

# Фемтохимия

О.М.Саркисов, С.Я.Уманский

Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук  
117334 Москва, ул. Косыгина, 4, факс (095)938–2484

Обзор посвящен новому направлению химии — фемтохимии. Рассмотрены принципиально новые возможности исследования химических реакций и управления ими с помощью ультракоротких когерентных световых импульсов. Общие представления проиллюстрированы многочисленными примерами фемтохимических исследований динамики и кинетики элементарных химических реакций в газовой и конденсированной фазах. Обсуждены перспективы развития фемтохимии.

Библиография — 172 ссылки.

## Оглавление

I. Введение	515
II. Особенности фемтосекундных импульсов	516
III. Основные задачи фемтохимии	517
IV. Экспериментальные методы фемтохимии	517
V. Динамика внутримолекулярных процессов и переходного состояния при химическом превращении	519
VI. Кинетика сверхбыстрых химических реакций	525
VII. Управление внутримолекулярной динамикой и элементарным химическим актом	530
VIII. Перспективы фемтохимии	534

## I. Введение

Как происходит элементарная химическая реакция? Каковы промежуточные конфигурации реагирующей системы? Как можно управлять направлением и скоростью химических реакций? Эти вопросы задают себе химики на протяжении всей истории развития химии. Однако глубина и вопросов, и ответов на них зависит от уровня понимания элементарных процессов и экспериментальных возможностей.

Во всех экспериментах по исследованию элементарных реакций до последнего времени регистрировали временную эволюцию либо реагентов, либо продуктов реакции. Однако молекулярная система на пути от реагентов к продуктам проходит через различные структуры (состояния), которые уже нельзя считать реагентами, но еще нельзя отнести к продуктам. С точки зрения экспериментатора область межатомных расстояний, которым соответствуют эти структуры, является «черным ящиком», поскольку эксперимент не дает никакой информации об этих структурах и их изменениях. Химики называют эту область межатомных расстояний переходным состоянием,<sup>1</sup> а временную эволюцию конфигу-

раций атомов в этом «черном ящике» динамикой переходного состояния. Прохождение молекулярной реагирующей системы через переходное состояние и представляет элементарный акт химической реакции. Путь реакции обычно характеризуется зависимостью потенциальной энергии от межатомных расстояний.

Теоретики пытаются восстановить динамику переходного состояния по результатам изучения кинетики реагентов и продуктов. Однако оказалось, что однозначно это сделать часто не удается, необходимы экспериментальные данные. Проблема заключается в том, что время пребывания молекулярной системы в «черном ящике» очень короткое — ~100 фс (1 фс = 10<sup>-15</sup> с). Поэтому необходима специальная лазерная техника, позволяющая детектировать то, что происходит за эти 100 фс.

Появление нового инструментария — световых импульсов длительностью 10–100 фс — дало возможность детектировать такие малые изменения расстояний между атомами в молекулярной системе, как 0.1 Å, что обусловило появление нового раздела химической физики — фемтохимии. Эта область исследований позволяет на принципиально новом уровне ответить на поставленные выше вопросы, проверить некоторые фундаментальные предположения, которые мы используем, указать области, где они уже не действуют, и открыть новые возможности для управления химическим превращением. В 1999 г. американскому ученому А.Зевайлу (A.Zewail) была присуждена Нобелевская премия за исследования в области фемтохимии. Несмотря на «молодость» фемтохимии (ее возраст можно оценить в 12 лет), уже опубликован ряд обзоров (см., например,<sup>2–6</sup>). В данном обзоре авторы попытались с разных точек зрения взглянуть на быстро развивающиеся подходы и представления, а также новые задачи, возникающие в этой области.

О.М.Саркисов. Доктор физико-математических наук, заместитель директора ИХФ РАН.

Телефон: (095)939–7497, e-mail: sarkisov@femto.chph.ras.ru

С.Я.Уманский. Доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией теоретической химической физики ИХФ РАН.

Телефон: (095)939–7436, e-mail: unan@center.chph.ras.ru

Область научных интересов авторов: фемтохимия, динамика и кинетика химических реакций.

Дата поступления 27 февраля 2001 г.

## II. Особенности фемтосекундных импульсов

Прежде чем обсуждать задачи фемтохимии, рассмотрим особенности ультракоротких световых импульсов и обусловленные этими особенностями новые экспериментальные возможности.

В системе координат, ось  $z$  которой совпадает с направлением распространения лазерного импульса, составляющие напряженности электрического поля  $E(t) = (E_x(t), E_y(t), E_z(t))$  фемтосекундного светового импульса в заданной точке пространства можно записать в виде

$$\begin{aligned} E_x(t) &= E_{x0}f(t)\cos[\omega_0t + \delta_x + \alpha(t)], \\ E_y(t) &= E_{y0}f(t)\cos[\omega_0t + \delta_y + \alpha(t)], \\ E_z(t) &= 0 \end{aligned} \quad (1)$$

В этих уравнениях  $E_{x0}$ ,  $E_{y0}$  — максимальные значения  $x$ - и  $y$ -компонент напряженности поля соответственно,  $f(t)$  — временная зависимость огибающей импульса,  $t$  — текущее время,  $\omega_0$  — несущая частота света, связанная с несущей длиной волны  $\lambda_0$  соотношением

$$\lambda_0 = \frac{2\pi c}{\omega_0},$$

$\delta_x$  и  $\delta_y$  — постоянные фазы,  $\alpha(t)$  — функция, описывающая модуляцию частоты за время импульса. Поляризацию света в импульсе характеризуют отношением  $E_{x0}/E_{y0}$  и значениями  $\delta_x$  и  $\delta_y$ . Огибающая импульса  $f(t) \propto \sqrt{I(t)}$ , где  $I(t)$  — временная зависимость интенсивности света в импульсе, может иметь различный вид. Однако независимо от этого она определяется такой характеристикой, как длительность импульса ( $\tau$ ).

Чаще всего рассматривают гауссовые импульсы с огибающей

$$f(t) = \exp\left(-\frac{t^2 \ln 2}{\tau^2}\right), \quad (2)$$

и модуляцией частоты

$$\alpha(t) = \frac{1}{2}\gamma t^2, \quad (3)$$

где  $\gamma$  — временной чирп (параметр, определяющий скорость фазовой модуляции). При  $t = \pm\tau/2$  интенсивность света в импульсе равна половине от ее максимальной величины.

Таким образом, параметрами, характеризующими фемтосекундный импульс, являются длительность импульса  $\tau$ , амплитуда поля, несущая частота и функция  $\alpha(t)$  (в большинстве случаев выраженная через временной чирп  $\gamma$ ).

Известно, что поле может быть задано и спектральными характеристиками

$$\mathcal{E}_j(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} E_j(t) \exp(i\omega t) dt, \quad (4)$$

где  $j = x, y$ . Обычно функции  $f(t)$  и  $\exp[i\alpha(t)]$  меняются гораздо медленнее, чем  $\exp(i\omega_0 t)$ , поэтому можно записать

$$\mathcal{E}_j(\omega) = \frac{1}{2} \exp(-i\delta_j) F_j(\omega - \omega_0), \quad (5)$$

где

$$F_j(\omega - \omega_0) = E_{j0} \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \exp\{i[(\omega - \omega_0)t - \alpha(t)]\} dt. \quad (6)$$

Функция  $F_j(\omega - \omega_0)$  комплексная и может быть представлена в виде

$$F_j(\omega - \omega_0) = |F_j(\omega - \omega_0)| \exp[i\varphi(\omega - \omega_0)], \quad (7)$$

где

$$|F_j(\omega - \omega_0)| \propto \sqrt{S(\omega)},$$

$S(\omega)$  — экспериментально измеряемый спектр мощности импульса. Спектральная фаза  $\varphi(\omega - \omega_0)$  сложным образом связана с функциями  $f(t)$  и  $\alpha(t)$ . Для гауссовых импульсов последние определяются формулами (2), (3) соответственно. С учетом этого

$$\begin{aligned} \varphi(\omega - \omega_0) &= \frac{1}{2}\beta(\omega - \omega_0)^2, \\ \beta &= \frac{4\gamma\tau^4}{16(\ln 2)^2 + \gamma^2\tau^4}. \end{aligned} \quad (8)$$

Параметр  $\beta$  называют спектральным чирпом.

Важнейшей спектральной характеристикой фемтосекундного импульса является ширина его спектра на полувысоте амплитуды ( $\Delta\omega$ ). Спектральная ширина определяется соотношением неопределенности

$$\tau\Delta\omega = \text{const}. \quad (9)$$

Значение const зависит от формы огибающей импульса и чирпа. Для гауссового импульса с  $\gamma = 0$  (такой импульс обычно называют спектрально ограниченным) const = 2.773. В случае «чирпированных» (т.е.  $\gamma \neq 0$ ) импульсов const может принимать сколь угодно большие значения в зависимости от величины чирпа.

Перечислим основные экспериментальные возможности, обусловленные особенностями фемтосекундных импульсов.

Во-первых, вследствие малой длительности импульса можно исследовать эволюцию процессов с временным разрешением даже более высоким, чем длительность самого импульса. При скорости атома  $10^5 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$  и  $\tau = 10^{-14} \text{ с}$  детектируют изменения межъядерных расстояний порядка  $0.1 \text{ \AA}$ . Это означает, что с хорошей точностью можно в реальном времени детектировать не только образование продуктов, но и временную эволюцию конфигурации ядер на шкале времен колебательного движения.

Во-вторых, так как спектральная ширина фемтосекундных импульсов значительна, то одновременно можно возбуждать несколько квантовых состояний с различной энергией. Например, спектрально-ограниченный импульс длительностью  $\tau = 10^{-14} \text{ с}$  имеет спектральную ширину  $\Delta\omega = 1100 \text{ см}^{-1}$ . Такой импульс света может одновременно возбуждать несколько колебательных квантовых состояний.

В-третьих, можно получать когерентный световой импульс. В совокупности со сказанным выше это означает, что возможно когерентное возбуждение нескольких колебательных или вращательных состояний. Такой новый тип возбужденных состояний называют нестационарным квантовым состоянием или когерентным ядерным волновым пакетом.<sup>†</sup> Специфика данных состояний заключается в том, что в молекуле когерентно возбуждены сразу несколько собственных энергетических состояний с определенными относительными фазами движения атомов. Схемы нестационарного и стационарного квантовых состояний молекулы представлены на рис. 1.

В-четвертых, за счет высокой интенсивности (пиковой мощности) фемтосекундных импульсов при незначительной энергии импульса можно легко осуществлять многофотонные процессы поглощения, вследствие которых образуются высоковозбужденные молекулярные системы, и использовать многочисленные методы нелинейной спектроскопии без нагрева образца. Под воздействием таких импульсов на газ или твердое тело генерируются импульсы света в широ-

<sup>†</sup> Понятие волнового пакета было введено в 1926 г. Э.Шредингером, однако в химии его практически не использовали.

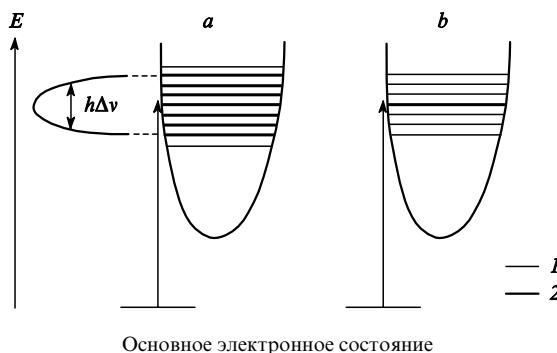


Рис. 1. Нестационарное (a) и стационарное (b) колебательные квантовые состояния молекулы.

Горизонтальными линиями указаны незаселенные (1) и заселенные (2) стационарные колебательные состояния.

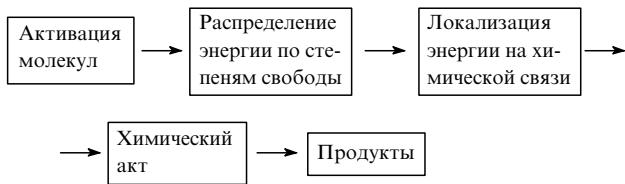
ком спектральном диапазоне (суперконтинуум), рентгеновского излучения и электронов. Отметим также, что относительно легко получить напряженности светового поля ( $10^{10}$  В·см $^{-1}$ ), превышающие напряженности даже внутримолекулярных полей.

Таким образом, использование фемтосекундных импульсов света позволяет достичь высокого временного разрешения, создавать когерентные нестационарные квантовые состояния, получать высоковозбужденные молекулы, воздействовать на поверхность потенциальной энергии (ППЭ), генерировать ультракороткие импульсы света, электронов и рентгеновского излучения.

### III. Основные задачи фемтохимии

Какое отношение имеет изучение реакций в фемтосекундном масштабе времен к практической химии? Действительно, время протекания элементарной реакции в практической химии значительно больше 100 фс. Это обусловлено тем, что элементарная реакция включает как быстрый химический акт, так и предшествующие более медленные внутри- и межмолекулярные процессы энергообмена.

Процессы, которые должны произойти, чтобы имел место мономолекулярный химический акт, следующие:



Активированные молекулы должны иметь достаточно высокую энергию, которую они приобретают за счет столкновений, либо за счет химической реакции, либо при поглощении фотонов. Эта энергия, как правило, очень быстро (примерно за 0.1–1 пс) перераспределяется по различным колебательным степеням свободы молекулы, после чего должна произойти флуктуация, в результате которой определенная энергия сосредоточивается в нужном месте молекулы, например в форме колебаний атомов разрываемой связи. Только после этого произойдет химический акт. Временной масштаб самого химического акта составляет 10–100 фс.

Особенности нового инструментария, отмеченные выше, определяют следующие направления исследований в области фемтохимии: изучение динамики внутримолекулярных процессов и переходного состояния при химическом превраще-

нии, изучение кинетики сверхбыстрых химических реакций, управление внутримолекулярной динамикой и направлением элементарной химической реакции.

Кратко поясним, какие задачи стоят перед каждым из указанных направлений.

Цель первого направления — получить более детальные и обоснованные представления о динамике ядер в молекулярной системе (реагирующей или нереагирующей). Это относится как к динамике внутримолекулярных процессов (когерентное движение ядер, перераспределение и локализация энергии и др.), так и к временной эволюции конфигураций молекулярной системы при переходе от реагентов к продуктам. Для этого принципиально важной является возможность создания в молекулярной системе когерентного волнового пакета (вращательного, колебательного, электронного). Для химии особое значение имеет колебательный волновой пакет, когда в молекулярной системе когерентно возбуждены сразу несколько колебательных состояний. В этом случае можно сказать, что внутримолекулярная динамика ядер — это временная эволюция колебательно-вращательных волновых пакетов. Существенной чертой такого описания является учет фазовых характеристик движения ядер. Однако известно, что через некоторое время происходит дефазирование, в результате которого динамика ядер становится некогерентной и регулярное движение ядер меняется на стохастическое.

Цель второго направления — получить данные о кинетике сверхбыстрых реакций. В рамках этого направления исследователей интересует временная эволюция концентрации реагента или продукта, а не фазовые характеристики движения ядер. Для этого направления основное значение имеют такие особенности фемтосекундных импульсов, как малая длительность, позволяющая реализовывать методики с высоким временным разрешением (с помощью этих методик можно изучать сверхбыстрые реакции), и высокая интенсивность фемтосекундных импульсов (позволяет осуществлять возбуждение молекул до высоких энергий видимым светом).

Наиболее «амбициозное» — третье направление фемтохимии. Для данного направления существенны все указанные выше особенности фемтосекундных импульсов. Именно с появлением фемтосекундных импульсов появились принципиально новые возможности, позволяющие управлять внутримолекулярными процессами и направлением элементарных химических реакций. Идея управления основана на том, что, используя фемтосекундные импульсы, можно переводить реагирующую систему в переходное состояние с определенной начальной волновой функцией, а затем контролировать временную эволюцию этого состояния. Когерентность светового импульса позволяет создавать начальное состояние системы в виде хорошо определенного когерентного волнового пакета. Изменяя несущую частоту и амплитудно-фазовые характеристики фемтосекундного светового импульса, можно создавать в начальный (нулевой) момент времени различные ядерные волновые пакеты, динамика которых может существенно различаться. Высокое временное разрешение дает возможность «следить» за эволюцией переходного состояния, чтобы в нужный момент воздействовать на ППЭ системы другим фемтосекундным импульсом света.

### IV. Экспериментальные методы фемтохимии

Типичные экспериментальные методы фемтохимии основаны на использовании двух фемтосекундных импульсов в схеме «возбуждение–зондирование» (рис. 2). Первый импульс ( $\lambda_1$ ) создает волновой пакет в возбужденном электронном состоянии. Через некоторое время второй импульс ( $\lambda_2$ )

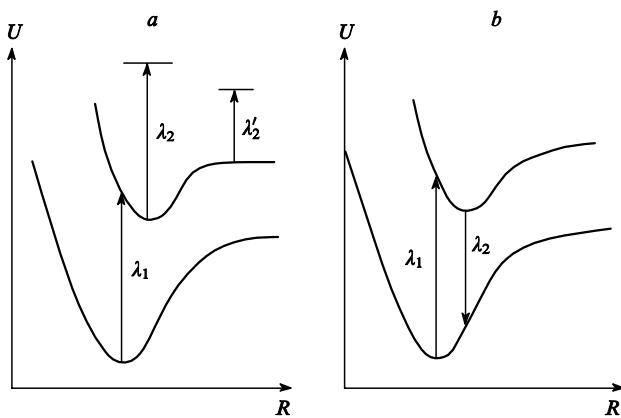


Рис. 2. Простейшие схемы метода «воздушение – зондирование».  $U$  — потенциальная энергия,  $R$  — расстояние между ядрами,  $\lambda_1$  — длина волны центра спектра возбуждающего импульса,  $\lambda_2$  — длина волны центра спектра импульса, зондирующими динамику переходного состояния;  $\lambda'_2$  — длина волны центра спектра импульса, зондирующего продукты реакции.

зондирует произошедшие изменения. После действия зондирующего импульса молекулярная система переходит в другое электронное состояние (вверх (рис. 2, a) либо вниз (рис. 2, b) по энергии) и благодаря этому переходу регистрируется отклик системы на действие возбуждающего и зондирующего импульсов в зависимости от временной задержки между ними. Схема «воздушение – зондирование» позволяет детектировать как динамику движения атомов (длина волны  $\lambda_2$ ), так и кинетику образования продуктов (длина волны  $\lambda'_2$ ).

Типичная схема установки представлена на рис. 3. Лазер (как правило, лазер на красителе или титан-сапфировый лазер), обычно накачиваемый непрерывным аргоновым или твердотельным лазером, генерирует последовательные фемтосекундные импульсы света. Увеличение энергии этих импульсов происходит в лазерном усилителе. Усиленный

импульс проходит через компенсатор дисперсии групповой скорости (на рисунке не указан) и затем делится на две части. Одну часть используют в качестве возбуждающего, а другую — в качестве зондирующего импульса. Оба импульса проходят через устройства, с помощью которых можно менять параметры импульса (несущая частота, чирп, длительность). Варьируемая временная задержка между возбуждающим и зондирующим импульсами обеспечивается линией временной оптической задержки, в которой изменяется длина оптического пути одного из импульсов. Возбуждающий и зондирующий импульсы фокусируются на исследуемый образец. Регистрация отклика на действие двух импульсов в зависимости от временной задержки между ними осуществляется с помощью детектора. В качестве отклика регистрируют либо фотоиндуцированное поглощение,<sup>7–9</sup> либо флуоресценцию,<sup>10–12</sup> либо вынужденное излучение,<sup>13</sup> либо многофотонную ионизацию<sup>14</sup> (часто с помощью методов времепролетной масс-спектрометрии<sup>15, 16</sup>), либо поворот плоскости поляризации<sup>17</sup> и т.д.

Отметим, что высокая интенсивность фемтосекундных импульсов позволяет использовать все развитые к настоящему времени методы нелинейной спектроскопии, в которых применяют несколько импульсов.<sup>18, 19</sup> Особенно следует выделить методы, в которых второй импульс фокусируют на мишень, чтобы получить и использовать для зондирования ультракороткие импульсы суперконтинуума,<sup>20, 21</sup> электронов<sup>22–25</sup> и рентгеновского излучения.<sup>26, 27</sup>

Импульсы суперконтинуума наиболее эффективно используют при исследованиях растворов. Для первичных процессов в растворах характерны широкие спектры поглощения реагентов, промежуточных состояний и продуктов. Эти спектры накладываются друг на друга, что существенно затрудняет интерпретацию экспериментальных данных, полученных на определенной длине волны. Для выделения временной эволюции промежуточных состояний более информативен подход, в соответствии с которым регистрируют временную эволюцию широкого спектра фотоиндуцированного поглощения. Для этого требуется сверхкороткий импульс, излучающий свет в широкой спектральной области. Источником такого импульса в фемтохимии является суперконтинуум, спектр которого может перекрывать весь видимый диапазон. Описание методов с использованием данного подхода приведено, например, в работах<sup>20, 21</sup>.

Сверхкороткие импульсы электронов и рентгеновского излучения также используют как зондирующие. В этом случае регистрируют дифракцию электронов или рентгеновского излучения после отражения от исследуемого образца. Регистрируя дифракционные картины электронов или рентгеновских лучей в различные моменты времени после действия возбуждающего импульса света, можно получать информацию о структуре интермедиатов и динамике структурных изменений. Методы, основанные на дифракции электронов реализуются только для газовой среды, а основанные на дифракции рентгеновских лучей — позволяют исследовать и конденсированные среды. Например, авторы статьи<sup>22</sup> использовали дифракцию электронов для определения структуры промежуточной частицы. Дифракцию рентгеновских лучей пока используют для детектирования динамики структурных изменений в отсутствие химической реакции. Так, в работе<sup>26</sup> изучена временная эволюция расположения атомов кадмия в пленках органических соединений после их нагрева с помощью фемтосекундных световых импульсов. Появились работы, в которых поглощение зондирующего импульса рентгеновского излучения используют для исследования фотохимических реакций. Примером может служить работа<sup>27</sup>, авторы которой изучали фотодиссоциацию молекул  $SF_6$ .

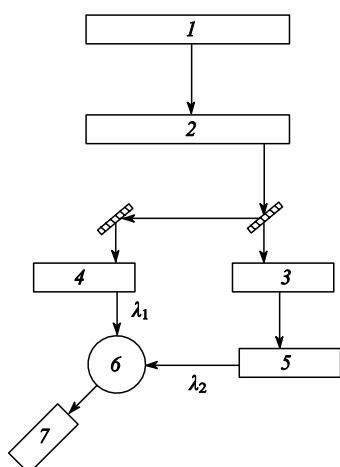


Рис. 3. Схема экспериментальной установки для реализации метода «воздушение – зондирование».

1 — генератор фемтосекундных импульсов, 2 — оптический усилитель энергии импульса, 3, 4 — устройства для изменения параметров фемтосекундных световых импульсов, 5 — оптическая линия временной задержки между возбуждающим и зондирующим импульсами, 6 — зона реакции, 7 — система регистрации отклика молекулярной системы на действие двух импульсов.

## V. Динамика внутримолекулярных процессов и переходного состояния при химическом превращении

Выше отмечалось, что когерентный световой фемтосекундный импульс из-за большой спектральной ширины возбуждает нестационарное квантовое состояние — когерентный волновой пакет (вращательный, колебательный, электронный). Динамика движения ядер проявляется во временной эволюции такого пакета. Высокое временное разрешение позволяет детектировать динамику волновых пакетов в реальном времени.

Опубликовано множество теоретических работ, посвященных исследованиям динамики когерентных ядерных волновых пакетов как в двух-, так и в многоатомных системах.<sup>28–36</sup> Рассмотрим некоторые свойства колебательных волновых пакетов на примере двухатомных молекул в отсутствие химического превращения.

Обычно такие волновые пакеты формируются в некотором возбужденном электронном состоянии  $|1\rangle$ , в которое разрешены дипольные радиационные переходы из основного электронного состояния  $|0\rangle$ . Пусть, для простоты, возбуждающий импульс имеет гауссову форму, несущую частоту  $\omega_0$ , длительность  $\tau$  и временной чирп  $\gamma$ . Предположим также, что определяющий вклад в волновой пакет вносит основное колебательное состояние (состояние с колебательным квантовым числом  $v = 0$ ) основного электронного состояния. Тогда в момент окончания действия светового импульса ( $\tau_f \approx \tau$ ) колебательный волновой пакет  $\Psi_1(R, \tau_f)$  ( $R$  — расстояние между ядрами) в возбужденном электронном состоянии  $|1\rangle$  имеет следующий вид:

$$\Psi_1(R, \tau_f) = \sum_v \varphi_{1v}(R) C_v(\tau_f, \tau, \gamma). \quad (10)$$

Здесь  $\varphi_{1v}(R)$  — колебательные волновые функции молекулы в электронном состоянии  $|1\rangle$ , отвечающие колебательному квантовому числу  $v$  и колебательной энергии  $\varepsilon_{1v}$ , отсчитываемой от минимума электронной потенциальной кривой состояния  $|1\rangle$ , а комплексные коэффициенты

$$C_v(\tau_f, \tau, \gamma) \approx S_{00,1v} \exp \left\{ -i \frac{\varepsilon_{1v} \tau_f}{\hbar} - i \frac{\beta(\tau, \gamma) [\varepsilon_{1v} - (\omega_0 - T_{el})]^2}{2\hbar^2} \right\} \times \exp \left[ -\frac{\varepsilon_{1v} - (\omega_0 - T_{el})^2}{2\Gamma^2(\tau, \gamma)} \right], \quad (11)$$

где  $S_{00,1v}$  — интегралы перекрывания волновой функции основного колебательного состояния электронного терма  $|0\rangle$  и волновых функций  $\varphi_{1v}(R)$ ,  $T_{el}$  — расстояние между «дном» основного состояния и первым возбужденным уровнем, спектральный чирп  $\beta(\tau, \gamma)$  определен формулой (8), а

$$\Gamma^2(\tau, \gamma) = \gamma^2 \frac{\tau^2}{4 \ln 2} + \frac{4 \ln 2}{\tau^2}. \quad (12)$$

Эволюция сформированного к моменту времени  $\tau_f$  волнового пакета  $\Psi_1(R, \tau_f)$  при  $t > \tau_f$  подчиняется временному уравнению Шредингера для свободной молекулы, и поэтому соответствующая нестационарная волновая функция имеет вид

$$\Psi_1(R, t) = \sum_v \varphi_{1v}(R) C_v(\tau_f, \tau, \gamma) \exp \left[ -i \frac{(t - \tau_f) \varepsilon_{1v}}{\hbar} \right]. \quad (13)$$

Вероятность получить при измерении значение  $\varepsilon_v$  колебательной энергии молекулы, состояние которой описывается

нестационарной волновой функцией  $\Psi_1(R, t)$ , равна  $|C_v(\tau_f, \tau, \gamma)|^2$  и не зависит от времени  $t$ . Существенной особенностью волнового пакета является то, что плотность вероятности обнаружить молекулу с расстоянием  $R$  между ядрами атомов

$$|\Psi_1(R, t)|^2 = \sum_v |C_v|^2 \varphi_{1v}^2(R) + \sum_{v > v'} 2 |C_v| \times \times \left\{ \cos \left[ \frac{(t - \tau_f)(\varepsilon_{1v} - \varepsilon_{1v'})}{\hbar} + \text{Arg}(C_{v'}) - \text{Arg}(C_v) \right] \right\} \times \varphi_{1v}(R) \varphi_{1v'}(R)$$

(в отличие от стационарных состояний) зависит от времени  $t$ . Это можно трактовать как движение волнового пакета по ППЭ.

Динамика волновых пакетов в модельных ангармонических осцилляторах довольно детально исследована теоретически.<sup>28–36</sup> Установлено, что она состоит из двух стадий. На первой стадии происходит расплывание пакета с разбиением на несколько подпакетов. Затем эти подпакеты, благодаря их интерференции, могут полностью возрождаться в первоначальный волновой пакет через время  $T/x$ , где  $T$  — период классических колебаний, а  $x$  — параметр ангармонизма. К аналогичным результатам приводят и численные расчеты для реальных систем, например для молекулы  $I_2$ . На рис. 4 представлены рассчитанные применительно к полученным в работе<sup>12</sup> экспериментальным данным функции  $|\Psi(R, t)|^2$  для молекулы  $I_2$  в возбужденном электронном состоянии  $B0_u^+$  при трех временах задержки. Видно, что в начальный момент времени колебательный волновой пакет локализован в пространстве, затем происходит движение центра тяжести пакета и его расплывание. Расплывание связано с тем, что фазы компонент Фурье пакета становятся все менее корелированными между собой.

Наглядное описание волновых пакетов можно получить, если воспользоваться представлением квантового состояния системы в терминах функции распределения Вигнера в фазовом пространстве (см., например,<sup>37</sup>). Для ангармонического молекулярного осциллятора функция Вигнера

$$W(R, P, t) = \frac{1}{\pi \hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left( i \frac{Px}{\hbar} \right) \rho_1^{(\text{vib})}(R + x, R - x, t) dx, \quad (15)$$

где  $P$  — импульс, сопряженный координате  $R$ ,  $\rho_1^{(\text{vib})}(R + x, R - x, t)$  — матрица плотности молекулярного осциллятора в координатном представлении (определение понятия матрицы плотности можно найти, например, в работе<sup>31</sup>); в частности, если состояние молекулярного осциллятора описывается волновой функцией  $\Psi_1(R, t)$ , то

$$\rho_1^{(\text{vib})}(R + x, R - x, t) = \Psi_1(R + x, t) \Psi_1^*(R - x, t). \quad (16)$$

Функция распределения Вигнера является аналогом классической функции распределения в фазовом пространстве. Однако эту аналогию не следует понимать буквально, поскольку вследствие квантовых флуктуаций  $W(R, P, t)$  не является положительно определенной. Чтобы избавиться от «неклассического поведения» функции распределения Вигнера для квазиклассических квантовых состояний (например, колебательных волновых пакетов двухатомных молекул в типичных фемтосекундных экспериментах), ее усредняют по областям фазового пространства (порядка  $2\pi\hbar$ ). Наиболее

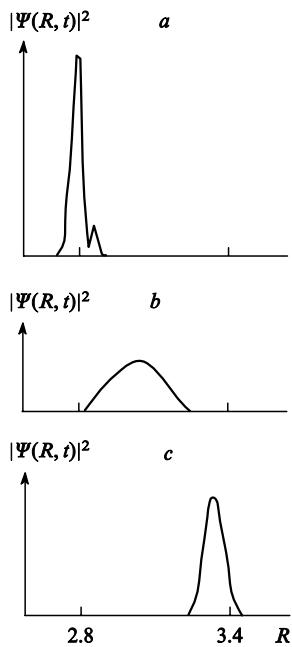


Рис. 4. Динамика колебательных волновых пакетов в связанном электронном состоянии  $B0_u^+$  молекулы иода: распределение плотности вероятности  $|\Psi(R, t)|^2$  нахождения ядер на расстояниях  $R$  при временах задержки  $\Delta t = 0$  (a), 30 (b), 60 фс (c).

часто используют следующую «огрубленную» функцию распределения (иногда ее называют функцией Хусими):

$$W_H(\bar{R}, \bar{P}, \sigma, t) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dR \int_{-\infty}^{+\infty} dP \times \quad (17)$$

$$\times \exp \left[ -\frac{(\bar{R}-R)^2}{\sigma^2} - \frac{(\bar{P}-P)^2 \sigma^2}{\hbar^2} \right] W(R, P, t)$$

где  $\sigma$  — параметр, имеющий размерность длины. Переменные  $\bar{R}$  и  $\bar{P}$  можно рассматривать как классическую координату и импульс молекулярного осциллятора соответственно.

Авторы работы<sup>37</sup> применительно к экспериментам, описанным в статьях<sup>12, 38</sup>, рассчитали функции распределения Хусими для сформированных импульсом накачки колебательных волновых пакетов в электронном состоянии  $B0_u^+$  молекулы  $I_2$ . Результаты расчетов при двух временах задержек показывают, что при  $\Delta t = 149$  фс пакет еще локализован, а при  $\Delta t = 4944$  фс он распался на четные подпакеты. На больших временах происходит интерференция, ведущая к возрождению начального волнового пакета. Физическую картину динамики колебательного волнового пакета в двухатомной молекуле в отсутствие разрыва связи можно представить так. Вначале пакет расплывается, что связано со «сбоем» относительных фаз различных компонент Фурье волнового пакета. Затем он разбивается на подпакеты, компоненты Фурье которых имеют близкие фазы. Эти пакеты интерферируют конструктивно или деструктивно, в результате чего могут образовываться более локализованные волновые пакеты. Таким образом, для двухатомных молекул внутримолекулярную динамику можно представить как разбиение и восстановление волновых пакетов.

Динамика колебательных волновых пакетов в отсутствие химического превращения двухатомной молекулы иода в возбужденном электронном состоянии  $B0_u^+$  проявляется во временной осцилляции отклика эксперимента «возбуждение – зондирование». Таким откликом является зависимость

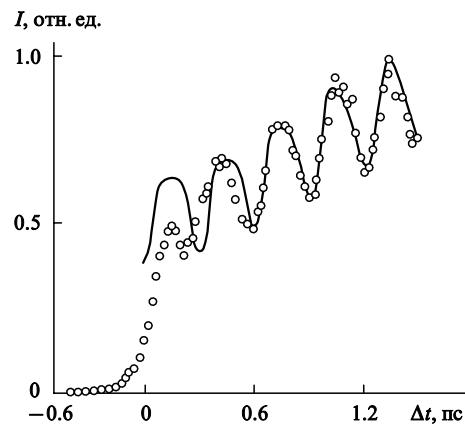


Рис. 5. Регистрируемые осцилляционные сигналы в экспериментах «возбуждение – зондирование» для молекулы иода в возбужденном электронном состоянии.<sup>12</sup>  
Точки — эксперимент, кривая — расчет.

интенсивности сигнала ( $I$ ) от временного интервала между возбуждающим и зондирующими импульсами ( $\Delta t$ ). На рис. 5 представлены экспериментальные данные и результаты расчетов функции отклика согласно теории, развитой в работе<sup>39</sup>. Эта теория позволяет получить функцию отклика эксперимента «возбуждение – зондирование» для двухатомных молекул при различных параметрах возбуждающего и зондирующего световых импульсов. Рассчитанная функция отклика при детектировании флуоресценции хорошо согласуется с данными эксперимента без подгоночных параметров. Отклонение теоретической кривой от экспериментальных точек при малых  $\Delta t$  обусловлено наложением этих импульсов. (В теории<sup>39</sup> такое наложение не предусмотрено.)

В рамках классической теории колебания атомов в двухатомной молекуле представляют как колебания двух масс, соединенных пружинкой. В рамках теории стационарных квантовых состояний колебания ядер вообще не рассматриваются. Только при введении понятия волновых пакетов можно составить представление о колебаниях с квантовой точкой зрения.

Какова же динамика волновых пакетов для многоатомных молекул? Для ответа на этот вопрос была изучена<sup>40</sup> динамика колебательных волновых ядерных пакетов в трехатомной молекуле ( $NO_2$ ). В экспериментальных исследованиях автор применил резонансный вариант метода вынужденного рассеяния; возбуждающий импульс имел круговую поляризацию, это позволило исключить влияние вращений молекулы на регистрируемый отклик. Вначале когерентный колебательный волновой пакет создается в адиабатическом возбужденном электронном состоянии. Время жизни такого пакета будет определяться взаимодействием возбужденного и основного электронных состояний. Результатом взаимодействия является переход внутримолекулярной неадиабатической электронно-колебательной динамики от регулярного режима к стохастическому. Эксперименты показали (и расчеты подтвердили), что такой переход осуществляется за 500 фс.

В молекуле  $NO_2$  имеется сильное взаимодействие между термами возбужденного и основного электронных состояний, что дает основание рассматривать ее как модель сложной молекулы. Следовательно, можно полагать, что для многоатомных молекул переход от регулярного динамического режима к стохастическому будет происходить приблизительно в этом же масштабе времен (500 фс – 2 пс). Действительно, динамику волновых пакетов, проявляющуюся в осцилляциях регистрируемых сигналов, наблюдали для мно-

гих сложных молекул (см., например,<sup>41–44</sup>), и во всех случаях время осцилляций сигнала не превышало нескольких пикосекунд. В качестве примера рассмотрим результаты работы<sup>42</sup>, посвященной исследованию внутримолекулярной колебательной динамики молекул азулена в процессе внутренней конверсии из электронного состояния  $S_1$  в основное электронное состояние. В экспериментах длительность как зондирующего, так и возбуждающего импульсов была короче 20 фс. Наблюдали затухающие осцилляции сигнала при возбуждении молекулы в состояние  $S_1$  с избытком колебательной энергии  $> 1300 \text{ см}^{-1}$ . Время затухания составило 0.7 пс. Анализ показал, что основной вклад в осцилляции вносят только две (соответствующие частоты 160 и 200  $\text{см}^{-1}$ ) из 48 колебательных мод. Таким образом, для больших молекул фемтосекундные возбуждающие импульсы могут создавать колебательные волновые пакеты, состоящие из ограниченного числа колебательных мод. Этот пример показывает, что когерентность движения атомов в молекулярной системе даже в конденсированной среде может также сохраняться в пикосекундном масштабе.

К настоящему времени развиты экспериментальные методы, позволяющие образовывать вращательные волновые пакеты и регистрировать их динамику не только в возбужденном, но и в основном электронном состоянии.<sup>17,45</sup> Экспериментально наблюдаемую динамику вращательных волновых пакетов для молекулы  $\text{NO}_2$  в основном электронном состоянии иллюстрирует рис. 6. Как видно, сигнал, отражающий эволюцию вращательного волнового пакета, имеет вид биений. Эксперименты проводили с использованием метода нерезонансного вынужденного рамановского рассеяния света. Возбуждающий и зондирующий импульсы имели линейную поляризацию под углом  $45^\circ$  друг к другу. Детектировали зависимость угла поворота плоскости поляризации зондирующего импульса от  $\Delta t$ . Определенные из этой зависимости вращательные постоянные совпадают с вращательными постоянными, полученными методами классической микроволновой спектроскопии.

В настоящее время формируются подходы, позволяющие образовывать и детектировать колебательные волновые пакеты в основном электронном состоянии. Например, применительно к двухатомным молекулам развиваются методы четырехвольнового смешения трех импульсов с фемтосекундным времененным разрешением.<sup>46–48</sup> Предлагаются пути создания колебательных волновых пакетов в многоатомных молекулах в основном электронном состоянии с энергией возбуждения как выше, так и ниже порога диссоциации этих молекул.<sup>49,50</sup>

Рассмотрим внутримолекулярную динамику при наличии химического превращения. Начнем также с двухатомных молекул. Наиболее интересный пример — предиссоциация

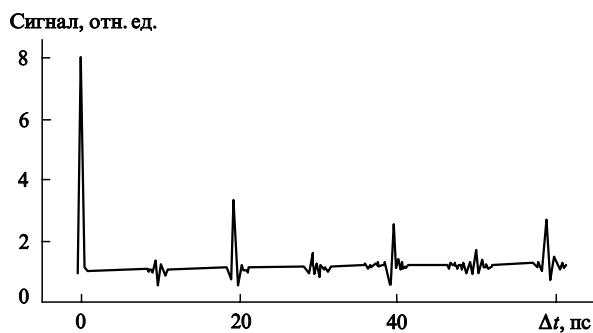


Рис. 6. Экспериментально наблюдаемая динамика вращательных волновых пакетов для молекулы  $\text{NO}_2$  в основном электронном состоянии.<sup>17</sup>

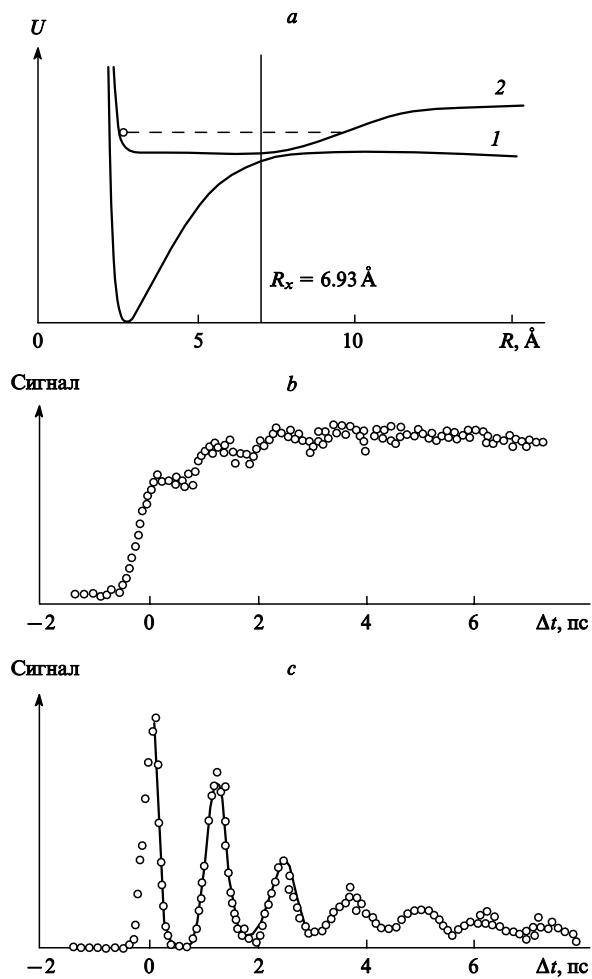


Рис. 7. Динамика диссоциации  $\text{NaI}^{51}$

а — кривые потенциальной энергии основного (1) и возбужденного (2) электронных состояний; б — кинетика накопления свободных атомов Na; в — экспериментальные наблюдения переходного состояния  $[\text{Na} \cdots \text{I}]^{\#}$ .

молекулы  $\text{NaI}$  (рис. 7). Для этой системы имеет место квазипересечение ковалентной и ионной потенциальных кривых (рис. 7, а). Детектировали как динамику переходного состояния  $[\text{Na} \cdots \text{I}]^{\#}$ , так и когерентную кинетику образования продукта реакции предиссоциации — атома натрия. Динамика переходного состояния дает осциллирующий отклик со спадающей амплитудой. Уменьшение амплитуды связано с «перескоком» части волнового пакета на другую электронную потенциальную кривую. Вероятно, это первый пример, в котором экспериментально в реальном времени наблюдали динамику внутримолекулярного движения, сопровождающегося неадиабатическими электронными переходами. Продукт — атом натрия — образуется, когда волновой пакет подходит к точке квазипересечения. Если бы мы имели дело со стационарными состояниями, то кинетика имела бы экспоненциальный характер с константой скорости, которая равна частоте колебаний, умноженной на вероятность неадиабатического перехода. В рассматриваемом случае картина другая. Когда волновой пакет находится далеко от области квазипересечения, выход продукта не увеличивается. Такой характер кинетики связан с когерентностью, поэтому мы называем эту кинетику когерентной. Если усреднить кинетику по всем фазам волновых пакетов, то в результате будем иметь экспоненциальную кинетику.

Отметим, что колебательно-когерентные реакции под действием фемтосекундных импульсов могут происходить в сложных системах в различных средах. При протекании таких реакций иногда экспериментально наблюдают когерентные волновые пакеты в продуктах. Примерами могут служить три реакции: распад  $\text{CH}_2\text{I}_2$  при многофотонном поглощении,<sup>52</sup> перенос протона в молекуле 2-(2'-гидроксифенил)бензотиазола<sup>42</sup> и реакция, ответственная за первичную стадию процесса зрения.<sup>53</sup>

В первом случае молекулы  $\text{CH}_2\text{I}_2$  возбуждались за счет двухфотонного поглощения при облучении фемтосекундным импульсом с несущей длиной волны 308 нм. За время меньше 100 фс образуются карбеновый радикал  $\text{CH}_2$  и молекула иода в нестационарном колебательно-возбужденном состоянии электронного терма  $D'$ .

В реакции переноса протона в молекуле 2-(2'-гидроксифенил)бензотиазола<sup>42</sup> через 60 фс после возбуждения проблемным импульсом наблюдали явно выраженные затухающие осцилляции вынужденной флуоресценции. Авторы считают, что наблюдаемые осцилляции происходят уже после того, как осуществлялась реакция переноса протона. Анализ показал, что только четыре колебательные моды (118, 254, 289, 529  $\text{cm}^{-1}$ ) из 69 участвуют в создании колебательного волнового пакета, а преимущественный вклад в осцилляции вносят только две колебательные моды (118 и 254  $\text{cm}^{-1}$ ). Время затухания вклада моды с частотой 118  $\text{cm}^{-1}$  составляет 0.3 пс, а каждой из других мод — ~1 пс.

Третья реакция представляет фотоиндуцированную изомеризацию ретинального хромофора в родопсине, а именно изомеризацию возбужденного 11-*цис*-ретиналя в основном электронном состоянии.<sup>53</sup> Молекулу 11-*цис*-ретиналя возбуждали фемтосекундным импульсом и регистрировали осциллирующую временную зависимость поглощения продукта с периодом 550 фс. Отметим два важных экспериментальных факта: 1) реакция протекает за 200 фс; 2) продукт реакции образуется в нестационарном колебательно-возбужденном состоянии основного электронного терма. На вопрос: «Играет ли колебательная когерентность важную роль в первичной стадии зрения?» — авторы работы<sup>53</sup> дают положительный ответ. Они считают, что имеет место квазипересечение ППЭ и волновой пакет может «перепрыгивать» с одной ППЭ на другую, и связывают эффективный квантовый выход реакции (0.67) со временем реакции (200 фс). Вероятность такого перескока зависит от скорости волнового пакета в области квазипересечения. Если уменьшить скорость движения волнового пакета, то квантовый выход фотоизомеризации должен уменьшиться. Для подтверждения этой гипотезы были проведены фемтосекундные эксперименты по фотоизомеризации в изородопсине. Установлено, что изомеризация в изородопсине приводит к такому же продукту — батородопсину. Было предположено, что начальная скорость движения волнового пакета после возбуждения в случае изородопсина меньше, чем в случае родопсина. Эксперименты подтвердили это: реакция протекает медленнее (за 600 фс) и имеет меньший квантовый выход (0.22). Поэтому авторы пришли к выводу, что квантовый выход определяется динамикой реакции, а не процессами колебательной релаксации, как считалось ранее.

Имеется ряд работ, в которых наблюдали когерентные волновые пакеты при изучении элементарных реакций в фемтосекундном и субпикосекундном масштабах времен. В качестве примеров можно привести наблюдения колебательной когерентности при исследовании фотодиссоциации OCS в газе,<sup>54</sup> фотодиссоциации  $\text{Mn}_2(\text{CO})_9$  (см.<sup>55</sup>) и  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ,<sup>41</sup> внутримолекулярного переноса протона,<sup>56</sup> фемтосекундных процессов в протеинах,<sup>57</sup> переноса электрона.<sup>58–62</sup> Например, при исследовании комплекса гексаметилбензола с тетрацянэтленом (ТСЕ) обнаружены

осцилляции при детектировании как поглощения, так и флуоресценции.<sup>59, 60, 62</sup> Авторы работы<sup>61</sup> при изучении донорно-акцепторного взаимодействия использовали различные доноры (карбазол, 1-хлорнафталин, *N*-метиланилин) и акцепторы (ТСЕ, хлоранил, флуоранил) электронов. Было показано, что для каждого конкретного акцептора, независимо от природы донора, наблюдается одна и та же частота осцилляций в сигнале флуоресценции: для ТСЕ 155  $\text{cm}^{-1}$  (период осцилляций 215 фс), для хлоранила 178  $\text{cm}^{-1}$  (период осцилляций 187 фс) и для флуоранила 212  $\text{cm}^{-1}$  (период осцилляций 157 фс). Значит, осцилляции обусловлены образованием колебательного волнового пакета, связанного с возбуждением конкретного акцептора электрона в донорно-акцепторном комплексе.

Следует отметить, что применение методов лазерной спектроскопии со сверхвысоким временным разрешением позволяет во многих случаях без наблюдения колебательной когерентности получать информацию не только об образовании продуктов и гибели реагентов, но и о динамике переходного состояния. Такие исследования также внесли существенный вклад в развитие представлений о динамике переходного состояния. В первую очередь, это относится к изучению процессов переноса электрона в молекулярных системах: в реакциях интервалентных переходов в металлоорганических соединениях,<sup>63, 64</sup> рекомбинации зарядов в фотовозбужденных ковалентно не связанных донорно-акцепторных комплексах,<sup>59–70</sup> разделения и рекомбинации зарядов в ковалентно связанных донорно-акцепторных супрамолекулах.<sup>70–75</sup>

Исследования переноса электрона в ковалентно не связанных донорно-акцепторных комплексах и интервалентных переходах в металлокомплексах позволили получить важную информацию о динамике релаксации их дипольного окружения.<sup>61–68</sup> Эти исследования показали, что помимо ориентационной релаксации, важную роль играет либрационное движение диполей среды.<sup>60, 63, 64</sup> В этих же работах указано на недостаточность одномодового приближения (принимается одна средняя частота внутримолекулярных колебаний) для описания внутренней реорганизации системы.

Для ковалентно связанных супрамолекул типична ситуация, когда за счет оптического перехода из основного состояния системы образуется локально возбужденное состояние, которое затем переходит в состояние с переносом заряда. Ковалентно связанные донорно-акцепторные супрамолекулы «имитируют» процесс разделения зарядов в фотосинтетическом центре.<sup>71, 72</sup> Процесс разделения зарядов может происходить как в пико-, так и в фемтосекундном масштабе времени. В работе<sup>75</sup> это показано на примере разделения зарядов в молекуле тетра-*мезо*-замещенного ферроценилпорфирина. Авторы изучали релаксационную динамику в различных тетра-*мезо*-замещенных ферроценилпорфиринах:  $\text{Fc}_4\text{PH}_2$ ,  $\text{ZnFc}_4\text{P}$ ,  $\text{Fc}_4\text{PH}_4^{2+}$  и ТСЕ:  $\text{Fc}_4\text{PH}_2$  ( $\text{Fc}$  — ферроцен,  $\text{P}$  — порфирин) методом «возбуждение — зондирование». В качестве зондирующего импульса использовали суперконтинуум. Регистрировали дифференциальное поглощение в спектральной области 380–600 нм. Под действием фемтосекундного импульса с длиной волны 610 нм возбуждалось состояние  $Q^1(\pi^* - \pi)$  акцептора электрона — молекулы порфирина, донором электрона служила молекула ферроцена. Образование состояния с переносом заряда  $\text{P}^- - \text{Fc}^+$  из локально возбужденного состояния  $Q(\pi^* - \pi)$  происходит за время ~200–210 фс в случае  $\text{Fc}_4\text{PH}_2$  и  $\text{ZnFc}_4\text{P}$ . Однако в случае  $\text{Fc}_4\text{PH}_4^{2+}$  и ТСЕ:  $\text{Fc}_4\text{PH}_2$  переход в состояние с переносом заряда происходит за время не меньше 10 пс. Различный масштаб времени перехода, вероятно, обусловлен различной конформационной гибкостью порфиринового кольца. Отметим, что переход в

состояние с переносом заряда происходит быстрее, чем релаксация молекул растворителя. Превышение скорости переноса электрона над скоростью релаксации молекул растворителя наблюдается также и для ковалентно не связанных комплексов.<sup>62,65</sup> Для объяснения этих фактов необходимо использовать новые подходы к стандартным представлениям о реакции переноса электрона.

Другие примеры исследований динамики переходного состояния без наблюдения когерентных волновых пакетов можно найти в ряде работ, посвященных решению вопроса о том, по ступенчатому или по концертному механизму осуществляется реакция. Ступенчатые реакции отличаются от концертных тем, что потенциальные кривые вдоль координаты реакции имеют промежуточный минимум между минимумами потенциальной энергии для реагентов и продуктов. В некоторых случаях механизм реакции удается установить довольно просто. Например, механизмы фотораспада ацетона,<sup>76</sup> фторэтана<sup>77</sup> или циклических кетонов<sup>78</sup> ступенчатые. Это доказывается (регистрируется в эксперименте) тем, что первичный и вторичный разрывы связей происходят в различные времена. Механизм распада  $\text{CH}_2\text{I}_2$  при многофотонном возбуждении<sup>52</sup> концертный, что подтверждается малым временем реакции ( $< 50$  фс) и образованием продукта в нестационарном когерентном состоянии. Однако часто установить механизм реакции сложно, для этого необходимы методы с очень высоким временным разрешением. Примеры реакций, протекающих по ступенчатому и концертному механизмам, представлены в табл. 1.

Первый пример относится к фотохимии карбонилов металлов, которые широко используют в качестве фотокатализаторов и для создания сверхчистых металлических пленок на различных поверхностях. Фотораспад этих соединений исследовали с применением методов фемтосекундной спектроскопии. Например, в работе<sup>85</sup> исследовали сверхбыструю динамику фотодиссоциации  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ , а именно разрыв связей металл — металл и металл — лиганд, происходящий за сотни фемтосекунд. Динамика диссоциации  $\text{M}(\text{CO})_6$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}, \text{Mo}$ ) в растворах изучена<sup>86</sup> с использованием фемтосекундной ИК-спектроскопии. Показано, что при УФ-фотолизе первичной реакцией является выброс одной группы CO, который происходит менее чем за 240 фс. Подробнее проанализируем распад  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  в газовой фазе. В работах<sup>79,80</sup> рассмотрен важный вопрос: один или несколько CO-лигандов теряется после фотовозбуждения? Точки зрения авторов существенно различаются.

В экспериментах, описанных в статье<sup>79</sup>, использовали методику «возбуждение — зондирование». Возбуждающий импульс имел несущую длину волны 400 нм. Вследствие поглощения двух фотонов образовывалось переходное состояние с энергией возбуждения  $50\,000 \text{ см}^{-1}$ . Пробный импульс имел несущую длину волны 800 или 400 нм. С помощью времязадержки регистрировали ионы как реагента, так и всех фрагментов распада  $\text{Fe}(\text{CO})_n^+$  ( $n = 0 — 5$ ). Эксперименты показали, что времена гибели всех катионов  $\text{Fe}(\text{CO})_n^+$  ( $n = 2 — 4$ ) почти не отличаются и составляют  $\sim 100$  фс. (Временные характеристики роста сигналов катионов не детектировали.) Максимумы сигналов рассматриваемых катионов сдвинуты по времени относительно максимума сигнала  $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$  на  $20 \pm 5$  фс для  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ , на  $30 \pm 5$  фс для  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  и на  $60 \pm 15$  фс для  $\text{Fe}(\text{CO})_2$ . Только для  $\text{FeCO}$  и  $\text{Fe}$  наблюдали кинетические характеристики роста сигнала: при этом кинетика образования атомов железа коррелирует с кинетикой гибели  $\text{FeCO}$ , а это значит, что диссоциация  $\text{FeCO}$  является уже последующей реакцией, которая осуществляется с характерным временем 230 фс. Авторы предложили следующую модель для объяснения экспериментальных данных. После возбуждения происходит структурная перестройка переходного состояния в течение первых  $20 \pm 5$  фс, вследствие чего увеличивается расстояние между центрами масс  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  и CO относительно равновесного расстояния. При такой геометрии переходного состояния после поглощения фотонов от зондирующего импульса происходит образование иона родительской молекулы, который распадается с образованием детектируемого иона  $\text{Fe}(\text{CO})_4^+$  и CO. Через  $30 \pm 5$  фс после действия возбуждающего импульса образуется новая конфигурация переходного состояния (вероятно, два лиганда CO находятся на увеличенных относительно равновесного расстояниях от атома Fe). Под действием зондирующего импульса образуется ион родительской молекулы, который распадается с образованием детектируемого катиона  $\text{Fe}(\text{CO})_3^+$  и двух молекул CO. Практически так же объясняют происхождение детектируемых катионов  $\text{Fe}(\text{CO})_2^+$  и  $\text{FeCO}^+$ . В рамках этой модели наблюдаемые ионы представляют «отпечатки пальцев» временной эволюции переходного состояния. Таким образом, после поглощения двух фотонов с длиной волны 400 нм реагент теряет четыре лиганды CO за  $\sim 100$  фс. Так как это значение соответствует временному масштабу периода колебаний связи Fe—CO (типичный интервал значений 80—100 фс), то авторы пришли к выводу, что реакция



осуществляется по концертному механизму.

Эту же реакцию аналогичными методами изучали в работе<sup>80</sup>. Было обнаружено пять последовательных процессов с временными постоянными 21, 15, 30, 47 и 3300 фс после действия возбуждающего импульса. Однако четыре наиболее быстрых процесса авторы приписали промежуточным внутримолекулярным процессам, происходящим в возбужденном реагенте  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  и образованном в возбужденном электронном состоянии первичном продукте  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ . Авторы считают, что вторая стадия потери группы CO, т.е. переход  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  в  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  происходит в основном электронном состоянии за более длительное время (3.3 пс). Обсудив возможность концертного механизма реакции, они пришли к выводу, что такой механизм не имеет места.

Выводы рассмотренных работ противоречивы. Однако следует отметить, что в работе<sup>80</sup> возбуждение молекулы  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  осуществлялось при однофотонном поглощении на длинах волн  $\sim 267$  нм, а работе<sup>79</sup> — при двухфотонном на длинах волн  $\sim 400$  нм. Поэтому в последнем случае молекула  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  могла иметь значительно большую энергию возбуждения и, возможно, другие параметры исходного колеба-

Таблица 1. Примеры реакций, протекающих по ступенчатому и концертному механизмам.

Реакция	$\lambda_1$ , нм	Механизм	$t$ , фс	Ссылки
$\text{Fe}(\text{CO})_5 + 2 h\nu \rightarrow \text{FeCO} + 4 \text{CO}$	400	Концертный	$\sim 100$	79
$\text{Fe}(\text{CO})_5 + h\nu \rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_4^* + \text{CO}$	267	Ступенчатый	$\sim 100$	80
$\text{Fe}(\text{CO})_4 \rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_3 + \text{CO}$			$\sim 3000$	
$\text{Fe}(\text{CO})_5 \rightarrow 2 \text{C}_2\text{H}_4$ (в основном электронном состоянии)	—	То же	$\sim 700$	81
Циклогексен $\rightarrow$ — этилен + бутадиен (в основном электронном состоянии)	—	Концертный, ступенчатый	$\sim 200$	82
Двухпротонный переход в 2,2'-бипиридин-3,3'-диоле	300—400	То же	$\sim 50$	83,
			$\sim 10\,000$	84

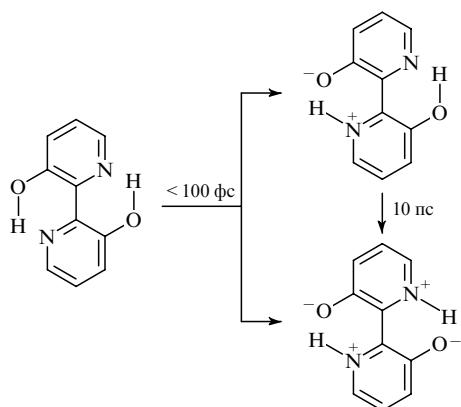
тельного волнового пакета. Кроме того, экспериментаторы в обеих работах не контролировали структуру возбуждающего импульса, хотя известно, что, например, чирп возбуждающего импульса может приводить к увеличению выхода продукта в канале, отвечающем концертному механизму. Таким образом, вопрос о механизме обсуждаемой реакции остается открытым.

Второй пример — реакция раскрытия кольца циклобутана с образованием двух молекул этилена.<sup>81</sup> В литературе обсуждаются два механизма такой реакции — концертный (описываемый правилом Вудворда — Хоффмана) и ступенчатый (бирадикальный двухстадийный механизм). Исследовав кинетику гибели бирадикалов, авторы статьи<sup>81</sup> пришли к выводу, что реакция осуществляется по ступенчатому бирадикальному механизму. Они считают, что вблизи вершины барьера имеется небольшая потенциальная яма (4 ккал·моль<sup>-1</sup>) для промежуточных образований — бирадикалов.

Третий пример — реакции распада циклогексена и других циклических соединений.<sup>82</sup> Экспериментальные данные и траекторные расчеты показали, что реакции осуществляются по двум механизмам — концертному и ступенчатому бирадикальному. По мнению авторов, вклады в полную скорость реакции первого и второго механизмов определяются асимметрией молекулярной структуры, локализацией активированного комплекса и высотой потенциального барьера.

В работах<sup>82, 87</sup> обсуждена проблема поиска экспериментального критерия, по которому можно установить концертный механизм реакции. Принято считать, что в концертной реакции одновременно модифицируются несколько связей — какие-то рвутся, образуются новые. Однако для экспериментатора понятие одновременности не определено. Авторы рассматриваемых работ считают, что корректный критерий должен быть связан с временной шкалой движения вдоль координаты реакции. Это значит, что только динамика промежуточных структур в реальном времени может определить концепцию концертности. Подчеркнем, что понятие концертности реакции обычно связывали только со структурой ППЭ. В фемтохимии реализация концертного или ступенчатого механизма может зависеть и от способа приготовления волнового пакета, в частности, от степени его когерентности.

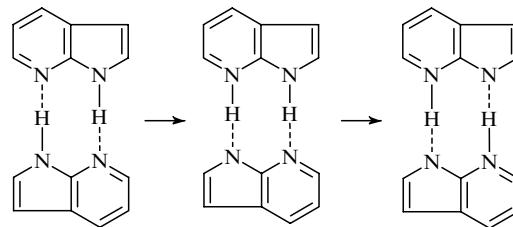
Последний пример относится к исследованиям внутримолекулярных двухпротонных переходов в электронно-возбужденных состояниях. В работах<sup>83, 84</sup> изучали двухпротонный переход в молекуле 2,2'-бипиридин-3,3'-диола. Было обнаружено, что такой переход может осуществляться по двум механизмам: по одностадийному концертному и двухстадийному, включающему две последовательные стадии однопротонного перехода.



Концертная реакция и первая стадия в двухстадийном процессе осуществляются за времена < 100 фс, а последняя стадия за ~ 10 пс.

Статья<sup>84</sup> посвящена изучению зависимости отношения выходов реакции по различным каналам от энергии возбуждения. Показано, что увеличение колебательной энергии в возбужденном электронном состоянии  $S_1$  приводит к увеличению отношения выхода моно- и дикетотаутомерных продуктов. Преимущество концертного механизма при низких энергиях возбуждения авторы связали с тем, что существует потенциальный барьер для первой стадии, на которой образуется монокетотаутомер. Присутствие в этих соединениях электрофильного заместителя приводит к тому, что имеет место только однопротонный переход.<sup>88</sup> Это показано на примере изучения реакций таутомеризации в молекуле 6-метоксикарбонил-2,2'-бипиридин-3,3'-диола. Однопротонный переход в этой молекуле происходит за время < 150 фс.

Другой пример — процессы переноса протонов в димерах 7-азаиндола. Эти процессы можно рассматривать как модельные при изучении таутомеризации в парах ДНК. В работе<sup>89</sup> изучали временную эволюцию внутримолекулярной таутомеризации димеров 7-азаиндола, содержащих две связи N—H. Молекулярные структуры, включающие перенос одного и двух протонов следующие:



Под действием фемтосекундного импульса на длинах волн 305–310 нм димеры, образовавшиеся в молекулярном пучке, переходили в возбужденное электронное состояние. Ионизация различных структур под действием зондирующего импульса (длина волны 605 нм) происходила в различные после действия возбуждающего импульса моменты времени. Результат ионизации регистрировали времепролетным масс-спектрометром. Фемтосекундное временное разрешение позволило проследить движение протонов в каждом интермедиате и определить характеристические времена этих движений в отсутствие растворителя. Обнаружено, что первая стадия переноса протона осуществляется за несколько сотен фемтосекунд, а вторая стадия, на которой образуется таутомер, происходит много медленнее — за несколько пикосекунд. При замене атомов водорода атомами дейтерия существенно меняются временные шкалы реакции таутомеризации. В статье<sup>89</sup> обсужден механизм этих процессов, в частности, роль квантового туннелирования в нем. Тем не менее авторы последующих работ<sup>90–92</sup> поднимали вопрос о том, по концертному или ступенчатому механизму осуществляется двухпротонный переход. В этих работах обсуждены возможность существования активных и неактивных для реакций таутомеризации димеров и роль сольватационных эффектов. В работе<sup>91</sup> показано, что кластеризация воды не индуцирует образование реакционно-неактивных димеров и сделан вывод о ступенчатом механизме двухпротонного перехода. Однако авторы статьи<sup>92</sup> считают, что такой переход в димерах 7-азаиндола осуществляется по концертному механизму. Выводы этой работы вызвали научные дискуссии. Замечания по поводу работы<sup>92</sup> можно найти в статье<sup>93</sup>. Авторы изучили эту реакцию с использованием техники «кулоновского взрыва» и пришли к выводу о ее ступенчатом механизме.

## VI. Кинетика сверхбыстрых химических реакций

Изучение кинетики какого-либо процесса включает наблюдение временной эволюции концентрации реагента или продукта. Это означает, что нужно детектировать населенности квантовых уровней, а не динамику волновых пакетов (фазовые характеристики движения ядер нас не интересуют). Для этого направления фемтохимии важны такие особенности фемтосекундных импульсов, как их высокое временное разрешение и высокая интенсивность. С помощью таких импульсов при многофотонном поглощении можно получать и исследовать молекулы в высоких электронных состояниях, время жизни которых очень коротко.

В настоящее время проводят интенсивные исследования в области химии высоковозбужденных молекул. Очевидно, что скорость и соотношение каналов таких реакций существенно зависят от внутримолекулярных процессов — конверсии из высоковозбужденных электронных состояний  $S_n$ , перераспределения колебательной энергии по различным колебательным модам и колебательной релаксации за счет межмолекулярной передачи энергии растворителю.

При изучении электронной релаксации показано,<sup>94, 95</sup> что возбуждение высоких электронных состояний, например в кумарине 481, оксазине 1 и сульфородамине, сопровождается процессами внутренней конверсии  $S_n \rightarrow S_1$ , которые осуществляются за 180–280 фс. Этот вывод основан<sup>94</sup> на результатах экспериментов следующего типа. Импульсом (длительность 100 фс, длина волны 267 нм) возбуждали молекулы кумарина 481 в циклогексане в некоторое электронное состояние  $S_n$ , энергетический уровень которого на 12 000 см<sup>-1</sup> выше энергетического уровня  $S_1$ . Из наблюдения кинетики флуоресценции (метод ап-конверсии), связанной с переходом  $S_1 \rightarrow S_0$ , авторы сделали вывод о временной характеристике внутренней конверсии  $S_n \rightarrow S_1$ . При исследовании внутримолекулярных процессов различных порфиринов получили, что время жизни молекулы свободного основания порфирина ( $H_2P$ ) в состоянии  $S_3$  меньше 40 фс, а в состоянии  $S_2$  — 90 фс. Эти и другие данные свидетельствуют о временному масштабе этих процессов < 300 фс.

В ряде работ (см., например,<sup>96–100</sup>) сделан вывод, что внутримолекулярное перераспределение энергии происходит значительно быстрее, а именно за десятки фемтосекунд. Несколько иное мнение высказано в статье<sup>100</sup>, авторы которой считают, что перераспределение колебательной энергии осуществляется быстро (30–200 фс) для примерно изоэнергетических колебательных уровней и медленнее (200–1000 фс) — для колебательных уровней с заметно отличающимися частотами. Значительно более длинные времена требуются для релаксации колебательной энергии, т.е. передачи колебательной энергии молекулам окружающей среды. Масштаб времени для этих процессов составляет обычно десятки пикосекунд.<sup>94, 101</sup>

Рассмотрим примеры кинетических исследований реакций следующих классов: разрыв связи в электронно-возбужденных молекулах, реакции элиминирования электронно-возбужденных молекул, распад колебательно-возбужденных молекул в основном электронном состоянии, реакции фотоизомеризации, бимолекулярные реакции в ван-дер-ваальсовых комплексах, бимолекулярные реакции ассоциации (т.е. реакции, в которых реагенты свободны, и при столкновении химических превращений не происходит, однако на определенных расстояниях между реагентами может происходить поглощение фотона, которое индуцирует образование связи).

Примеры мономолекулярных реакций, происходящих в фемто- и субпикосекундном масштабах времен, приведены в табл. 2. Обсудим приведенные реакции более подробно.

Таблица 2. Характерное время ( $\tau$ ) некоторых сверхбыстрых мономолекулярных реакций.

Номер	Реакция	$\tau$ , фс	Ссылки
<i>Разрыв связи электронно-возбужденных молекул</i>			
1	$(ICN)^e \rightarrow I + CN$	200	102
2	$(CH_3I)^e \rightarrow CH_3 + I$ (см. <sup>a</sup> )	100–200	103
3	$(CD_3I)^e \rightarrow CD_3 + I$ (см. <sup>a</sup> )		
4	$(C_2F_4I_2)^e \rightarrow (C_2F_4I)^* + I^*$ (см. <sup>b</sup> )	200	77
5	$(C_2F_4I_2)^e \rightarrow (C_2F_4I)^* + I$		
<i>Элиминирование из электронно-возбужденных молекул</i>			
6	$(CH_2I_2)^e \rightarrow CH_2 + I_2(D')$ (см. <sup>a</sup> )	< 100	52
7	$(NH_3)^e \rightarrow NH(c^1\Pi) + H_2$ (см. <sup>c</sup> )	< 50	104
<i>Изомеризация электронно-возбужденных молекул</i>			
8	Изомеризация спиронафто-оксазина, многостадийный процесс	3000	21, 105, 106
<i>Таутомеризация электронно-возбужденных молекул</i>			
9	$A^e \rightarrow T^e$	60	107
10	$T^e \rightarrow$ гибель ( $A^e$ — кетонная форма метил-салицилата, $T^e$ — еночная форма метилсалицилата)	> 1000	107
<i>Распад колебательно-возбужденных радикалов в основном электронном состоянии</i>			
11	$(C_2F_4I)^* \rightarrow C_2F_4 + I$ (см. <sup>c</sup> )	25 000	77
12	$(CH_3CO)^* \rightarrow CH_3 + CO$	500	76
13	$[CH_2(CH_2)_{n-2}C=O]^* \rightarrow CH_2(CH_2)_{n-2} + CO$ ( $n = 4, 5, 6, 10$ )	100	78

**Примечание.** Индексом «*e*» обозначены электронно-возбужденные частицы, а индексом «\*» — колебательно-возбужденные частицы. Энергия возбуждения, эВ: <sup>a</sup> 8; <sup>b</sup> 4.7; <sup>c</sup> 10.

Диссоциация ICN из электронно-возбужденного состояния (см. табл. 2, реакция 1) происходит на отталкивательном терме. В работе<sup>102</sup> экспериментально наблюдали за кинетикой образования продукта CN. Время разрыва связи было определено при сопоставлении экспериментальных данных (полученных со сверхвысоким временным разрешением) с результатами расчета в рамках двухатомного приближения.

При распаде молекул  $(CH_3I)^e$  и  $(CD_3I)^e$  (см. табл. 2, реакции 2 и 3) (каждая из этих молекул приобретала энергию возбуждения 8 эВ за счет двухфотонного поглощения) из ридберговских состояний регистрировали<sup>103</sup> временную эволюцию процессов в течение 100–200 фс. Был обнаружен значительный изотопный эффект.

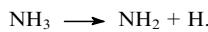
Электронно-возбужденная молекула  $(C_2F_4I_2)^e$  образуется после облучения молекулы  $C_2F_4I_2$  фемтосекундным световым импульсом с длиной волны 277 нм. Распад электронно-возбужденной молекулы происходит по двум каналам за 200 фс и приводит к образованию колебательно возбужденного радикала  $(C_2F_4I)^*$  в основном электронном состоянии и атома иода. По одному каналу образуется электронно-возбужденный, а по другому — невозбужденный атом иода (см. табл. 2, реакции 4 и 5 соответственно).

В работе<sup>77</sup> изучали оба механизма распада  $(C_2F_4I_2)^e$ , а также механизм распада образованных в основном электронном состоянии радикалов  $(C_2F_4I)^*$ . Результаты этой работы более подробно рассмотрим ниже при обсуждении

процессов с участием колебательно-возбужденных радикалов в основном электронном состоянии.

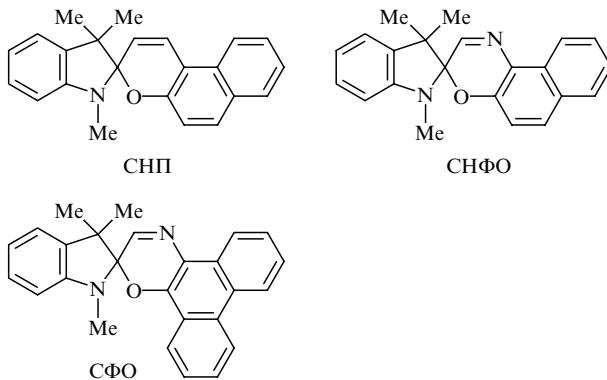
Реакции элиминирования высоковозбужденных молекул осуществляются за счет многофотонного поглощения. Фемтосекундные импульсы обладают высокой пикивой мощностью и поэтому легко осуществляются многофотонные процессы, например реакция 6 (см. табл. 2) — распад возбужденной за счет многофотонного поглощения молекулы  $\text{CH}_2\text{I}_2$  в газе при поглощении двух фотонов с длиной волны 310 нм (энергия возбуждения 8 эВ).<sup>52</sup> Одним из продуктов этой реакции является молекулярный иод, который находится в нестационарном квантовом состоянии; время реакции  $< 100$  фс. Отметим, что при низких энергиях возбуждения основным каналом реакции является разрыв связи С—I с образованием атома иода.

Еще один пример — распад аммиака при пятифотонном поглощении ( $\lambda = 615$  нм).<sup>104</sup> Если энергия возбуждения молекулы аммиака составляет 10 эВ, наблюдается распад согласно реакции 7 (см. табл. 2), если она составляет  $\sim 8$  эВ, происходит реакция

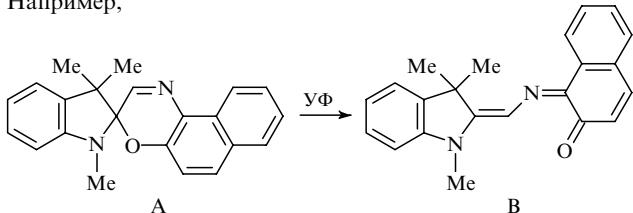


Эти примеры иллюстрируют возможности методов с использованием фемтосекундных импульсов для развития химии электронно-возбужденных молекул.

Имеется значительное число работ по фотоизомеризации под действием фемтосекундных импульсов (см., например,<sup>9, 21, 105–117</sup>). В частности, опубликовано много работ, в которых изучали реакции изомеризации электронно-возбужденных молекул различных фотохромных соединений в растворах. Фотохромные соединения под действием света могут претерпевать обратимые внутримолекулярные превращения, которые сопровождаются изменением спектра поглощения. Это свойство фотохромных соединений может быть использовано для создания различных оптико-электронных устройств. В частности, обсуждается возможность их использования для трехмерной оптической памяти.<sup>115, 116</sup> Остановимся более подробно на исследовании реакций фотоизомеризации таких незамещенных индолиновых спиро соединений, как спиронафтоипиран (СНП), спиронафтооксазин (СНФО), спирофенантрооксазин (СФО).



Процесс фотоизомеризации заключается в переходе из формы А в форму В, которая имеет плоскую структуру, напоминающую структуру мероцианиновых красителей. Например,



В работах<sup>112–114</sup> использовали фемтосекундные импульсы длительностью 170–400 фс. Было установлено, что реакция изомеризации протекает через синглетные состояния и завершается в пикосекундном масштабе времени.

Более подробно механизм этих реакций исследован в работах<sup>21, 105, 106</sup>. Возбуждающий импульс, центрированный на длине волн 308 нм, имел длительность 70 фс. Зондирование осуществляли суперконтинуумом в спектральной области 420–590 нм. Для всех трех соединений с высоким временным разрешением регистрировали динамику спектров фотоиндуцированного поглощения через различные промежутки времени после действия возбуждающего импульса. Рисунок 8 иллюстрирует экспериментально зарегистрированную динамику спектров фотоиндуцированного поглощения для спирофенантрооксазина. Установлено, что при изменении положения ароматических колец механизм реакции не меняется. На основании полученных экспериментальных данных и квантово-механических расчетов предложен механизм фотоизомеризации, включающий следующие процессы:

- 0)  $\text{A}(S_0) + h\nu \longrightarrow \text{A}(S_2)$ ,
- 1)  $\text{A}(S_2) \longrightarrow \text{A}(S_1)$ ,
- 2)  $\text{A}(S_1) \longrightarrow \text{X}^*$ ,
- 3)  $\text{X}^* \longrightarrow \text{B}$ .

Здесь  $\text{A}(S_i)$  ( $i = 1, 2$ ) — молекула А в синглетном электронном состоянии  $S_i$ ; X — промежуточное образование, которое характеризуется разрывом связи между спироатомом углерода и атомом кислорода. Отметим, что развитый в работах<sup>21, 104</sup> экспериментальный подход позволил наблюдать временную эволюцию перехода  $S_2 \rightarrow S_1$ , колебательную релаксацию в электронном состоянии  $S_1$ , образование промежуточной частицы  $\text{X}^*$ , которая представляет цис-цисайдный изомер в электронно-возбужденном состоянии, образование X и продуктов реакции — форм В в соответствующих спиро соединений. Последняя реакция состоит из следующих стадий: неадиабатического перехода  $\text{X}^* \rightarrow \text{X}$  и перехода X в форму В. Однако эти стадии разделить по времени не уда

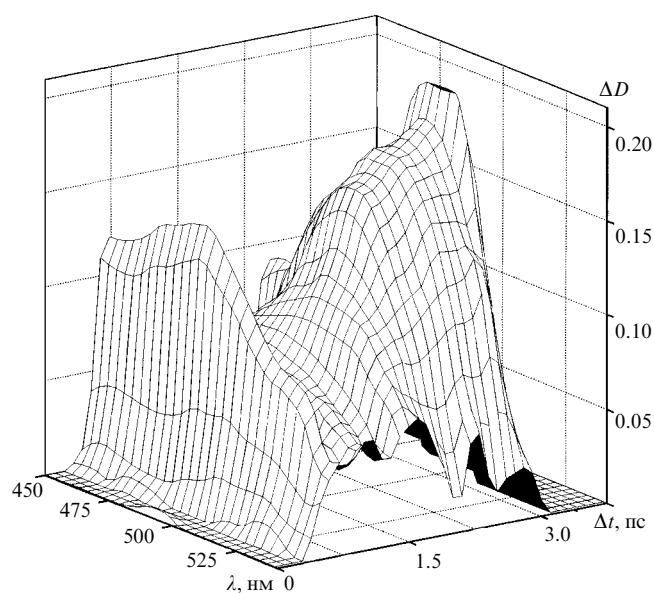


Рис. 8. Динамика спектров фотоиндуцированного поглощения в СФО.<sup>106</sup>

$\Delta D$  — изменение оптической плотности.

лось, что связано с наложением абсорбционных спектров для частиц X и В. Поэтому обе стадии записаны как одна реакция, которая, очевидно, лимитируется разворотом молекулы вокруг связей открытого кольца. Результаты экспериментальных исследований для СНФО приведены на рис. 9. Поглощение кванта света переводит молекулу в возбужденное состояние  $S_2$ . Далее происходит переход на колебательные уровни электронного состояния  $S_1$ . Этот переход проявляется в накоплении молекул А( $S_1$ ), что регистрируют по изменению спектров поглощения при временах задержки до 110 фс (рис. 9, a). На следующем этапе происходит переход молекулы А( $S_1$ ) в состояние  $X^*$  (это промежуточное состояние наблюдалось по фосфоресценции при низких температурах<sup>109</sup>), которое характеризуется разрывом связи между спироатом углерода и атомом кислорода. Регистрация  $X^*$  осуществляется по спектрам поглощения в спектральной области 420–450 нм; изменение концентрации  $X^*$  иллюстрирует рис. 9, b. Следующей стадией является неадиабатический переход системы из возбужденного состояния  $X^*$  в основное электронное состояние X. Молекула получает возможность вращаться вокруг связей открытого кольца. На рис. 9, c показано изменение спектров поглощения, связанное с этим процессом. Представленный на этом же рисунке спектр поглощения при времени задержки 3.6 пс близок к известному стационарному спектру поглощения формы В.

Расчет динамики этой реакции пока слишком труден, поэтому обработка полученных экспериментальных данных была проведена в рамках приведенной выше кинетической

схемы. Такая обработка позволила количественно описать трехстадийный механизм реакции фотоизомеризации рассматриваемых соединений с помощью констант скорости  $k_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ). Получены следующие значения (фс):

Соединение	$k_1^{-1}$	$k_2^{-1}$	$k_3^{-1}$
СНП	100	250	1800
СНФО	80	230	1000
СФО	100	300	2000

Видно, что все три соединения имеют практически одинаковые константы скорости. Существенно отличается только значение  $k_3$  для СНФО, которое, как уже указывалось, определяется скоростью разворота вокруг связей С–С и С–N. Это различие, вероятно, связано с тем, что вращение вокруг связей С–С происходит легче, чем вокруг связей С–N.<sup>118</sup>

Большой интерес для исследователей представляют реакции таутомеризации, в которых происходит внутримолекулярный перенос протонов. Такие реакции протекают во многих химических и биологических системах; в некоторых системах эти процессы являются фотохромными, хотя больших структурных изменений при этом не происходит.

Исследования реакций таутомеризации проводили в парах,<sup>119</sup> в сверхзвуковых молекулярных пучках<sup>89</sup> и в растворах.<sup>83, 84, 90–92, 120, 121</sup> Авторы работы<sup>119</sup> исследовали систему метилсалицилата, в которой происходит переход протона от одного атома кислорода к другому. Данный процесс сопровождается изменением структуры от кетонной формы (до перехода) к енольной форме (после перехода). Авторы считают, что перенос протона осуществляется в течение 60 фс. При более длительных временах (пикосекундный масштаб времени) происходит безызлучательная гибель образованной структуры, обусловленная процессами внутримолекулярной релаксации энергии или диссоциацией. В упомянутых выше работах<sup>83, 84, 89, 90–92</sup>, посвященных исследованию реакций одно- и двухпротонных переходов в бипиридиндиолах и в димерах 7-азаиндола, установлено, что перенос двух протонов может осуществляться как синхронно, так и в двух последовательных стадиях, в каждой из которых происходит перенос одного протона, причем перенос первого протона значительно более быстрый, чем второго. В работе<sup>120</sup> изучали те же процессы, но с привлечением других экспериментальных методов. Авторы подтвердили результаты работы<sup>83</sup>; по их оценке первичные процессы одно- и двухпротонного переходов в бипиридиндиолах осуществляются за время  $< 50$  фс.

Авторы рассмотренных выше работ считали, что перенос протонов происходит в электронно-возбужденных состояниях. Иная точка зрения у авторов исследования<sup>121</sup>: при изучении внутримолекулярного переноса протона в 2-(2',4'-динитробензол)пиридине они предположили, что никаких промежуточных и конечных продуктов в возбужденных состояниях не образуется. В экспериментах наблюдали только три различных промежуточных фотоиндуцированных спектра поглощения. Для объяснения экспериментальных данных была предложена модель, которую часто используют при описании фотохромных реакций: под действием возбуждения молекула переходит в возбужденное синглетное состояние  $S_1$  (в эксперименте наблюдают переход  $S_1 \rightarrow S_n$ ); вследствие релаксации возбужденного состояния появляется промежуточный продукт в основном электронном состоянии, затем происходит образование конечного продукта. По оценке авторов внутримолекулярный перенос протона осуществляется за 320–500 фс. Это время в несколько раз больше, чем время переноса протона в других системах.<sup>122, 123</sup> Нам представляется, что отсутствие возбужден-

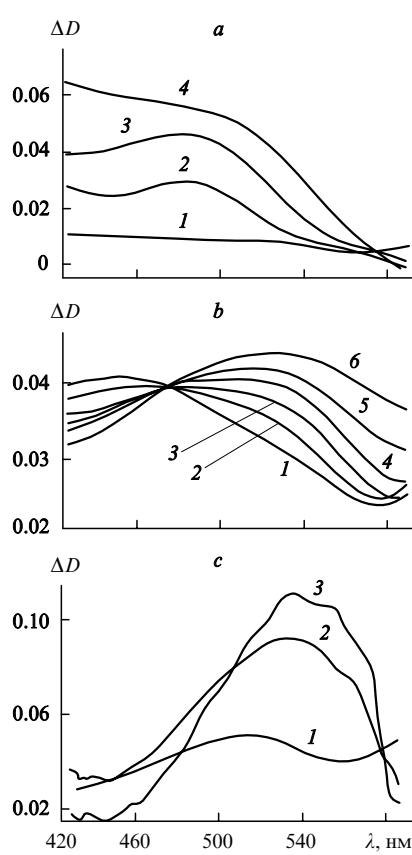


Рис. 9. Спектры фотоиндуцированного поглощения СНФО при различных временах задержек между возбуждающими и зондирующими импульсами.

$\Delta t$ , фс: a — 110 (1), 0 (2), 73 (3), 185 (4); b — 665 (1), 739 (2), 812 (3), 886 (4), 960 (5), 1034 (6); c — 960 (1), 3600 (2), стационарный спектр поглощения продукта реакции (3).

ных промежуточных продуктов маловероятно. Предположение авторов статьи<sup>121</sup> основано на том, что никакой люминесценции они не наблюдали. Однако выше мы рассматривали модель фотоизомеризации спироисоединений, в которой регистрируют фотоиндуцированное поглощение промежуточного электронно-возбужденного продукта без люминесценции.

Большинство мономолекулярных реакций при фотоактивации протекают в соответствии со статистическими законами. Это связано с тем, что внутримолекулярное перераспределение энергии происходит за 0.1–1 пс, т.е. за время, гораздо меньшее, чем характерное время распада молекулы. Для осуществления реакции не по статистическим законам необходимо, чтобы распад осуществлялся быстрее, чем внутримолекулярное перераспределение колебательной энергии. Для этого нужно очень быстрое возбуждение молекулы до больших энергий. Такой процесс реализован.<sup>68</sup> Молекула под действием фемтосекундного импульса переводится в электронно-возбужденное состояние. Быстрый распад электронно-возбужденной молекулы приводит к образованию колебательно-возбужденных радикалов в основном электронном состоянии. Степень превышения колебательного возбуждения над потенциальным барьером реакции распада радикала в основном электронном состоянии зависит от высоты барьера и длины волны возбуждающего светового импульса. С помощью подбора длины волны возбуждающего импульса и соответствующей молекулярной системы можно получать радикалы как с небольшим, так и с очень значительным превышением колебательного возбуждения над потенциальным барьером. В качестве первого примера можно привести упоминавшийся выше распад колебательно-возбужденных радикалов ( $C_2F_4I^*$ ), образующихся в реакциях 4 и 5. Колебательно-возбужденный радикал распадается по двум каналам с образованием  $C_2F_4$ , а также возбужденного и невозбужденного атомов иода



Реакцию изучали в сверхзвуковом молекулярном пучке с использованием времязадержки масс-спектрометра (многофотонную ионизацию осуществляли вторым фемтосекундным импульсом с длиной волны 304 нм). Измеряли кинетику образования продуктов, распределение атомов I и  $I^*$  по скоростям и анизотропию разлета продуктов в реакциях 4, 5 (см. табл. 2) и 14, 15. Выходы атомов I и  $I^*$  составили 0.7 и 0.3 соответственно. Средняя доля энергии поступательного движения составляет 59% для реакции 4 и 67% для реакции 5. С учетом закона сохранения энергии найдено распределение внутренней энергии в промежуточном радикале ( $C_2F_4I^*$ ). Оказалось, что это распределение широкое и имеет два максимума — при 12 и 17 ккал·моль<sup>-1</sup>.

Распад колебательно-возбужденного радикала происходит за 25 пс. Измерения показали, что только 30% от образованных в реакции 4 возбужденных радикалов распадаются по каналам 14 и 15. На основании этого результата и распределения внутренней энергии в радикале потенциальный барьер для реакции 14 оценен в ~15 ккал·моль<sup>-1</sup>. Предварительные расчеты с привлечением статистической теории указывают, что распад по каналу 14 происходит в пикосекундном масштабе времени, что соответствует результатам эксперимента (хотя анализ распределения по скоростям атомов I и  $I^*$  показал, что часть молекул распадается быстрее, чем это следует из расчетов).

Другой пример — распад высоко колебательно-возбужденных радикалов ( $RCO^*$ ) в основном электронном состоянии.<sup>76</sup> Под действием фемтосекундного импульса образуются электронно-возбужденные молекулы ацетона  $R^1COR^2$

( $R^1 = Me$ ,  $R^2 = Et$ ). Распад электронно-возбужденных молекул (энергия возбуждения 186 ккал·моль<sup>-1</sup>) происходит за ~100 фс. В результате образуются колебательно-возбужденные радикалы ( $R^1CO^*$ ) и ( $R^2CO^*$ ) в основном электронном состоянии. Распад ацетильного радикала происходит за 500 фс (пропионового радикала за 750 фс) при энергии возбуждения ~65 ккал·моль<sup>-1</sup>. Такое время распада значительно меньше, чем рассчитанное по статистической теории Райса — Рамспергера — Касселя — Маркуса (RRKM). По мнению авторов статьи<sup>76</sup>, столь медленный распад радикала связан с тем, что при фотовозбуждении только малая доля колебательной энергии (менее равновесной) выделяется на координате реакции, а именно на связи C—C.

Следующий пример относится к изучению высоко колебательно-возбужденных радикалов типа ( $CH_2(CH_2)_{n-2}C=O^*$ ) в основном электронном состоянии.<sup>78</sup> Число атомов углерода  $n$  в таких радикалах составляло 4, 5, 6 и 10. Эти радикалы образовывались при фотодиссоциации (которая проходила за 100 фс) соответствующих циклических кетонов. Распад колебательно-возбужденных радикалов осуществлялся не по статистическим законам. Доказательством этого могут служить два факта. Во-первых, реакции происходят за ~100 фс, что на несколько порядков меньше рассчитанных по статистической теории значений. Во-вторых, время реакции практически не зависит от числа атомов углерода в радикале, а значит, от числа колебательных степеней свободы.

Таким образом, используя фемтосекундные методики, можно получать колебательно-возбужденные радикалы с различным, в том числе нестатистическим, распределением внутримолекулярной энергии и изучать их распад. В работе<sup>76</sup> рассмотрены подход к исследованию внутримолекулярных процессов при высоких колебательных энергиях, а также новые возможности проведения реакции «в обход» статистических законов.

Одной из сложнейших экспериментальных проблем фемтохимии является фиксация нуля времени. Поэтому долго стоял вопрос о возможности изучения бимолекулярных реакций в ван-дер-ваальсовых комплексах. В работе<sup>85</sup> был предложен следующий подход. В сверхзвуковом молекулярном пучке создается слабосвязанный ван-дер-ваальсовый комплекс (ВДВК), включающий одну из молекул реагента. Под действием фемтосекундного импульса в ВДВК создается второй реагент. В этом случае момент действия импульса света, вследствие которого образуется реагирующая система, можно принимать за нулевой. Некоторые примеры бимолекулярных реакций, изученных методами фемтосекундной спектроскопии, приведены в табл. 3.

Первый пример — бимолекулярная реакция 16 в ВДВК  $I\text{H}\cdots\text{CO}_2$ . Под действием импульса света рвется связь I—H. Этот момент времени принимается за нулевой. Атом водорода начинает двигаться и затем реагирует с  $\text{CO}_2$ , что приводит к образованию радикала OH. Если известна структура комплекса, то мы имеем возможность изучать бимоле-

Таблица 3. Примеры бимолекулярных реакций в ВДВК.

Номер	Реакция	ВДВК	$\tau$ , фс	Ссылки
<i>Реакция обмена</i>				
16	$H + \text{CO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{CO}$	$I\text{H}\cdots\text{CO}_2$	1000	124
<i>Реакции с переносом электрона</i>				
17	$\text{PhH} + I_2 \rightarrow \text{PhHI} + I$	$\text{PhH}\cdots I_2$	1000	125
18	$\text{PhH} + I_2 \rightarrow \text{PhHI} + I^*$	$\text{PhH}\cdots I_2$	200	
<i>Реакция фотоассоциации</i>				
19	$\text{Hg} + \text{Hg} + h\nu \rightarrow \text{Hg}_2$	—	—	126

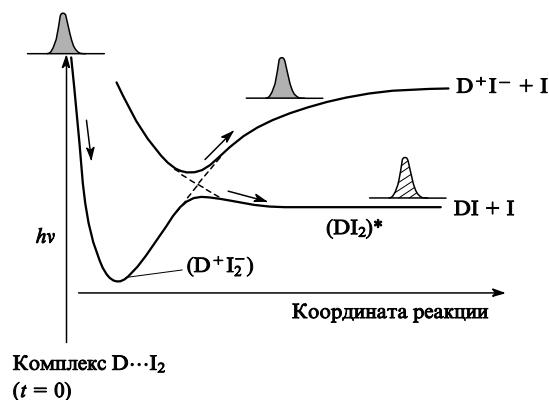
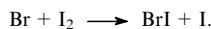


Рис. 10. Диаграмма изменения потенциальной энергии вдоль координаты реакции  $D \cdots I_2 \rightarrow DI + I$  (или  $D^+I^- + I$ ).

После поглощения света слабосвязанным комплексом начинается движение ядер к точке квазипересечения ионного и ковалентного термов; после прохождения точки квазипересечения реализуются два канала реакций.

кулярную реакцию, происходящую с заданными скоростью и прицельным параметром. В данном случае было показано,<sup>124</sup> что реакция 16 протекает через стадию образования долгоживущего комплекса за несколько пикосекунд. Аналогичным методом изучали<sup>127</sup> бимолекулярную реакцию



Второй пример — реакции с переносом заряда 17, 18. Такие реакции изучали для различных доноров электронов (D), например  $D = C_6H_6$ ,<sup>125</sup>  $C_2H_5S$ .<sup>128</sup> Общим для них является связь между ионным и ковалентным термами. В этих реакциях слабосвязанный комплекс  $D \cdots I$  состоит из молекул донора электронов D и иода. Комплекс облучали фемтосекундным импульсом, следствием чего был перевод молекулярной системы в переходное состояние на ионной части потенциальной кривой (рис. 10). Это означает, что произошел переход электрона от донора к акцептору. Система движется по терму, входит в область кулоновского притяжения, подходит к точке квазипересечения, где реализуются два канала образования продуктов. В рассматриваемых работах детектировали атом иода и измеряли его скорость методами времязарезенной масс-спектрометрии. Обычно наблюдали образование в реакции атома иода с двумя различными скоростями (например, если донором был бензол, то эти скорости равны  $400$  и  $1000 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ ), отвечающими двум каналам. Канал с образованием возбужденного атома иода (большая скорость атомов иода) реализуется за  $200$  фс, а канал с образованием невозбужденного атома иода осуществляется за  $1000$  фс.

Третий пример — бимолекулярная реакция фотоассоциации 19, в которой под действием фемтосекундного импульса образуется возбужденная молекула  $Hg_2$  из двух атомов ртути. Потенциальная кривая молекулы  $Hg_2$  является отталкивательной. Фемтосекундный импульс позволяет «перебросить» систему из отталкивательного состояния в связывающее. Резонансность такого перехода зависит от длины волны импульса и расстояний (прицельный параметр), на которых находятся атомы ртути в основном электронном состоянии. Это позволяет, варьируя длину волны импульса, выбирать по прицельным параметрам атомы ртути, которые участвуют в реакции. Динамику образованных возбужденных молекул можно изучать методами времязарезенной флуоресценции.

В приведенных выше примерах исследуемые молекулярные системы считали изолированными. Однако если химическая реакция протекает в растворе, то растворитель существенно влияет на нее. После возбуждения молекулярной системы фемтосекундным импульсом могут происходить два типа быстрых динамических процессов: внутримолекулярные процессы (перераспределение электронной и колебательной энергии) и межмолекулярные процессы (колебательная релаксация и сольватация возбужденных молекул). Информацию об этих процессах наиболее часто получают по сдвигам времязарезенных спектров поглощения, флуоресценции и вынужденного излучения на временах меньше нескольких пикосекунд.<sup>129–131</sup> Обнаружено, что во многих случаях динамика сольватации включает две стадии: быструю, длительностью  $< 200$  фс, и более медленную стадию, протекающую в пикосекундном масштабе времени. Быструю стадию часто приписывают внутримолекулярным процессам, а медленную — межмолекулярной релаксации, образованию и разрушению водородных связей и т.д.

Взаимодействие растворителя с растворенным веществом существенно влияет не только на межмолекулярные, но и на внутримолекулярные процессы в последнем. Так, при изучении динамики образования и разрыва водородной связи и ее влияния на скорость релаксации молекул *транс*-ретинала в электронных состояниях  $S_3$  и  $S_2$  в смеси бутан-1-ол–циклогексан показано,<sup>132</sup> что в чистом циклогексане время жизни молекулы в  $S_3$ -состоянии равно  $30$  фс, а в  $S_2$ -состоянии —  $0.7$  пс; при добавлении бутанола эти времена увеличиваются в  $\sim 7$  и в  $\sim 2.5$  раза соответственно. Удлинение времени жизни молекулы в  $S_2$ -состоянии приводило к повышению квантовых выходов флуоресценции и реакции изомеризации. Авторы работы<sup>131</sup> изучали битиофеновые, тертиофеновые и кватертиофеновые олигомеры в растворах и детектировали фотоиндуцированные спектры поглощения и флуоресценции. На временах  $< 1$  пс после возбуждения наблюдали спектральные сдвиги, которые интерпретировали как релаксационные процессы, приводящие к равновесию между возбужденными олигомерами и их сольватными оболочками.

Фемтосекундная колебательная спектроскопия может служить эффективным инструментом для изучения механизмов сольватации. Например, авторы работы<sup>133</sup> исследовали кумарин 102 (в качестве растворителя использовали  $C_2Cl_4$  и  $CHCl_3$ ). Было установлено, что карбонильная группа кумариновых красителей связана водородной связью с молекулой растворителя и показано, как наличие этой связи проявляется в динамике. В эксперименте кумарин 102 переводили в электронно-возбужденное состояние  $S_1$  действием светового импульса длительностью  $100$  фс с частотой в диапазоне  $1500$ – $1750 \text{ см}^{-1}$  с временным разрешением  $200$  фс детектировали эволюцию абсорбционного колебательного спектра в основном и возбужденном состояниях в полярном ( $CHCl_3$ ) и неполярном ( $C_2Cl_4$ ) растворителях. В спектре раствора кумарина в неполярном растворителе полосу поглощения  $C=O$ -связи наблюдали на характеристической частоте  $1735 \text{ см}^{-1}$  для свободной карбонильной группы. Для электронно-возбужденного состояния обнаружено уменьшение дипольного момента перехода, однако существенного сдвига колебательной полосы  $C=O$  не отмечено. В спектре раствора кумарина в полярном растворителе наблюдали существенный сдвиг частоты полосы поглощения колебаний  $C=O$ -связи к  $1700 \text{ см}^{-1}$  для молекулы кумарина в основном электронном состоянии. Этот сдвиг связывают с наличием водородной связи между молекулой  $CHCl_3$  и  $C=O$ -группой кумарина в основном электронном состоянии. Для возбужденного электронного состояния частота колебаний моды  $C=O$  сдвигается к  $1740 \text{ см}^{-1}$ , т.е. близка к частоте данной моды в

неполярном растворителе. Это указывает на отсутствие водородной связи в электронно-возбужденном состоянии.

В рассмотренных выше примерах мы практически не касались исследований, связанных с фемтосекундными процессами в протеинах. Детальную информацию об этих процессах можно найти в работах<sup>53, 57, 134–138</sup>.

## VII. Управление внутримолекулярной динамикой и элементарным химическим актом

На макроскопическом уровне химической реакцией управляют с помощью изменения условий ее проведения — давления, температуры и других параметров. Попытки управления элементарной реакцией посредством изменения характера взаимодействия света с реагентами предпринимались давно.<sup>139</sup>

С появлением фемтосекундных импульсов, позволяющих изменять динамику переходного состояния, открылись принципиально новые возможности управления элементарной химической реакцией, а значит и выходом продуктов. Рассмотрим различные подходы, которые могут быть использованы для развития этого направления.

1. Нестатистические мономолекулярные реакции. Подход с использованием нестатистических мономолекулярных реакций основан на создании колебательно-возбужденных молекул с таким внутримолекулярным распределением колебательной энергии, чтобы мономолекулярная реакция проходила с образованием желаемых продуктов. Этот путь реализации селективных реакций пытались осуществить при однофотонном<sup>140</sup> и инфракрасном многофотонном возбуждении.<sup>141</sup> Однако оказалось, что мономолекулярные реакции при фотоактивации протекали по статистическим законам, согласно которым константы скорости данных реакций не зависят от внутримолекулярного распределения энергии, а определяются полной колебательной энергией. Это было связано с тем, что внутримолекулярное перераспределение энергии происходит быстрее (за 0.1–1 пс), чем распад молекулы. Чтобы управлять направлением распада и получить желаемые продукты, необходимо локализовать энергию возбуждения в определенной части молекулы, причем эта энергия должна быть локализована в течение реакции.

Реализовать этот способ управления можно с помощью фемтосекундных импульсов. Под действием таких импульсов молекулы возбуждаются очень быстро; энергия возбуждения за счет многофотонного поглощения может быть столь высока, что распад происходит быстрее, чем внутримолекулярное перераспределение энергии; начальное внутримолекулярное распределение энергии возбуждения можно менять, варьируя амплитудно-фазовые характеристики фемтосекундного импульса света.

Примерами процессов, для которых используют фемтосекундные импульсы, чтобы изучать нестатистические распады колебательно-возбужденных радикалов, могут служить рассматривавшиеся выше реакции. Первый пример — это реакции распада высоко колебательно-возбужденных радикалов  $(R^1CO)^*$  и  $(R^2CO)^*$  ( $R^1 = Me$ ,  $R^1 = Et$ ) в основном электронном состоянии.<sup>76</sup> Такие радикалы образуются при распаде за 50–100 фс молекул кетонов  $R^1COR^2$  под действием фемтосекундного импульса. При энергиях колебательного возбуждения  $\sim 65$  ккал·моль<sup>-1</sup> разрыв связи C–C в ацетильном радикале происходит за 500 фс. Это время распада в 10 раз больше, чем рассчитанное по статистической теории RRKM. Авторы считают, что при распаде родительской молекулы кетона колебательная энергия в образовавшихся радикалах  $(R^1CO)^*$  и  $(R^2CO)^*$  распределена неравномерно, а именно только незначительная доля энергии выделилась на координате реакции по связи C–C. За 500 фс колебательная энергия не успела перераспределиться и

поэтому на этой координате колебательной энергии меньше, чем должно быть в соответствии со статистическим законом.

Второй пример — ступенчатый распад циклических кетонов с различным числом атомов углерода ( $n = 4, 5, 6$  и 10). После возбуждения фемтосекундным импульсом молекул циклических кетонов происходит разрыв первой связи C–C с образованием радикалов типа  $(CH_2(CH_2)_{n-2}C=O)^*$  в основном электронном состоянии. Этот разрыв происходит за  $\sim 50$  фс. Образовавшаяся частица содержит запас нестатистически распределенной колебательной энергии, значительно превышающей энергию, необходимую для отрыва оксида углерода. В работе<sup>78</sup> показано, что скорости распада, рассчитанные по статистической теории, на два–четыре порядка меньше измеряемых скоростей. Отмечено также, что измеряемые скорости распада практически не зависят от числа атомов в распадающейся частице, в то время как расчеты по статистической теории дают уменьшение скорости распада на порядки при изменении числа атомов углерода от 4 до 10. Эти результаты можно объяснить, только если принять, что образующиеся в основном электронном состоянии бирадикалы имеют значительную энергию колебательного возбуждения на координате реакции, достаточную для их последующего распада. Поскольку распад происходит быстрее, чем перераспределение энергии по различным колебательным модам, то первоначально на координате реакции содержится энергия существенно больше, чем после статистического перераспределения колебательной энергии.

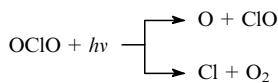
Следовательно, если реакция распада может осуществляться по двум каналам, то с помощью фемтосекундных импульсов можно создавать молекулы, имеющие колебательную энергию на координате реакции одного канала, превышающую пороговую, а на координате реакции другого канала ниже пороговой. Таким образом, изменения долю колебательной энергии на той или иной координате реакции, можно осуществлять реакцию по одному из каналов.

2. Динамика волновых пакетов. Известные методы лазерного разделения изотопов, предложенные В.С. Летоховым,<sup>141</sup> основаны на малых изотопных сдвигах в спектрах атомов и молекул. Для реализации этих методов необходимы монохроматические лазерные источники с перестраиваемой длиной волны. В работе<sup>142</sup> описан эксперимент по лазерному разделению изотопов брома с использованием фемтосекундных импульсов.

В новом подходе к разделению изотопов используют особенности динамики волновых пакетов. Если создать волновые пакеты для изотопов молекул брома ( $^{79}Br_2$  и  $^{81}Br_2$ ), то динамика волновых пакетов в молекулах двух изотопов будет различна. На малых временах различия, связанные с различием колебательных частот, незначительны. Однако временная эволюция волновых пакетов происходит через периодические разрушения и возрождения.<sup>37</sup> Поэтому отключения динамики волновых пакетов в молекулах изотопов накапливаются и на временах порядка десятка наносекунд будут достаточными, чтобы выбрать момент для воздействия другим фемтосекундным импульсом только на молекулу одного из изотопов. В работе<sup>142</sup> для формирования волновых пакетов использовали импульс длительностью 100 фс, перестраиваемый в области 550–590 нм. Второй фемтосекундный импульс той же длительности с длиной волны 340 нм использовали для ионизации. Задержку между импульсами варьировали до 50 пс. Ионизированные молекулы регистрировали времяпролетным масс-спектрометром. Достигалось отношение изотопов  $\sim 250\%$ .

3. Воздействие на ППЭ. С помощью фемтосекундных импульсов можно контролировать динамику переходного состояния, изменяя ППЭ в нужный момент времени. Приведем простейший пример. Пусть имеются два пересекающихся терма с разной симметрией; волновой пакет

двигается по одному из термов, «не чувствуя» другого терма, и образует продукты С и D. В тот момент, когда волновой пакет подойдет к точке пересечения термов, воздействуем на ППЭ фемтосекундным импульсом. Под действием этого импульса произойдет расщепление между термами. В результате волновой пакет продолжит движение, но по другому потенциальному терму, и могут образовываться продукты А и В. Этот подход к управлению реакцией был предложен авторами работы<sup>143</sup> и осуществлен ими в экспериментах по фотодиссоциации OCIO. Реакция протекает по двум каналам.



При малых интенсивностях возбуждающего импульса наблюдаются оба продукта с соотношением, отвечающим известным литературным данным. Однако при увеличении интенсивности возбуждающего импульса скорость канала с образованием молекулярного кислорода начинает нелинейно расти, а скорость канала с образованием ClO уменьшается. Временная задержка между возбуждающим и зондирующими импульсами в этих экспериментах составила 40 пс. Авторы считают, что такие изменения обусловлены искажением поверхности потенциальной энергии. Возможна следующая модель: под действием импульса образуется электронно-возбужденное состояние  $^2A_2(^2A_2 \leftarrow X^2B_1)$ . Дальше осуществляется внутренняя конверсия в электронное состояние  $^2A_1$ , из которого происходит диссоциация OCIO с образованием ClO. Переход в другое состояние  $^2B_2$  затруднен, и поэтому образуется очень немного молекулярного кислорода. При увеличении интенсивности возбуждающего импульса искажается ППЭ и переход в состояние  $^2B_2$  происходит легче, поэтому увеличивается доля молекулярного кислорода. Выход молекулярного кислорода растет с увеличением интенсивности ( $I$ ) возбуждающего импульса как  $I^4$ . В рассмотренной работе отношение ClO : O<sub>2</sub> изменялось в 12 раз, а интенсивность возбуждающего поля достигла величины  $1.5 \cdot 10^{12} \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ .

Следует отметить, что в поле сфокусированных фемтосекундных импульсов легко могут быть получены интенсивности  $10^{18} \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ , и, следовательно, напряженности светового поля могут достигать  $10^{10} \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ . Речь, таким образом, может идти о полях, превышающих внутриатомные ( $10^9 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$  для атома водорода). Под действием столь сильных полей на короткое время возможно искажение ППЭ. Использование столь сильных полей для направленного искажения ППЭ, вероятно, является делом будущих исследований.

4. Динамика неадиабатических переходов. Схема для управления эволюцией молекулы, в которой используют неадиабатические переходы вверх и вниз по энергии, впервые предложена в работе<sup>144</sup>. В схеме предусмотрена возможность в нужный момент воздействовать на созданный возбуждающим импульсом волновой пакет другим импульсом, чтобы перевести систему в иное состояние. Этот подход иллюстрирует рис. 11, на котором показано изменение потенциальной энергии вдоль координаты реакции для двух электронных термов. Рассмотрим молекулу ABC. Если справа имеется большой потенциальный барьер, то при термической активации продуктами могут быть только В и AC. При фотоактивации стационарным светом продуктами реакции будут С и AB. При облучении фемтосекундным импульсом образуется волновой пакет, который движется в направлении, указанном стрелкой. В фемтохимии динамика волнового пакета контролируется в режиме реального времени. В момент, когда волновой пакет окажется в точке N, воздействуя на молекулярную систему фемтосекундным

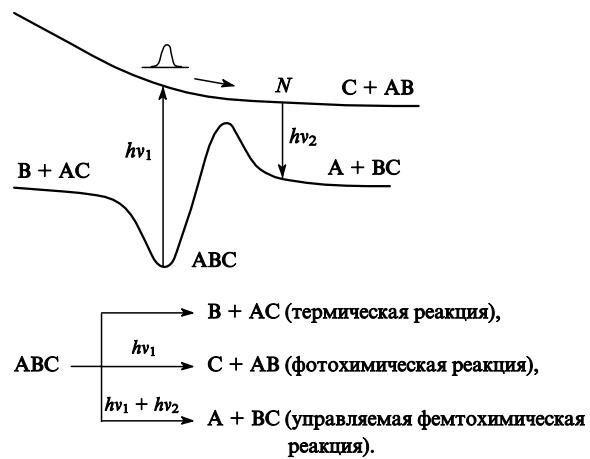


Рис. 11. Схема управления реакцией за счет неадиабатических переходов, осуществляемых в определенные моменты времени.

импульсом (чтобы перевести ее вниз по энергии на правый склон потенциального барьера), можно селективно получать только продукты А и ВС. Подчеркнем, что в рамках указанной модели эти продукты не могут быть получены другими способами активации.

Экспериментальной иллюстрацией такого подхода можно считать образование молекулы иода в различных электронно-возбужденных состояниях,<sup>145</sup> а также образование ионов Na<sup>+</sup> или Na<sup>2+</sup> под действием пары фемтосекундных импульсов при различных временах задержки между импульсами.<sup>146</sup> Однако пока убедительных экспериментальных примеров использования этого типа управления в литературе нет.

5. Ориентационная динамика — управление геометрией подхода реагентов. Известно, что эффективность реакции как в газовой, так и в конденсированной фазах существенно зависит от относительной ориентации сталкивающихся партнеров. В газовой фазе заданная ориентация одного реагента относительно другого обычно достигается в скрещенных молекулярных пучках при наложении однородных или неоднородных электрических полей. В последнее время для создания молекул с преимущественным направлением дипольного момента все чаще пытаются применять импульсы электромагнитного поля. Фемтосекундные импульсы уже используют для образования когерентных вращательных пакетов в основном электронном состоянии.<sup>17, 147, 148</sup> При этом ориентация осуществляется не статически, как в случае использования традиционной техники, а меняется со временем, повторяя уже пройденные ориентации. Наглядно продемонстрировать управление геометрией подхода реагента можно при изучении бимолекулярных реакций в ВДВК. Например, выше обсуждалась бимолекулярная реакция 16 в ван-дер-ваальсовом комплексе IН···CO<sub>2</sub> (см. табл. 3). Под действием первого фемтосекундного импульса рвется связь I—Н, и атом водорода начинает двигаться по направлению к CO<sub>2</sub>. В определенный момент второй фемтосекундный импульс создает когерентный вращательный пакет в молекуле CO<sub>2</sub>. Меняя время задержки между первым и вторым импульсами, можно контролировать подлет атома водорода к различно ориентированным молекулам CO<sub>2</sub>, т.е. изучать зависимость выхода продуктов от геометрии подлета. Естественно, что на месте CO<sub>2</sub> может быть любая другая молекула.

6. Когерентная динамика. Наиболее успешно развиваются подходы, в которых используют фазовые характеристики лазерных импульсов. Развито несколько теоретических под-

ходов, предусматривающих использование фазовых характеристик возбуждающего света для управления выходом продуктов в элементарной реакции. В работе<sup>149</sup> предложена схема, схожая со схемой интерференции света, который проходил по двум каналам и пришел в исходную точку с разными фазами. Аналогичным образом, два волновых пакета, характеризуемых волновыми функциями  $\psi_1$  и  $\psi_2$ , могут пройти по разным путям. Если они придут к одному и тому же конечному состоянию, то вероятность нахождения в нем пропорциональна квадрату общей волновой функции. Следовательно, амплитуды двух волновых функций должны быть просуммированы до возведения в квадрат. Вероятность нахождения системы в определенном состоянии будет зависеть от перекрестного члена, в который входят фазы различных волновых функций. Этот подход был реализован экспериментально, например в работе<sup>150</sup>. Пучок молекул DI возбуждали двумя лазерными пучками: одним фотоном ( $\lambda = 118$  нм) из первого пучка и тремя фотонами ( $\lambda = 354$  нм) из второго. Фазовую связь между этими пучками варьировали при прохождении обоих световых пучков через прозрачную газовую среду: коэффициент преломления при различных длинах волн различен, поэтому меняя давление внутри газовой ячейки, можно контролировать фазу. Возбужденные молекулы DI гибнут по двум каналам:  $DI^+ + e^-$  и  $D + I(^2P_{1/2})$ . Относительный выход, как и предполагалось, является синусоидальной функцией от разности фаз.

Чтобы создать ядерный волновой пакет с определенными фазовыми и амплитудными характеристиками, предложено<sup>151</sup> применять чирпированные фемтосекундные импульсы, при этом значительно упрощаются схемы управления элементарными химическими процессами. Во-первых, под действием таких импульсов легче осуществляются многофотонные процессы поглощения света. Во-вторых, фемтосекундный импульс является спектрально широким, и появляется возможность, меняя фазовые характеристики импульса, создавать колебательные и вращательные волновые пакеты с различными начальными фазами компонент Фурье. В-третьих, можно образовывать два волновых пакета с волновыми функциями  $\psi_1$  и  $\psi_2$ . Вероятность нахождения системы в определенном состоянии будет зависеть от перекрестного члена, в который входят фазы различных волновых функций.

Влияние чирпа на внутримолекулярную динамику, а также фотофизические и фотохимические процессы с участием двухатомных молекул проиллюстрировано примерами, приведенными в табл. 4. Видно, что квантовые выходы приведенных процессов зависят от чирпа возбуждающего импульса. При больших интенсивностях возбуждающего импульса (сильные поля) квантовый выход флуоресценции красителей в растворе зависит от знака чирпа (см. последний пример в табл. 4).

Проиллюстрируем изменения колебательной динамики для молекулы иода в электронно-возбужденном состоянии в зависимости от знака чирпа.<sup>37</sup> Для этого рассмотрим результаты расчетов динамики волновых пакетов в вигнеровском представлении квантового состояния системы — через «огрубленную» функцию распределения Вигнера в фазовом пространстве по формуле (15). В этих расчетах использовали данные экспериментов, которые проводили в условиях, когда все параметры, включая абсолютную величину  $\beta$ , оставались неизменными, а менялся только знак чирпа. Зависимость функции Хусими  $W_h$  от классической координаты и импульса (характеризуемая изменением степени почернения) при различных временах после поглощения возбуждающего импульса иллюстрирует рис. 12. Слева представлены карты плотности, соответствующие волновым пакетам, образованным возбуждающим импульсом с  $\beta = -2000$  фс<sup>2</sup>, справа — с  $\beta = 2000$  фс<sup>2</sup>. Видно, что волновые пакеты, образованные

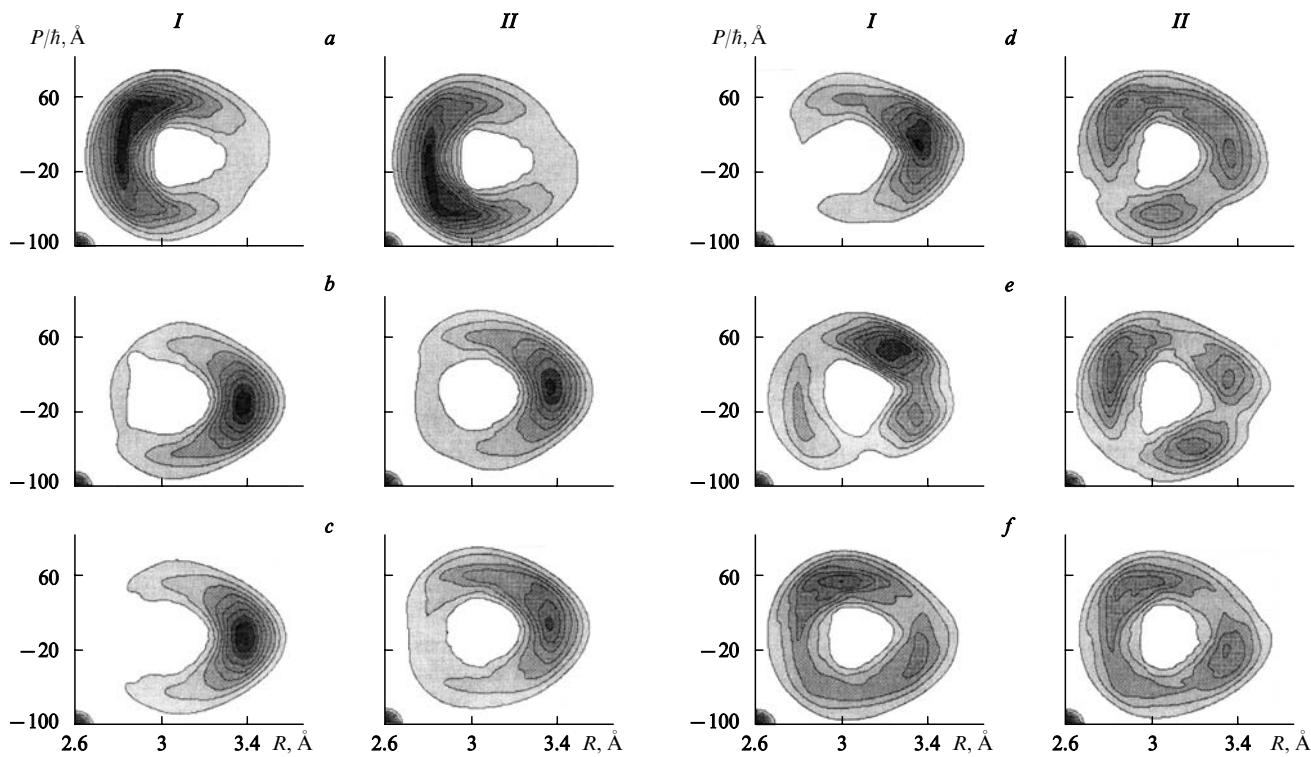
**Таблица 4.** Примеры влияния чирпа на некоторые физико-химические процессы.

Процесс	Результат	Ссылки
$Na_2 + h\nu \rightarrow Na^+ + e^-$	Квантовый выход ионов зависит от чирпа	152
$Na_2 + h\nu \rightarrow Na_2^+ + e^-$		
$NaI + h\nu_1 \rightarrow NaI$ $(NaI)^* \rightarrow Na + I$	Отношение $Na^*/Na$ зависит от чирпа	153
$(NaI)^* + h\nu_2 \rightarrow Na^* + I$		
Колебательная динамика $I_2$ в электронно-возбужденном состоянии	Колебательная динамика зависит от чирпа	37, 154
Вращательная динамика $D_2, N_2$ в основном электронном состоянии	Вращательная динамика зависит от чирпа	17, 147
Флуоресценция молекул красителя LD690	Квантовый выход флуоресценции зависит от чирпа	155

импульсом с отрицательным чирпом сохраняют локализацию значительно дольше. Это означает, что контролируя фазовые характеристики импульсов, можно влиять на внутримолекулярную динамику атомов. Изменяя синхронизацию атомов в переходном состоянии и варьируя фазовые характеристики возбуждающего импульса, можно управлять динамикой переходного состояния, т.е. выходом продуктов в элементарной химической реакции.

В последнее время появились экспериментальные работы, в которых показано, что фазовые характеристики импульса могут существенно влиять на каналы выхода продуктов при фотодиссоциации многоатомных молекул.

В работе<sup>156</sup> исследовали многофотонную фотодиссоциацию  $CH_2I_2$ . Обычным каналом фотодиссоциации этой молекулы является образование атомов иода в возбужденном и основном электронных состояниях и радикала  $CH_2I$ . Однако известно, что при однофотонном поглощении в области вакуумного ультрафиолета ( $> 9$  эВ) имеется другой канал ( $\sim 1\%$ ), по которому образуется молекулярный иод в состоянии  $D^3\Pi_{2g}$  и незначительно в электронно-возбужденных  $f$ -состояниях. В работе изучали зависимость многофотонной фотодиссоциации  $CH_2I_2$  от знака и величины линейного чирпа. В экспериментах использовали импульсы с несущей длиной волны 624 нм и длительностью 47 фс. Возбуждение осуществляли как импульсами, центрированными на 624 нм, так и импульсами, полученными удвоением частоты, т.е. центрированными на 312 нм. Величину спектрального чирпа  $\beta$  меняли от  $-2000$  до  $2400$  фс<sup>2</sup>. Следствием многофотонного поглощения света с длиной волны 624 нм была хорошо известная флуоресценция молекулярного иода на длине волны 342 нм. Максимальный выход молекулярного иода в электронном состоянии  $D'$  наблюдали при  $\beta = -500$  фс<sup>2</sup>, а минимальный — при  $\beta = -2400$  фс<sup>2</sup>. Зависимость выхода молекулярного иода менялась в 2.9 раза. Зависимость выхода продукта от величины чирпа наблюдали также при возбуждении молекул  $CH_2I_2$  импульсами с длиной волны 312 нм. Однако зависимость выхода молекулярного иода в возбужденном состоянии имела противоположный характер: максимальный выход при  $\beta = -2400$ , а минимальный — при  $\beta = -500$  фс<sup>2</sup>. Чирп квадратично зависит от длительности импульса. Отсутствие симметрии зависимости выхода продуктов от чирпа относительно нулевого чирпа свидетельствует, что наблюдаемые изменения выхода продуктов связанны не с длительностью импульса, а с фазовыми характеристиками возбуждающего импульса.



**Рис. 12.** Зависимость функции Хусими от классической координаты (ось абсцисс) и импульса (ось ординат) при различных временах после поглощения возбуждающего импульса ( $t$ ) при  $\beta = -2000 \text{ фс}^2$  ( $I$ ),  $2000 \text{ фс}^2$  ( $II$ ).<sup>37</sup>  
 $t, \text{ фс: } a = 0, b = 150, c = 750, d = 1950, e = 3150, f = 4960.$

Второй пример — реакция многофотонной фотодиссоциации аммиака. Известно, что при однофотонном возбуждении энергией выше  $\sim 6$  эВ происходит распад аммиака с образованием радикала  $\text{NH}_2$  в основном состоянии  $X^2B_1$  и атома водорода (первый канал).

При возбуждении молекулы аммиака до 9.4 эВ реализуется второй канал — реакция 7 (см. табл. 2).<sup>157</sup>

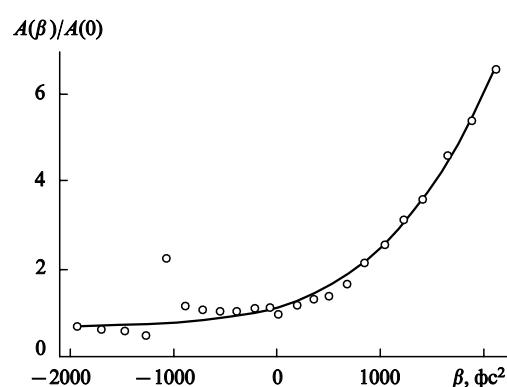
В работе<sup>104</sup> изучали многофотонную фотодиссоциацию аммиака под действием фемтосекундных импульсов, центрированных на 615 нм (2 эВ). Длительность спектрально-ограниченного импульса была 50 фс. Чтобы энергия возбуждения молекулы превышала 9.4 эВ, необходимо поглощение пяти фотонов. Так как энергии возбуждения, равной 10 эВ, еще не достаточно для процесса ионизации, то молекула распадается по двум упомянутым выше каналам. Образующийся при фотодиссоциации 7 радикал  $\text{NH}$  находится в электронно-возбужденном состоянии  $c^1\Pi$ , из которого наблюдается флуоресценция при переходе  $c^1\Pi \rightarrow a^1\Delta$  на длине волны 324 нм.<sup>157</sup> Таким образом, по интенсивности флуоресценции, которая пропорциональна населенности радикала  $\text{NH}(c^1\Pi)$ , можно судить о квантовом выходе процесса распада аммиака по второму каналу. В работе регистрировали зависимости интегральной флуоресценции ( $F$ ) в спектральной области 300–340 нм от интенсивности возбуждающих импульсов ( $I$ ). Было показано, что экспериментальные данные хорошо описываются уравнением

$$F = A(\beta)I^5,$$

где  $A(\beta)$  — коэффициент, зависящий от спектрального чирпа. Из этого соотношения определяли коэффициент  $A(\beta)$ , который в относительных единицах отражает влияние чирпа на фотодиссоциацию аммиака по второму каналу. На рис. 13 представлены зависимости  $A(\beta)$ , нормированные к значениям  $A(\beta = 0)$ . Интенсивность флуоресценции пропорцио-

нальна количеству образовавшихся радикалов  $\text{NH}(c^1\Pi)$ , поэтому график на рис. 13 отражает зависимость квантового выхода образования этих радикалов в относительных единицах от величины спектрального чирпа. Отношение максимального квантового выхода к минимальному равно 12. Отметим также, что зависимость квантового выхода несимметрична относительно нулевого чирпа, а это значит, что наблюдаемые изменения связаны в основном с фазовыми характеристиками фемтосекундного импульса, а не с его длительностью.

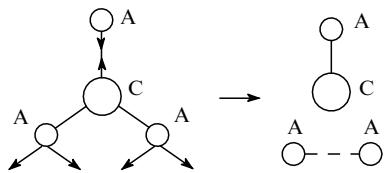
На примере этих двух реакций продемонстрирована возможность управления выходом продуктов с использованием фазовых характеристик возбуждающих импульсов. Однако уже отмечалось, что характерные времена когерентности ядерных волновых пакетов составляют, как правило,



**Рис. 13.** Зависимость выхода продукта  $\text{NH}(c^1\Pi)$  от величины спектрального чирпа.

100–1000 фс. Следовательно, реакции возбужденных молекул должны осуществляться за еще более короткие времена, а для этого необходимы значительные энергии возбуждения (в рассмотренных выше примерах энергии возбуждения составляли 10–12 эВ). Параметры ППЭ при таких энергиях неизвестны, поэтому возникает проблема их поиска и анализа для сложных молекулярных систем, для которых квантово-химические расчеты затруднены. В связи с этим ряд исследователей развивает другой подход. Так, в работе<sup>158</sup> было показано, что в рамках теории оптимального контроля может быть осуществлена схема с использованием обратной связи с выходом продуктов, позволяющая определить форму импульса и его спектральное содержание. Данная схема максимизирует выход определенного продукта. Такого рода эксперименты проведены авторами работы<sup>159</sup>, которые реализовали автоматическую оптимизацию управления каналами реакции на примере фотодиссоциации молекулы  $\text{LFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$  ( $\text{L}$  — циклопентан). В этой молекуле имеются различные связи между металлом и лигандами ( $\text{Fe}-\text{CO}$ ,  $\text{Fe}-\text{Cl}$  и  $\text{Fe}-\text{L}$ ). Под действием фемтосекундных импульсов образуются продукты по двум каналам: по одному разрывается только одна связь  $\text{Fe}-\text{CO}$ , а по другому отрываются все лиганды, кроме  $\text{Cl}$ . Оба продукта детектируют с помощью масс-спектрометра. Измеряемое отношение масс продуктов поступает в компьютер и обрабатывается по определенному алгоритму. Вырабатывается команда, в соответствии с которой фазовые характеристики фемтосекундного импульса меняются так, чтобы увеличивалось отношение масс продуктов. Минимальное отношение равно 1.2, а максимальное — 4.9. Авторы считают, что глобальный минимум еще не найден. Поэтому можно ожидать, что указанный интервал отношений можно существенно расширить.

Эффекты, вызванные чирпом, связаны с характеристиками ППЭ и динамикой волновых пакетов. Изменение чирпа возбуждающего импульса приводит к различным распределениям начальных фаз стационарных состояний (суперпозиция которых составляет волновой пакет), а это влияет на динамику движения атомов в переходном состоянии. Качественная схема управления выходом продуктов с помощью фазовых характеристик фемтосекундного импульса на примере плоской четырехатомной молекулы  $\text{CA}_3$  следующая:



Обычный канал фотодиссоциации для молекул такого типа протекает с разрывом связи  $\text{C}-\text{A}$ , когда колебательная энергия выделяется на валентном колебании, которое и определяет координату реакции. Представим, что компонентами волнового пакета являются антисимметричные и деформационные колебания, определяющие координату реакции по концертному механизму. Если синхронизировать движение атомов  $\text{A}$  так, чтобы две связи синхронно растягивались, а их деформационные колебания, происходящие одновременно с растяжением, участвовали в образовании новой связи  $\text{A}-\text{A}$ , то синхронный механизм может реализоваться более эффективно. Представляется, что с помощью синхронизации движения атомов можно добиться протекания по концертному механизму довольно большого класса реакций.

Выше рассмотрены примеры управления реакций в конденсированных средах при однофотонном поглощении. В разделе V мы обсуждали исследования процессов одно- и двухпротонного переноса в молекуле 2,2'-бипиридин-3,3'-

диола в растворах под действием фемтосекундных импульсов.<sup>83, 84</sup> Поскольку эти процессы происходят за время  $< 50–100$  фс, то естественно принять, что механизм двухпротонного переноса является концертным. Тогда, изменяя чирп возбуждающего импульса, можно менять соотношение каналов одно- и двухпротонного переноса. Авторы работ<sup>160, 161</sup> исследовали процессы одно- и двухпротонного переноса в 2,2'-бипиридин-3,3'-диоле в растворе гексана под действием фемтосекундных импульсов. Возбуждение осуществляли импульсами, центрированными на длину волны 308 нм, а зондирование — импульсом суперконтинуума в спектральном интервале 400–620 нм. В экспериментах наблюдали временную эволюцию спектров фотоиндуцированного поглощения в диапазоне 400–470 нм и фотоиндуцированного «просветления» в диапазоне 470–620 нм. Показано, что фотоиндуцированное просветление на длине волны 500 нм обусловлено вынужденным излучением возбужденного дикетоатомера под действием зондирующего импульса, а фотоиндуцированное поглощение в области  $\sim 450$  нм обусловлено переходами  $S_n \rightarrow S_1$  как в монокето-, так и в дикетоатомерах. Обнаружено, что временная эволюция просветления и поглощения зависит от чирпа возбуждающего импульса. По мнению авторов, это указывает на то, что соотношение каналов одно- и двухпротонного переноса определяется как знаком, так и величиной чирпа возбуждающего импульса. Следовательно, управление реакцией можно осуществлять и в конденсированной фазе.

### VIII. Перспективы фемтохимии

С нашей точки зрения в ближайшее время будет происходить бурное развитие исследований в области фемтохимии по четырем основным направлениям.

Первое направление — управление химическими реакциями. Нам представляется, что управление химическими реакциями и физическими процессами с целью получения желаемых продуктов будет одним из наиболее перспективных направлений фемтохимии. В большинстве работ, которые рассматривались в этом обзоре, оперировали с импульсами длительностью несколько десятков фемтосекунд. Имеется относительно мало работ, оперирующих фемтосекундными импульсами с длительностью  $< 10$  фс. Очевидно, что химические лаборатории постепенно будут оснащаться лазерами, способными генерировать импульсы все с меньшей длительностью. Это означает, что когерентная химия будет увеличивать число объектов, и можно будет использовать когерентные волновые пакеты даже для систем, в которых стохастизация происходит очень быстро. Во-первых, из-за укорочения длительности импульса увеличиваются его спектральная ширина, а следовательно, число стационарных состояний, входящих в образованный ядерный волновой пакет, и набор начальных фазовых распределений. Это приводит к значительному увеличению интервала изменений амплитудно-фазовых характеристик фемтосекундного импульса, в рамках которого можно существенно расширять возможности управления динамикой молекулярной системы в переходном состоянии. Во-вторых, при очень коротких длительностях импульса пространственная локализация ядерного волнового пакета может уже достигать 0.005 Å. Это позволяет повысить точность управления ориентационной динамикой и неадиабатическими переходами. Другими словами, сокращение длительности фемтосекундных импульсов позволит расширить число молекулярных систем для реализации когерентных реакций и существенно увеличить селективность. Именно с использованием фемтосекундных импульсов будут в ближайшие годы экспериментально реализованы и теоретически обоснованы новые схемы управления такими процессами, как фотоионизация,

флуоресценция, поглощение света. Представляется, что эти схемы будут включать несколько фемтосекундных импульсов (с различными чирпами) и временными задержками между ними. Такие схемы уже предложены (см., например,<sup>162, 163</sup>). Мы ожидаем, что развитие указанных выше подходов для управления химическими реакциями приведет в ближайшее время к созданию селективных экологически чистых химических технологий. Эти технологии, вероятно, будут рентабельны только при получении дорогостоящих веществ в малых количествах. Особенно перспективными развивающиеся подходы окажутся для управления функциональными свойствамиnanoструктур.

Сокращение длительности возбуждающих импульсов до таких значений, когда «энергетическая ширина» ( $\Delta E$ ) будет сопоставима с энергией связи (при длительности импульса 1 фс величина  $\Delta E$  составит  $\sim 40$  ккал·моль<sup>-1</sup>), приведет к разработке новых схем управления химическими реакциями. При достаточно коротких импульсах появится возможность создавать электронные волновые пакеты, в которых возбуждаются сразу несколько электронных квантовых состояний. Можно надеяться, что будут разработаны схемы управления электронным движением в таких пакетах.

Второе направление — динамика волновых пакетов в основном электронном состоянии. В данном обзоре большинство рассмотренных примеров, особенно для когерентной химии, относилось к реакциям, в которых реагент находился в возбужденном электронном состоянии. Это связано с тем, что образовывать колебательные пакеты в основном электронном состоянии значительно сложнее, чем в возбужденном электронном состоянии. Как отмечалось выше, в настоящее время разрабатываются экспериментальные методы<sup>46–50</sup> для формирования когерентных колебательных волновых пакетов с энергией возбуждения как выше, так и ниже порога их диссоциации. Существенными здесь являются два фактора: уменьшение длительности фемтосекундных импульсов и развитие многоимпульсных методов. Введение в практику химического эксперимента импульсов с более короткой длительностью существенно улучшит возможности для образования когерентных колебательных волновых пакетов в основном электронном состоянии. Действительно, в этом случае легче использовать несколько фемтосекундных импульсов, чтобы образовать нужные волновые пакеты за счет неадиабатических переходов вниз. Появится возможность создавать колебательные волновые пакеты в основном электронном состоянии за счет многофотонного поглощения инфракрасных фемтосекундных импульсов. Увеличение вероятности такого поглощения связано с тем, что волновой пакет можно будет образовывать на базе высокочастотных симметричных колебательных мод, в результате чего фактор многоквантности при поглощении существенно уменьшится. Мы полагаем, что в ближайшее время число исследований когерентной динамики переходного состояния для реакций в основном электронном состоянии существенно увеличится.

Третье направление — временная эволюция структурных изменений с фемтосекундным временным разрешением. Фемтосекундные импульсы длительностью  $10^{-14}$  с позволяют детектировать смещение, равное 0.1 Å, однако перевести функцию отклика в расстояния между атомами удается относительно легко для двухатомных молекулярных систем и очень трудно для многоатомных молекулярных систем. Другими словами, измеряемые в спектроскопических экспериментах величины в общем случае невозможно перевести в координаты движущихся атомов. Альтернативой является развитие методов, позволяющих определять структуры промежуточных образований с фемтосекундным временным разрешением.

Облучая мощным фемтосекундным импульсом мишень, можно генерировать импульсы электронов или рентгеновских лучей, а измеряя дифракцию электронов или рентгеновских лучей, — получать информацию о временной эволюции положения ядер. Дифракция электронов реализуется только в газовой среде, дифракцию рентгеновских лучей исследуют и в конденсированной среде. В настоящее время эти подходы используют в методиках с пикосекундным и субпикосекундным временным разрешением.

В работе<sup>22</sup> использовали метод времязадержанной сверхбыстрой дифракции электронов при исследовании фотодиссоциации  $\text{CF}_2\text{I}_2$  при облучении импульсами света ( $\lambda = 307$  нм). Показано, что отрыв двух атомов иода заканчивается за  $\sim 4$  пс, определена структура образующегося радикала  $\text{CF}_2$ . Установлено, что он образуется в основном электронном состоянии с расстояниями между атомами  $\text{C}-\text{F}$   $1.30 (\pm 0.02)$  Å,  $\text{F}-\text{F}$   $2.06 (\pm 0.06)$  Å.

Убедительных примеров использования времязадержанной дифракции рентгеновских лучей пока нет. Поэтому в качестве примера можно сослаться на предпринятое авторами работы<sup>26</sup> исследование динамики положения атомов кадмия в пленке, содержащей 83 слоя атомов кадмия, после ее нагревания фемтосекундным импульсом света. В этой работе измеряли зависимость интенсивности дифракционного сигнала от времени задержки между нагревающим импульсом света и зондирующим рентгеновским импульсом. Полученные экспериментальные данные содержат информацию о временной эволюции смещения атомов кадмия из соответствующих слоев с субпикосекундным временным разрешением.

Очевидно, в динамических исследованиях спектроскопические измерения постепенно будут заменяться измерениями подобного рода.

Четвертое направление — фемтохимия с пространственным разрешением. Фемтосекундная спектроскопия дала методы, позволяющие проводить исследования с высоким временным разрешением. С помощью сканирующего туннельного микроскопа впервые получены изображения поверхности (в том числе, содержащей единичные адсорбированные частицы) с ангстремным пространственным разрешением, измерены энергетическое распределение поверхностных электронов, перемещения поверхностных атомов, созданы на поверхности новые наномасштабные структуры. Появились новые спектроскопические методы, позволяющие с помощью сканирующего туннельного микроскопа измерять колебательные спектры единичных адсорбированных частиц, обнаруживать на поверхности окисленных металлов единичные парамагнитные центры, исследовать фотоизомеризацию индивидуальных молекул и др.<sup>164–166</sup> Однако появляется все больше задач, для решения которых требуются методы с высоким временным и пространственным разрешением. В последние годы развиваются несколько подходов к разработке таких методов.

Первый подход нацелен на то, чтобы иметь возможность осуществлять детектирование световыми импульсами с высоким пространственным разрешением. Однако импульсы света в обычной оптике имеют дифракционный предел, который не позволяет получить пространственное разрешение менее  $\sim \lambda/2$ . В последние несколько лет развивается так называемая «оптика ближнего поля», которая позволяет значительно улучшить пространственное разрешение. Самой простой реализацией оптики ближнего поля является замена системы линз на заостренный оптический световод с диаметром отверстия  $d$  на конце меньше длины волны. Ближнее поле быстро убывает с увеличением расстояния от световода. Поэтому исследуемый объект помещают на расстояниях, меньше  $d$ . В рамках этого подхода можно проводить фемтохимические исследования с пространственным

разрешением, составляющим десятки нанометров. Применяемые схемы возбуждения молекул описаны в статьях<sup>167, 168</sup>.

Другой подход основан на сочетании фемтосекундных импульсов с фотоэлектронной спектроскопией. Импульсы света генерируют электроны, которые могут детектироваться с высоким пространственным разрешением. Данный подход реализован авторами работы<sup>169</sup>. В этой работе использовали очень острые силиконовые иглы, на концы которых фокусировали фемтосекундные импульсы. Под действием этих импульсов осуществляли двухфотонную эмиссию электронов, которые детектировали микроскопом. Авторы показали, что фемтосекундная двухфотонная лазерная фотоэлектронная микроскопия может обеспечить пространственное разрешение до 3 нм.

Подход, в рамках которого попытались объединить фемтосекундные импульсы со сканирующей туннельной микроскопией описан в работах<sup>170, 171</sup>. В этих работах освещение фемтосекундными импульсами туннельного промежутка комбинируют с детектированием компонент туннельного тока, которые нелинейно зависят от интенсивности импульсов света. Авторы считают, что, следуя этому пути, можно одновременно получить высокие пространственное и временное разрешения.

В работе<sup>172</sup> отмечено, что современную химию невозможно представить без когерентности, высокого временного и пространственного разрешения. Именно они, вероятно, будут играть важную роль в развитии химии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 99-03-33500 и 00-03-40118).

## Литература

1. J.C.Polanyi, A.H.Zewail. *Acc. Chem. Res.*, **28**, 119 (1995)
2. A.H.Zewail. *Femtochemistry: Ultrafast Dynamics of the Chemical Bond*. World Sci., Singapore, 1994
3. *Femtosecond Chemistry*. (Eds J.Manz, L.Wöste). VCH, Weinheim, 1995
4. *Femtochemistry and Femtobiology: Ultrafast Reaction Dynamics at Atomic Scale Resolution*. (Ed.V.Sundstrom). Imperial College Press, London, 1997
5. A.H.Zewail. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 5660 (2000)
6. О.М.Саркисов. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **35**, 669 (1990)
7. T.Kuhne, P.Vohringer. *J. Chem. Phys.*, **105**, 10788 (1996)
8. F.Laermer, T.Elsaesser, W.Kaiser. *Chem. Phys. Lett.*, **156**, 381 (1989)
9. Д.В.Малахов, Ф.Е.Гостев, Н.И.Коротеев, В.В.Лозовой, С.А.Магницкий, О.М.Саркисов, Д.Г.Товбин, А.А.Титов. *Хим. физика*, **18** (7), 18 (1999)
10. M.J.Rosker, M.Dantus, A.H.Zewail. *J. Chem. Phys.*, **89**, 6113 (1988)
11. L.E.Berg, M.Beutter, T.Hansson. *Chem. Phys. Lett.*, **253**, 327 (1996)
12. О.М.Саркисов, Ф.Е.Гостев, В.В.Лозовой, Э.А.Свирденков, А.А.Титов, В.Г.Товбин, С.Я.Уманский. *Изв. АН. Сер. хим.*, **594** (1996)
13. Y.Chen, L.Hunziker, P.Ludowise, M.Morgen. *J. Chem. Phys.*, **97**, 2149 (1992)
14. S.Rutz, K.Kobe, H.Kulling, E.Schreiber, L.Woste. *Z. Phys. D*, **26**, 276 (1993)
15. D.Zhong, A.H.Zewail. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 4031 (1998)
16. L.Wang, H.Konguchi, T.Suzuki. *Faraday Discuss.*, **11**, 37 (1999)
17. D.G.Tovbin, V.V.Lozovoy, F.E.Gostev, A.A.Titov, S.A.Antipin, S.Ya.Umanskiy, O.M.Sarkisov. *Chem. Phys. Lett.*, **303**, 458 (1999)
18. N.Brabec, F.Krausz. *Rev. Mod. Phys.*, **72**, 545 (2000)
19. M.Schmitt, G.Knopp, A.Materny, W.Kiefer. *Chem. Phys. Lett.*, **270**, 9 (1997)
20. S.A.Kovalenko, N.P.Ernsting, J.Ruthmann. *Chem. Phys. Lett.*, **258**, 445 (1996)
21. А.Н.Петрухин, С.А.Антипин, Ф.Е.Гостев, В.С.Маревцев, О.М.Саркисов, А.А.Титов, Д.Г.Товбин, В.А.Барачевский, Ю.В.Строкач. *Хим. физика*, **19** (2), 90 (2000)
22. J.Cao, H.Ihee, A.H.Zewail. *Chem. Phys. Lett.*, **290**, 1 (1998)
23. H.Ihee, J.Cao, A.H.Zewail. *Chem. Phys. Lett.*, **281**, 10 (1997)
24. M.Ya.Schelev. In *Proceedings of the 20th International Congress of High-Speed Photography and Photonics*. Vol. 3316. Moscow, 1998. P. 923
25. M.Ya.Schelev, G.I.Bryukhnevich, V.I.Lozovoi, M.A.Monastyrski, A.M.Prochorov, A.V.Smirnov, N.S.Vorobiev. *Opt. Eng.*, **37**, 2249 (1998)
26. Ch.Rishel, A.Rousse, I.Uschmann, P.-A.Albouy, J.-P.Geindre, P.Audebert, J.C.Gauthier, E.Forster, J.-L.Martin, A.Antonetti. *Nature (London)*, **390**, 490 (1997)
27. F.Raksi, K.R.Wilson, Zh.Jiang, A.Ikhlef, Ch.Y.Cote, J.-C.Kiefer. *J. Chem. Phys.*, **104**, 6066 (1996)
28. D.J.Tannor, R.Kosloff, S.A.Rice. *J. Chem. Phys.*, **85**, 5805 (1986)
29. R.D.Coalson, M.Karplus. *J. Chem. Phys.*, **93**, 3919 (1990)
30. H.Metiu, V.Engel. *J. Chem. Phys.*, **93**, 5693 (1990)
31. M.Grubele, A.H.Zewail. *J. Chem. Phys.*, **98**, 883 (1993)
32. B.Reischl. *Chem. Phys. Lett.*, **239**, 173 (1995)
33. В.А.Коварский. *Журн. эксперим. и теорет. физики*, **110**, 1216 (1996)
34. J.S.Cao, K.R.Wilson. *J. Chem. Phys.*, **107**, 1441 (1997)
35. И.М.Уманский, В.В.Еремин, Н.Е.Кузьменко. *Журн. физ. химии*, **72**, 899 (1998)
36. K.Mishima, K.Yamashita. *J. Mol. Struct.*, **462**, 483 (1999)
37. V.V.Lozovoy, O.M.Sarkisov, A.S.Vetchinkin, S.Ya.Umanskiy. *Chem. Phys.*, **243**, 97 (1999)
38. V.V.Lozovoy, S.A.Antipin, F.E.Gostev, A.A.Titov, D.G.Tovbin, O.M.Sarkisov, A.S.Vetchinkin, S.Ya.Umanskiy. *Chem. Phys. Lett.*, **284**, 221 (1998)
39. В.В.Лозовой, О.М.Саркисов, С.Я.Уманский. *Хим. физика*, **14** (8), 83 (1995)
40. Д.Г.Товбин. Дис. канд. хим. наук. ИХФ РАН, Москва, 1999
41. S.A.Trushin, W.Fuss, W.E.Schmid, K.L.Kompa. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 4129 (1998)
42. A.J.Wurzer, S.Lochbrunner, E.Riedle. *Appl. Phys. B*, **71**, 405 (2000)
43. B.J.Homoelle, M.D.Edington, W.M.Diffey, W.F.Beck. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 3044 (1998)
44. S.Savikhin, W.Struve. *Biophys. J.*, **67**, 2002 (1994)
45. В.Е.Суботин, Д.Г.Товбин, С.Я.Уманский, О.М.Саркисов. *Хим. физика*, **19** (11), 3 (2000)
46. M.Schmitt, G.Knopp, A.Materny, W.Kiefer. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 4059 (1998)
47. I.Pastirk, V.V.Lozovoy, B.I.Grimberg, E.J.Brown, M.Dantus. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 10226 (1999)
48. I.Pastirk, V.V.Lozovoy, B.I.Grimberg, E.J.Brown, M.Dantus. *Faraday Discuss.*, **113**, 401 (1999)
49. R.Pausch, M.Heid, T.Chen, W.Kiefer, H.Schworer. *J. Chem. Phys.*, **110**, 9560 (1999)
50. J.Manz, M.Oppel, G.K.Paramonov. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 4271 (1998)
51. T.S.Rose, M.J.Rosker, A.H.Zewail. *J. Chem. Phys.*, **88**, 6672 (1988)
52. U.Marvet, M.Dantus. *Chem. Phys. Lett.*, **256**, 57 (1996)
53. Q.Wang, R.W.Schoenltin, L.A.Peteau, R.A.Mathies, Ch.V.Shank. *Science*, **266**, 422 (1994)
54. A.Hishikawa, K.Ohde, R.Itakura, S.Liu, K.Yamanouchi, K.Yamashita. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 694 (1997)
55. A.Waldman, S.Ruhman, S.Shaik, G.N.Sastry. *Chem. Phys. Lett.*, **230**, 110 (1994)
56. C.Chudoba, E.Riedle, M.Pfeiffer, T.Elsaesser. *Chem. Phys. Lett.*, **263**, 622 (1996)
57. M.H.Vos, J.-L.Martin. *Biochim. Biophys. Acta*, **1411**, 1 (1999)
58. D.C.Arnett, P.Vohringer, N.F.Scherer. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 12262 (1995)
59. I.Rubtsov, K.Yoschihara. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 6138 (1997)
60. M.Hayaschi, T.-S.Yang, J.Yu, A.Mebel, R.Chang, S.Lin, I.Rubtsov, K.Yoschihara. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 4256 (1998)

61. I.Rubtsov, K.Yoschihara. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 10202 (1999)
62. K.Wynne, C.Galli, R.Hochstrasser. *J. Chem. Phys.*, **100**, 4156 (1994)
63. K.Tominaga, D.Kliner, A.Johnson, N.Levinger, P.Barbara. *J. Chem. Phys.*, **98**, 1228 (1993)
64. G.C.Walker, P.F.Barbara, S.K.Doorn, Y.Dong, J.T.Hupp. *J. Phys. Chem.*, **95**, 5712 (1991)
65. T.Asahi, N.Mataga. *J. Phys. Chem.*, **95**, 1956 (1991)
66. B.A.Надточенко, Н.Н.Денисов, И.В.Рубцов, А.П.Моравский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1151 (1996)
67. B.A.Надточенко, Н.Н.Денисов, П.П.Левин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1078 (1995)
68. V.A.Nadtochenko, N.N.Denisov, I.V.Rubtsov, A.S.Lobach, P.P.Levin. In *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*. (Eds K.Kadish, R.Ruoff). The Electrochemical Society, Pennington, 1994. P. 1645
69. P.Y.Cheng, D.Zhong, A.Zewail. *J. Chem. Phys.*, **103**, 5153 (1995)
70. P.Y.Cheng, D.Zhong, A.Zewail. *Chem. Phys. Lett.*, **242**, 368 (1995)
71. T.Haberle, J.Hirsch, H.Pollinger, H.Heitele, M.E.Michel-Byerle, C.Anders, A.Dohling, C.Krieger, A.Ruckemann, H.A.Staab. *J. Phys. Chem.*, **100**, 18269 (1996)
72. H.Pollinger, H.Heitele, M.E.Michel-Byerle, M.Tercel, H.A.Staab. *Chem. Phys. Lett.*, **209**, 251 (1993)
73. T.Asahi, M.Ohkohchi, R.Matsusaka, N.Mataga, R.P.Zhang, A.Osuka, K.Maryama. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 5665 (1993)
74. H.Heitele, F.Pollinger, T.Haberle, M.E.Michel-Byerle, H.A.Staab. *J. Phys. Chem.*, **98**, 7402 (1994)
75. V.A.Nadtochenko, D.V.Khudayakov, O.M.Sarkisov, N.M.Loim. In *Abstracts of 18th Conference of the Condensed Matter Division of the European Physical Society*. Motreuaux, Switzerland, 2000. P. 317
76. S.K.Kim, J.Guo, J.S.Baskin, A.H.Zewail. *J. Phys. Chem.*, **100**, 9202 (1996)
77. D.Zhong, S.Ahmad, A.H.Zewail. *J. Chem. Soc.*, **119**, 5978 (1997)
78. E.W.-G.Diau, J.L.Herek, Z.H.Kim, A.H.Zewail. *Science*, **279**, 847 (1998)
79. L.Banares, T.Baumert, M.Bergt, B.Kiefer, G.Gerber. *J. Chem. Phys.*, **108**, 5799 (1998)
80. S.A.Trushin, W.Fuss, K.L.Kompa, W.E.Schmid. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 1997 (2000)
81. S.Pedersen, J.L.Herek, A.H.Zewail. *Science*, **266**, 1359 (1994)
82. E.W.-G.Diau, S.De Feyter, A.H.Zewail. *Chem. Phys. Lett.*, **304**, 134 (1999)
83. H.Zhang, P.van der Meulen, M.Glasbeek. *Chem. Phys. Lett.*, **253**, 97 (1996)
84. D.Marks, P.Prosposito, H.Zhang, M.Glasbeek. *Chem. Phys. Lett.*, **289**, 535 (1998)
85. S.K.Kim, S.Pedersen, A.H.Zewail. *Chem. Phys. Lett.*, **233**, 500 (1995)
86. T.Lian, S.E.Bromberg, V.C.Asplund, H.Yang, C.B.Harris. *J. Phys. Chem.*, **100**, 11994 (1996)
87. S.De Feyter, E.W.-G.Diau, A.A.Scala, A.H.Zewail. *Chem. Phys. Lett.*, **303**, 249 (1999)
88. D.Marks, H.Zhang, P.Borowicz, A.Grabowska, M.Glasbeek. *Chem. Phys. Lett.*, **309**, 19 (1999)
89. A.Douhal, S.K.Kim, A.H.Zewail. *Nature (London)*, **378**, 260 (1995)
90. A.Nakajima, M.Hirano, R.Hasumi, K.Kaya, H.Watanabe, C.C.Carter, J.M.Williamson, T.Miller. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 392 (1997)
91. D.E.Folmer, E.S.Wisniewski, S.M.Hurley, A.W.Castleman. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **96**, 12980 (1999)
92. J.Catalan, J.C.Valle, M.Kasha. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **96**, 8338 (1999)
93. D.E.Folmer, E.S.Wisniewski, A.W.Castleman. *Chem. Phys. Lett.*, **318**, 637 (2000)
94. K.Ohta, T.J.Kang, K.Tominaga, K.Yoschihara. *Chem. Phys.*, **242**, 103 (1999)
95. F.Laermer, W.Israel, T.Elsaesser. *J. Opt. Soc. Am. B*, **7**, 1604 (1990)
96. S.Arimoto, T.Yamazaki, T.Okada, S.Tagkagi, T.Arai, K.Tokumaru. *Chem. Phys. Lett.*, **242**, 644 (1995)
97. S.H.Ashworth, T.Hasche, M.Woerner, E.Riedle, T.Elsaesser. *J. Chem. Phys.*, **104**, 5761 (1996)
98. M.L.Horng, J.A.Gardecki, A.Papazyan, M.Maroncelli. *J. Phys. Chem.*, **99**, 17311 (1995)
99. S.A.Kovalenko, J.Ruthmann, N.P.Ernsting. *J. Chem. Phys.*, **109**, 1894 (1998)
100. T.Hasche, S.H.Ashworth, E.Riedle, W.Woerner, T.Elsaesser. *Chem. Phys.*, **104**, 5761 (1996)
101. T.Elsaesser, W.Kaiser. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **42**, 83 (1991)
102. M.Dantus, M.Rosker, A.H.Zewail. *J. Chem. Phys.*, **89**, 10, 6128 (1987)
103. M.H.M.Janssen, M.Dantuc, H.Guo, A.H.Zewail. *Chem. Phys. Lett.*, **214** (3/4), 281 (1993)
104. Ф.Е.Гостев, А.Е.Джайлайубеков, А.Н.Петрухин, А.А.Титов, С.Я.Уманский, О.М.Саркисов. *Хим. физика*, **19** (12), 11 (2000)
105. С.А.Антипов, А.Н.Петрухин, Ф.Е.Гостев, В.С.Маревцев, А.А.Титов, Д.Г.Товбин, А.И.Шиенок, В.А.Барачевский, Ю.П.Строкач, О.М.Саркисов. *Хим. физика*, **19** (4), 3 (2000)
106. S.A.Antipin, A.N.Petrukhin, F.E.Gostev, V.S.Marevtsev, A.A.Titov, V.A.Barachevsky, Yu.P.Strocach, O.M.Sarkisov. *Chem. Phys. Lett.*, **331** (5/6), 378 (2000)
107. N.Tamai, T.Saika, T.Shimidzu, M.Irie. *J. Phys. Chem.*, **100**, 4689 (1996)
108. R.J.Sension, S.T.Repinic, A.Z.Szarka, R.M.Hochstrasser. *J. Chem. Phys.*, **98**, 6291 (1993)
109. W.Fus, W.E.Schmid, S.A.Trushin. *J. Chem. Phys.*, **112**, 8347 (2000)
110. J.S.Baskin, L.Banares, S.Pedersen, A.H.Zewail. *J. Phys. Chem.*, **100**, 11920 (1996)
111. М.В.Алфимов, Ф.В.Балакин, С.П.Громов, Ю.В.Заушицын, О.А.Федорова, Н.И.Коротеев, А.В.Пакулов, А.Ю.Реснянский, А.П.Шкуринов. *Журн. физ. химии*, **73**, 1871 (1999)
112. N.Ernsting. *Chem. Phys. Lett.*, **159**, 526 (1989)
113. N.Ernsting, T.Arthetnengeland. *J. Phys. Chem.*, **95**, 5502 (1991)
114. N.Tamai, H.Masuhara. *Chem. Phys. Lett.*, **191**, 189 (1992)
115. D.A.Partenopoulou, P.M.Rentzepis. *Science*, **245**, 843 (1989)
116. N.I.Koroteev, S.A.Krikunov, S.A.Magnitskii, D.V.Malakhov, V.V.Shubin. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 2279 (1998)
117. In *Advances in Photochemistry. Vol. 5*. (Eds W.A.Noyes Jr., G.S.Hammond, J.N.Pits). Interscience, New York, 1968. P. 329
118. V.S.Marevtsev, N.L.Zaichenko. *J. Photochem. Photobiol. A, Chem.*, **102**, 197 (1997)
119. J.L.Herek, S.Pedersen, L.Banares, A.H.Zewail. *J. Chem. Phys.*, **97**, 9046 (1992)
120. F.V.R.Neuwahl, P.Foggi, R.G.Brown. *Chem. Phys. Lett.*, **319**, 157 (2000)
121. J.Takeda, D.D.Chung, J.Zhou, K.A.Nelson. *Chem. Phys. Lett.*, **290**, 341 (1998)
122. M.Wiechmann, H.Port, F.Laermerr, W.Frey, T.Elsaesser. *Chem. Phys. Lett.*, **165**, 28 (1990)
123. B.J.Schwartz, L.A.Peteau, C.B.Harris. *J. Phys. Chem.*, **96**, 3591 (1992)
124. N.F.Scherer, C.Sipes, R.B.Bernstein, A.H.Zewail. *J. Chem. Phys.*, **92**, 5239 (1990)
125. P.Y.Cheng, D.Zhong, A.H.Zewail. *J. Chem. Phys.*, **105**, 6216 (1996)
126. U.Marvet, Q.Zhang, M.Dantus. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 4111 (1998)
127. M.Gruabele, I.R.Sims, E.D.Potter, A.H.Zewail. *J. Chem. Phys.*, **95**, 7763 (1991)
128. D.Zhong, A.H.Zewail. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **96**, 2602 (1999)
129. J.Ruthmann, S.A.Kovalenko, N.P.Ernsting, D.Ouw. *J. Chem. Phys.*, **109**, 5466 (1998)
130. E.T.J.Nibbering, F.Tschirschitz, C.Chudoba, T.Elsaesser. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 4236 (2000)
131. D.V.Lap, D.Grebner, S.Rentsch, H.Naarmann. *Chem. Phys. Lett.*, **211**, 135 (1993)
132. Sh.Yamaguchi, H.Hamaguchi. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 4272 (2000)
133. C.Chudoba, E.T.J.Nibbering, T.Elsaesser. In *X International Conference on Ultrafast Phenomena*. Garmish-Partenkirchen, Germany, 1998. P. 134
134. A.R.Holzwarth, M.G.Muller. *Biochemistry*, **35**, 11820 (1996)
135. O.Kuhn, V.Sundstrom. *J. Chem. Phys.*, **107**, 4154 (1997)

136. R.Kumble, S.Palese, R.W.Visschers, P.L.Dutton, R.M.Hochstrasser. *Chem. Phys. Lett.*, **261**, 396 (1996)
137. S.L.Logunov, T.M.Masciangioli, V.F.Kamalov, M.A.El-Sayed. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 2303 (1998)
138. Ch.Wan, T.Fiebig, Sh.O.Kelley, Ch.R.Treadway, J.K.Barton, A.H.Zewail. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **96**, 6014 (1999)
139. R.N.Zare. *Science*, **279**, 1875 (1998)
140. M.N.Ashfold, J.E.Baggott. *Molecular Photodissociation Dynamics*. Royal Society of Chemistry, London, 1987
141. V.N.Bagratashvili, V.S.Letokhov, A.A.Makarov, E.A.Reabov. *Multiple Photon Infrared Laser Photophysics and Photochemistry*. Academic Publishers, Harwood, 1984
142. I.Sh.Averbukh, M.J.J.Vraking, D.M.Villeneuve, A.Stoloq. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3518 (1996)
143. P.Ludowise, M.Blackwell, Y.Chen. *Chem. Phys. Lett.*, **258**, 530 (1996)
144. D.J.Tanor, S.A.Rice. *J. Chem. Phys.*, **83**, 5013 (1985)
145. R.M.Bowmann, M.Dantus, A.H.Zewail. *Chem. Phys. Lett.*, **174**, 546 (1990)
146. T.Baumert, G.Gerber. *Isr. J. Chem.*, **34**, 103 (1994)
147. R.Uberna, M.Khalil, R.M.Williams, J.M.Papanicolas, S.R.Leone. *J. Chem. Phys.*, **108**, 9259 (1998)
148. E.Hertz, O.Faucher, B.Lavorel, F.D.Via, R.Chaux. *Phys. Rev. A*, **61**, 3816 (2000)
149. M.Shapiro, P.Brumer. *J. Chem. Phys.*, **84**, 4103 (1986)
150. L.Zhu, K.Suto, J.A.Fiss, R.Wada, T.Seideman, R.J.Gordon. *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 4108 (1997)
151. S.Ruhman, R.Kosloff. *J. Opt. Soc. Am. B*, **7**, 1748 (1990)
152. A.Assion, T.Baumert, J.Helbing, V.Seyfried, G.Gerber. *Chem. Phys. Lett.*, **259**, 488 (1996)
153. V.A.Arkarian, C.J.Bardeen, J.Che, P.Cong, B.Kohler, J.L.Krause, C.C.Martens, M.Messina, V.V.Yacovlev, K.R.Wilson, R.Zadayan. In *Ultrafast Phenomena*. Springer-Verlag, Berlin, 1996. P. 112
154. B.Kohler, V.V.Yacovlev, J.Che, J.L.Krause, M.Messina, K.R.Wilson. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 3360 (1995)
155. G.Gerullo, C.J.Bardeen, Q.Wang, C.V.Shank. *Chem. Phys. Lett.*, **262**, 362 (1996)
156. I.Pastric, E.J.Brown, Q.Zhang, M.Dantus. *J. Chem. Phys.*, **108**, 4375 (1998)
157. N.Washida, G.Inoe, M.Suzuki. *Chem. Phys. Lett.*, **114**, 274 (1985)
158. R.S.Judson, H.Rabitz. *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 1500 (1992)
159. A.Assion, T.Baumert, M.Bergt, T.Brixner, B.Kiefer, V.Seyfried, M.Strehle, G.Gerber. *Science*, **282**, 919 (1998)
160. В.А.Сенекеримян, А.Н.Петрухин, С.А.Антипин, Ф.Е.Гостев. В кн. *XLIII Научная конференция МФТИ «Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук»*. Долгопрудный, 2000. С. 49
161. А.Н.Петрухин, Ф.Е.Гостев, В.С.Маревцев, А.А.Титов, А.И.Шиенок, О.М.Саркисов. *Хим. физика*, (в печати) (2001)
162. А.М.Желтиков, А.Н.Наумов. *Квантовая электроника*, **30**, 6 (2000)
163. T.Hornung, R.Meier, M.Motzkus. *Chem. Phys. Lett.*, **326**, 445 (2000)
164. S.A.Kovalevskii, F.I.Dalidchik, M.V.Grishin, N.N.Kolchenko, B.R.Shub. *Appl. Phys. A*, **66**, 125 (1998)
165. M.V.Grishin, F.I.Dalidchik, S.A.Kovalevskii, N.N.Kolchenko. *Ultramicroscopy*, **79**, 203 (1999)
166. N.S.Maslova, A.I.Oreshkin, V.I.Panov, S.A.Magnitskii. *Solid State Commun.*, **117**, 41 (2001)
167. A.Lewis, U.Ben-Ami, N.Kuck, G.Fish, D.Diamant, L.Lubovsky, K.Lieberman, Sh.Katz, A.Saar, M.Roth. *Scanning*, **17**, 3 (1995)
168. А.А.Ежов, С.А.Магницкий, Д.А.Музыченко, В.И.Панов. В кн. *Зондовая микроскопия-99. Материалы Всероссийского совещания*. Нижний Новгород, 1999. С. 125
169. S.K.Secatskii, S.V.Checalin, A.L.Ivanov, Yu.A.Matveets, A.G.Stepanov, V.S.Letokhov. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 4148 (1998)
170. W.Pfeiffer, F.Sattler, S.Volger, G.Gerber, J.Y.Grand, R.Moller. *Appl. Phys. B*, **64**, 265 (1997)
171. V.Gerstner, A.Knoll, W.Pfeiffer, F.Thon, G.Gerber. *J. Appl. Phys.*, **88**, 4851 (2000)
172. А.Л.Бучаченко. *Успехи химии*, **68**, 99 (1999)

## FEMTOCHEMISTRY

**O.M.Sarkisov, S.Ya.Umanskii**

*N.N.Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences  
4, Ul. Kosyginaya, 117334 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)938–2484*

A survey is given of a new field of chemistry — femtochemistry. New, in principle, possibilities of research and control of chemical reactions by means of ultrashort coherent light pulses are considered. The general concepts are illustrated by numerous examples of femtochemical studies of the dynamics and kinetics of elementary chemical reactions in the gas and condensed phases. The prospects of femtochemistry are discussed.

Bibliography — 172 references.

*Received 27th February 2001*