

# Исследование вращательной динамики молекул в жидкости в субпикосекундном диапазоне

В.Г.Никифоров, В.С.Лобков

*На основе анализа сигнала сверхбыстрого оптического эффекта Керра установлены параметры колебательно-вращательной динамики молекул на фемтосекундных временах в жидких ацетонитриле ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), триметилацетонитриле ( $(\text{CH}_3)_3\text{CCN}$ ), пропионитриле ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ ), фтороформе ( $\text{CHF}_3$ ) и хлороформе ( $\text{CHCl}_3$ ). Проанализировано влияние строения молекул на особенности вращательных (диффузионных и либрационных) движений. Показано, что функция распределения либрационных частот имеет вид распределения Максвелла.*

**Ключевые слова:** колебательно-вращательная динамика молекул в жидкости, сверхбыстрый оптический эффект Керра, межмолекулярные взаимодействия.

## 1. Введение

Характер химических реакций в жидкости [1] во многом определяется особенностями межмолекулярных взаимодействий [2] на фемто- и пикосекундных временах. Например, в процессе матричного биосинтеза эти взаимодействия носят чрезвычайно сложный характер, в связи с чем актуальным является исследование молекулярных движений простых модельных молекул типа ацетонитрила [3] или хлороформа [4]. Данные исследования необходимы для понимания более сложной колебательно-вращательной динамики биологических молекул, которые в последнее время активно изучаются с использованием сверхбыстрой оптической спектроскопии [5–7].

Фемтосекундные движения молекул можно наблюдать с помощью методов оптической поляризационной спектроскопии, основанных на оптическом эффекте Керра (ОЭК) [8, 9], с использованием оптического гетеродинамирования [10–14]. Сигнал в экспериментах с ОЭК возникает в результате кубического нелинейного отклика среды [15–18], который содержит низкочастотные колебательно-вращательные отклики молекул, возбуждаемые лазерными импульсами длительностью 10–100 фс. Вместе с откликами внутримолекулярных колебаний и вращательной диффузии регистрируются также отклики коллективных молекулярных движений [19–23]. Эти движения происходят в локальных потенциальных ямах благодаря взаимодействию молекул с ближайшим окружением [24]. Они носят характер либрационных (вращательных) колебаний около равновесного положения и реализуются за времена  $10^{-10}$ – $10^{-12}$  с между вращательными диффузионными скачками. При этом когерентные либрации формируют в сигнале ОЭК отклик с временем релаксации менее 1 пс [8, 25].

Теоретическая интерпретация сигнала ОЭК основывается на детальном рассмотрении оптического нелинейного кубического отклика среды. Сложность проблемы приводит к тому, что полное квантовое описание молекулярной динамики в жидкости [16–18] не всегда возможно. Поэтому часто для моделирования экспериментальных результатов используются более простые феноменологические подходы. Традиционно при описании либрационного отклика применяется модель гармонического осциллятора [25–28], предполагающая быстрые флуктуации, которые моделируются трением в системе. Однако применение такого подхода не позволяет корректно анализировать либрационный отклик. Это связано с тем, что флуктуации, создаваемые ближайшим окружением, не могут быть много быстрее внутримолекулярных колебаний с периодом порядка десятков или сотен фемтосекунд, что сравнимо с временем релаксации либрационного отклика. К примеру, полученное в [25, 27, 29] из анализа сигнала ОЭК в жидком дисульфиде углерода ( $\text{CS}_2$ ) время необратимой релаксации оказывается на порядок меньше периода либрационных колебаний что, по-видимому, не соответствует реальным физическим механизмам молекулярных движений.

Для описания либрационного отклика в сигнале ОЭК нами был предложен подход, в котором релаксация моделируется дефазировкой когерентных либраций [30]. Различные либрационные движения возникают из-за локальной неоднородности жидкости и учитываются функцией распределения либрационных частот. Это позволяет описывать отклик без использования дополнительных констант необратимой релаксации. Данный подход в настоящей работе мы применяем для анализа сигналов ОЭК в жидких ацетонитриле ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), триметилацетонитриле ( $(\text{CH}_3)_3\text{CCN}$ ) и пропионитриле ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ ). Выбор данных молекул обусловлен тем, что они имеют сходные группы атомов и при этом значительно различаются по пространственной структуре. Мы также проводим анализ сверхбыстрых движений молекул фтороформа ( $\text{CHF}_3$ ) и хлороформа ( $\text{CHCl}_3$ ), экспериментальные исследования которых представлены в работе [4]. Данный выбор связан с тем, что эти молекулы и моле-

В.Г.Никифоров, В.С.Лобков. Казанский физико-технический институт им. Е.К.Завойского КазНЦ РАН, Россия, 420029 Казань, ул. Сибирский тракт, 10/7;  
e-mail: vgnik@mail.ru; lobkov@kfti.knc.ru

кула  $(\text{CH}_3)_3\text{CCN}$  имеют сходное пространственное строение, но сильно различаются по группам атомов. Теоретический анализ сигнала ОЭК в перечисленных выше жидкостях позволил найти вид функций распределения либрационных частот и определить влияние пространственного строения молекул и межмолекулярных взаимодействий на характер вращательных (диффузионных и либрационных) движений на фемтосекундных временах.

## 2. Теоретическая часть

В эксперименте с ОЭК [8–11] используется двухимпульсное возбуждение среды. Первый накачивающий импульс  $E_p$  наводит нестационарную анизотропную поляризуемость в жидкости, которая спустя время  $\tau$  зондируется слабым пробным импульсом  $E_0$ . Направление поляризации пробного импульса  $E_0$  составляет угол  $45^\circ$  с направлением поляризации поля накачки (рис. 1);  $\theta$  – угол между выделенной молекулярной осью (в нашем случае это ось  $y$  в молекулярной системе координат (МСК)) и направлением поляризации накачивающего импульса. Оптическая частота  $\omega_0$  обоих импульсов попадает в полосу прозрачности образца. Для усиления полезного сигнала в эксперименте применяется техника оптического гетеродинамирования. С этой целью поле пробного импульса смешивается с полем локального осциллятора  $E_{\text{loc}}$  [13, 14], направление поляризации которого ортогонально направлению поляризации пробного поля  $E_0$ , а фаза сдвинута на  $90^\circ$ . Временной профиль амплитуды светового поля импульсов длительностью  $\tau_{\text{las}}$  представим в виде гауссовой функции  $E_p(t) \propto E_0(t) \propto E_{\text{loc}}(t) \propto \exp(-t^2/2\tau_{\text{las}}^2)$ . Для описания отклика среды введем тензор поляризуемости молекулы в МСК  $\alpha_{xx} = \alpha_{zz} = \alpha_\perp$ ,  $\alpha_{yy} = \alpha_\parallel$ ; остальные компоненты равны нулю. В дальнейших вычислениях степень анизотропии поляризуемости молекулы удобно представить в виде  $\alpha_\parallel(t) - \alpha_\perp(t) \equiv \Delta\alpha + \delta\alpha(t)$ , где слагаемое  $\delta\alpha(t)$  отражает влияние ядерных колебаний. В этом случае выражение для детектируемого в эксперименте сигнала  $S(\tau)$  может быть записано в виде [30–32]

$$S(\tau) = \frac{1}{T} \lim_{T \rightarrow \infty} \int_{-T/2}^{T/2} s(\tau, t) dt, \quad (1)$$

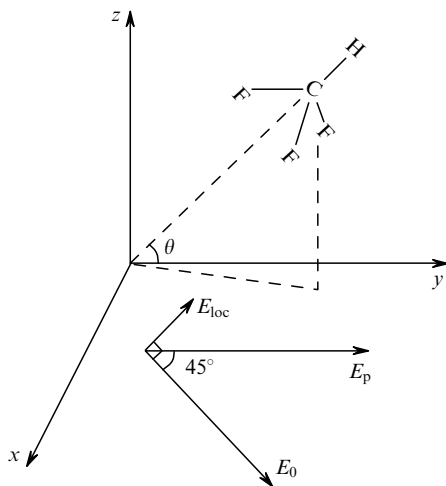


Рис. 1. Ориентация молекулы и направления поляризации накачивающего импульса  $E_p$ , пробного импульса  $E_0$  и поля локального осциллятора  $E_{\text{loc}}$ .

где  $T$  – интервал времени наблюдения;

$$s(\tau, t) \propto E_{\text{loc}}(t - \tau) E_0(t - \tau) \times \int_0^\pi \int_0^{2\pi} [R_m(\theta, t) + R_{\text{el}}(t)] \sin \theta d\theta d\varphi \quad (2)$$

– мгновенная величина регистрируемого сигнала;

$$R_{\text{el}}(t) \propto \gamma I_p(t); \quad (3)$$

$$R_m(\theta, t) \propto [\Delta\alpha + \delta\alpha(t)] \left( \cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right); \quad (4)$$

$I_p(t)$  – интенсивность накачивающего импульса; функция  $R_{\text{el}}(t)$  пропорциональна коэффициенту «мгновенной» электронной кубической гиперполяризуемости  $\gamma$ ; функция молекулярного отклика  $R_m(\theta, t)$  пропорциональна степени анизотропии поляризуемости молекулы.

Для описания разных молекулярных движений обычно пренебрегают незначительной корреляцией вращательных и внутримолекулярных колебаний [11]. Это позволяет при моделировании внутримолекулярного отклика  $R_n(\theta_0, t)$  принять  $R_n(\theta_0, t) = \langle R_m(t) |_{\theta(t) \approx \theta_0} \rangle_{\theta_0}$ , где  $\theta_0$  – угол, соответствующий равновесному положению молекулы в локальном потенциале; символом  $\langle \dots \rangle_{\theta_0}$  обозначено среднее по ориентациям молекул значение. Влияние совокупности внутримолекулярных колебаний на неравновесную поляризуемость  $\delta\alpha(\theta_0, t)$  описывается нормальными колебательными координатами молекулы  $q_i(\theta_0, t)$ :

$$\delta\alpha(\theta_0, t) = \sum_{i=1}^N \alpha_i^1 q_i(\theta_0, t), \quad (5)$$

где  $\alpha_i^1$  – коэффициент, характеризующий степень поляризуемости молекулы для колебания  $i$ -й моды;  $N$  – число колебательных мод. Решение для колебательных координат  $q_i(\theta_0, t)$  записывается в следующем виде [33]:

$$q_i(\theta_0, t) = \frac{\alpha_i^1}{2m_i} \cos(\theta_0) \Phi_n(\Omega_{ni}, \tau_{ni}, t), \quad (6)$$

$$\Phi_n(\Omega_n, \tau_n, t) = (\Omega_n^2 - \tau_n^{-2})^{-1/2}$$

$$\times \int_0^\infty I_p(t - t') \exp\left(-\frac{t'}{\tau_n}\right) \sin[(\Omega_n^2 - \tau_n^{-2})^{1/2} t'] dt', \quad (7)$$

где  $m_i$  – приведенная масса  $i$ -го осциллятора;  $\Omega_n$  и  $\tau_n$  – частота колебания и время релаксации  $n$ -й моды. После усреднения по равновесным углам  $\theta_0$  получим полный внутримолекулярный отклик

$$R_n(t) \propto \sum_{i=1}^N (\alpha_i^1)^2 \Phi_n(\Omega_{ni}, \tau_{ni}, t). \quad (8)$$

Импульс накачки наиболее эффективно возбуждает комбинационно-активные колебательные моды с периодом, большим или сравнимым с длительностью импульса. Например, низкочастотные колебания бензольного кольца, сопряженного с группами типа  $-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{Cl}$  и т. д., можно наблюдать при длительности импульсов  $\sim 100$  фс [19, 31].

Вращательные движения возбуждаются при наличии анизотропии поляризуемости молекулы ( $\Delta\alpha \neq 0$ ). С уче-

том слабой корреляции между отдельными молекулярными движениями примем, что диффузионный отклик

$$R_d(t) = \left\langle R_m(t) \Big|_{|\delta z| \ll |\Delta z|} \right\rangle_{\theta_0} = \Delta \alpha \left\langle \frac{3}{2} \left[ \cos^2(\theta_0(t)) - \frac{1}{3} \right] \right\rangle_{\theta_0}.$$

Решение для диффузионного отклика имеет следующий вид [12, 31, 34]:

$$R_d(t) \propto (\Delta \alpha)^2 D \int_{-\infty}^t \eta(t') \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_d}\right) dt', \quad (9)$$

где  $\eta(t) = I_p(t)/kT$ ;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура;  $D = 1/(6\tau_d)$  – коэффициент диффузии;  $\tau_d$  – время релаксации диффузионного отклика. Характерные времена релаксации  $\tau_d$  составляют от единиц пикосекунд для простых молекул типа дисульфида углерода [8] до десятков пикосекунд для молекул типа ацетофенона и его производных [19]. Отклик вращательной диффузии  $R_d(t)$  представляет собой кривую, экспоненциально спадающую сразу после действия импульса накачки.

Описание либрационного отклика основывается на функции распределения либрационных частот  $\rho(\Omega_{lib})$ . Пренебрегая ролью спектральной диффузии и учитывая малость амплитуды либрационных колебаний, выражение для либрационного отклика можно представить в виде [30]

$$R_{lib}(t) \propto (\Delta \alpha)^2 \int_0^{\infty} d\Omega_{lib} \rho(\Omega_{lib}) \Phi_{lib}(\Omega_{lib}, t), \quad (10)$$

где функция

$$\Phi_{lib}(\Omega_{lib}, t) = \Omega_{lib}^{-1} \int_0^{\infty} I_p(t-t') \sin(\Omega_{lib} t') dt'. \quad (11)$$

Согласно решению (10) характер либрационного отклика зависит от функции распределения либрационных частот  $\rho(\Omega_{lib})$ , вид которой можно найти, решая обратную задачу при анализе сигналов ОЭК. Ниже такой анализ мы применяем для интерпретации сигналов ОЭК от выбранного нами ряда жидкостей.

### 3. Экспериментальная часть и моделирование либрационных движений

Экспериментальное исследование жидких  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{CCN}$  и  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$  проводилось при комнатной температуре ( $298 \pm 1$  К) с использованием титан-сапфирового лазера (Avesta Ltd), накачиваемого лазером ЛГН-512 мощностью 7 Вт. Средняя энергия импульсов длительностью 70–80 фс на длине волны 800 нм соста-

вила  $5 \times 10^{-9}$  Дж. В эксперименте использовалась стандартная схема, в которой пучок лазера разделялся делительной пластиной на пробные импульсы (10 %-ной мощности), следующие через оптическую линию задержки, и накачивающие импульсы (90 %-ной мощности). Для улучшения отношения сигнал/шум применялась техника оптического гетеродинамирования, при этом сигнал от поля локального осциллятора и шум, связанные с ним, отсекались синхронным детектированием с модулирующей на частоте  $\sim 300$  Гц [31]. Данные экспериментов с жидкими  $\text{CHF}_3$  и  $\text{CHCl}_3$  были взяты из работы [4], где также использовалась стандартная схема с импульсами длительностью 24 фс.

Экспериментальные данные и результаты их теоретического моделирования представлены на рис.2, параметры моделирования сверхбыстрой молекулярной динамики приведены в табл.1. Анализ показал, что сигнал ОЭК в жидком  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$  возникает только за счет электронной кубической гиперполяризуемости и представляет собой автокорреляционную функцию, обусловленную слагаемым  $R_{el}$  в выражении (2). Сигнал ОЭК в жидких  $\text{CHF}_3$  и  $(\text{CH}_3)_3\text{CCN}$  содержит отклик одной, а  $\text{CHCl}_3$  – двух внутримолекулярных колебательных мод, при описании которых использовалось выражение (8).

Частоты внутримолекулярных колебаний, приведенные в табл.1, хорошо согласуются с данными, полученными из спектров комбинационного рассеяния: для  $(\text{CH}_3)_3\text{CCN}$  мы получили  $\Omega_{n1} = 183$   $\text{см}^{-1}$ ; из литературных данных [35] следует, что для  $\text{CHF}_3$  частота внутримолекулярных колебаний  $\Omega_{n1} = 508$   $\text{см}^{-1}$ , для молекулы  $\text{CHCl}_3$   $\Omega_{n1} = 266.5$   $\text{см}^{-1}$  и  $\Omega_{n2} = 364.8$   $\text{см}^{-1}$ . Продолжительный экспоненциальный спад отклика вращательной диффузии, наблюдаемый в жидких  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{CCN}$ ,  $\text{CHF}_3$  и  $\text{CHCl}_3$ , моделируется выражением (9). Либрационный отклик характерен для всех жидкостей, за исключением  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ . Он носит инерционный характер – сигнал достигает максимума спустя примерно 100 фс после действия импульса накачки и затем спадает до нуля за время  $\sim 600$  фс. Численное решение обратной задачи на основе выражения (10) позволило установить вид функции распределения частот либраций  $\rho(\Omega_{lib})$  для данных жидкостей. Вид этих функции хорошо моделируется распределением Максвелла:

$$\rho(\Omega_{lib}) \propto \Omega_{lib}^2 \exp\left(-\frac{\Omega_{lib}^2}{2\Omega_{nlib}^2}\right), \quad (12)$$

где  $\Omega_{nlib}$  – ширина функции распределения, значения которой для каждой жидкости приведены в табл.1. Важно отметить, что моделирование либрационного отклика

Табл.1. Параметры моделирования сверхбыстрой молекулярной динамики.

Параметры	$\text{CH}_3\text{CN}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CCN}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$	$\text{CHF}_3$	$\text{CHCl}_3$
$J_{xx}$ ( $10^{-20}$ Г·моль $^{-1}$ ·м $^2$ )	55	182	18	48	151
$J_{yy}$ ( $10^{-20}$ Г·моль $^{-1}$ ·м $^2$ )	3	109	106	85	291
$J_{zz}$ ( $10^{-20}$ Г·моль $^{-1}$ ·м $^2$ )	55	182	118	48	151
$\Omega_{n1}$ ( $\text{см}^{-1}$ )	–	$180.0 \pm 2.5$	–	$512.0 \pm 2.6$	$260 \pm 2.8$
$\tau_{n1}$ (пс)	–	$0.65 \pm 0.07$	–	$0.200 \pm 0.017$	$1.38 \pm 18$
$\Omega_{n2}$ ( $\text{см}^{-1}$ )	–	–	–	–	$365 \pm 5$
$\tau_{n2}$ (пс)	–	–	–	–	$1.1 \pm 0.3$
$\tau_d$ (пс)	$0.75 \pm 0.03$	$0.52 \pm 0.10$	–	$0.8 \pm 0.1$	$1.2 \pm 0.2$
$\Omega_{nlib}$ ( $\text{см}^{-1}$ )	$42.4 \pm 1.5$	$28.1 \pm 2.7$	–	$58.3 \pm 3.8$	$31.8 \pm 2.6$

Примечание: компоненты тензоров моментов инерции  $J$  (так же как и компоненты тензоров поляризуемости) приведены в МСК.

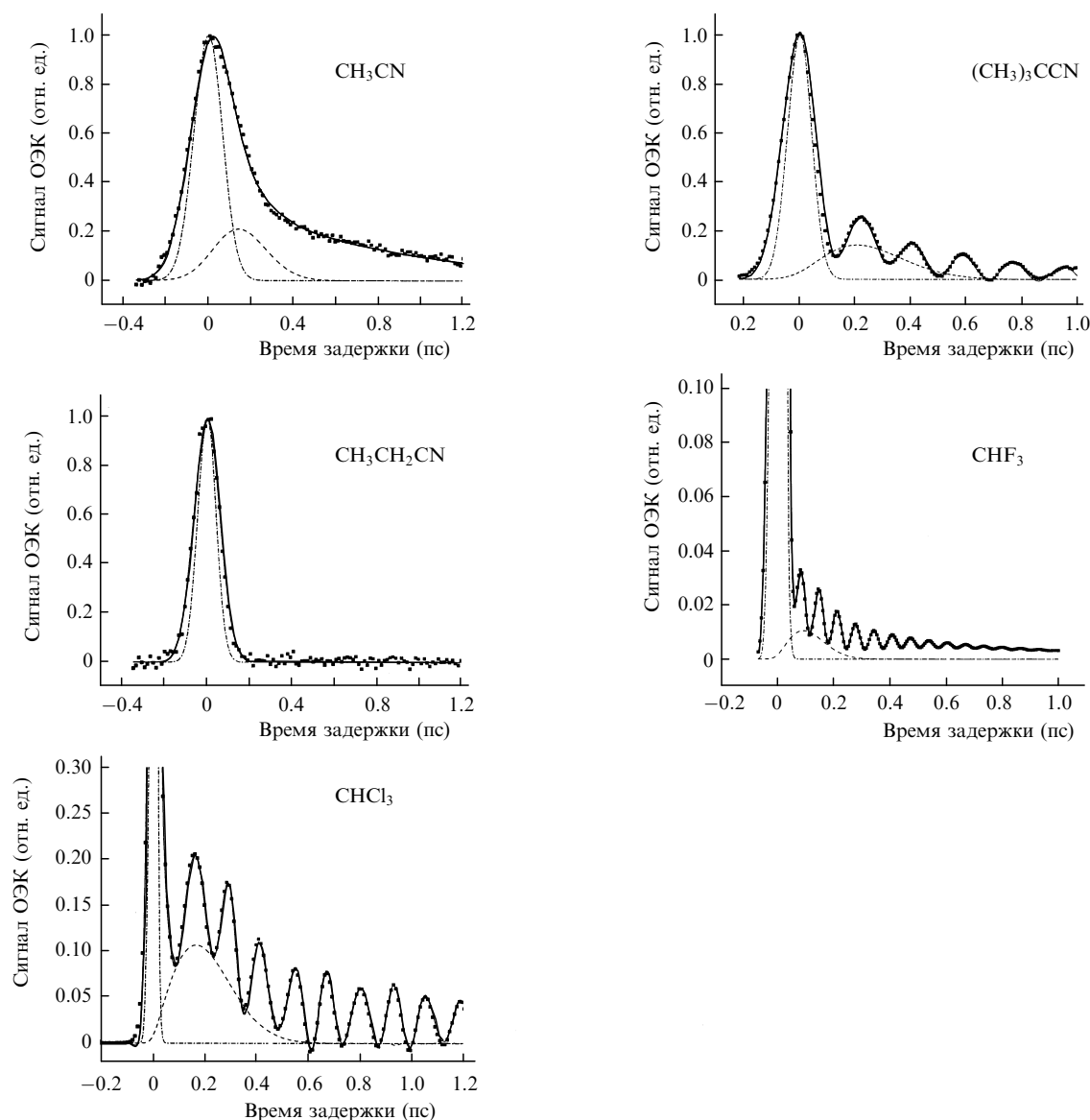


Рис.2. Сигналы ОЭК чистых жидкостей – ацетонитрила ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), триметилацетонитрила ( $(\text{CH}_3)_3\text{CCN}$ ), пропионитрила ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ ), фтороформа ( $\text{CHF}_3$ ) и хлороформа ( $\text{CHCl}_3$ ); точки – сигнал ОЭК, сплошная кривая – результаты его моделирования, штрихпунктирная кривая – огибающая накачивающего импульса, штриховая кривая – отклик либрационных движений молекул.

было проведено без использования дополнительных констант необратимой релаксации. Таким образом, анализ показал, что быстрый спад либрационного отклика происходит за счет сильной дефазировки молекул из-за значительного разброса частот. Это позволяет говорить о том, что динамические флуктуации либрационных движений на временах порядка сотен фемтосекунд не оказывают заметного влияния на релаксацию либрационного отклика, и их оценка удовлетворяет соотношению  $\delta\Omega_{\text{lib}} \ll 1 \text{ см}^{-1}$ .

#### 4. Обсуждение результатов

Результаты теоретического анализа сигнала ОЭК в жидких ацетонитриле ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), триметилацетонитриле ( $(\text{CH}_3)_3\text{CCN}$ ), пропионитриле ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ ), фтороформе ( $\text{CHF}_3$ ) и хлороформе ( $\text{CHCl}_3$ ) позволяют сделать следующие выводы относительно вращательной динамики изучаемых молекул при комнатной температуре.

В первую очередь отметим, что для соединения

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ , в отличие от сходных по атомному составу соединений  $\text{CH}_3\text{CN}$  и  $(\text{CH}_3)_3\text{CCN}$ , в сигнале ОЭК не зарегистрированы колебательно-вращательные отклики, что связано с отсутствием в  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$  низкочастотных движений с периодом более 50 фс. Мы полагаем, что основная причина этого заключается в том, что по сравнению с молекулами  $\text{CH}_3\text{CN}$  и  $(\text{CH}_3)_3\text{CCN}$  пространственная структура  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$  характеризуется значительной подвижностью отдельных фрагментов относительно друг друга. Это приводит к невозможности возбуждения комбинационно-активных колебательно-вращательных мод лазерными импульсами длительностью 70 фс.

Мы обращаем особое внимание на то, что для  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{CCN}$ ,  $\text{CHF}_3$  и  $\text{CHCl}_3$  функция распределения  $\rho(\Omega_{\text{lib}})$  имеет один и тот же вид (12). Особенности либрационной динамики моделируются единственным параметром –  $\Omega_{n \text{ lib}}$ , определяющим ширину функции распределения. Проведенные исследования позволяют предположить, что, возможно, данный вид функции рас-

предела характерен и для других жидкостей, молекулы которых состоят из небольшого числа атомов. Следует также отметить, что поскольку либрации связаны с межмолекулярными взаимодействиями, функция распределения  $\rho(\Omega_{\text{lib}})$  должна быть чувствительна к термодинамическим параметрам среды. На это указывает недавнее исследование температурной зависимости сигнала ОЭК в жидком ацетонитриле [3], в которой отклик быстрой части сигнала уменьшался вдвое при повышении температуры от 8 до 75 °С.

Представленные в табл.1 параметры колебательно-вращательной молекулярной динамики позволяют сделать сравнительные оценки параметров локальных потенциалов, в которых находятся молекулы. Для этого будем считать, что «дно» локальных потенциалов, где в основном и происходят либрации при комнатной температуре, имеет параболический характер:  $U(\Delta\theta) = \mu(\Delta\theta)^2$  ( $\mu$  – параметр, характеризующий ширину потенциальной ямы,  $\Delta\theta$  – отклонение от равновесной ориентации). Величину  $\mu$  можно оценить, исходя из частоты либраций  $\Omega_{\text{lib}}$  и момента инерции молекул  $J_{\perp} = J_{xx} = J_{yy}$ :  $\mu = \frac{1}{2} \times (\Omega_{\text{lib}})^2 J_{\perp}$ . При этом амплитуду либраций  $\Delta\theta_{\text{max}}$  можно найти, полагая, что  $U(\Delta\theta_{\text{max}}) = kT$ . Оценки  $\mu$  и  $\Delta\theta_{\text{max}}$  для изучаемых жидкостей представлены в табл.2.

Как видно из табл.2, параметры локальных потенциалов  $\mu$  для жидких  $(\text{CH}_3)_3\text{CCN}$ ,  $\text{CHF}_3$  и  $\text{CHCl}_3$  имеют

Табл.2. Оценки значений параметра локального потенциала  $\mu$  и амплитуды либраций  $\Delta\theta_{\text{max}}$ .

Параметры	$\text{CH}_3\text{CN}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CCN}$	$\text{CHF}_3$	$\text{CHCl}_3$
$\mu$ ( $10^{-20}$ Дж·К $^{-2}$ )	2.9	4.3	4.8	4.5
$\Delta\theta_{\text{max}}$ (град)	20	17	16	17

близкие значения, которые в 1.5 раза отличаются от значения параметра  $\mu$  для ацетонитрила  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Здесь важно отметить, что молекулы  $(\text{CH}_3)_3\text{CCN}$ ,  $\text{CHF}_3$  и  $\text{CHCl}_3$  сильно различаются по массам, моментам инерции и атомным составам (см. табл.1). Кроме того, жидкий фтороформ  $\text{CHF}_3$  при комнатной температуре существует только при высоком давлении [4]. Однако, несмотря на существенные различия, данные соединения обладают близкой к тетраэдрической пространственной структурой. В отличие от них молекула  $\text{CH}_3\text{CN}$  имеет ярко выраженную линейную структуру. Таким образом, значения  $\mu$  из табл.2 указывают на то, что именно пространственная структура в первую очередь влияет на параметры локальных потенциалов в изучаемых жидкостях и, следовательно, на характер либраций молекул. При этом либрационные движения молекул характеризуются небольшими углами отклонения от равновесного положения (порядка 20°), которые, как мы полагаем, определяются, прежде всего, возможностью взаимной пространственной ориентации молекулы и ее ближайшего окружения.

В заключение отметим, что механизмы вращательной молекулярной динамики в жидкости требуют дальнейших экспериментальных и теоретических исследований, которые могут быть связаны с регистрацией нелинейного отклика пятого порядка [16, 18, 36] при трехим-

пульсной схеме эксперимента с ОЭК. Мы предполагаем, что возбуждение комбинационного эха на либрационных частотах позволит более детально исследовать либрационные движения молекул в жидкости.

Работа поддержана фондом «Династия» и МЦФФМ, «Фондом поддержки отечественной науки», грантом РФФИ № 06-02-16491 и грантом Президента РФ поддержки ведущих научных школ № НШ-6213-2006.2.

1. Краснов К.С. *Физическая химия. Кн.2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ* (М.: Высшая школа, 1995, с. 319).
2. Lehn J.M. *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives* (New York, Basel, Cambridge, Tokyo: VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim, 1995, p. 333).
3. Foggi P., Bartolini P., Bellini M., Giorgini M.G., Morresi A., Sassi P., Cataliotti R.S. *Eur. Phys. J. D*, **21**, 143 (2002).
4. Laurent T.F., Henning H., Ernsting N.P., Kovalenko S.A. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 2691 (2000).
5. Kaden P., Mayer-Enthart E., Trifonov A., Fiebig T., Wagenknecht H.A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 1636 (2005).
6. Pecourt J.M., Peon J., Kohler B. *Am. Chem. Soc.*, **123**, 10370 (2001).
7. Wang H., Saxena C., Quan D., Sancar A., Zhong D. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 1329 (2005).
8. McMorro D., Lotshaw W.T., Kenney-Wallace G.A. *IEEE J. Quantum Electron.*, **24**, 443 (1988).
9. Righin R. *Science*, **262**, 1389 (1993).
10. Maker P.D., Terhune R.W., Savage C.M. *Phys. Rev. Lett.*, **12**, 507 (1964).
11. Sala K., Richardson M.C. *Phys. Rev. A*, **12**, 1036 (1975).
12. Ho P.P., Lu P.Y., Alfano R.R. *Phys. Rev. A*, **21**, 1730 (1980).
13. Levenson M.D., Eesley G.L. *Appl. Phys.*, **19**, 1 (1979).
14. Eesley G.L., Levenson M.D., Tolles W.T. *IEEE J. Quantum Electron.*, **14**, 45 (1978).
15. Yan Y.J., Mukamel S. *Phys. Rev. A*, **41**, 6485 (1990).
16. Steffen T., Fourkas J.T., Duppen K. *J. Chem. Phys.*, **105**, 7364 (1996).
17. Tanimura Y., Mukamil S. *J. Chem. Phys.*, **99**, 9496 (1993).
18. Tanimura Y., Mukamil S. *Phys. Rev. E*, **47**, 118 (1993).
19. Wang Y., Ushida K., Tominaga Y., Kira A. *Chem. Phys. Lett.*, **299**, 576 (1999).
20. Smith N.A., Meech S.R. *Faraday Discuss.*, **108**, 35 (1997).
21. Hunt N.T., Turner A.R., Wynne K. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 19008 (2005).
22. Ricci M., Bartolini P., Chell R.I., Cardini G., Califano S., Righini R. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 2795 (2001).
23. Idrissi A., Bartolini P., Ricci M., Righini R. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 4666 (2003).
24. Френкель Я.И. *Кинетическая теория жидкости* (М.: изд-во АН СССР, 1945, с. 422).
25. Kalpouzou C., McMorro D., Lotshaw W.T., Kenney-Wallace G.A. *Chem. Phys. Lett.*, **150**, 138 (1988).
26. Ruhman S., Kohler B., Joly A.G., Nelson K.A. *IEEE J. Quantum Electron.*, **24**, 470 (1988).
27. Fridman J.S., Lee M.C., She C.Y. *Chem. Phys. Lett.*, **186**, 161 (1991).
28. Barker C.E., Trebino R., Kostenbauder A.G., Siegman A.E. *J. Chem. Phys.*, **92**, 4740 (1993).
29. McMorro D., Lotshaw W.T. *J. Phys. Chem.*, **95**, 10395 (1991).
30. Nikiforov V.G., Moiseev S.A. arXiv.org:physics/0601195 (2006).
31. Lobkov V.S., Moiseev S.A., Nikiforov V.G., Salikhov K.M., Dunaev D.M. *Laser Phys.*, **13**, 1138 (2003).
32. Моисеев С.А., Никифоров В.Г. *Квантовая электроника*, **34**, 1077 (2004).
33. Ахманов С.А., Коротеев Н.И. *Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света: активная спектроскопия рассеяния света* (М.: Наука, 1982, с. 544).
34. Шен И.Р. *Принципы нелинейной оптики* (М.: Наука, 1989, с. 557).
35. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. *Колебательные спектры многоатомных молекул* (М.: Наука, 1970, с.360).
36. Loring R.F., Mukamel S. *J. Chem. Phys.*, **83**, 2116 (1985).