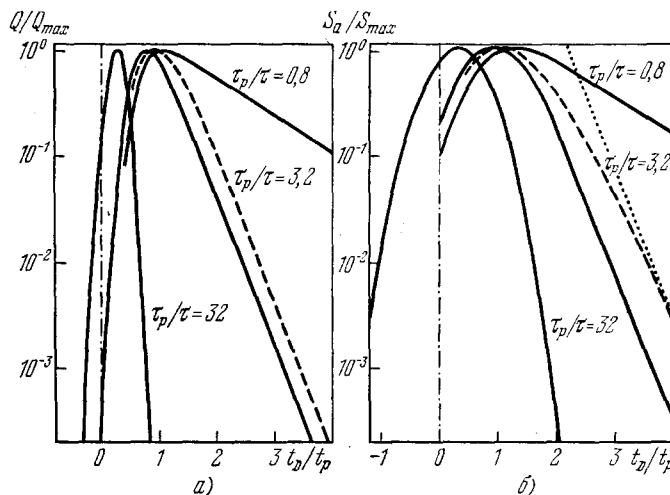


Рис. 2. Выбор условий измерения времени жизни возбужденных колебательных состояний:

Q/Q_{\max} — расчетные значения нормированных колебательных амплитуд, t_D — время задержки между импульсами накачки и пробным, τ_p — длительность импульса накачки.

(рис. 2, б). Оказалось, что для малых значений τ_p/τ антистоксов сигнал S_a экспоненциально спадает с τ , следуя непосредственно времени колебательного девозбуждения. Если же отношение τ_p/τ велико ($\tau_p/\tau = 32$ на рис. 2) вклад τ в зависимость Q/Q_{\max} или S_a/S_{\max} от t_D/τ_p очень мал. Соответствующие кривые, по сути, повторяют форму пробного импульса. В описываемых экспериментах весьма существенна форма пикосекундного импульса. Крайне необходимо, чтобы передний и задний фронты пробного импульса и импульса накачки были как можно более крутыми. Поэтому гауссова форма этих импульсов предпочтительнее лоренцевой⁹.

Из рис. 2, б можно заметить, что для установления колебательного возбуждения требуется определенное время. Действительно, максимум S_a сдвинут по отношению к моменту послышки пробного импульса.

Принципиальная схема установки показана на рис. 3⁹. Неодимовый лазер с модулятором добротности генерирует единичный пикосекундный импульс на частоте ω_1 . Генератор второй гармоники удваивает частоту колебаний в этом импульсе. Излучение затем разделяется так, что луч B_1 с частотой ω_1 через линию фиксированной задержки FD направляется на исследуемый образец LC , вызывая в нем ВКР. Луч B_2 с частотой $2\omega_1$ через линию с регулируемой задержкой VD попадает также на образец LC и приводит к появлению в нем спонтанного комбинационного рассея-

535.33/.36

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

*В. Е. Погорелов, А. И. Лизенгесич,
И. И. Кондиленко, Г. П. Буян*

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	683
2. Разделение вкладов ориентационной и колебательной релаксаций в контуры полос спонтанного комбинационного рассеяния	684
3. Пикосекундная ВКР-спектроскопия	687
4. Пикосекундная активная спектроскопия комбинационного рассеяния	692
5. Механизмы колебательной релаксации	693
6. Результаты исследования динамики колебательной релаксации	695
7. Заключение	702
Цитированная литература	702

1. ВВЕДЕНИЕ

Форма контуров полос в колебательных спектрах веществ в жидкой фазе и в молекулярных кристаллах определяется как ориентационным движением молекул, так и динамикой релаксации энергии внутримолекулярных колебаний. Влиянию переориентаций на контуры полос в молекулярных спектрах посвящено много оригинальных и обзорных работ ¹⁻⁶. Цель настоящего обзора — анализ работ, посвященных изучению вклада внутри- и межмолекулярных взаимодействий в ту часть контура колебательных полос, которая не зависит от ориентационного движения молекул.

В настоящее время существует несколько методов изучения динамики колебательной релаксации. Исторически первым из них является разделение вкладов ориентационной и колебательной релаксации в контуры полос спонтанного комбинационного рассеяния. Первые работы были выполнены в ФИАНе ⁷. Однако все возможности этого метода раскрылись лишь с применением в качестве источников возбуждающего излучения лазеров ⁸. Другой метод имеет в своей основе когерентную колебательную накачку среды за счет вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) мощного лазерного пикосекундного импульса. Затем на среду подается другой зондирующий пикосекундный импульс, антистоксово комбинационное рассеяние которого изучается. Изменяя в процессе эксперимента время задержки зондирующего импульса накачки, можно получить информацию о временах релаксации колебательной энергии в среде ⁹⁻¹². В этом направлении изучения динамики колебательной релаксации приоритет принадлежит Альфано, Шапиро, Лоберо, Ван-дер-Линде, Кайзеру, работы которых появились в 1971 году. Следует отметить, что этим экспериментам предшествовало теоретическое изучение вопроса Ахмановым с сотрудниками ¹³⁻¹⁴ (1969 г.) и группой Бломбергена ¹⁵ (1970). В этих работах были изучены основные свойства комбинационного рассеяния при нестационарном пикосекундном возбуждении.

ния. В процессе вынужденного КР в среде возникают сфазированные колебания. Соответствующие волновые векторы должны удовлетворять уравнению (рис. 4)

$$\mathbf{k}_{\omega_1} - \mathbf{k}_s = \mathbf{k}_{\text{vib}} \quad (11)$$

(\mathbf{k}_s — волновой вектор стоксовой компоненты ВКР). Пробный луч, взаимодействуя с этими сфазированными колебаниями, рассеивается так, что в направлении, удовлетворяющем уравнению

$$\mathbf{k}_{2\omega_1} + \mathbf{k}_{\text{vib}} = \mathbf{k}_a, \quad (12)$$

наблюдается особенно интенсивный когерентный антистоксов сигнал S_a^c .

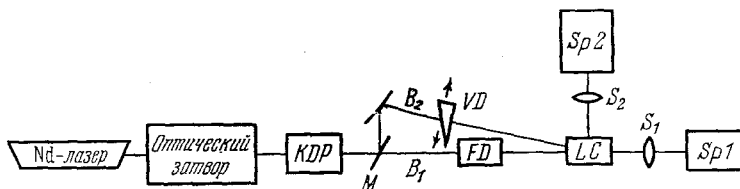


Рис. 3. Принципиальная схема пикосекундного эксперимента.

Во всех других направлениях антистоксовы сигналы СКР тоже наблюдаются, но имеют значительно меньшую интенсивность. На рис. 3 спектрометр $Sp1$ фиксирует антистоксово рассеяние в направлении фазового синхронизма. По мере разрушения установившейся в процессе ВКР в среде фазовой решетки сигнал S_a^c , регистрируемый спектрометром $Sp1$, уменьшается. Время разрушения фазового синхронизма колебаний, или время дефазировки, обозначим τ .

Исследуя зависимость некогерентного сигнала от времени $S_a^{\text{inc}} = f(t_D/\tau_p)$ в направлениях, не удовлетворяющих условиям синхронизма (11) и (12), можно по временному спаду сигнала S_a^{inc} установить время опустошения возбужденного колебательного состояния, время денаселенности τ' .

Амплитуда возникших при ВКР сфазированных колебаний будет со временем уменьшаться вследствие затухания колебаний и уменьшения числа колебательно возбужденных молекул¹²:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} + \frac{Q}{2\tau} = \frac{i}{4m\omega_0} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 E_{L1} E_S^* (1 - 2n); \quad (13)$$

при этом

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{n}{\tau'} = \frac{i}{8\hbar} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 (E_{L1} E_S^* Q^* - E_{L1}^* E_S Q); \quad (14)$$

здесь m и ω_0 — приведенная масса и частота внутримолекулярного колебания, n — число возбужденных молекул в единице объема, E_{L1} — напряженность поля накачки, E_S — напряженность поля стоксовой волны, α — поляризуемость молекулы, Q — классическая нормальная координата, N — число молекул в единице объема.

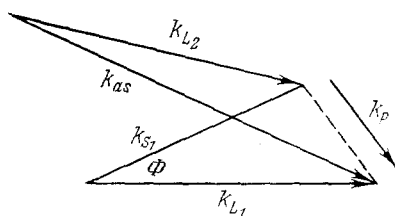


Рис. 4. К определению направления когерентного рассеяния.

Взаимодействие возбужденных молекул и пробного лазерного импульса приводит к появлению некогерентного антистоксова сигнала¹²

$$S^{\text{inc}}(t_D) = \frac{3\omega_a^3 N^2 A \Omega}{8\pi c^3 \rho} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)^2 \int dz dt n(t, z) |E_{L2}(t - t_D; z)|^2. \quad (15)$$

В формуле (15) ω_a — частота антистоксова сигнала, ρ — плотность, A — поперечное сечение луча, Ω — телесный угол, характеризующий приемник рассеянного излучения. Уравнение (15) — пространственно-временная свертка молекулярного возбуждения и пробного лазерного луча.

Для когерентного рассеяния⁹

$$S^c(t_D) = \left(\frac{2\pi\omega_a^2}{c^3 k_a} \right)^2 N^2 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)^2 \left[\frac{\sin(l\Delta k/2)}{l\Delta k/2} \right]^2 l^2 \int Q^2(t + t_D) |E_{L2}(t)|^2 dt, \quad (16)$$

где k_a — волновой вектор антистоксова рассеяния.

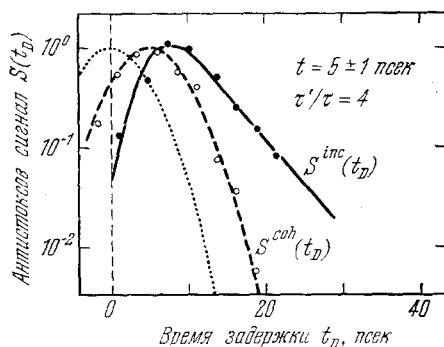


Рис. 5. Затухание когерентного и некогерентного антистоксова рассеяния в 1-1-1-трихлорэтане (частота 2939 см^{-1}).

Кружки — эксперимент, кривые — расчет, пунктирная кривая — импульс накачки.

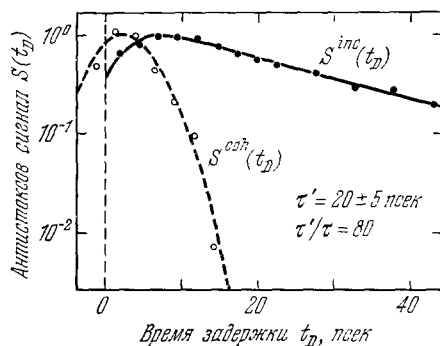


Рис. 6. Затухание когерентного и некогерентного антистоксова рассеяния в этиловом спирте.

Частота 2928 см^{-1} . Точки — эксперимент, кривые — расчет.

Выражения (15) и (16) были использованы¹² для сопоставления результатов теории и эксперимента. В эксперименте были изучены 1-1-1-трихлорэтан и этиловый спирт (рис. 5, 6). Следует отметить хорошее согласие теории и эксперимента.

В табл. I приведены результаты прямых измерений времени дефазировки τ и времени денаселенности τ' , полученные ко времени составления обзора методами пикосекундной спектроскопии. При анализе приве-

Таблица I

Вещество	τ , 10^{-12} сек (из СКР)	τ , 10^{-12} сек	τ' , 10^{-12} сек	Литература
Спирт этиловый, 2928 см^{-1}	0,26	—	20 ± 5 28 ± 14	24 27
1-1-1-трихлорэтан	1,1	$1,3 \pm 0,6$	$5,0 \pm 1$	24
Алмаз, $T = 77^\circ \text{K}$ 1333 см^{-1}	3,5	$3,4 \pm 0,3$		10
$T = 295^\circ \text{K}$	3,2—2,5	$2,0 \pm 0,3$		10
Углерод четыреххлористый, 459 см^{-1}	$4,0 \pm 0,5$	$4,0 \pm 0,5$		9
Кальцит, $T = 297^\circ \text{K}$	3,6—4,8	$8,5 \pm 2$		11
$T = 100^\circ \text{K}$	7,7	$19,1 \pm 4$		11
Азот (жидкий), 1332 см^{-1}	80^{28}	$600-5000^{26}$	$6,5 \cdot 10^7$	26

денных в таблице данных обращает на себя внимание качественное различие в оценках τ для жидкого азота. Авторы более поздней работы²⁵ доказывают, что большие значения τ в²⁶ ошибочны вследствие некорректного выбора параметров пробного импульса.

Ранее отмечалось, что из изотропных контуров линий спонтанного КР можно оценить время колебательной релаксации $\tau_{\text{кол}}$. Сравнение этих времен с временем дефазировки τ показывает близость их значений в трех случаях из четырех измерений. Расходятся значения τ и $\tau_{\text{кол}}$ лишь в случае кальцита. В работе⁹ совпадение τ и $\tau_{\text{кол}}$ считается «удачным случаем, когда ширина линий спонтанного КР, по-видимому, определяется временем дефазировки».

Вообще говоря, в ширину изотропных полос КР вносят вклад оба процесса, и уменьшение со временем корреляции фаз внутримолекулярных колебаний, и распад колебательного возбуждения. Обсуждаемые в настоящей работе прямые измерения времен дефазировки τ и денаселенности τ' показывают, что, как правило, $\tau \ll \tau'$. Так, для CH_3CCl_3 $\tau'/\tau = 4$, для $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $\tau'/\tau = 80$, для жидкого азота²⁸ $\tau'/\tau \approx 8,7 \cdot 10^5$, т. е. расфазировка колебаний происходит значительно быстрее разрушения возбужденного колебательного состояния. Поэтому вклад процессов корреляции фаз в ширину спонтанного КР превалирует над вкладом факторов, определяющих время жизни молекул в возбужденном колебательном состоянии.

Анализируя причины расфазировки внутримолекулярных колебаний, можно допустить существенную роль в этом процессе ориентационного теплового разупорядочения молекул. В этом случае должна существовать корреляция между временем дефазировки τ и временем ориентационной релаксации молекул. Для выяснения этого обстоятельства были предприняты исследования жидкого азота. Методами пикосекундной спектроскопии было установлено время дефазировки $\tau = 75 \pm 8$ псек²⁵. Изучение анизотропной компоненты спонтанного КР с применением аппарата временных угловых автокорреляционных функций показывает, что время корреляции ориентационной релаксации молекул в жидком азоте составляет 0,6 пикосекунд²⁹ в чистой жидкости и 0,8 пикосекунд в инертном растворителе SF_6 ³⁰. Можно считать надежно установленным, что ориентационная релаксация не влияет на корреляцию фаз внутримолекулярных колебаний.

Пикосекундная спектроскопия позволяет непосредственно изучать характер неравновесных релаксационных процессов, кинетику квантовых состояний. При получении контуров спектральных полос измерение производится над равновесной средой и фактически извлекается информация о флуктуациях (плотности, ориентаций и т. д.) в системе. Связь между характеристиками диссипативного процесса и равновесными флуктуациями в среде устанавливается флуктуационно-диссипационной теоремой. При сопоставлении корреляционных функций, восстановленных из контура полосы, и релаксационных функций пикосекундной спектроскопии следует точно определять, к каким процессам они (КФ) относятся. Так, контурные корреляционные функции заключают в себе информацию о всех видах процессов, приводящих к уширению (сбой фазы, резонансный обмен колебательными квантами, релаксация населенностей и т. д.). Непосредственные измерения пикосекундной техники дают функции релаксации фаз и населенностей отдельно. Естественно расхождение времен корреляции и релаксации для указанных функций.

Укажем еще на один момент, который необходимо учитывать при сопоставлении данных обеих методик. Флуктуационно-диссипационная теорема справедлива при малых возмущениях системы, т. е. при слабых неравновесностях. В пикосекундных экспериментах инверсионное заселе-

ние уровней может быть весьма значительным, так что процесс будет нелинейным по термодинамическим параметрам³¹. При этом неравновесные функции релаксации и равновесные функции корреляции могут иметь разный вид.

4. ПИКОСЕКУНДНАЯ АКТИВНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

В последние годы бурно прогрессирует еще один весьма эффективный метод получения информации о колебательной релаксации молекул — активная спектроскопия комбинационного рассеяния (АСКР). В отличие от традиционных методов исследования равновесных тепловых возбуждений, в этом методе с помощью перестраиваемых лазеров осуществляется эффективное возбуждение и фазирование внутримолекулярных колебаний в больших объемах. Для этого в методе АСКР используется бигармоническая лазерная накачка. В исследуемую среду направляется излучение с частотами ω_1 и ω_2 такими, что $\omega_1 - \omega_2 \approx \Omega$, где Ω — частота колебательного перехода. Таким образом, биения световых волн резонируют за счет связи между электронным и ядерным возбуждением с элементарными осцилляторами¹⁸

$$\frac{d^2 Q}{dt^2} + 2\Gamma \frac{dQ}{dt} + \Omega^2 Q = \frac{1}{2M} \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_0 E_i^{(1)} E_j^{(2)} e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t}. \quad (17)$$

В (17) Q — нормальная координата соответствующего колебания, $E^{(1)}$, $E^{(2)}$ — амплитуды полей волн накачки с частотами ω_1 и ω_2 соответственно, $(\partial \alpha_{ij} / \partial Q)_0$ — производная электронной поляризуемости молекулы по ядерной координате, 2Γ — постоянная затухания колебания, M — приведенная масса молекулы.

Отличие метода АСКР от метода пикосекундной спектроскопии заключается в том, что в первом методе в процессе «приготовления» среды напряженности полей накачки невелики. Они не достигают уровня, необходимого для вынужденного комбинационного рассеяния излучения в среде. В то же время населенность возбужденных колебательных состояний в методе АСКР существенно превышает равновесную, тепловую. При пикосекундной спектроскопии релаксацию колебательного возбуждения можно изучать лишь на тех переходах, которые проявляются в спектрах ВКР. В методе АСКР, сканируя $\omega_1 - \omega_2$, можно заселять практически любые колебательные уровни исследуемой системы. Сфазированные колебания в «приготовленной» среде зондируются «пробным» лучом с частотой ω . При этом волновые векторы накачки $\mathbf{k}_{1,2}$, пробной волны \mathbf{k} и рассеяного \mathbf{k}_c , \mathbf{k}_a излучения связаны между собой соотношениями

$$\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 = \mathbf{k} - \mathbf{k}_c \quad (\text{стоксово рассеяние}), \quad (18)$$

$$\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_a - \mathbf{k} \quad (\text{антистоксово рассеяние}). \quad (19)$$

В методе АСКР, так же как и в методе пикосекундной спектроскопии, индикатриса рассеяния существенно анизотропна. Максимум интенсивности рассеяния пробного луча наблюдается в направлениях синхронизма (18) и (19).

Используя в активной спектроскопии КР пикосекундные импульсы, можно выполнять прямые измерения времен релаксации колебательных процессов в конденсированных средах. В направлении синхронизма в таком эксперименте, как и в методе, обсуждавшемся выше, можно измерять времена дефазировки молекулярных колебаний. Во всех прочих направлениях измерения некогерентного антистоксова рассеяния дают времена распада колебательных возбуждений — времена денаселенности.

5. МЕХАНИЗМЫ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ

Трудности создания общей теории контуров спектральных линий неоднократно обсуждались (см., например, ³²). Построение теории формы колебательных полос жидкостей осложняется еще тем, что в данном случае непригодны простые модельные представления о характере движения частиц (например, прямолинейность траекторий, как это принято для газов). Однако отсутствие вращательных переходов молекул в жидкостях, т. е. отсутствие вращательной структуры полос, позволяет, как это показано в гл. 2, по контуру полосы восстанавливать корреляционные функции колебательных процессов. Последнее обстоятельство облегчает теоретическое рассмотрение вопроса.

Процессы релаксации колебательных состояний можно разделить на адиабатические и неадиабатические. К первым относятся возмущения, не приводящие к переходу молекул на другой энергетический уровень (сдвиг уровня, сбой фазы). Вторые вызывают изменения состояний молекул (релаксация энергии на диссипативные степени свободы, резонансный обмен колебательными квантами между идентичными молекулами в чистых веществах). Обсудим, как проявляются эти процессы в рассматриваемых экспериментах.

Контур спектровальных полос формируются всеми указанными процессами. Пикосекундная спектроскопия позволяет получать раздельную информацию о разрушении фазового синхронизма и релаксации населенностей в системе, причем возможность такого разделения связана с большим различием во временах релаксации этих процессов. Разрушение фазового синхронизма колебаний молекул в среде происходит вследствие адиабатической расфазировки и резонансного обмена колебательными квантами. Из свойства оператора разности фаз коммутировать с оператором числа квантов в системе двух осцилляторов ³³ следует, что резонансный обмен не меняет разности фаз этой пары. Но при этом теряется информация о начальной фазе колебаний, т. е. эти молекулы становятся некогерентными с остальными осцилляторами среды и с зондирующим световым импульсом. Таким образом, пикосекундная спектроскопия не дает возможности раздельно изучать процессы адиабатической расфазировки и резонансного обмена в чистых жидкостях. Следует отметить, что в литературе не всегда четко формулируется этот факт и измеряемое время разрушения синхронизма отождествляется со временем адиабатической расфазировки.

Можно выделить две постановки задачи для описания процессов колебательной релаксации. Одна из них ставит целью описание кинетики заселенностей колебательных уровней в системе молекул, т. е. исследуется энергетическая релаксация в системе. Для этого тем или иным способом строятся кинетические уравнения для чисел заполнения. В таком подходе приходится отказываться от точного учета актов резонансного обмена, феноменологически вводя изменяющуюся колебательную температуру. Обычно получаемый здесь результат — экспоненциальная и почти экспоненциальная кинетика релаксации полной колебательной энергии. Достаточно полные обзоры по этой теме — ³⁴⁻³⁸.

В другой постановке задачи рассматривается модель: молекула в термостате. Молекула для простоты аппроксимируется гармоническим осциллятором, термостат представляет собой систему с непрерывным или дискретным энергетическим спектром. Потенциал взаимодействия молекулы с термостатом является стохастической величиной, аппроксимирующей реальные межмолекулярные связи. Такой подход позволяет оценивать время жизни отдельных молекул в возбужденных состояниях. Он

актуален в задачах изучения контуров и нарушения фазового синхронизма вследствие неадиабатических процессов в пикосекундных экспериментах. Работы такого плана отличаются в основном методом построения релаксационного уравнения.

Одним из наиболее плодотворных методов является метод проекционных операторов³⁷⁻³⁹. К задаче о колебательной релаксации молекул в жидкостях этот метод применяли Диестлер и Вильсон⁴⁰, Юльметьев⁴¹, Уонг⁴².

В последних двух работах параметры колебательной релаксации связаны с характеристиками подвижности молекул в жидкости — временем релаксации импульса, коэффициентом диффузии.

Моравиц и Эйзенталь⁴³ использовали подход Ван Хова к построению основного кинетического уравнения.

Обзор теорий колебательной релаксации молекул в жидкостях дан в работе⁴⁴.

При изучении релаксационных процессов основное внимание в большинстве работ уделяется получению долговременных асимптотик функций релаксаций (корреляций). Однако изучение их поведения на малых временах представляет самостоятельный интерес. Актуальность задачи видна из того факта, что производные от корреляционной функции в нуле дают моменты спектрального распределения

$$I_n = \text{Re} \left[(-i)^n \frac{d^n}{dt^n} G(t) \Big|_{t=0} \right]. \quad (20)$$

Следует сказать, что экстраполирование результатов для больших времен (например, традиционно получаемой зависимости $\exp(-\alpha t)$ в окрестность $t = 0$ дает неудовлетворительный результат, так как приводит к расхождению моментов (первая производная терпит разрыв в нуле).

Поведение корреляционной функции в окрестности начальной точки исследовалось в работах^{45,46}. Результат представлен в виде ряда по степеням t , в котором коэффициенты есть моменты спектрального распределения соответствующего порядка.

Работы эти по постановке задачи примыкают к статистическим теориям контура спектральных линий³².

Укажем несколько работ, в которых обсуждаются ограничения применяемых в данном круге задач подходов.

В работе⁴⁷ анализируется применимость основного кинетического уравнения для описания колебательной релаксации; показано, что оно справедливо только в приближении первого порядка по потенциалу взаимодействия молекул.

Допущения модели изолированных бинарных столкновений в жидкостях обсуждались Цванцигом⁴⁸. Указывается, что столкновения молекул в жидкостях настолько часты, что неравенство $\omega_0 \gg 1/\tau$ (ω_0 — частота колебаний осциллятора, τ — время между столкновениями) теряет справедливость, т. е. модель становится неправомерной. Попытка учета интерференции двух последовательных столкновений при колебательной релаксации представлена в⁴⁹.

В работах^{50,51} анализируется справедливость экспоненциальных кривых для описания релаксаций, указаны некоторые допущения, приводящие к экспоненциальным законам.

Подытоживая этот раздел, следует сказать, что если для газов существуют удовлетворительные теории колебательной релаксации, то для жидкостей проблема далека от своего полного решения.

6. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИНАМИКИ
КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ

Параметры контуров полос в молекулярных спектрах заключают в себе существенную информацию о механизме колебательной релаксации, о свойствах энергетических уровней, между которыми реализуется переход. В спектрах КР и инфракрасного (ИК) поглощения комбинируют зачастую одни и те же колебательные уровни. Однако механизмы этих явлений различны. Так, параметры линий комбинационного рассеяния определяются тензором второго ранга, который может быть как изотропным, так и анизотропным. В первом случае в спектре комбинационного рассеяния появляются резко поляризованные линии, во втором — деполяризованные. Анизотропия тензора КР обуславливает чувствительность ширины деполяризованных линий к условиям переориентации молекул^{52,53}. Изотропная часть тензора КР инвариантна к повороту координатных осей. Поэтому контуры резко поляризованных полос в спектрах КР не должны зависеть от характера ориентационного движения молекул.

В ИК спектрах характеристики полос поглощения всегда определяют анизотропной величиной — производной дипольного момента по нормальной координате. Поэтому ширина любой полосы в спектрах ИК поглощения может быть чувствительна к условиям переориентаций молекул.

Долгое время в литературе было мнение, что ширина полос в спектрах ИК поглощения должна практически полностью определяться стохастическими переориентациями молекул⁵⁴⁻⁵⁶. Вклад в формирование контура колебательных полос иных процессов, в том числе и колебательной релаксации, предполагался пренебрежимо малым. Отсюда можно заключить, что не зависящая от ориентационной релаксации изотропная компонента полосы КР должна иметь контур с исчезающе малой шириной. Однако в реальном эксперименте контуры резко поляризованных линий КР ($\rho \leq 0,02$) имеют конечную надежно регистрируемую (с точностью 5—10 %) ширину. Это означает, что вклад эффектов, не связанных с ориентационной релаксацией, в контуры колебательных полос существен. Можно выбрать молекулы (например, с симметрией C_{2v} , C_{3v}), колебания которых проявляются одновременно в спектрах ИК поглощения и КР. В этом случае контуры резко поляризованных линий КР (изотропное рассеяние) целиком определяются процессами колебательной релаксации, а на контуры полос ИК поглощения, кроме этого, оказывает влияние ориентационное движение молекул. Сопоставление параметров контуров полос в спектрах КР и ИК поглощения, соответствующих одному и тому же молекулярному колебанию, дает возможность оценить вклад колебательной релаксации в контур ИК полосы⁵⁷. Сопоставление, выполненное в работах^{58,59}, показало, что из сравнения параметров контуров ИК полос и соответствующих им резко поляризованных линий КР можно оценивать такие характеристики поворотного броуновского движения, как время ориентационной релаксации молекул τ_{or} . Согласие значений величин τ_{or} с временами ориентационной релаксации молекулярных диполей, полученных из частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь^{60,61}, свидетельствует о том, что ширина резко поляризованных линий КР определяется одинаковым для спектров КР и ИК поглощения временем релаксации колебательного возбуждения молекул. Исследованиям механизма колебательной релаксации в конденсированной фазе посвящено значительное количество экспериментальных работ.

В работах⁶²⁻⁶⁴ экспериментально изучено концентрационное поведение изотропных контуров полос КР. Установлено, что колебательная релаксация в растворах происходит медленнее, чем в чистых жидкостях.

Следует заметить, что в приведенных в табл. II растворах были выбраны инертные растворители. Такие же концентрационные изменения наблюдались для времен колебательной релаксации на частоте 992 см^{-1} (колебание $\nu_2(a_{1g})$) в жидком бензоле, растворенном в дейтеробензоле. Здесь наблюдалось увеличение времени релаксации от $2,4 \cdot 10^{-12}\text{ сек}$ (чистый C_6H_6) до $3,3 \cdot 10^{-12}\text{ сек}$ (раствор в C_6D_6).

Таблица II

Вещество	Растворитель	$\nu_{\text{кол}}$	Концентрация, моль/моль	$\tau \cdot 10^{-12}, \text{сек}$	Литература
CH_3NO_2	CCl_4	917	Чистый	2,53	62
			1:1	2,79	
			1:2	3,54	
			1:4	4,42	
			1:8	5,31	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	CCl_4	1002	Чистый	3,32	
			1:2	6,63	
			1:16	7,58	
CH_3I	CS_2	2941	Чистый	2,20	
			1%	2,70	
		1241	Чистый	2,30	
			1%	3,60	
CD_3I	CS_2	523	Чистый	2,40	64
			1%	3,60	
		2130	Чистый	4,40	
			1%	5,90	
		938	Чистый	2,80	
			1%	6,60	
		493	Чистый	2,90	
			1%	4,40	

В работах ^{62, 65-68} исследовано влияние температуры на колебательную релаксацию. Здесь для различных молекул характер температурных изменений различен. Так, при постоянном давлении повышение температуры жидких бензола, толуола, хлорбензола, хлороформа, нитробензола, нитрометана ^{62, 68}, трициклоктана ⁶⁷ приводит к росту скорости колебательной релаксации. Температурное уширение изотропных компонент полос КР, наблюдаемое в спектрах КР полиатомных молекул в жидкой фазе, можно связать с диссипативным процессом. Подобные эффекты экспериментально ⁶⁹⁻⁷¹ и теоретически ^{72, 73} фиксируются при изотропном рассеянии в твердых телах. В последнем случае температурное уширение полос КР связывают с распадным механизмом рассеяния оптических фононов на акустических и оптических фононах. При этом уменьшается время жизни рассеянных фононов. Понятно, что в жидкости речь не может идти о фононном распаде. Тем не менее богатый (для полиатомных молекул) спектр высокочастотных внутримолекулярных и низкочастотных межмолекулярных колебаний делает возможным распад колебательного возбуждения молекулы с последующей передачей энергии возбуждения на трансляционные степени свободы. Этот механизм тем реальнее, чем эффективнее взаимодействие колебаний, внутри- и межмолекулярный ангармонизм. Уменьшение времени жизни возбужденного колебательного состояния в соответствии с расчетами ^{68, 74} должно привести к изменению рассеивающей способности молекул, т. е. к изменению интегральной интенсивности линии в спектре КР. Действительно, из квантовой теории взаимодействия излучения с веществом ⁷⁵ следует, что вероятность комбинационного рассеяния зависит от ширины колебательных уровней, между которыми реализуется переход. Поэтому если справедливо

предположение о том, что ширина возбужденного колебательного уровня определяет ширину полосы изотропного рассеяния или вычисленное из этой ширины время колебательной релаксации, то упомянутую теорию целесообразно привлечь для объяснения корреляции между температурными изменениями интегральной интенсивности и ширины линии КР. Согласно ⁷⁵ интегральная интенсивность линии КР J_{∞} определяется соотношением

$$J_{\infty} = a_0 J_v A (\omega_v, \omega_p, M_{11}, M_{k1}, \dots) F_k(t) B(T). \quad (21)$$

В этой формуле a_0 — комбинация постоянных, J_v — интенсивность возбуждающего излучения, A — функция, которая определяется спектром возбуждающего и рассеянного излучений и некоторыми внутримолекулярными параметрами, $B(T)$ — температурный фактор ^{76,77}. Функция $F_k(t)$ определяет связь интенсивности линий КР с шириной соответствующих колебательных уровней. Можно показать ⁷⁴, что $J_{\infty} \sim q_k^{-1}$, где q_k — ширина возбужденного колебательного уровня, участвующего в акте комбинационного рассеяния. Такой вывод удовлетворительно количественно описывает корреляцию температурных изменений интегральной интенсивности и ширины поляризованных линий комбинационного рассеяния (табл. III).

Таблица III

Сопоставление температурных измерений интегральной интенсивности и ширины поляризованных линий

Объект	$\nu_{\text{кол}}, \text{см}^{-1}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\delta, \text{см}^{-1}$	$J_{\infty} \text{ выч. } \text{отн. ед.}$	$J_{\infty} \text{ эксп. } \text{отн. ед.}$
Толуол	1004	30	1,6	100	100
		40	1,6	94	94
		50	1,7	87	93
		60	1,7	84	92
		70	1,8	78	91
		80	1,9	73	88
Хлорбензол	1002	95	2,0	68	81
		30	1,6	100	100
		40	1,6	93	92
		50	1,7	86	85
		60	1,7	80	78
		70	1,8	74	76
		80	1,9	68	72
		95	2,1	63	67

Сопоставление концентрационных изменений рассеивающей способности молекул и ширины соответствующих поляризованных линий КР также показывает правомерность приведенных в ⁷⁴ расчетов (табл. IV).

Таблица IV

Сопоставление концентрационных измерений интегральной интенсивности и ширины поляризованных линий

Объект	$\nu_{\text{кол}}, \text{см}^{-1}$	$C, \text{моль/моль}$	$\delta, \text{см}^{-1}$	$J_{\infty} \text{ выч. } \text{отн. ед.}$	$J_{\infty} \text{ эксп. } \text{отн. ед.}$
Нитрометан	917	Чистый	2,1	100	100
		1:0,4	2,07	102	118
		1:0,8	1,95	108	112
		1:1	1,9	111	118
		0,5:1	1,5	140	128
		0,25:1	1,2	175	148

Следует отметить, что для небольших молекул, таких CH_3I как, с ростом температуры скорость колебательной релаксации, а потому и ширина полос изотропного рассеяния, уменьшаются^{65,66}. Из данных табл. V

Таблица V

T, °K	196	209	228	242	259	298
$\tau_{\text{кол}}, 10^{-12} \text{ сек}$	1,82	1,92	1,91	2,08	2,18	2,31

можно проследить изменение времени колебательной релаксации для колебания $\nu_3 (A_1)$ 524 см^{-1} CH_3I . Для объяснения такой температурной зависимости в⁶⁶ приводятся следующие рассуждения. С повышением температуры увеличивается кинетическая энергия частиц. Поэтому при столкновениях молекулы обближаются значительно, чем при низких температурах. Это можно трактовать как уменьшение эффективного радиуса молекул и, следовательно, увеличение длины свободного пробега. При такой плотной упаковке, как в жидкостях, эффект может быть значительным. В работах^{78, 79} изучена колебательная релаксация двухатомных молекул в газовой, жидкой и твердой фазах. Установлено, что в жидкой и твердой фазах время колебательной релаксации существенно связано со средним межмолекулярным расстоянием: $\tau \sim N^{-1/3}$, где N — фактор плотности частиц.

Время колебательной релаксации, помимо прочих факторов, определяется еще и возможностью передачи энергии колебательного движения соседним молекулам (колебательный обмен). Очевидно, что вклад этого фактора в ширину полос изотропного рассеяния будет зависеть от характера межмолекулярного взаимодействия. Естественно ожидать, что с увеличением энергии такого взаимодействия его вклад в ширину поляризованных линий КР должен возрасть. С целью проверки этой гипотезы в работах^{80,81} были предприняты исследования влияния водородной связи и диполь-дипольного взаимодействия на ширину поляризованных линий КР.

В качестве объектов исследования при выяснении роли водородной связи⁸¹ были выбраны растворы ацетона в воде, метаноле, четыреххлористом углероде и бензоле. Из литературы известно, что по мере растворения ацетона в воде и метаноле происходит сужение деполаризованных полос КР ацетона⁸². Этот факт может быть объяснен, если принять во внимание образование сильной водородной связи между молекулами ацетона и указанных растворителей. Из этой же работы⁸² следует, что при растворении $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ в CCl_4 и C_6H_6 деполаризованные линии упираются. Это свидетельствует об увеличении ориентационной подвижности молекул ацетона, что в свою очередь может быть связано с уменьшением взаимодействий молекул ацетона друг с другом. Концентрационные изменения ширины поляризованных линий ацетона в указанных растворах приведены в табл. VI. Из табл. VI следует, что во всех случаях образование водородной связи приводит к увеличению скорости колебательной релаксации, а разрыв H -связи — к уменьшению скорости колебательной релаксации.

В работе⁸¹ изучено влияние диполь-дипольного взаимодействия на ширину поляризованных линий в спектрах комбинационного рассеяния. Для приготовления растворов были отобраны прозрачные в видимой области спектра жидкости, обладающие следующими свойствами:

Таблица VI

Частота колебания, см ⁻¹	Колебание	Концентрация ацетона, моль/моль	Ширина линий КР (CH ₃) ₂ CO, см ⁻¹			
			В НО	В CH ₃ OH	В CCl ₄	В C ₆ H ₆
787	C—C	Чистый	10,4±0,1	10,4±0,1		10,4±0,1
		4:1		10,7±0,3		
		2:1	13,4±0,6			10,2±0,5
		1:1	14,6±0,2	13,8±0,4		10,4±0,3
		1:2	13,8±0,4	14,0±0,3		10,6±1,0
		1:4	13,5±0,1	15,4±1,4		
2922	C—H	1:8	12,5±1,5			
		Чистый	15,5±0,5	15,5±0,5	15,5±0,5	15,5±0,5
		4:1		16,2±0,1		
		2:1	16,6			14,8±0,3
		1:1	16,9		14,9±0,3	15,0±0,8
		1:2	17,7		14,1±1,0	14,7±0,1
		1:4	17,7		13,7±0,3	
		1:8	17,5		—	

а) дипольный момент молекул 3—4 дебая;

б) интенсивные поляризованные линии в спектрах КР отвечают характеристическим колебаниям отдельных групп и связей носителей молекулярного дипольного момента;

в) контуры исследуемых линий не перекрываются с другими линиями КР.

Экспериментальные результаты изучения концентрационной зависимости ширины поляризованных полос нитробензола в различных растворителях представлены в табл. VII. Полосы нитробензола с частотами 1345

Таблица VII

Ширина линий нитробензола в различных растворителях

Частота колебаний, см ⁻¹	Степень деполяризации	Концентрация нитробензола, моль/моль	Ширина, см ⁻¹			
			В четыреххлористом углероде (μ = 0)	В ацетонитриле (μ = 3,94)	В нитрометане (μ = 3,46)	В бензонитриле (μ = 4,05)
1345	0,19	100%	7,2±0,1	7,2±0,1	7,2±0,1	7,2±0,1
		1:1	6,8±0,1	7,2±0,1	7,3±0,1	7,0±0,1
		1:2	6,2±0,1	7,2±0,1	7,2±0,1	6,7±0,1
		1:8	5,6±0,1	7,0±0,1	6,8±0,1	6,1±0,1
		1:16	5,3±0,1	6,4±0,1	6,3±0,1	5,9±0,1
		1:24	5,0±0,1	6,1±0,1	6,0±0,1	5,8±0,1
		1:48	4,8±0,1	6,1±0,1	6,0±0,1	5,3±0,1
		1:64	4,7±0,1	5,7±0,1	5,8±0,1	5,1±0,1
		1:96	4,6±0,1	5,3±0,1	5,6±0,1	
		100%	2,2±0,1	2,2±0,1	2,2±0,1	2,2±0,1
		1:1	1,7±0,1	2,1±0,1	2,0±0,1	
		1:2	1,7±0,1	2,0±0,1	2,0±0,1	
1004	0,11	1:8	1,1±0,1	1,9±0,1	1,9±0,1	
		1:12	1,1±0,1	1,9±0,1	1,9±0,1	
		1:16	0,9±0,1	1,9±0,1	1,9±0,1	
		1:24	0,9±0,1	1,9±0,1	1,8±0,1	

и 1004 см⁻¹ принадлежат симметричному валентному колебанию группы NO₂ и пульсационному колебанию бензольного кольца соответственно.

При растворении нитробензола в таких полярных растворителях, как нитрометан, ацетонитрил, бензонитрил, наблюдается существенное сужение контура линии, принадлежащей колебанию группы NO_2 . Растворение нитробензола в нейтральном CCl_4 приводит к еще большему сужению полосы 1345 см^{-1} .

Выбранные полярные растворители имеют приблизительно одинаковую диэлектрическую проницаемость с нитробензолом, а дипольные моменты их молекул близки по величине дипольному моменту молекулы $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$. На этом основании можно предположить, что уменьшение ширины линии нитробензола не является следствием изменения макро-

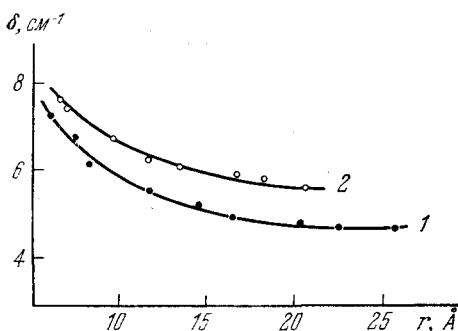


Рис. 7. Зависимость ширины линии $\nu = 1345\text{ см}^{-1}$ от расстояния между молекулами нитробензола в CCl_4 (1) и CH_3NO_2 (2).

скопических свойств среды при переходе от чистого нитробензола к раствору. Известно, что в чистой жидкости молекулы ацетонитрила и бензонитрила димеризованы^{83, 84}. По мнению авторов⁸⁵, нитрометан можно отнести к неассоциированным жидкостям.

Из эксперимента⁸¹ следует, что в нейтральном CCl_4 и в по-разному ассоциированных полярных нитрометане, бензонитриле, ацетонитриле поляризованная линия, обусловленная симметричным колебанием группы NO_2 в молекуле нитробензола, существенно однородно сужается. Этот факт свидетельствует, по-видимому, о резонансном механизме уширения этой

линии в чистом нитробензоле. Сужение линий в нейтральном растворителе может быть обусловлено уменьшением энергии диполь-дипольного взаимодействия между молекулами. Это влечет ухудшение условий резонансного обмена колебательной энергией между однотипными молекулами. В полярных растворителях на опыте наблюдается более плавное сужение линий нитробензола с частотой 1345 см^{-1} , нежели в нейтральном CCl_4 . При этом наименьшая величина сужения по отношению к нейтральному растворителю имеет место в бинарной смеси нитробензол-нитрометан. Учитывая, что молекулы CH_3NO_2 неассоциированы, можно рассчитать изменение расстояния между молекулами $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ при разбавлении растворов. На рис. 7 показана зависимость ширины линии 1345 см^{-1} от расстояния между молекулами для двойных смесей $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ в CCl_4 и $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ в CH_3NO_2 . Видно, что при одинаковых расстояниях между молекулами нитробензола ширина линии имеет большую величину в полярном растворителе. Этот факт можно трактовать как влияние диполь-дипольного взаимодействия на время жизни возбужденного колебательного состояния. Поскольку дипольный момент молекулы нитробензола локализован на группе NO_2 , принимающей непосредственное участие в диполь-дипольном взаимодействии, линия, соответствующая колебанию этой группы, должна быть особенно чувствительна к такому взаимодействию. Это и наблюдается на опыте.

Теоретический анализ механизма формирования контуров полос изотропного комбинационного рассеяния в дипольных жидкостях был выполнен в работах Валиева⁸⁶⁻⁸⁸. Основные результаты этих работ сводятся к следующему. Обменное взаимодействие молекул в жидкости приводит к передаче энергии колебательного возбуждения поступательному броуновскому движению. Диполь-дипольное взаимодействие также при-

водит к диссипации энергии колебательного возбуждения, причем временная зависимость диполь-дипольного взаимодействия⁸⁶ обусловлена вращательной и поступательной диффузией частиц. Принимая независимость этих диффузий, можно считать их вклады в диссипацию аддитивными. Диполь-дипольное взаимодействие влияет на вероятность лишь тех переходов, которые проявляются лишь в спектрах ИК-поглощения.

Интересную информацию о процессе колебательной релаксации можно получить из сравнения параметров фундаментальных полос КР и их обертонов⁸⁹⁻⁹¹. Если рассматривать расфазировку основным механизмом формирования контура, то ширина обертоновых полос изотропного КР должна быть пропорциональна номеру возбужденного уровня. Однако эксперимент с первыми обертонами полосами дает расхождение с ожидаемым отношением $\beta = 2$ ширин обертоновых и фундаментальных полос, а именно⁹⁰, для ν_2 C_6H_6 $\beta = 6,2$, для ν_6 $\beta = 2,9$ для ν_{11} $\beta = 1,9$ и т. д. Отсюда видно, что фазовая релаксация в данном случае не может объяснить механизм формирования контуров. Очевидна необходимость учета других факторов в процессе колебательной релаксации.

До сих пор мы анализировали результаты работ, в которых используется традиционный метод изучения параметров колебательных спектров. В последнее время для исследования временной динамики и направлений распада внутримолекулярных колебательных возбуждений был привлечен метод пикосекундной спектроскопии^{27,92}. В этом эксперименте импульс накачки приводит к появлению вынужденного комбинационного рассеяния в этиловом спирте на частоте СН-колебания 2928 см^{-1} . В спонтанном стоксовом рассеянии в этой области можно зафиксировать три полосы: 2877 , 2928 и 2972 см^{-1} (рис. 8, а). При ВКР заселяется лишь одна мода 2928 см^{-1} . В пикосекундном эксперименте антистоксова рассеяния наблюдалось с появлением трех полос (рис. 8, б). Это свидетельствует о быстром перераспределении энергии между валентными СН-колебаниями в области 2900 см^{-1} . В антистоксовом рассеянии в пикосекундном опыте наблюдались еще две полосы с частотами 1400 и 1456 см^{-1} . При этом в спектре спонтанного комбинационного рассеяния наблюдается в этой области две полосы с частотами 1456 и 1485 см^{-1} . Можно заметить, что в антистоксовом спектре пикосекундного эксперимента в спектре спонтанного рассеяния имеется одна общая полоса с частотой 1456 см^{-1} и две различные. При этом в антистоксовом спектре новая частота смещена по отношению к общей полосе в сторону низких частот. Авторы⁸¹ предполагают такую трактовку антистоксова спектра.

В области 2900 см^{-1} лежат основная частота валентного колебания СН-группы 2928 см^{-1} и обертона деформационного колебания этой группы с частотой 2930 см^{-1} . В результате резонанса происходит заселение уровня $\nu = 2$ деформационного колебания СН-группы. Вообще говоря, в область

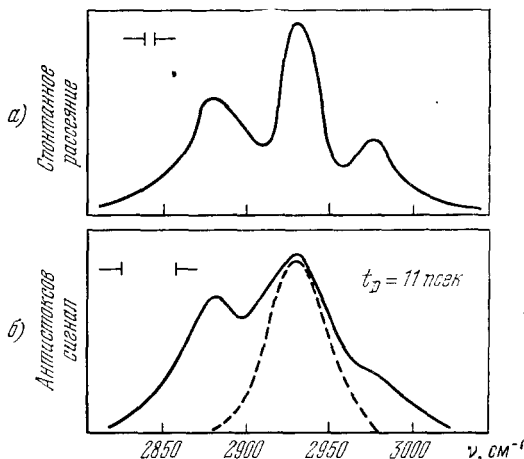


Рис. 8. а) Спектр спонтанного комбинационного рассеяния (стоксова область) в CH_3CH_2OH . б) Спектр антистоксова рассеяния пробного импульса в той же среде. Штриховой линией показана мода, активная в КР.

2900 см^{-1} попадают частоты обертонов нескольких деформационных колебаний СН-группы: двух невырожденных (2930 и 2750 см^{-1}) и одного трехкратно вырожденного (2870 см^{-1}) колебаний. Резонансное заселение уровня $\nu = 2$ колебания с частотой 2930 см^{-1} приводит к заселению и двух других возбужденных колебательных состояний СН-связи путем перераспределения энергии между деформационными колебаниями СН-связи. В дальнейшем колебательное состояние 2870 см^{-1} распадается так, что имеют место переходы $\nu=2 \rightarrow \nu=1$, $\nu=1 \rightarrow \nu=0$. Первый переход дает новую, в сравнении со спектром спонтанного рассеяния, полосу. Этот переход практически не наблюдаем в спектре спонтанного рассеяния из-за малой населенности уровня $\nu = 2$. Второй переход дает совпадающую со спектром спонтанного рассеяния полосу. Исследование зависимости интенсивности некогерентного антистоксова сигнала от времени задержки t_D позволяет оценить время заселения и распада обоих состояний $\nu = 2$ и $\nu = 1$. Оно оказалось равным 22 ± 5 и 40 пикосекунд соответственно. Меньшее время жизни состояния $\nu = 2$ совершенно естественно и обусловлено возможностью передачи колебательной энергии на другие состояния. Таким образом, пикосекундная спектроскопия открывает совершенно новые возможности исследования внутримолекулярной передачи колебательной энергии.

Явления, аналогичные обнаруженным^{27,92} в этиловом спирте, наблюдались⁹³ в смеси двух жидкостей CH_3CCl_3 и CD_3OD .

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенный выше материал свидетельствует о больших возможностях современной спектроскопии комбинационного рассеяния в области исследования динамики распада внутримолекулярных колебательных возбуждений. Интересные результаты здесь получены с помощью прямого измерения времен релаксации методами пикосекундной спектроскопии КР и активной пикосекундной спектроскопии КР. В то же время традиционные методы, базирующиеся на исследовании формы полос изотропного рассеяния, позволяют определять времена колебательной релаксации, изучать факторы, влияющие на динамику релаксационных процессов, вычислять временные корреляционные функции колебательной релаксации.

Возможность раздельного изучения колебательной и ориентационной релаксации по спектрам лазерного спонтанного КР, прямого определения времени колебательной релаксации методами пикосекундной спектроскопии позволяет ожидать существенный прогресс в понимании механизмов молекулярной колебательной релаксации.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Буландин М. О., Орлова Н. Д. — В кн. Спектроскопия взаимодействующих молекул. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1970. — С. 55.
2. Nafie L. A., Peticolas W. L. — J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 3145.
3. Валиев К. А., Иванов Е. Н. — УФН, 1973, т. 109, с. 31.
4. Gordon R. G. — J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. 1307.
5. Gordon R. G. — Adv. Mag. Resonans, 1968, v. 3, p. 1.
6. Marabella L. A. — Appl. Spectrosc. Rev., 1973, v. 7, p. 313.
7. Зубова Н. В., Шаломеева Н. В., Сущинский М. М. Препринт ФИАН СССР № 198. — Москва: 1968.
8. Bartoli F. J., Litovitz T. A. — J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 404, 413.
9. Von der Linde D., Laubereau A., Kaizer W. — Phys. Rev. Lett., 1971, v. 26, p. 954.

10. Laubereau A., Von der Linde D., Kaizer W.— Ibid., 1971, v. 27, p. 802.
11. Alfano R. R., Shapiro S. L.— Ibid., 1971, v. 26, p. 1247.
12. Laubereau A., Von der Linde D., Kaizer W.— Ibid., 1972, v. 28, p. 1162.
13. Ахманов С. А.— Mater. Res. Bull., 1969, v. 4, p. 455.
14. Ахманов С. А., Драбович Р. Н., Сухоруков А. П., Чиркин А. С.— ЖЭТФ, 1970, т. 59, с. 485.
15. Carman R. L., Shimizu F., Wang C. S., Bloembergen N.— Phys. Rev. Ser. A, 1970, v. 2, p. 60.
16. Ахманов С. А., Коротеев Н. И.— ЖЭТФ, 1974, т. 67, с. 1206.
17. Болдескул А. Е., Есьман С. С., Погорелов В. Е.— Опт. и спект., 1974, т. 37, с. 912.
18. Сушинский М. М.— ЖЭТФ, 1953, т. 25, с. 87.
19. Болдескул А. Е., Буян Г. П., Кондиленко И. И., Нови-ченко В. Н., Погорелов В. Е.— Опт. и спектроск., 1971, т. 31, с. 579.
20. Петраш С. Г.— Тр. ФИАН СССР, 1964, т. 27, с. 3.
21. Турчин В. Ф., Козлов В. П., Малкевич М. С.— УФН, 1970, т. 102, с. 345.
22. Хемминг Р. В. Численные методы.— М.: Наука, 1972.
23. Rentzeris P. M.— Chem. Phys. Lett., 1969, v. 3, p. 717.
24. Laubereau A., Von der Linde D., Kaizer W.— Phys. Rev. Lett., 1972, v. 28, p. 1162.
25. Laubereau A.— Chem. Phys. Lett., 1974, v. 27, p. 600.
26. Alfano R. R., Shapiro S. L.— In: Phonons/Ed. M. A. Nusimovici.— Paris: Flammarion, 1971.— P. 190.
27. Alfano R. R., Shapiro S. L.— Phys. Rev. Lett., 1972, v. 29, p. 1655.
28. Scotto M.— Chem. Phys., 1968, v. 49, p. 5362.
29. Gordon R. G.— Ibid., 1965, v. 42, p. 3958.
30. Le Doff V.— J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 1984.
31. Лизенгевич А. И.— УФЖ, 1978, т. 23, с. 840.
32. Собельман И. И. Введение в теорию атомных спектров.— М.: Физматгиз, 1963.
33. Sarruthers P., Nieto M.— Rev. Mod. Phys., 1968, v. 40, p. 411.
34. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Ступоченко Е. В., Шелепин А. А.— УФН, 1972, т. 108, с. 655.
35. Ступоченко Е. В., Лосев С. А., Осипов А. И. Релаксационные процессы в ударных волнах.— М.: Наука, 1965.
36. Ormonde S.— Rev. Mod. Phys., 1975, v. 47, p. 193.
37. Zwanzig R.— J. Chem. Phys., 1960, v. 33, p. 1338.
38. Mori H.— Progr. Theor. Phys., 1965, v. 33, p. 423.
39. Mori H.— Ibid., 1965, v. 34, p. 339.
40. Diestler D. J., Wilson R. S.— J. Chem. Phys., 1972, v. 62, p. 1572.
41. Юльметьев Р. М.— УФЖ, 1976, т. 21, с. 1761.
42. Wang C. H.— Mol. Phys., 1977, v. 33, p. 207.
43. Morawitz H., Eienthal K. B.— J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 887.
44. Lin S. H.— Ann. Rev. Phys. Chem., 1974, v. 25, p. 39.
45. Лизенгевич А. И., Погорелов В. Е.— В кн. Физика жидкого состояния.— Киев: Вища школа, 1978.— С. 51.
46. Bratos S., Marechal E.— Phys. Rev. Ser. A, 1971, v. 4, p. 1078.
47. Lin S. H.— J. Chem. Phys., 1974, v. 61, p. 3810.
48. Zwanzig R.— Ibid., 1961, v. 34, p. 1931.
49. Shin H. K., Keizer J.— Chem. Phys. Lett., 1974, v. 27, p. 611.
50. Procaccia I., Levine R. D.— J. Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 4261.
51. Sukier R. I., Hynes J. T.— Ibid., 1976, v. 64, p. 2674.
52. Собельман И. И.— Тр. ФИАН СССР, 1958, т. 9, с. 313.
53. Раков А. В.— Ibid., 1964, т. 27, с. 111.
54. Gordon R. G.— J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 1830.
55. Tavalukes C. E., Clifford A. A., Crawford B.— J. Phys. Chem., 1968, v. 72, p. 962.
56. Rothschild W. G.— J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 3265.
57. Валиев К. А.— В кн. Оптика и спектроскопия. Т. 2: Молекулярная спектроскопия.— Л.: Изд-во АН СССР, 1963.
58. Буян Г. П., Кондиленко И. И., Погорелов В. Е.— Опт. и спектр. 1969, 27, с. 248.
59. Болдескул А. Е., Погорелов В. Е.— Ibid., 1970, т. 28, с. 462.
60. Fowler J. G.— J. Chem. Phys., 1953, v. 21, p. 633.
61. Литвинов В. Л.— Вестн. ЛГУ. Сер. «Физика, химия», 1957, т. 22, с. 19.

62. Кондиденко И. И., Погорелов В. Е., Хунь Хуэ — Опт. и спектр., 1970, т. 28, с. 680.
63. Griffithz J. E., Clerc M., Rentzeris P. M. — J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 3824.
64. Goldberg H. S., Pershan P. S. — Ibid., 1973, v. 58, p. 3816.
65. Wright R. B., Schwartz M., Wang C. H. — Ibid., p. 5125.
66. Campbell J. H., Fisher J. E., Jonas J. — Ibid., 1974, v. 61, p. 346.
67. Baglin F. G., Tomas R. B., Fickes G. N. — Ibid., 1974, v. 60, p. 2475.
68. Кондиденко И. И., Погорелов В. Е., Хунь Хуэ — Опт. и спектр., 1971, т. 31, с. 380.
69. Park K. — Phys. Lett., 1966, v. 22 p. 39.
70. Park K. — Ibid. Ser. A, 1967, v. 25, p. 490.
71. Погорелов В. Е., Писанко Е. И., Болдескул А. Е. — В кн. Тезисы докладов на XI Европейском конгрессе по молекулярной спектроскопии. — Таллин: 1973. — С. 234.
72. Cowley R. A. — J. Phys. Lett. (Paris), 1965, t. 26, p. 659.
73. Веттергренъ В. И., Кособукин В. А. — Опт. и спектр., 1971, т. 31, с. 589.
74. Буян Г. П., Лещенко В. Н., Погорелов В. Е. — Ibid., 1977, т. 43, с. 573.
75. Сущинский М. М. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. — М.: Наука, 1969.
76. Landsberg G. S., Mandelstam L. I. — Zs. Phys., 1930, Bd. 60, S. 364.
77. Tamm I. E. — Ibid., S. 345.
78. Audibert M. M., Vilaseck R., Lukasik J., Ducuing J. — Chem. Phys. Lett., 1976, v. 37, p. 408.
79. Delalande C., Gale G. M. — Ibid., 1977, v. 50, p. 339.
80. Кондиденко И. И., Погорелов В. Е., Хунь Хуэ — Опт. и спектр., 1969, т. 26, с. 956.
81. Болдескул А. Е., Кондиденко И. И., Погорелов В. Е., Хунь Хуэ — Ibid., 1970, т. 29, с. 270.
82. Атаходжаев А. К. — Ibid., 1964, т. 16, с. 1024.
83. Жукова Е. Л. — Ibid., 1958, т. 4, с. 750.
84. Dapphauser W., Fluesckinder A. F. — J. Phys. Chem., 1964, v. 68, p. 1814.
85. Фиалков Ю. Я., Боровков Ю. Я. — ЖФХ, 1966, т. 40, с. 371.
86. Валиев К. А. — ЖЭТФ, 1961, т. 40, с. 1832.
87. Валиев К. А. — Опт. и спектр., 1961, т. 11, с. 465.
88. Валиев К. А., Эскин Л. Д. — Ibid., 1962, т. 12, с. 758.
89. Arndt R., Yarwood J. — Chem. Phys. Lett., 1977, v. 45, p. 155.
90. Погорелов В. Е., Саливон Г. И. — В кн. Теоретическая спектроскопия. — М.: Наука, 1977. — С. 99.
91. Madden P. A., Lynden-Bell R. M. — Chem. Phys. Lett., 1976, v. 38, p. 163.
92. Laubereau A., Kehl G., Kaizer W. — Opt. Comm., 1974, v. 11, p. 74.
93. Кайзер В. — Квант. электрон., 1974, № 9, с. 2036.