

Управление элементарными химическими реакциями с помощью фемтосекундных импульсов света*

О.М.Саркисов, А.Н.Петрухин, Ф.Е.Гостев, А.А.Титов

Предложены принципиально новые подходы к управлению выходом продуктов химической реакции с помощью фемтосекундных импульсов. Особое внимание уделено подходу, использующему изменение фазовых характеристик фемтосекундных импульсов. Показано, что при многофотонной фотодиссоциации аммиака в газе изменение квантового выхода продукта NH(c¹Π) увеличивается в 12 раз при изменении chirpa от –1250 до 2000 фс². На примере двухпротонного переноса в [2,2'-бипиридил], 3,3'-диоле в растворе показано, что подход, основанный на изменении фазовых характеристик возбуждающего фемтосекундного импульса, может быть использован также для управления реакциями в растворах.

Ключевые слова: элементарные химические реакции, фемтосекундные импульсы, фазовые характеристики, динамика волнового пакета.

На протяжении всей истории развития химии исследователи задавали себе вопрос о том, как можно управлять выходом продуктов химической реакции. На макроскопическом уровне управление реакцией осуществлялось с помощью изменения давления, температуры и других параметров, определяющих условия ее протекания. Управление элементарными реакциями уже давно пытались осуществлять посредством изменения характера взаимодействия света с реагентами. Обзор этих попыток дан в [1].

Настоящая работа посвящена развитию принципиально новых возможностей управления ходом химических реакций с помощью недавно появившегося в химии нового инструмента – световых импульсов фемтосекундной длительности. Нами дан обзор уже реализованных примеров управления, предложены новые подходы, основанные на специфике фемтосекундных импульсов, и приведены новые экспериментальные доказательства эффективности использования фазовых характеристик фемтосекундных импульсов для управления элементарными реакциями в газе и растворе.

Прежде чем обсуждать методы управления химической реакцией, обсудим особенности нового инструмента и основанные на них новые экспериментальные возможности.

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

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

где $f(t)$ – функция, описывающая временную зависимость огибающей импульса; $\alpha(t)$ – модуляция частоты за время импульса; ω_0 – несущая частота света. Характер поляризации света в импульсе описывается отношением E_{x0}/E_{y0} и фазами δ_x и δ_y . Огибающая импульса $f(t) \sim [I(t)]^{1/2}$ (где $I(t)$ – интенсивность света в импульсе) может иметь различную форму.

Чаще всего рассматривают гауссовы импульсы с линейной модуляцией частоты, для которых

$$f(t) = \exp(-t^2/2\tau^2), \quad (2)$$

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

где τ – длительность импульса; γ – скорость фазовой модуляции (временной chirp).

Известно, что поле светового импульса может быть задано и через спектральные характеристики

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

где $j = x, y$. При этом, поскольку обычно $f(t)$ и $\exp(ixt)$ – медленно меняющиеся по сравнению с $\exp(i\omega_0t)$ функции,

$$E_j(\omega) = \frac{1}{2}\exp(-i\delta_j)F_j(\omega - \omega_0) = \frac{1}{2}\exp(-i\delta_j)E_{j0}. \quad (5)$$

Заметим, что $|F_j(\omega - \omega_0)| \sim S(\omega)^{1/2}$, где $S(\omega)$ – экспериментально измеряемый спектр мощности импульса. Спектральная фаза $\phi(\omega - \omega_0)$ довольно сложно связана с функциями $f(t)$ и $\alpha(t)$. В частности, для гауссовых импульсов, определяемых формулами (2), (3),

*По материалам доклада на семинаре «Сверхбыстрые процессы в веществах и лазерные фемтотехнологии» (Н.Новгород, Институт прикладной физики РАН, 7–8 декабря 2000 г.).

$$\phi(\omega - \omega_0) = \frac{1}{2}\beta(\omega - \omega_0)^2. \quad (6)$$

Модуляция несущей частоты определяется спектральным чирпом

$$\beta = \frac{4\gamma\tau^4}{16(\ln 2)^2 + \gamma^2\tau^4}. \quad (7)$$

Для импульса с гауссовой огибающей спектральный чирп можно выразить через длительность импульса:

$$\beta = 0.36\tau_0^2 \left[\left(\frac{\tau}{\tau_0} \right)^2 - 1 \right]^{1/2}, \quad (8)$$

где τ и τ_0 – длительности чирпированного и спектрально-ограниченного импульсов, измеренные на полувысоте.

Важнейшей спектральной характеристикой фемтосекундного импульса является ширина $\Delta\omega$ спектра импульса на полувысоте его амплитуды, которая определяется соотношением неопределенности $\tau\Delta\omega = \text{const}$. Эта константа зависит от формы огибающей импульса и чирпа. Для гауссова импульса с $\gamma = 0$ (такой импульс обычно называют спектрально-ограниченным) она равна 2.773.

Кратко перечислим основные экспериментальные возможности, обусловленные особенностями фемтосекундных импульсов.

1. Малая временная длительность импульсов, позволяющая исследовать временную эволюцию химических процессов с временным разрешением даже более высоким, чем длительность светового импульса (10^{-14} с).

2. Когерентность и значительная спектральная ширина импульса, обеспечивающие возможность когерентного возбуждения нескольких колебательных или вращательных состояний. Этот новый тип возбужденных состояний называется нестационарным квантовым состоянием, или когерентным ядерным волновым пакетом. Особенностью такого состояния является наличие в молекуле нескольких одновременно возбужденных стационарных энергетических состояний с определенными относительными фазами.

3. Высокая интенсивность (пиковая мощность) фемтосекундных импульсов при незначительной энергии импульса, позволяющая легко осуществлять многофотонные процессы поглощения, использовать многочисленные методы нелинейной спектроскопии без нагрева образца и получать напряженности светового поля, превышающие напряженности внутримолекулярных полей.

Указанные особенности фемтосекундных импульсов позволяют предложить следующие подходы к управлению химической реакцией.

1. *Оптические нарушения статичности мономолекулярных реакций.* Этот подход основан на создании фемтосекундным импульсом колебательно-возбужденных молекул с таким внутримолекулярным распределением колебательной энергии, при котором мономолекулярная реакция не подчиняется статистическим законам. Чтобы таким путем управлять распадом молекулы в желаемые продукты, необходимо выполнение двух условий. Энергия возбуждения должна быть локализована в определенной части молекулы, а внутримолекулярное перераспределение энергии не должно произойти за время реакции. Нестатистические распады колебательно-возбужденных радикалов в основном электронном состоя-

нии, для активации которых использовались фемтосекундные импульсы, осуществлены в [2, 3].

2. *Оптическое воздействие на поверхность потенциальной энергии (ППЭ).* При таком подходе с помощью фемтосекундных импульсов, позволяющих контролировать динамику переходного состояния, осуществляется изменение ППЭ в нужный момент времени. Простейший пример такого управления осуществлен в экспериментах по фотодиссоциации ОСЮ в [4].

3. *Использование динамики неадиабатических переходов.* Схема управления временной эволюцией молекулы, использующая неадиабатические переходы (как вверх, так и вниз), была предложена в [5]. Она основана на возможности воздействия в нужный момент времени на образованный возбуждающим импульсом волновой пакет другого импульса, переводящего систему в иное состояние. Экспериментальной демонстрацией этого подхода может быть получение молекул в различных электронно-возбужденных состояниях [6], а также образование ионов Na^+ или Na^{2+} [7] при воздействии пары фемтосекундных импульсов с различными временами задержки.

4. *Использование ориентационной динамики.* Реализации этого подхода можно ожидать в будущем. Известно, что эффективность реакции существенно зависит от относительной ориентации сталкивающихся партнеров как в газовой, так и в конденсированной фазе. Фемтосекундные импульсы уже находят применение при образовании когерентных вращательных пакетов в основном электронном состоянии [8, 9], что может быть использовано при реакциях в ван-дер-ваальсовых комплексах и конденсированных средах.

5. *Использование когерентной динамики.* Возможность такого подхода была детально проанализирована в [10]. В настоящей работе рассматривается подход, использующий чирпированные импульсы для создания ядерного волнового пакета с определенными фазовыми и амплитудными характеристиками [11]. Очевидно, что управление такого типа возможно, если реакция осуществляется за более короткие времена, чем время дефазировки молекулярной системы. Характерные времена когерентности ядерных волновых пакетов, как правило, составляют 100–1000 фс, следовательно, реакции возбужденных молекул должны осуществляться за еще более короткие времена. Для этого необходимы значительные энергии возбуждения и, вероятно, поэтому обычно используют многофотонное поглощение, позволяющее получить энергию возбуждения 10–15 эВ.

В начале пути становления фемтохимии на примере двухатомных молекул исследовалось влияние чирпа на внутримолекулярную динамику, а также фотофизические и фотохимические процессы (см. табл.1).

Из табл.1 видно, что квантовой выход ионизации молекулы Na_2 , образование возбужденных атомов натрия, динамика колебательных волновых пакетов молекулы I_2 в возбужденном электронном состоянии и динамика вращательных волновых пакетов молекул D_2 и N_2 в основном электронном состоянии зависят от чирпа возбуждающего импульса. В работе [16] на примере красителей показано, что в растворе при больших интенсивностях возбуждающего импульса квантовый выход флуоресценции зависит от знака чирпа.

Приведенные примеры убеждают, что с помощью фазовых характеристик импульсов можно управлять внутримолекулярной динамикой атомов. Из этих данных

Табл.1. Примеры влияния chirpa на некоторые физико-химические процессы.

Процесс	Параметры или процессы, зависящие от chirpa	Литература
$\text{Na}_2 + nh\nu \rightarrow \text{Na}^+$ $\text{Na}_2 + nh\nu \rightarrow \text{Na}_2^+$	Квантовый выход ионов	[12]
$\text{NaI} + hv_1 \rightarrow \text{NaI}$ $\text{NaI}^* \rightarrow \text{Na} + \text{I}$ $\text{NaI}^* + hv_2 \rightarrow \text{Na}^* + \text{I}$	Отношение Na^*/Na	[13]
Колебательная динамика I_2 в электронно-возбужденном состоянии	Колебательная динамика	[14, 15]
Вращательная динамика D_2 , N_2 в основном электронном состоянии	Вращательная динамика	[8]
Флуоресценция молекул LD690	Квантовый выход флуоресценции	[16]

также следует, что, изменяя возбуждение атомов в переходном состоянии с помощью фемтосекундных импульсов, можно управлять их динамикой в переходном состоянии, а следовательно, и выходом продуктов в элементарной химической реакции.

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

Исследование многофотонной фотодиссоциации CH_2I_2 показало, что при достаточной энергии возбуждения реакция может протекать по нескольким каналам. В работе [17] рассматривалась зависимость многофотонной фотодиссоциации CH_2I_2 от знака и величины спектрального chirpa β . Возбуждение осуществлялось как импульсами с $\lambda = 624$ нм, так и импульсами, полученными при удвоении частоты, т. е. при $\lambda = 312$ нм. Спектральный chirp β изменялся от -2000 до 2400 фс².

Многофотонное поглощение света под действием импульса с $\lambda = 624$ нм индуцировало хорошо известную флуоресценцию молекулярного иода с $\lambda = 342$ нм. Максимальный выход молекулярного иода в электронном состоянии D наблюдался при $\beta = -500$ фс², а минимальный – при $\beta = -2400$ фс²; в этом случае выход молекулярного иода изменялся в 2.9 раза. Зависимость выхода продукта от величины chirpa наблюдалась также при возбуждении молекул CH_2I_2 импульсами с $\lambda = 312$ нм, однако она имела противоположный характер: максимальный выход был получен при $\beta = -2400$ фс², минимальный – при $\beta = -500$ фс². Отсутствие симметрии зависимости выхода продуктов от chirpa относительно нулевого chirpa свидетельствует о том, что наблюдаемые изменения в выходе продуктов связаны не с длительностью, а с фазовыми характеристиками возбуждающего импульса.

Параметры электронных ППЭ при таких энергиях неизвестны, и поэтому возникает вопрос о поиске фемтосекундных импульсов нужной структуры для воздействия на сложные молекулярные системы, квантово-химичес-

кие расчеты которых очень сложны. В связи с этими трудностями рядом исследователей развивается другой подход. Так, в работе [18] показано, что в рамках теории оптимального контроля можно осуществить схему с использованием обратной связи по выходу продуктов реакции. Эта схема позволяет определить форму импульса и его спектральный состав, которые максимизируют выход определенного продукта.

Примером экспериментальной реализации такого подхода является работа [19], где осуществлена автоматическая оптимизация управления каналами реакции на примере некоего металлоорганического соединения. Под действием многофотонной фотодиссоциации фемтосекундными импульсами возникают два канала образования продуктов реакции, детектируемых с помощью масс-спектрометра. Измеряемое отношение масс поступает в компьютер и обрабатывается по определенному алгоритму, вырабатывающему команду на изменение фазовых характеристик фемтосекундного импульса с целью увеличения этого отношения.

Следующий пример – это выполненные нами исследования по фотодиссоциации аммиака при многофотонном поглощении [20]. Лазерные импульсы длительностью 50 фс с $\lambda = 616$ нм и энергией 300 мкДж (частота повторения 25 Гц) фокусировались внутри камеры с газобразным аммиаком, находящимся при комнатной температуре и давлении 3 Тор. Изменение chirpa импульсов осуществлялось изменением оптического пути в призменном компрессоре. С помощью автокоррелятора измерялась длительность импульса при каждом положении компрессора, величина chirpa менялась от 2000 до -2000 фс². Зависимость длительности импульса τ от chirpa β показана на рис.1. Для всех значений chirpa наряду с длительностью регистрировались энергия каждого импульса и интегральная интенсивность флуоресценции в диапазоне 300–340 нм.

Известно, что при энергии однофотонного возбуждения свыше 6 эВ имеет место распад аммиака с образованием радикала NH_2 в основном состоянии X^2B_1 и атома водорода, а при энергии возбуждения молекулы аммиака более 9.4 эВ реализуется и другой канал реакции [21]:



В нашей работе изучалась многофотонная фотодиссоциация аммиака под действием фемтосекундных импульсов с $\lambda = 615$ нм (2 эВ). Чтобы энергия возбуждения

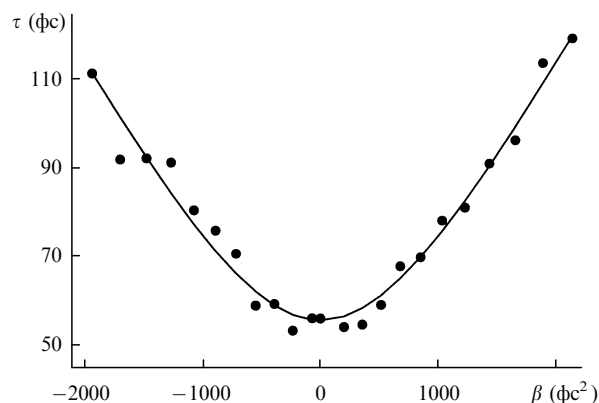


Рис.1. Зависимость длительности импульса τ от chirpa возбуждающего импульса β .

аммиака превышала 9.4 эВ, необходимо поглощение пяти фотонов. Приобретя энергию 10 эВ, молекула аммиака переводится из основного состояния в некоторое электронно-возбужденное состояние. Поскольку энергии возбуждения еще недостаточно для ионизации, то реакция распада молекулы происходит по двум каналам. Образующийся при фотодиссоциации радикал NH находится в электронно-возбужденном состоянии $c^1\Pi$, из которого наблюдается флуоресценция при переходе $c^1\Pi \rightarrow a^1\Delta$ с $\lambda = 324$ нм [21].

Таким образом, следя за сигналом флуоресценции, пропорциональным населенности радикала NH в состоянии $c^1\Pi$, можно говорить о квантовом выходе процесса распада аммиака по этому каналу. Нами регистрировалась зависимость интегральной флуоресценции F в спектральной области 300–340 нм от интенсивности I возбуждающих импульсов в фокусе при спектральном чирпе β в диапазоне $-2000 - 2000$ фс². На рис. 2 показаны зависимости $F(I)$ для некоторых значений спектрального чирпа. Сплошные линии соответствуют $F = A(\beta)I^5$, где $A(\beta)$ – коэффициент, зависящий от спектрального чирпа.

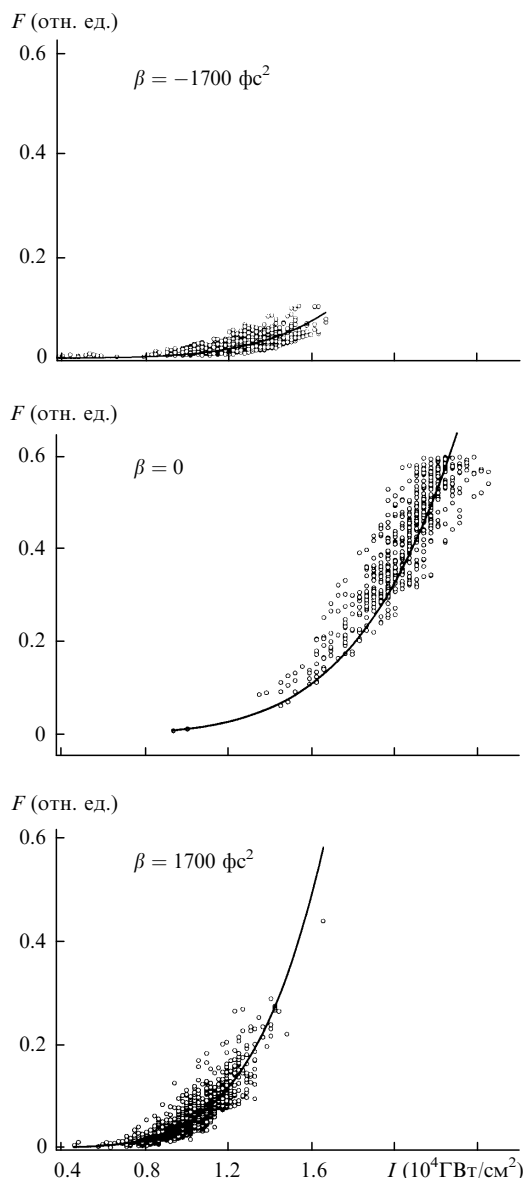


Рис.2. Зависимости интегральной флуоресценции F от интенсивности возбуждающих импульсов I в диапазоне 300–340 нм при разных β .

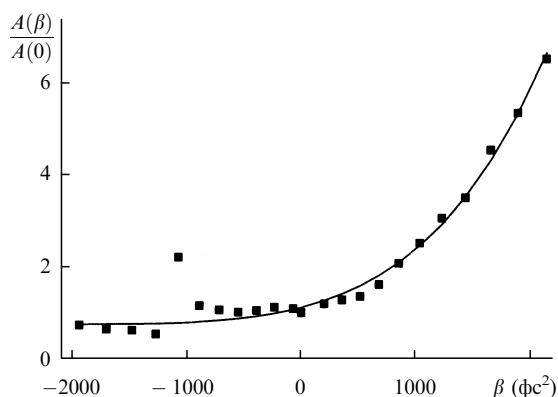


Рис.3. Зависимость коэффициента $A(\beta)$ от спектрального чирпа β .

рпа. Видно хорошее согласие экспериментальных и расчетных данных. Это свидетельствует о том, что идет процесс пятифотонного поглощения.

Из приведенных зависимостей можно определить коэффициент $A(\beta)$, который характеризует влияние чирпа на фотодиссоциацию аммиака. Нормированная зависимость $A(\beta)$ показана на рис.3. Так как интенсивность флуоресценции радикала NH($c^1\Pi$) пропорциональна его населенности в этом состоянии, то зависимость, представленная на рис.3, определяет зависимость квантового выхода радикала NH($c^1\Pi$) (в относительных единицах) от спектрального чирпа. Отношение максимального квантового выхода к минимальному на рис.3 равно 12. Отметим также, что зависимость квантового выхода имеет несимметричный вид относительно нулевого чирпа, что свидетельствует о связи наблюдаемых изменений не с длительностью импульса, а с его фазовыми характеристиками.

Эффекты, вызванные чирпом, определяют характеристики ППЭ и динамику волновых пакетов. Как уже отмечалось, параметры высоковозбужденных электронных ППЭ неизвестны и их трудно рассчитать квантово-химическими методами. Это является основной трудностью интерпретации экспериментальных данных, которым можно дать только качественное объяснение. Изменение чирпа возбуждающего импульса приводит к различным распределениям начальных фаз стационарных состояний, суперпозиция которых образует волновой пакет. По этой причине, как уже говорилось, изменяется динамика движения атомов в переходном состоянии.

На рис.4 на примере плоской четырехатомной молекулы схематично поясняется управление выходом продуктов с помощью фазовых характеристик фемтосекундного импульса. Обычный канал фотодиссоциации для молекул такого типа протекает с разрывом связи C—A, когда колебательная энергия выделяется на валентном колебании, которое и определяет координату реакции. Представим себе, что компонентами волнового пакета являются антисимметричные и деформационные коле-

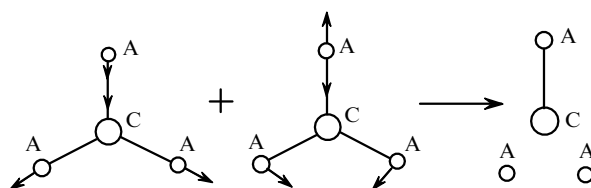


Рис.4. Качественная интерпретация управления реакцией с помощью фазовых характеристик фемтосекундных импульсов.

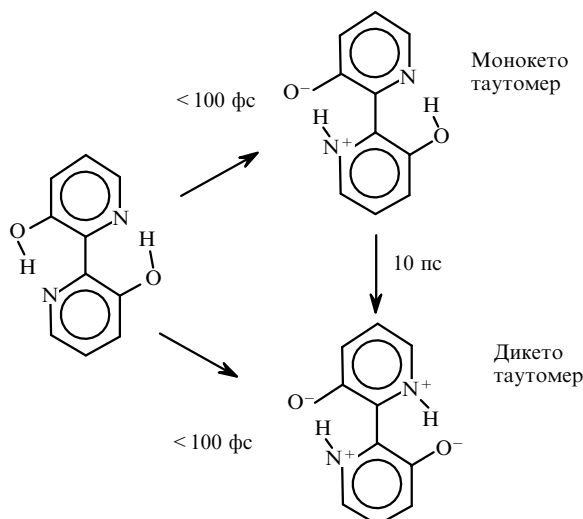


Рис.5. Схема реакции переноса двух протонов в [2,2'-бипиридил], 3,3'-диоле.

бания, определяющие координату реакции по концертному механизму. Из рис.4 видно, что если синхронизовать движение атомов А так, чтобы две связи синхронно растягивались, а их деформационные колебания, происходящие одновременно с растяжением связей С—А, участвовали в образовании новой связи А—А, то синхронный механизм будет реализовываться более эффективно. Представляется, что реализацию эффективного протекания реакции по концертному механизму с помощью синхронизации движения атомов можно осуществлять для довольно большого класса реакций.

Выше рассмотрены примеры управления реакцией в газовой фазе при возбуждении молекулы многофотонным поглощением. Возникает вопрос о возможности управления реакцией в конденсированных средах. В качестве объекта исследования был выбран [2,2'-бипиридил],3,3'-диол в растворе гексана. В основном электронном состоянии существует только диенольная форма. Как следует из литературы [22, 23], под действием фемтосекундных импульсов происходит перенос двух протонов по двум каналам. Схемы этих процессов показаны на рис.5. В одном из каналов за время менее 100 фс переносятся одновременно оба протона и образуется так называемый дикето-таутомер. В другом канале за такое же время переносится один протон и образуется монокето-таутомер. Второй протон в этом таутомере переносится за время около 10 пс также с образованием дикето таутомера. Примерно через несколько наносекунд этот таутомер переходит в основное электронное состояние.

Поскольку эти процессы происходят за времена менее 100 фс, то естественно считать, что двухпротонный перенос является концертным. Тогда следует ожидать, что, изменяя чирп возбуждающего импульса, можно менять соотношение каналов одно- и двухпротонного переноса. Поэтому нами были проведены исследования по зависимости отношения начальных концентраций монокето- и дикето-таутомеров от величины и знака спектрального чирпа [24].

Эксперименты проводились на установке, показанной на рис.6. Делительным зеркалом последовательность импульсов разбивалась на две, одна из которых служила для приготовления возбуждающего, а другая – зондирующего импульса. В качестве возбуждающего импульса использовалась вторая гармоника с $\lambda = 308$ нм,

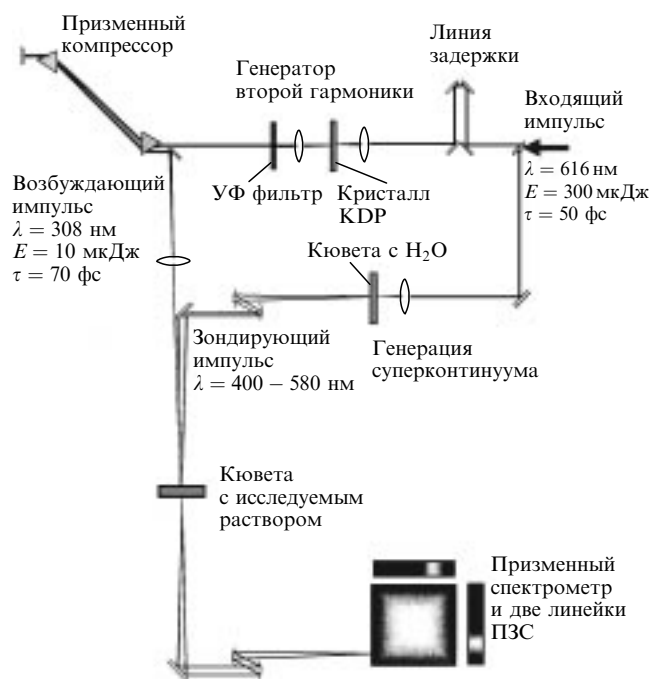


Рис.6. Схема экспериментальной установки.

зондирующим служил импульс суперконтинуума, который генерировался при фокусировке фемтосекундного импульса в кювету с дистиллированной водой.

Задержка по времени между возбуждающим и зондирующим импульсами осуществлялась с помощью линии оптической задержки, позволяющей изменять временную задержку в районе 50 пс с шагом 1.5 фс. Раствор исследуемого вещества в гексане прокачивался через кварцевую кювету толщиной 1 мм. Возбуждающий и зондирующий импульсы сводились и фокусировались внутри прокачиваемой кюветы. Часть зондирующего импульса использовалась в качестве опорного, который также пропусклся через кювету, но в области, не подверженной действию возбуждающих импульсов. После кюветы опорный и зондирующий импульсы попадали в призмный спектрометр, где их спектры одновременно регистрировались с помощью двух линеек ПЗС.

Спектр зондирующего импульса, проходящего через зону возбуждения, нормировался на спектр опорного импульса и усреднялся по 10 реализациям. Аналогичная процедура повторялась при отсутствии возбуждения. Прологарифмированное отношение спектров, зарегистрированных с возбуждением и без возбуждения, дает спектр поглощения промежуточных образований, возникших под действием возбуждающего импульса при определенной временной задержке. Чирп суперконтинуума учитывается при обработке экспериментальных данных по процедуре, описанной в [25].

На рис.7 показан спектр фотоиндуцированного поглощения [2,2'-бипиридил],3,3'-диола при временной задержке 1.5 пс. Видно, что в области длин волн 400–480 нм наблюдается поглощение (оптическая плотность D_0 положительна), а области 480–600 нм – просветление (оптическая плотность отрицательна). Просветление обусловлено вынужденным излучением из образованных в электронно-возбужденных состояниях таутомеров. Поглощение связано с переходом $S_1 \rightarrow S_n$ в обоих таутомерах. Сразу же отметим, что при изменении величины чирпа изменяется динамика как спектров просветления,

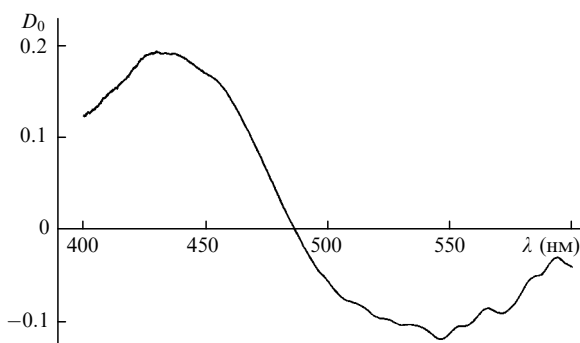


Рис.7. Спектр фотоиндуцированного поглощения [2,2'-бипиридил], 3,3'-диола при временной задержке 1.5 пс.

так и поглощения в области 400–480 нм. Для иллюстрации на рис.8 представлены две кинетические кривые на длине волны зондирующего импульса 450 нм, снятые при двух примерно одинаковых по величине, но противоположных по знаку chirпах возбуждающего импульса.

Временная эволюция оптической плотности при временах задержки $\Delta t > 4$ пс меняется очень мало. Уже изменения в кинетических кривых свидетельствует о том, что chirп изменяет соотношение каналов реакции. Рост сигнала, происходящий в диапазоне 100–200 фс, обусловлен образованием дикето- и монокетто-таутомеров в первичных реакциях. Максимальная регистрируемая оптическая плотность пропорциональна $\varepsilon_1 C_1 + \varepsilon_2 C_2$, где C_1 и C_2 – число образованных по двум первичным каналам реакции монокетто- и дикето-таутомеров соответственно, ε_1 и ε_2 – коэффициенты экстинкции соответствующих таутомеров. Согласно литературным и нашим данным, временная эволюция оптической плотности связана с кинетикой перехода монокетто-таутомера в дикето-таутомер. Это означает, что плато на кинетических кривых характеризует образование одного дикето-таутомера. Тогда измеряемая оптическая плотность пропорциональна $(C_1 + C_2)\varepsilon_2$. В этом случае в рамках предложенной в [23, 24] модели следует, что для положительного chirпа $1/(1 + C_2/C_1)$ в два раза меньше, чем для отрицательного.

Таким образом, фазовые характеристики возбуждающего фемтосекундного импульса могут быть использованы для управления реакциями и в жидкой фазе. Однако нам представляется, что для более эффективного управления требуются более короткие возбуждающие импульсы.

Авторы выражают благодарность РФФИ (гранты № 99-03-33500 и № 00-03-40118).

1. Zare N.R. *Science*, **279**, 1875 (1998).
2. Kim S.K., Guo J., Baskin J.S., Zewail A.H. *J.Phys.Chem.*, **100**, 9202 (1996).
3. Diau E.W.G., Yerek J.L., Rim Z.H., Zewail A.H. *Science*, **279**, 847 (1998).
4. Ludowise P., Chen B.Y. *Chem.Phys.Letts*, **258**, 530 (1996).
5. Tannor D.J., Rice S.A. *J.Chem.Phys.*, **83**, 5013 (1985).
6. Bowmann R.M., Dantus M., Zewail A.H. *Chem.Phys.Letts*, **174**, 546 (1990).

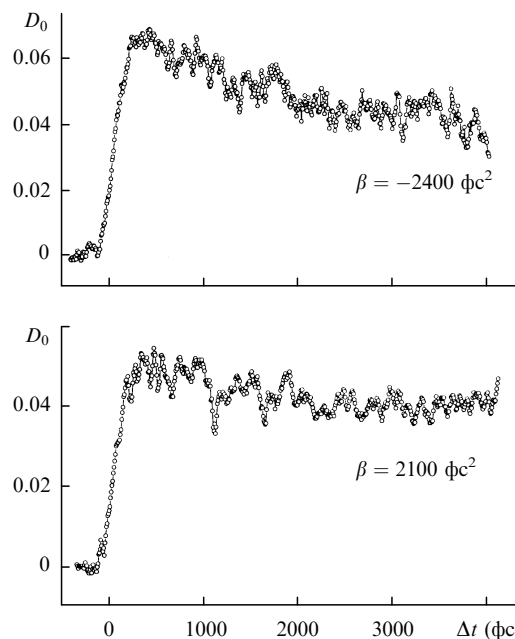


Рис.8. Кинетические кривые на длине волны зондирующего импульса 450 нм, снятые при разных β .

7. Baumert T., Gerber G. *Isr.J.Chem.*, **34**, 103 (1994).
8. Tovbin D.G., Lozovoy V.V., Gostev F.E., Titov A.A., Antipin S.A., Umanskiy S.Ya., Sarkisov O.M. *Chem.Phys.Letts*, **303**, 458 (1999).
9. Uebera R., Khalil M., Williams R.M., Papanicolas J.M., Leone S.R. *J.Chem.Phys.*, **108**, 9259 (1998).
10. Shapiro M., Brumer P. *J.Chem.Phys.*, **84**, 4103 (1986).
11. Ruhman S., Kosloff R. *J.Opt.Soc.Amer.B*, **7**, 1748 (1990).
12. Assion A., Baumert T., Helbing J., Seyfried V., Gerber G. *Chem.Phys.Letts*, **259**, 488 (1996).
13. Arkarian V.A., Bardeen C.J., Che J., Cong P., Kohler B., Krause J.L., Martens C.C., Messina M., Yacovlev V.V., Wilson K.R., Zadoyan R. *Ultrafast phenomena* (Berlin, Springer, 1996, v.10, p.112).
14. Lozovoy V.V., Sarkisov O.M., Vetchinkin A.S., Umanskiy S.Ya. *Chem.Phys.*, **243**, 97 (1999).
15. Kohler B., Yacovlev V.V., Che J., Krause J.L., Messina M., Wilson K.R. *Phys. Rev. Letts*, **74**, 3360 (1995).
16. Gerullo G., Bardeen C.J., Wang Q., Shank C.V. *Chem.Phys.Letts*, **262**, 362 (1996).
17. Pastric I., Brown E.J., Zhang Q., Dantus M. *J.Chem.Phys.*, **108**, 4375 (1998).
18. Judson R.S., Rabitz H. *Phys.Rev.Letts*, **68**, 1500 (1992).
19. Assion A., Baumert T., Bergt M., Brixner T., Kiefer B., Seyfried V., Strehle M., Gerber G. *Science*, **282**, 919 (1998).
20. Гостев Ф.Е., Джайлаубеков А.Е., Петрухин А.Н., Титов А.А., Саркисов О.М. *Хим.физика*, **20**, № 12, 11 (2000).
21. Washida N., Inoe G., Suzuki M. *Chem.Phys.Letts*, **114**, 274 (1985).
22. Zhang H., van der Meulen P., Glasbeek M. *Chem.Phys.Letts*, **253**, 97 (1996).
23. Marks D., Proposito P., Zhang H., Glasbeek M. *Chem.Phys.Letts*, **289**, 535 (1998).
24. Петрухин А.Н., Гостев Ф.Е., Маревцев В.С., Титов А.А., Шиенок А.И., Саркисов О.М. *Хим.физика* (в печати).
25. Петрухин А.Н., Антипин С.А., Гостев Ф.Е., Маревцев В.С., Саркисов О.М., Титов А.А., Товбин Д.Г., Барачевский В.А., Строчак Ю.В. *Хим.физика*, **19**, № 2, 90 (2000).