

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

539.196.5

О ЛОКАЛИЗАЦИИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ ПРИ ВЫСОКИХ УРОВНЯХ ВОЗБУЖДЕНИЯ. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ЭКСИТОНЫ**А. А. Овчинников, Н. С. Эрихман****СОДЕРЖАНИЕ**

| | |
|---|------------------|
| Введение | 289 ^a |
| 1. Основные понятия и формулировка теории локальных мод | 290 ^a |
| а) Классическая теория локализации колебаний (290). б) Квантовая теория локальных мод в многоатомных молекулах (293). в) Время жизни локальных мод в многоатомных молекулах и молекулярных кристаллах. Колебательные экситоны (299). | |
| 2. ИК спектроскопия многоатомных молекул при высоких уровнях возбуждения. Обзор экспериментальных результатов по ИК спектрам многоатомных молекул | 305 |
| 3. Локальные моды и релаксация колебательной энергии | 311 |
| а) Внутримолекулярная релаксация колебательной энергии в многоатомных молекулах (311). б) Релаксация колебательной энергии в простых молекулярных кристаллах и жидкостях (314). в) Эффект слипания квантов. Колебательные экситоны (316). | |
| Заключение | 317 |
| Цитированная литература | 318 ^a |

ВВЕДЕНИЕ

Последнее десятилетие характеризуется качественным скачком в исследовании ангармонизма динамических систем. Если предыдущий период был связан в основном с поиском и созданием строгих и эффективных вычислительных методов учета нелинейности почти линейных систем *), то в последнее время физики и математики сконцентрировали внимание на эффектах, в которых ангармонизм играет определяющую роль. Не давая полного обзора литературы, укажем только на весьма интересную книгу «Теория солитонов»¹, в которой отмечается существование таких эффектов в физике плазмы, гидродинамике, аэродинамике, квантовой теории поля и т. д.

Цель настоящего обзора — обратить внимание на один из подобных эффектов в молекулярной физике. Мы покажем, что в больших молекулах и кристаллах могут существовать высоковозбужденные локализованные колебательные состояния, столь отличные от состояний линейных систем, что им следует дать, по-видимому, и другое название (например, колебательные экситоны, в отличие от фононов в твердом теле, а в многоатомных молекулах — локальные моды (ЛМ), в отличие от нормальных мод (НМ)).

*) Методы эти ведут свое начало из небесной механики и связаны с именами Лагранжа, Пуанкаре, Колмогорова и Арнольда, Боголюбова, Крылова и др.

Мы думаем, что появление обзора о локализации колебательной энергии при высоких уровнях возбуждения будет своевременным, поскольку сейчас уже накопился значительный экспериментальный материал в спектроскопии соответствующих состояний (см., например, ²⁻⁵), который требует теоретического осмысливания с единой точки зрения.

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ФОРМУЛИРОВКА ТЕОРИИ ЛОКАЛЬНЫХ МОД

Примем следующее определение: локальные моды есть такое колебательное состояние молекулярной системы, когда вся или почти вся энергия возбуждения локализована на одной из валентных связей молекулы.

Если молекулу рассматривать как систему классических нелинейных взаимодействующих осцилляторов, каждый из которых соответствует колебанию валентной связи или валентного угла, то при локальном колебании амплитуда одного из осцилляторов много больше амплитуд всех остальных. На квантовом языке это означает, что волновая функция возбужденной молекулы имеет вид

$$\psi_n(\xi_1, \dots, \xi_N) = \psi_n(\xi_i) \Phi_0(\xi_1, \dots, \xi_{i-1}, \xi_{i+1}, \dots, \xi_N), \quad (1)$$

где $\psi_n(\xi_i)$ — собственная функция i -го осциллятора с высоким уровнем возбуждения $n \gg 1$, а Φ_0 описывает слабовозбужденное состояние $(N-1)$ -го оставшихся осцилляторов. Во многих случаях, в частности, при описании ЛМ в молекуле H_2O (см. ниже), волновую функцию (1) с хорошей точностью можно взять в виде

$$\Psi_n(\xi, \eta, \theta) = \psi_n(\xi) \psi_0(\eta) \phi_0(\theta), \quad (2)$$

где ψ_i и ϕ_j — морзевские функции, описывающие колебания О—Н-связи и валентного угла.

Отметим, что в большинстве случаев ЛМ не являются стационарными состояниями, однако может случиться, что время распада ЛМ превышает характерное время физического процесса, в котором участвует возбужденная молекула (например, при диссоциации молекулы). Ясно, что в этом случае ЛМ могут существенно влиять на кинетические характеристики процесса.

Перейдем к рассмотрению физических причин локализации колебаний, причем сперва проведем классическое рассмотрение проблемы, а затем квантовое.

а) Классическая теория локализации колебаний

Физическую причину локализации колебательного возбуждения удобно проследить на примере двух слабовзаимодействующих ангармонических осцилляторов ⁶. Пусть в начальный момент времени первый осциллятор был возбужден, а второй находился в покое. Если амплитуда возбуждения мала, то частоты обоих осцилляторов близки, вследствие чего вся энергия первого осциллятора с течением времени будет передана второму осциллятору. Если же амплитуда возбуждения первого осциллятора достаточно высока, то частоты обоих осцилляторов сильно различаются, так как собственная частота ангармонического осциллятора зависит от его амплитуды. Это приводит к нарушению резонанса и к невозможности передачи всей энергии от одного осциллятора к другому*). Математически

*) Это явление часто демонстрируют на примере двух одинаковых маятников, подвешенных на одной нити. Один из авторов (А. О.) повторил этот школьный опыт, придав одному из маятников большую амплитуду, и убедился, что полной передачи энергии нет.

эта ситуация описывается уравнениями

$$\begin{cases} \ddot{x}_1 + \omega_0^2 x_1 + \varepsilon \lambda x_1^3 = \varepsilon \beta x_2, \\ \ddot{x}_2 + \omega_0^2 x_2 + \varepsilon \lambda x_2^3 = \varepsilon \beta x_1; \end{cases} \quad (3)$$

здесь x_1 и x_2 — координаты первого и второго осцилляторов; ω_0 — их нулевая частота; ε — малый параметр; λ и β — параметры, характеризующие соответственно ангармонизм и силу связи обоих осцилляторов. В работе ⁶ методом усреднения ⁷ было получено следующее выражение для времени T , за которое вся энергия переходит с одного осциллятора на другой:

$$T = \frac{\omega_0}{\varepsilon \beta} \int_0^{\pi/2} \frac{d\eta}{\sqrt{1 - (a^2 \gamma / 4) \sin^2 \eta}}, \quad (4)$$

где a — начальная амплитуда колебаний первого осциллятора в начальный момент времени, $\gamma = 3\lambda/\beta$. Из (4) видно, что полная передача энергии возможна лишь при условии

$$\frac{a^2 \gamma}{4} < 1, \quad (5)$$

т. е. при достаточно малом начальном возбуждении первого осциллятора*). В случае невыполнения (5) энергия первого осциллятора всегда больше энергии второго осциллятора. Это означает, что имеет место локализация энергии на первом осцилляторе, причем степень локализации возрастает с увеличением параметра ($a^2 \lambda / \beta$). На рис. 1 представлена фазовая диаграмма

системы с указанием областей устойчивости локальных колебаний. Переменные θ и φ фазовой диаграммы связаны с комплексными амплитудами колебаний первого и второго осцилляторов A_1 и A_2 соотношениями

$$A_1 = a \cos \theta e^{-i\psi_1}, \quad A_2 = a \sin \theta e^{i\psi_2}, \quad \varphi = \psi_1 - \psi_2. \quad (6)$$

Фазовая диаграмма относится к случаю $\frac{3}{4} a^2 \gamma \geq 1$, при этом заштрихованная область соответствует устойчивым локальным колебаниям, когда энергия одного осциллятора не может быть полностью передана другому осциллятору.

Следует отметить, что хотя выражение для времени перехода T (4) справедливо лишь для времени $t < 1/\omega_0 \varepsilon^2$, точное решение слабо отличается от (4) — ($\sim 0 (e^{-1/\varepsilon})$)⁶. Устойчивость локального колебания на бесконечном интервале времен в случае двух слабосвязанных ангармонических осцилляторов вытекает из общего доказательства устойчивости слабосвязанных систем относительно малых возмущений при условии несоизмеримости частот подсистем (частоты осцилляторов различны при сильном возбуждении одного из них), данного А. Н. Колмогоровым и В. М. Арнольдом ⁸.

Один из авторов ⁹ рассмотрел вопрос об устойчивости локальных колебаний в системе нелинейных слабосвязанных осцилляторов, описы-

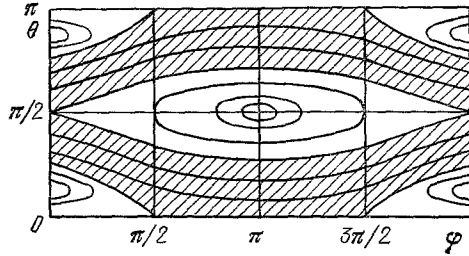


Рис. 1. Фазовая диаграмма двух нелинейных осцилляторов. Заштрихована область устойчивых колебаний.

*) В случае гармонических осцилляторов вся энергия периодически переходит с одного осциллятора на другой с периодом $T = \pi \omega_0 / 2 \varepsilon \beta$.

ваемых гамильтонианом

$$H(p, q) = \sum_i \frac{1}{2} (p_i^2 + q_i^2) + \varepsilon \left(\frac{\lambda}{4} \sum_i q_i^4 + \beta \sum_{i,j} v_{ij} q_i q_j \right), \quad (7)$$

где ε — малый параметр. Такой гамильтониан имеет непосредственный физический смысл и описывает, например, простые молекулярные кристаллы такие, как H_2 , O_2 , NO , N_2 и т. д. Оказывается, что в фазовом пространстве системы (7) имеются области устойчивости локальных колебаний по крайней мере на временном интервале, удовлетворяющем условию

$$T < \omega_0^{-1} e^{1/M\varepsilon}, \quad (8)$$

где $M = \text{const}$, не зависящая от малого параметра ε ⁹. Ограничение (8) связано с методом доказательства (метод усреднения⁷), используемым в⁹. Вопрос об устойчивости локальных колебаний на бесконечном интервале времени для системы (7) при $n > 2$ остается открытым. Численные эксперименты, выполненные для системы (7), подтверждают существование локальных колебаний в течение длительного времени¹⁰. Следует сказать, что в настоящее время есть основания думать, что «вечной» устойчивости для автономных систем нет, если $n > 2$. При любых сколь угодно малых параметрах ангармонизма происходит «перемешивание» за счет так называемой диффузии Арнольда⁸. Но еще ранее в игру вступают квантовые эффекты (туннельное перемешивание).

Случай «перемешивания» соответствует стохастизации движения динамической системы, когда ее энергия равномерно распределена между всеми степенями свободы. В этом случае движение системы можно описывать статистически. Проблеме статистического описания динамических систем посвящено огромное число работ. Заинтересованного читателя мы отсылаем к монографии¹¹ и обзорам^{12, 13–15}, в которых на примерах из различных областей физики отчетливо демонстрируется физическая сущность проблемы.

Следует отметить, что стохастизация и локализация движения есть противоположные предельные случаи движения динамических систем. В связи с этим возникает вопрос о критериях локализации и стохастизации. Уже в первых работах по этому вопросу (см.¹⁰) было отмечено, что характер движения сильно зависит от начальных условий, и в зависимости от них при одной и той же энергии может иметь место как локализация движения, так и «перемешивание». Однако, за исключением простых модельных систем (см., например,^{11, 13}), четкого критерия стохастичности для таких сложных динамических систем, как многоатомная молекула, до сих пор не выработано. Имеется качественный критерий, согласно которому стохастизация имеет место при перекрытии большого числа резонансов¹³. К этому можно добавить, что поскольку любая система нелинейных взаимодействующих осцилляторов при $N > 2$, по-видимому, стохастична, то при исследовании молекулярных колебаний важно уметь оценивать время стохастизации, т. е. время распада локальных мод. Учитывая сказанное выше, можно сформулировать следующее правило: чем больше отличается частота локальной моды от частот других колебаний и чем выше порядок резонанса *), связывающий локальную моду с другими колебаниями молекулы, тем больше время жизни локальной моды. В дальнейшем при обсуждении экспериментальных данных мы будем иметь возможность неоднократно убедиться в справедливости этого правила.

*) Определение порядка резонанса см. ниже (формулы (34), (35)).

В заключение этого раздела отметим интересную работу Джаффе и Брумера⁶⁸, в которой дано определение ЛМ и НМ на основе классической механики. Согласно этому определению ЛМ описываются областями фазового пространства, которые связаны непрерывной последовательностью бесконечно малых канонических преобразований с областями локальных мод нулевого порядка по взаимодействию между модами. Например, для молекулы XY_2 локальные моды нулевого порядка описываются гамильтонианом $H_0 = H_0(\xi) + H_0(\eta) + H_0(\theta)$, где ξ и η — валентные координаты, а θ — угол между ними. Аналогично с помощью канонических преобразований определяются нормальные моды (НМ), причем в этом случае в качестве нулевого гамильтониана выбирается квадратичный гамильтониан нормальных колебаний. В частности, при таком подходе высокочастотная нормальная мода в молекуле XY_2 возникает в результате резонанса одинаково возбужденных ЛМ, соответствующих валентным колебаниям. С этой точки зрения она эквивалентна комбинационной ЛМ с одинаковым уровнем возбуждения эквивалентных мод. Авторы этой работы на примере численного расчета молекулы H_2O показывают, что с ростом энергии возбуждения область фазового пространства, соответствующего ЛМ, увеличивается. На языке квазиклассического квантования это означает увеличение числа локальных колебательных уровней молекулы с ростом номера возбуждения ν . При дальнейшем увеличении возбуждения наступает стохастизация. Критерий стохастичности и численные расчеты, иллюстрирующие наступление стохастизации в системе двух ангармонических осцилляторов, можно найти в работах⁶⁹⁻⁷¹.

Перейдем к рассмотрению локальных мод в квантовом случае.

б) К в а н т о в а я т е о р и я л о к а л ь н ы х м о д в м н о г о а т о м н ы х м о л е к у л а х

Чтобы пояснить физическую причину образования ЛМ на квантовом языке, рассмотрим снова модель двух слабо взаимодействующих ангармонических осцилляторов. Пусть один из них находится на n -м уровне, а другой — на нулевом. Известно, что уровни ангармонического осциллятора не эквидистантны, т. е.

$$E_n - E_{n-1} \neq E_1 - E_0. \quad (9)$$

Поэтому в силу закона сохранения энергии первый осциллятор не может отдать второму один квант и, таким образом, передать часть энергии (для гармонических осцилляторов это всегда осуществимо). Таким образом, для ангармонических осцилляторов возможна передача энергии от одного осциллятора к другому только целиком, без размена. Вероятность такого процесса, конечно, мала и может быть оценена следующим образом. Гамильтониан системы двух слабосвязанных осцилляторов имеет вид

$$\hat{H} = \sum_{i=1, 2} \left[\frac{p_i^2}{2\mu} + V(x_i) \right] + \beta x_1 x_2. \quad (10)$$

Время перехода всей энергии (делиться она, как было указано выше, не может) от первого осциллятора ко второму равно

$$\tau_{0n} = \frac{\hbar}{\beta} f_{0n}^{-2}, \quad f_{0n} = \int \psi_0(x) x \psi_n(x) dx. \quad (11)$$

Матричный элемент f_{0n} очень мал для больших n и сильно зависит от вида ангармоничности. Для гармонического осциллятора отличен от нуля только элемент f_{01} . Оценим его для потенциала Морзе.

В этом случае имеем

$$U(x) = D_e \{1 - \exp[-\beta_e(x - r_e)]\}^2, \quad (12)$$

где D_e — энергия диссоциации, r_e — равновесное расстояние в двухатомной молекуле. Энергетический спектр имеет вид

$$E_n = \hbar\omega_e \left[\left(n + \frac{1}{2} \right) - x_e \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \right], \quad \hbar\omega_e = \sqrt{\frac{2D_e\beta_e\hbar^2}{\mu}}, \quad x_e = \frac{\hbar\omega_e}{4D_e}. \quad (13)$$

Параметр x_e характеризует ангармоничность молекулы. Для сильно ангармонической молекулы H_2 величина $x_e = 0,027$, а для слабо ангармонической N_2 $x_e = 0,0061$. Внутримолекулярные частоты ω_e имеют порядок $\sim 1000-4000 \text{ см}^{-1}$. Матричные элементы f_{0n} для потенциала Морзе были вычислены в работе ¹⁶. В случае $nx_e \ll 1$

$$|f_{0n}|^2 = \frac{\hbar n! x_e^{n-1}}{2\mu\omega_e n^2}. \quad (14)$$

Отсюда время перехода τ_{0n} есть

$$\tau_{0n} = \frac{2\mu\omega_e n^2}{\hbar n! x_e^{n-1}}. \quad (15)$$

Подставляя в (15) характерные для двухатомных молекул значения $\mu\omega_e^2/\beta \sim 10$, $\omega_e \sim 1000 \text{ см}^{-1}$, $x_e \sim 0,015$, получим $\tau_{0n} \sim 10 \text{ с}$ при $n \sim 10$. В то же время для возбуждения с $n = 1$ $\tau_{01} \sim 10^{-12} \text{ с}$, т. е. время перехода энергии целиком, без размена с одного осциллятора на другой, возрастает на несколько порядков для высоковозбужденных уровней по сравнению со временем перехода для одноквантовых возбуждений τ_{01} .

Уже из приведенных оценок видно, что для квантовой системы с гамильтонианом (10) волновые функции вида $\psi_n(x_1)\psi_0(x_2)$ ($n \gg 1$) описывают квазистационарные состояния с чрезвычайно малой шириной Γ , т. е. являются ЛМ в смысле определения (1). Подчеркнем, что наличие ЛМ приводит к существенной перестройке собственных функций молекулы по сравнению с функциями нормальных колебаний. Это в свою очередь ведет к далеко идущим физическим следствиям.

Проиллюстрируем это на примере молекулы H_2O . Эта молекула удобна ввиду большой ангармоничности ее валентных колебаний и возможности выявить сущность проблемы без излишних математических сложностей.

Как известно, колебательный спектр молекулы воды в представлении нормальных мод имеет вид ¹⁷

$$E_{v_1v_2v_3} = \sum_{i=1}^3 \omega_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right) + \sum_{i,j=1}^3 x_{ij} \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \left(v_j + \frac{1}{2} \right), \quad (16)$$

где v_i — номер колебания. Параметры в (16) равны ¹⁸

$$\left. \begin{aligned} \omega_1 &= 3835 \text{ см}^{-1}, & x_{11} &= -45 \text{ см}^{-1}, & x_{12} &= -15 \text{ см}^{-1} *), \\ \omega_2 &= 1648 \text{ см}^{-1}, & x_{22} &= -17 \text{ см}^{-1}, & x_{23} &= -20 \text{ см}^{-1}, \\ \omega_3 &= 3938 \text{ см}^{-1}, & x_{33} &= -44 \text{ см}^{-1}, & x_{13} &= -165 \text{ см}^{-1}; \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

*) В (17) используются единицы, принятые в молекулярной спектроскопии, $\hbar = 1$, ω в см^{-1} .

здесь ω_1 — частота нормального колебания A_1 -типа, которое соответствует симметричному колебанию ОН-связей с небольшой примесью деформационного колебания; ω_3 — частота нормального колебания B_1 -типа, соответствующего антисимметричному колебанию ОН-связей и, наконец, ω_2 — частота A_1 -типа, относящаяся к деформационному колебанию с небольшой примесью симметричного колебания ОН-связей. Обращает на себя внимание довольно большое значение параметра $x_{13} = -165 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с остальными ангармоническими константами. Это обстоятельство указывает на то, что гармоническая волновая функция не является хорошим нулевым приближением для высоковозбужденных колебательных уровней ($v \sim 10$), поскольку при больших значениях v_i происходит сильное перемешивание нормальных мод с частотами ω_1 и ω_3 .

Выясним вид волновой функции, описывающей сильновозбужденные колебания валентных связей в молекуле воды. Валентные колебания молекулы H_2O описываются гамильтонианом следующего вида ^{19, 20}:

$$\hat{H} = \omega \left[-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + U(\xi) - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} + U(\eta) \right] - 2\beta \frac{\partial}{\partial \xi} \frac{\partial}{\partial \eta}, \quad (18)$$

где $\omega = 3900 \text{ см}^{-1}$, $\beta = 50 \text{ см}^{-1}$. В качестве $U(\xi)$ выбирается потенциал Морзе (12) с параметром ангармонизма $(x_e/\omega) = 0,026$. Можно показать, что при описании высоковозбужденных сильно ангармонических валентных колебаний (О—Н, С—Н и т. п.) можно пренебречь остальными степенями свободы и ограничиться гамильтонианом (18) ²¹⁻²³. Сайджи и Джортнер, обсуждая проблему ЛМ в изолированных многоатомных молекулах ²³, показали, что гамильтониан типа (18), взятый в качестве нулевого приближения, позволяет, например, теоретически объяснить эксперименты по возбуждению лазером высоких обертонов в молекуле бензола и его дейтерозамещенных аналогах, соответствующих колебаниям СН-связей.

В пользу выбора гамильтониана молекулы XY_2 в форме (18) отчетливо говорят и результаты работы ²⁴, где были вычислены частоты переходов в молекуле H_2O . Потенциальная энергия молекулы $U(r, \bar{r}, \theta)$ бралась в виде полинома 4-й степени (r, \bar{r} — изменение длин связей, θ — угол между ними). Константы в потенциальной энергии были подобраны по известным спектроскопическим данным для молекулы H_2O . Оказалось, что погрешности в частотах, вычисленных без учета ангармонических членов в $U(r, \bar{r}, \theta)$, значительно больше, чем в случае, когда опущены все перекрестные члены, связывающие различные валентные колебания (табл. I).

Т а б л и ц а I
Частоты переходов в молекуле H_2O

| Все члены до r^4 в $U(r, \bar{r}, \theta)$ | Оставлены только квад- ратичные члены в $U(r, \bar{r}, \theta)$ | Опущены все перекрестные члены в $U(r, \bar{r}, \theta)$ |
|---|--|---|
| $\omega_1 = 3747,1 \text{ см}^{-1}$ | 3854 | 3793,9 |
| $\omega_2 = 1156,5 \text{ см}^{-1}$ | 1242 | 1165,6 |
| $\omega_3 = 3868 \text{ см}^{-1}$ | 3957,4 | 3849,2 |

Авторы этой работы приходят к выводу, что такая ситуация имеет место для более широкого класса молекул, когда рассматриваются колебания гидридных связей (С—Н, О—Н и т. д.).

Пользуясь терминологией, используемой в обзоре²⁵, можно сказать, что высокочастотные колебания валентных связей $O-H$, $N-H$, $C-H$ и т. д. представляют собой «существенные моды», потенциал которых в нулевом приближении можно представить в виде суммы потенциальных энергий отдельных валентных связей и углов, при этом перекрестные члены между валентными модами можно учесть по теории возмущений. Этот вывод хорошо согласуется с экспериментальным фактом слабой зависимости, например, частоты колебаний $C-H$ -связи от вида молекулы (бензол, нафталин; см. ниже).

Посмотрим, как распределяется колебательная энергия между осцилляторами с течением времени, если в начальный момент времени энергия локализована на одной связи. Рассмотрим сначала гармонический случай: $U(\xi) = \xi^2/2$, $U(\eta) = \eta^2/2$. Энергетический спектр и волновые функции гамильтониана (18) в этом случае имеют вид

$$E_{nm} = n(\omega + \beta) + m(\omega - \beta), \quad |nm\rangle = H_n\left(\frac{\xi + \eta}{\sqrt{2}}\right) H_m\left(\frac{\xi - \eta}{\sqrt{2}}\right). \quad (19)$$

Решение уравнения Шрёдингера, соответствующее начальному условию $|\Psi(0)\rangle = |N, 0\rangle^{(0)}$, есть

$$|\Psi(t)\rangle = \frac{1}{2^{N/2}} e^{-iN\omega t} \sum_{n=0}^N \sqrt{\frac{N!}{n!(N-n)!}} |N-n, n\rangle e^{-i(N-2n)\beta t}. \quad (20)$$

Из (20) и (19) следует, что вероятности $P_N(t)$ и $Q_N(t)$ найти систему в момент времени t в состояниях $|N, 0\rangle^{(0)}$ и $|0, N\rangle^{(0)}$ соответственно равны

$$\begin{aligned} P_N(t) &= |{}^{(0)}\langle N, 0|\Psi(t)\rangle|^2 = \cos^{2N}(\beta t), \\ Q_N(t) &= |{}^{(0)}\langle 0, N|\Psi(t)\rangle|^2 = \sin^{2N}(\beta t). \end{aligned} \quad (21)$$

Согласно (21), колебательная энергия полностью переходит с одной связи на другую за время $\tau = \pi/2\beta \sim \pi/100 \cdot 3 \cdot 10^{10} \sim 10^{-12}$, т. е. за время, типичное для колебательной релаксации слабовозбужденных молекул, когда справедливо гармоническое приближение. Более того, поскольку

$$\cos^{2N}(\beta t) + \sin^{2N}(\beta t) \ll 1 \quad \text{при всех } \left\{t: \left[\frac{2\beta t}{\pi}\right] > \delta\right\} \text{ и } N \gg 1, \quad (22)$$

можно заключить, что подавляющее время система находится в состоянии, когда с разной степенью возбуждены колебания обеих валентных связей, причем это состояние достигается за время $\sim 10^{-12}$ с. Аналогично будет происходить делокализация колебательной энергии по всем валентным связям в молекуле бензола C_6H_6 в случае, когда справедливо гармоническое приближение.

Совершенно иная картина наблюдается при сильно возбужденных валентных колебаниях, когда ангармонизмом пренебрегать нельзя. В этом случае состояние системы описывается временным вектором $|\Psi(t)\rangle$ следующего вида:

$$|\Psi(t)\rangle = \frac{e^{-iE_N t}}{\sqrt{2}} \left[\frac{|N, 0\rangle + |0, N\rangle}{\sqrt{2}} e^{-i\varepsilon_N t/2} + \frac{|N, 0\rangle |0, N\rangle}{\sqrt{2}} e^{i\varepsilon_N t/2} \right]. \quad (23)$$

Здесь $|m, n\rangle$ соответствует m -квантовому и n -квантовому возбуждениям валентных связей, которые описываются ангармоническими волновыми функциями. В дальнейшем мы считаем их функциями Морзе, так что спектр энергии валентного колебания будет описываться формулой (13). Величина ε_N в (23) есть энергетическое расщепление между сим-

метричным и антисимметричным валентными колебаниями. В нулевом приближении по β (см. (18)) состояния $|m, n\rangle$ описываются произведением функций Морзе $\psi_m(\xi)\psi_n(\eta)$, а энергия ε_N в (23) есть сумма выражений (13) с $m = N$ и $n = 0$. Из (23) следует, что энергия возбуждения переходит с одной связи на другую целиком без размена за время $\tau = \pi/\varepsilon_N$. Подчеркнем еще раз, что в гармоническом случае в (23) стоит линейная комбинация всех состояний вида $|N, 0\rangle, |N-1, 1\rangle, \dots, |0, N\rangle$ (см. (20)), которая и приводит к одновременному возбуждению обоих валентных колебаний. Отметим, что поправки к морзевским волновым функциям в (23) есть величины $\sim \beta/2x_e (N-1) \sim 1/10$ при $N \sim 10$, и поэтому ими можно пренебречь, когда $N \gg 1$.

Расщепление ε_N в случае слабосвязанных ангармонических осцилляторов оказывается на несколько порядков меньше константы связи $\beta \sim 100 \text{ см}^{-1}$, что приводит к чрезвычайно большому времени жизни возбуждения на одной валентной связи (в гармоническом случае $\tau \sim 1/\beta$), т. е. имеет место эффект локализации колебательной энергии на одной связи. Причина малости расщепления ε_N кроется в том, что поправки к энергиям симметричного и антисимметричного состояний начинают различаться только в $(N-1)$ -м порядке теорий возмущений по малым параметрам $(\beta/2x_e) \sim \frac{1}{4}$ и $(x_e/\omega) \sim \frac{1}{40}$. Поэтому время локализации возбуждения на валентной связи (расщепление ε_N) резко возрастает (резко убывает) с увеличением числа колебательных квантов N . Энергетическое расщепление ε_N для молекул типа XY_2 , описываемых гамильтонианом (18), дается соотношениями

$$\begin{aligned}\varepsilon_N &= \frac{N^2}{N!} \left(\frac{\beta}{2x_e} \right)^N \cdot 4x_e \quad \text{при } \beta \sim x_e \text{ и } N \gg 1, \\ \varepsilon_N &= 2\beta \left(\frac{x_e}{\omega} \right)^{N-1} \cdot N! \quad \text{при } x_e \gg \beta \text{ и } Nx_e \ll 1.\end{aligned}\tag{24}$$

С помощью этих формул были рассчитаны величины ε_N и τ_N для ряда молекул¹⁹. Результаты расчета представлены в табл. II.

Таблица II

| Молекула | $\omega, \text{ см}^{-1}$ | $\beta, \text{ см}^{-1}$ | $x_e, \text{ см}^{-1}$ | $\varepsilon_N, \text{ см}^{-1}$ ($N=10$) | $\tau_N, \text{ с}$ ($N=10$) | Молекула | $\omega, \text{ см}^{-1}$ | $\beta, \text{ см}^{-1}$ | $x_e, \text{ см}^{-1}$ | $\varepsilon_N, \text{ см}^{-1}$ ($N=10$) | $\tau_N, \text{ с}$ ($N=10$) |
|----------------------|---------------------------|--------------------------|------------------------|--|-----------------------------------|-----------------------|---------------------------|--------------------------|------------------------|--|-----------------------------------|
| H_2O | 3900 | 50 | 100 | $0,2 \cdot 10^{-7}$ | $3 \cdot 10^{-4}$ | H_2Se | 2500 | 8 | 42 | 10^{-10} | 10^{-2} |
| D_2O | 3000 | 50 | 50 | 10^{-5} | $0,5 \cdot 10^{-6}$ | H_2S | 2727 | 5 | 50 | 10^{-10} | 10^{-2} |

Формула (24) показывает, что малость расщепления ε_N обеспечивается высокими степенями малых параметров $(\beta/Nx_e)^N$ и $(Nx_e/\omega)^N$. Поскольку для гидридных валентных связей ($\text{O}-\text{H}$, $\text{C}-\text{H}$, $\text{N}-\text{H}$ и т. д.) $\beta \lesssim x_e \lesssim 100 \text{ см}^{-1}$, $\omega \sim 3000 \text{ см}^{-1}$, то указанные степени в этих случаях будут всегда чрезвычайно малыми. Поэтому в таких молекулах возможно существование долгоживущих локальных мод (ЛМ). Например, ЛМ имеют молекулы углеводородов C_6H_6 , CH_4 и т. д. (см. ниже). Отметим, что Уоллес выполнил численный расчет частот колебаний молекулы воды с модельным гамильтонианом (18) вплоть до уровней с $N=5$ ²². Результаты расчета обнаруживают тенденцию к слипанию уровней при увеличении N . Так, при $N=5$ имеются два уровня с одинаковой энергией в пределах точности машинного расчета *).

*) Аналогичные результаты получены в работе⁹⁵.

Сравнение формул (20), (23) и (24) приводит к выводу о неадекватности описания высоковозбужденных колебаний О—Н связей в молекуле H_2O на языке нормальных колебаний. Действительно, в гармоническом представлении (20) временная волновая функция есть сложная суперпозиция большого числа нормальных возбуждений, в то время как в действительности в нулевом приближении временная волновая функция есть линейная комбинация двух морзевских функций $\psi_N(\xi)\psi_0(\eta)$ и $\psi_0(\xi)\psi_N(\eta)$, каждая из которых, очевидно, является ЛМ в смысле определения (1).

Нетрудно убедиться, что при условии $\omega \gg x_e \gg \beta$ и $N \gg 1$ у гамильтониана (18) часть собственных функций (но не все) имеет вид

$$\Psi_N^{(S, A)}(\xi, \eta) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_N(\xi)\psi_0(\eta) \pm \psi_0(\xi)\psi_N(\eta)] + \text{малые добавки}, \quad (24')$$

где $\psi_N(\xi)$ и $\psi_0(\eta)$ — морзевские функции, причем «малые добавки» дают асимптотически малый вклад ($\sim (\beta/Nx_e)^2$, $(Nx_e/\omega)^2$) в норму волновой функции. Состояния (24) описывают ситуацию, когда почти вся энергия возбуждения с равной вероятностью $\sim 1/2$ локализована либо на одной, либо на другой связи, случаи же более равномерного распределения энергии маловероятны ($\sim (Nx_e/\omega)^2$, $(\beta/Nx_e)^2$, $(\beta/\omega)^2$). Состояния (24), конечно, не являются ЛМ в смысле определения (1), но существенным является то обстоятельство, что временная эволюция ЛМ $\psi_N(\xi)\psi_0(\eta)$ почти полностью описывается функциями (24'). Последнее означает, что волновая функция молекулы в любой момент времени является суперпозицией ЛМ с уровнем возбуждения $\sim N\omega$, если в начальный момент времени волновая функция была ЛМ, с тем же уровнем возбуждения, т. е. $\Psi = \psi_N(\xi)\psi_0(\eta)$.

Возникает вопрос, что означает существование ЛМ в многоатомной молекуле? Сказанное выше позволяет дать следующий ответ: если в молекуле локальное возбуждение определенного типа (например, С—Н-связей) с данной энергией ($E \sim N\omega$) в процессе эволюции остается суперпозицией возбужденных состояний того же типа, то в такой молекуле имеется ЛМ. Если ввести оператор энергии ЛМ $\hat{H}_0(\xi)$, то среднее от этого оператора $\langle \Phi | \hat{H}_0 | \Phi \rangle$ в случае существования ЛМ, соответствующей ξ -колебанию, убывает со временем значительно медленнее, чем в случае чисто гармонических колебаний. На языке волновых функций сказанное означает, что если, например, в молекуле C_6H_6 в начальный момент времени возбуждено колебание определенной С—Н связи с волновой функцией $\psi_N(x_1)\Phi_0(x_2, \dots, x_6, y)$, то временная волновая функция может содержать члены вида $\psi_N(x_2)\Phi_0(x_1, x_3, \dots, x_6, y)$, $\psi_{N-1}(x_1)\Phi_1(x_2, x_3, \dots, x_6, y)$, наконец, $\psi_{N-n}(x_1)\Phi_n(x_2, \dots, x_6, y)$ при условии $N \gg n$, но в ней всегда будут малыми ($\sim (Nx_e/\omega)^2$, $(\beta/Nx_e)^2$) члены $\Phi_{N/2}(x_1)\Phi_{N/2}(x_2) \times \Phi_0(x_3, x_6, y)$, $\Phi_{N/2}(x_1)\Phi_{N/2}(x_2, \dots, x_6, y)$ и т. д. Можно сказать, что состояния локальных мод определенного типа и уровня возбуждения приближенно образуют неприводимое представление временных операторов сдвига e^{-iHt} . Последнее означает, что множество состояний, описывающих локальные моды, распадается на классы, каждый из которых преобразуется сам через себя с течением времени.

В действительности, благодаря эффектам квантового туннелирования эти классы будут перемешиваться, и, кроме того, ЛМ могут распалаться в нелокализованные состояния. Напомним, что в системе двух классических нелинейных осцилляторов может иметь место вечная устойчивость (см. выше). Последнее обстоятельство указывает на необходимость стро-

го квантового рассмотрения при анализе ЛМ в молекулах. На классическом языке описанная ситуация означает, что в фазовом пространстве молекулы на энергетической поверхности $E = \text{const}$ имеются области с отличной от нуля мерой, из которых классическая траектория выходит за время $\tau_{\text{ст}}$ гораздо большее, чем характерные периоды системы $\sim 1/\omega$, $1/\beta$, $1/x_e$, т. е. время стохастизации при наличии ЛМ удовлетворяет условию $\tau_{\text{ст}} \gg \max\{x_1/\omega, 1/x_e, 1/\beta\}$.

Локальные возбуждения, описываемые волновыми функциями (1), могут быть как долгоживущими, так и иметь обычное время жизни $\sim 10^{-11}$ — 10^{-12} с. В первом случае состояния (1) являются квазистационарными с аномально малой шириной, которая порой достигает величины $\Gamma \sim 10^{-10}$ см $^{-1}$. Во втором случае долгоживущим является не отдельное возбуждение (1), а класс возбуждений одного типа и уровня накачки, как это было объяснено выше. Долгоживущие локальные возбуждения характерны для простых молекулярных кристаллов N_2 , H_2 и т. д.⁶ и наблюдались во многих релаксационных экспериментах с жидким и твердым азотом²⁶⁻²⁹, при этом время жизни колебательного возбуждения молекулы N_2 достигает величины $\tau \sim 1$ с. Ситуации, когда состояние ЛМ (1) быстро размешивается (10^{-11} с) по состояниям ЛМ того же типа, наблюдались в ИК спектрах поглощения газообразного бензола^{2,3}, причем время жизни отдельного состояния (1), найденное по ширине ИК спектра, оказывается $\sim 10^{-12}$ с ($\Gamma \sim 100$ см $^{-1}$). В следующих главах будет дано подробное обсуждение упомянутых экспериментов. Перейдем к изложению методов оценки и расчета времени жизни ЛМ.

в) Время жизни локальных мод в многоатомных молекулах и молекулярных кристаллах. Колебательные экситоны

Вычисление времени жизни ЛМ является весьма сложной математической задачей. Трудности, встречающиеся здесь, носят как принципиальный характер ввиду сложности такой системы, как многоатомная молекула, так и возникают ввиду недостаточного значения потенциальной энергии для колебательного движения молекулы. Поэтому, следуя работам авторов^{6, 30, 31}, мы изложим здесь модельный подход к данной проблеме, который, по нашему мнению, позволяет правильно оценить время жизни ЛМ по порядку величины.

Рассмотрим сперва случай молекулярного кристалла, состоящего из двухатомных молекул.

Перечислим некоторые процессы, которые могут приводить к перераспределению энергии, т. е. к изменению квантового числа n . Прежде всего к таким процессам относятся радиационные переходы. Для молекул, имеющих малый дипольный момент (CO , NO и др.), радиационное время жизни для перехода $n \rightarrow (n - 1)$ составляет около 1 с и пропорционально n^{-1} . Для молекул, не имеющих дипольного момента (N_2 , H_2 , O_2 и т. д.), возможны только квадрупольные переходы, время жизни которых n^{-2} (10^6 — 10^7) с³².

Наиболее важными процессами, способствующими изменению n , являются тепловые переходы, происходящие с поглощением нескольких фононов, соответствующих трансляционным колебаниям молекул.

Оценим вероятность передачи одного колебательного кванта сильно возбужденной молекулы на соседнюю молекулу с одновременным поглощением нескольких фононов из решетки. При этом будем считать, что поглощаются самые высокочастотные оптические фононы. В теории безызлучательных переходов^{33, 34} показано, что именно такие процессы наи-

более вероятны. В соответствии с этим ограничимся рассмотрением двух двухатомных молекул, рассматриваемых изолированно *).

Пусть в одной ячейке имеется две молекулы, расстояние между которыми описывается координатой q , совершающей в нулевом приближении гармонические колебания с дебаевской частотой Ω . Взаимодействие этого колебания с внутримолекулярными колебаниями можно описать гамильтонианом следующего вида:

$$\hat{H} = \sum_{i=1,2} \hat{H}_e(x_i) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial q^2} + \frac{m\Omega^2}{2} q^2 \right) + qU(x_1, x_2), \quad (25)$$

где m — приведенная масса молекул, q — некоторая относительная координата. Оператор взаимодействия $qU(x_1, x_2)$ можно представить в виде

$$qU(x_1, x_2) = q(\alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 x_2), \quad (25')$$

где α_1 , α_2 и β_{ij} — константы взаимодействия. Частоты внутримолекулярных колебаний много больше, чем частоты межмолекулярных колебаний ($\omega \gg \Omega$). Вследствие этого можно считать движение молекулярных осцилляторов адиабатическим. При этом их волновые функции $\psi_s(x_1, x_2)$ и собственные частоты $E_s(q)$ будут зависеть от q как от параметра. В первом порядке теории возмущений по $U(x_1, x_2)$ имеем

$$E_s(q) = E_s^{(0)} + qU_{ss'}, \quad (26)$$

$$\psi_s(x_1, x_2|q) = \psi_s^{(0)}(x_1, x_2) + q \sum_{s'} \frac{U_{ss'}}{E_s^{(0)} - E_{s'}^{(0)}} \psi_{s'}^{(0)}(x_1, x_2),$$

здесь $\psi_s^{(0)}$ и $E_s^{(0)}$ — волновые функции и собственные значения гамильтониана $\sum_i \hat{H}_0(x_i)$, а

$$U_{ss'} = \int \int dx_1 dx_2 \psi_s^{(0)} U(x_1, x_2) \psi_{s'}^{(0)}. \quad (27)$$

Полная волновая функция в адиабатическом приближении является произведением волновых функций внутримолекулярного и межмолекулярного движений

$$\Phi_{sv}(x_1, x_2; q) = \psi_s(x_1, x_2; q) \varphi_v^s(q). \quad (28)$$

Функция $\varphi_v^s(q)$ — есть решение осцилляторного гамильтониана с добавкой к потенциальной энергии функции $E_s(q)$. Оператор неадиабатичности, вызывающий переходы в системе, имеет матричные элементы

$$M_{vs}^{v's'} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{U_{ss'}}{E_s^{(0)} - E_{s'}^{(0)}} \left(\int \varphi_v^s(q) \frac{\partial}{\partial q} \varphi_{v'}^{s'}(q) dq \right), \quad (29)$$

и вероятность перехода зависит от них следующим образом ^{33, 34}:

$$W_s^{s'} = \frac{2\pi}{\hbar Z} \sum_{vv'} |M_{vs}^{v's'}|^2 e^{-E_{vs}/\hbar T} \delta(E_{vs} - E_{v's'}), \quad Z = \sum_{sv} e^{-E_{vs}/\hbar T}. \quad (30)$$

Вычисление этой суммы ³⁵ дает следующий результат:

$$W_s^{s'} = \frac{\pi p [n(T)]^p}{(p-1)!} \gamma \delta^{p-1},$$

где

$$p = \frac{E_s^{(0)} - E_{s'}^{(0)}}{\hbar \Omega}, \quad \gamma = \frac{\hbar |U_{ss'}|^2}{m \Omega (E_s^{(0)} - E_{s'}^{(0)})^2}, \quad (31)$$

$$\delta = \frac{(U_{s's'} - U_{ss})^2}{2m \hbar \Omega^3}, \quad n(T) = (e^{\hbar \Omega / kT} - 1)^{-1}.$$

*) Это означает фактически учет взаимодействия с фононами с $k = \pi$ и пренебрежение длинноволновой частью фононного спектра.

Здесь p есть число фононов, которое необходимо поглотить из кристалла, чтобы энергетически был возможен переход из s в s' . Величина p в общем случае не является целым числом, поэтому для того, чтобы удовлетворить закону сохранения, необходимо поглотить один акустический фонон. Учет этого обстоятельства не может изменить вероятность перехода $W_s^{s'}$ по порядку величины, и поэтому, следуя ³⁶, можно считать, что p принимает любые значения согласно (31).

Пусть в начальном состоянии первый осциллятор находился на n -м уровне, а второй — на нулевом; в конечном состоянии первый осциллятор находится на $(n-1)$ -уровне, а второй — на первом уровне. Тогда, используя (13), получим

$$\begin{aligned} p &= p_n = \frac{2x_e\omega_e(n-1)}{\Omega}, & \delta &= \frac{\xi^4(\beta_{11}-\beta_{22})^2}{2\hbar m\Omega^3}, \\ \gamma &= \frac{\xi^4\beta_{12}^2}{2\hbar m\Omega^3 p_n^2}, & \xi^2 &= \frac{\hbar}{\mu\omega_e}. \end{aligned} \quad (32)$$

Приведем численные оценки для вероятности перехода $W_s^{s'}$ в случае кристалла азота N_2 , когда

$$\begin{aligned} \Omega &= 70 \text{ см}^{-1}, \quad \delta \sim \left(\frac{\hbar}{\mu\omega_e}\right)^2 \cdot (1 \text{ \AA})^4 \sim 10^4 \\ \gamma &= \frac{\delta n}{2p_n^2}, \quad W_n = \frac{\pi\Omega n [n(T)]^{p_n}}{2p_n!}. \end{aligned} \quad (33)$$

Например, при $n = 7$, $T = 30 \text{ К}$ имеем $W_7 \sim 10^{-1} \text{ с}^{-1}$, а при гелиевых температурах $T \sim 4 \text{ К}$ $W_7 \sim 10^{-5} \text{ с}^{-1}$; соответствующие времена жизни оказываются равными 10 и 10^5 с . Следует отметить, что процессы с разменом всего колебательного высокочастотного кванта на фононы крайне маловероятны. Действительно, соответствующая вероятность может быть оценена с помощью формулы (33), в которой следует положить $n(T) = 1$ и $p_n = \omega_e/\Omega \sim 2500/70 \sim 36$. Это дает $W \sim 10^{-200} \text{ с}^{-1}$. Приведенные оценки показывают, что при низких температурах $T \sim 30 \text{ К}$ в кристалле N_2 возможно существование долгоживущих локальных возбуждений (ЛМ), время жизни которых при гелиевых температурах лимитируется радиационными переходами ($\tau_p \sim 10^5 \text{ с}$). Аналогичная картина имеет место и для кристаллов O_2 , CO , NO .

Существование долгоживущих локальных возбуждений в простых молекулярных кристаллах (N_2 , H_2 и т. д.) приводит к интересному явлению слипания одноквантовых возбуждений при низких температурах и созданию инверсной заселенности ³⁷. Действительно, одноквантовым возбуждениям энергетически выгодно слипаться (см. формулу (13)). С другой стороны, при низких температурах процессы с поглощением фононов, приводящие к их распаду, крайне маловероятны (см. (31)). В результате влияния этих двух факторов в системе при достаточно низких температурах устанавливается инверсная заселенность колебательно возбужденных молекул.

Перейдем к рассмотрению многоатомных молекул. При оценке времени жизни высоковозбужденных валентных колебаний в таких молекулах важными оказываются следующие обстоятельства. Во-первых, множество колебательных состояний распадается на два класса: класс ЛМ в смысле определения (1) и состояния квазиконтинуума ²³, ²⁵. Взаимодействие между этими двумя типами состояний приводит к уширению уровней ЛМ. И, во-вторых, силы осцилляторов как функции частот переходов имеют отчетливо выраженные максимумы в области частот ЛМ с шириной $\sim 100 \text{ см}^{-1}$ ²⁵. Последнее утверждение согласуется с результатами экспери-

ментов по ИК спектрам поглощения в молекуле бензола^{2, 3}, где как раз и наблюдали подобный спектр. Сказанное означает, что дефект резонанса ΔE_v , ответственного за уширение уровня ЛМ, удовлетворяет условию

$$\Delta E_v = |E_v - E_{v'} - \sum_i m_i v_i| \leq \Omega \leq 100 \text{ см}^{-1}, \quad (34)$$

где E_v и $E_{v'}$ — начальная и конечная энергия высокочастотной ЛМ; v_i — частоты слабозвужденных мод, соответствующих другим степеням свободы; Ω — спектральная ширина участка квазиконтинуума, взаимодействия с которым дает основной вклад в уширение уровней ЛМ. В случае кристалла в качестве Ω можно взять дебаевскую частоту акустических фононов (см. ниже).

Соотношение (34) выражает закон сохранения энергии, когда часть энергии высокочастотной моды ($E_v - E_{v'}$) перераспределяется по другим модам, причем излишек энергии отдается в квазиконтинуум. Таким образом, распад ЛМ представляет собой цепочку последовательных переходов $v \rightarrow v' \rightarrow v'' \rightarrow \dots$ до тех пор, пока энергия ЛМ не сравняется с энергией, переданной в другие моды ($E_v - E_{v_k} \sim E_{v_k}$), и тем самым не наступит полное перемешивание (стохастизация)*. В дальнейшем важно различать время жизни ЛМ, т. е. время стохастизации, и время жизни отдельного уровня ЛМ, которое определяется распадом (34). Как будет показано ниже, время жизни уровня ЛМ весьма нерегулярно зависит от номера возбуждения v , из чего можно заключить, что время стохастизации (распада ЛМ) сильно зависит от уровня возбуждения ЛМ.

Определим порядок резонанса l с помощью соотношения

$$l = |v - v'| + \sum m_i. \quad (35)$$

Величина l характеризует число квантов, участвующих в размене энергии ЛМ (см. (34)).

При оценке ширины уровня ЛМ мы заменим квазиконтинуум эффективным полем фононов. Это можно сделать, поскольку ширина участка квазиконтинуума, взаимодействующего с ЛМ, того же порядка величины, что и дебаевская частота акустических фононов $\Omega \sim 100 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, задача сводится к определению ширины уровня ЛМ молекулы, взаимодействующей с межмолекулярными колебаниями (фононами). Гамильтониан такого взаимодействия можно записать в виде

$$\hat{H}_{\text{int}} = \sum_{k=1}^3 \sum_v g_v(k) (a_v + a_v^\dagger) (c_k + c_k^\dagger), \quad (36)$$

где a_v — оператор уничтожения, описывающий v -е колебание; c_k — оператор уничтожения фонона с импульсом k , $g_v(k)$ — величины, характеризующие взаимодействие фононов с внутримолекулярными модами (для типичных молекулярных кристаллов $g_v \sim 10\text{--}30 \text{ см}^{-1}$).

Ясно, что величина матричного элемента перехода $\langle v | H_{\text{int}} | v', m_i \rangle$ определяется поправками к гармонической волновой функции, обусловленными ангармоническими членами гамильтониана, причем, чем большее число внутримолекулярных мод участвует в процессе, тем более вы-

* Вообще говоря, условие $E_v - E_{v_k} \sim E_{v_k}$ не обязательно означает распад ЛМ. Например, если в кристалле N_2 возбужденная молекула переходит с уровня $v = 15$ на уровень $v = 5$, то, очевидно, локализация энергии еще имеет место. Легко представить аналогичную ситуацию и в многоатомной молекуле, имеющей достаточно много степеней свободы ($s \gg v$), вследствие чего энергия, переданная из ЛМ, приводит к слабому возбуждению большого числа низкочастотных мод (ср. с определением (1)).

сокими по ангармонизму членами определяется величина этого матричного элемента. Поэтому при переходе к резонансам более высокого порядка ширина колебательных уровней должна уменьшаться. Это вполне аналогично уменьшению интенсивности линий при переходе к более высоким обертонам в инфракрасных и комбинационных спектрах молекул.

Возникает вопрос, как быстро ширина уровня Γ убывает с увеличением порядка резонанса l ? В работе авторов³⁰ было показано, что для молекулярных кристаллов типа метана (частоты C—H-колебаний ~ 3000 см⁻¹, ангармонизм $x_e \sim 50$ см⁻¹, взаимодействие между модами $\beta \sim 10$ —50 см⁻¹), увеличение порядка резонанса, вызванное изменением типа резонанса, уменьшает ширину Γ примерно на два порядка.

Этот результат можно получить, выбрав гамильтониан системы в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{int}} + \hat{H}_\Phi, \quad (37)$$

где \hat{H}_Φ — описывает фононы, \hat{H}_{int} — дается формулой (36) и \hat{H}_0 — гамильтониан молекулы, записанной в валентных координатах. При этом потенциальная энергия валентных колебаний выбиралась в виде потенциала Морзе, а взаимодействие между валентными модами имело вид $\sum_{vv'} \beta_{vv'} x_v x_{v'}$ (*). Такой выбор гамильтониана позволяет определить все входящие в него параметры из экспериментальных данных (ω_e , x_e , $\beta_{vv'}$, Ω). Далее, по теории возмущений выписывались диаграммы, описывающие процессы испускания и поглощения фонона, и оценивалось изменение величины амплитуды процесса при изменении типа резонанса. Структура диаграммы, т. е. число различных вершин, входящих в нее, зависит от типа резонанса. Поэтому, зная вклады каждой из вершин (число различных вершин конечно), можно оценить, как меняется вклад диаграммы при том или ином изменении ее структуры, т. е. типа резонанса. Поскольку параметры взаимодействия при каждой вершине известны, можно получить соответствующие оценки.

В качестве примера приведем ширины валентных колебаний C—H-связи в кристалле метана $\Gamma(v)$, вычисленных авторами описанным выше методом в работе³¹ (табл. III).

Из сказанного выше следует, что при переходе к более высоким колебательным уровням тип резонанса благодаря ангармонизму меняется, вследствие чего ширина уровня $\Gamma(v)$ будет чрезвычайно нерегулярной функцией номера колебаний v . Расчет, приведенный в табл. III, подтверждает этот вывод. Из-за резкой зависимости $\Gamma(v)$ в молекуле имеются уровни, время жизни которых на несколько порядков превышает время жизни низлежащих колебательных уровней. Назовем эти уровни критическими. В метане, как это видно из табл. III, критическим является уровень с $v = 6$, его время жизни $\tau = \Gamma^{-1} \sim 10^{-5}$ с $\gg 10^{-12}$ с. Необходимо отметить, что наличие критических уровней в молекулах может существенно влиять на кинетику физико-химических процессов с участием таких молекул³⁸.

Расчет ЛМ метана подтверждает вывод о том, что ширина уровня меняется примерно на два порядка при изменении типа резонанса, ответственного за распад этого уровня. Этот вывод можно пояснить следующей оценкой. В самом деле, гамильтониан, отвечающий приближению

*) См. формулу (18) и ее обсуждение. Следует отметить, что в последнее время в литературе³⁴ появилось утверждение о том, что время колебательной релаксации определяется ангармонизмом межмолекулярных колебаний. Вопрос, на наш взгляд, требует дополнительного изучения.

Таблица III

| ν | $E(\nu), \text{см}^{-1}$ | Тип резонанса | $\Delta E_\nu, \text{см}^{-1}$ | l | $\Gamma(\nu), \text{см}^{-1}$ |
|-------|--------------------------|--|--------------------------------|-----|-------------------------------|
| 1 | 4 540 | $E_1 - E_0 = \nu_{F_2}^*$ | 0 | — | — |
| 2 | 7 440 | $E_2 - E_1 = \nu_{F_2}^{**}) + \nu_{F_2}^{***})$ | 15 | 3 | 1 |
| 3 | 10 115 | $E_3 - E_2 = 2\nu_{F_2}'$ | 95 | 3 | 1 |
| 4 | 12 690 | $E_4 - E_3 = 2\nu_{F_2}'$ | —45 | 3 | 1 |
| 5 | 15 125 | $E_5 - E_4 = 2\nu_{F_2}'$ | —185 | 3 | 1 |
| 6 | 17 420 | $E_6 - E_3 = 2\nu_{F_2} + \nu_{F_2}'$ | —45 | 6 | $2 \cdot 10^{-6}$ |
| 7 | 19 575 | $E_7 - E_5 = \nu_{F_2} + \nu_E$ | —100 | 4 | $2 \cdot 10^{-3}$ |
| 8 | 21 590 | $E_8 - E_6 = \nu_{F_2} + \nu_{F_2}'$ | 90 | 4 | $2 \cdot 10^{-3}$ |
| 9 | 23 465 | $E_9 - E_6 = \nu_{F_2} + 2\nu_E$ | —35 | 6 | $2 \cdot 10^{-2}$ |
| 10 | 25 200 | $E_{10} - E_7 = \nu_{F_2} + 2\nu_{F_2}'$ | —15 | 6 | $2 \cdot 10^{-2}$ |
| 11 | 26 795 | $E_{11} - E_{10} = \nu_E$ | 65 | 2 | 22 |

*) $\nu_{F_2} = 3020 \text{ см}^{-1}$ — частота перехода $1 \rightarrow 0$ валентного колебания C—H-связи.
 **) $\nu_E = 1530 \text{ см}^{-1}$ — частота перехода $1 \rightarrow 0$ колебания валентных углов типа E (тип симметрии),
 ***) $\nu_{F_2}' = 1310 \text{ см}^{-1}$ — частота перехода $1 \rightarrow 0$ угловых колебаний типа F_2

валентных сил, имеет вид

$$\hat{H} = \sum_{\nu} p_{\nu}^2 + U(q_{\nu}) + \sum_{\mu \neq \nu} \beta_{\mu\nu} q_{\mu} q_{\nu}, \quad (38)$$

где $U(q_{\nu})$ — морзевский потенциал, $\beta_{\mu\nu}$ — константы связи между валентными модами.

Матричный элемент перехода, соответствующего резонансу (34), определяется добавками к морзевским волновым функциям, обусловленных перекрестными членами гамильтониана (38), как это было отмечено выше. Учитывая вид (38), нетрудно получить, что добавка к ν -й волновой функции имеет следующий порядок величины ²¹:

$$\Delta\psi_{\nu} \sim \left(\frac{x}{\omega}\right)^{(l/2)-1} \left(\frac{\beta}{\omega}\right)^{\tilde{l}}, \quad (39)$$

где l — порядок соответствующего резонанса; \tilde{l} — число различных мод, участвующих в резонансе; ω — некоторая усредненная частота; β — характерная величина взаимодействия между модами; x — параметр ангармонизма. Для типичных молекул с гидридными связями параметры ω , x и β по порядку равны $\omega \sim 1000 \text{ см}^{-1}$, $x \sim 50 \text{ см}^{-1}$, $\beta \sim 50 \text{ см}^{-1}$. При изменении типа резонанса порядок резонанса l и число участвующих в нем мод \tilde{l} меняется, как правило, на единицу, что приводит, согласно (39), к уменьшению величины $\Delta\psi_{\nu}$ на два порядка ($\sqrt{50/1000} (50/1000) \sim 10^{-2}$), и, следовательно, к такому же уменьшению матричного элемента перехода.

Следует сказать, что из-за неполноты экспериментальных данных и аналитических трудностей учета всех резонансов, дающих вклад в уширение уровней ЛМ, точность приведенного расчета ширины уровней в молекуле метана и аналогичных расчетов других молекул может составлять один-два порядка от получаемых величин.

Из всего изложенного выше можно сделать следующий вывод: ширина уровней ЛМ как функция номера возбуждения изменяется в чрезвычайно

широких пределах (различие может достигать нескольких порядков величины), причем верхняя граница этого изменения составляет величину $\sim 100 \text{ см}^{-1}$ ($\tau \sim 10^{-12} \text{ с}$).

Возникает вопрос, чем же отличаются уровни ЛМ от слабозвужденных нормальных колебаний, которые также приводят к делокализации колебательной энергии за времена $\sim 1/\beta \sim 10^{-12} \text{ с}$? Ответ состоит в следующем: если бы колебания молекулы имели чисто гармонический характер, делокализация колебательного возбуждения валентной связи происходила бы за времена $\sim 1/\beta v \sim 10^{-12}/v$, как это следует из формул (21) и (22), в то время как ангармонизм колебаний ставит нижнюю границу для времени делокализации возбуждения $\tau_{\text{min}} \sim 10^{-12} \text{ с}$, причем в ряде случаев время делокализации может быть чрезвычайно большим, $\tau \gg 10^{-12} \text{ с}$, и даже достигать нескольких секунд (например, в кристалле N_2).

Приведенный выше анализ позволяет дать нижнюю оценку для времени стохастизации $\tau_{\text{ст}}$, т. е. времени полного распада, ЛМ, в зависимости от уровня возбуждения v . Предполагая, что в процессе релаксации ЛМ последовательно проходят уровни $v \rightarrow (v-1) \rightarrow \dots$ и т. д., получим

$$\tau_{\text{ст}}(v) \geq 10^{-12} v \text{ с.} \quad (40)$$

В случае же, если ЛМ попадет на долгоживущий критический уровень, время стохастизации резко возрастает. В противоположность этому при гармоническом характере колебаний время распада локального возбуждения, как это следует из формул (21) и (22), будет $\tau_{\text{ст}} \sim 10^{-12} v^{-1}$, т. е. убывает с ростом уровня возбуждения (для уровней с $v \sim 10$ различие в $\tau_{\text{ст}}$ для гармонического и ангармонического случаев составляет два порядка величины).

Перейдем в анализу экспериментальных данных, касающихся изложенной здесь теории.

2. ИК СПЕКТРОСКОПИЯ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ ПРИ ВЫСОКИХ УРОВНЯХ ВОЗБУЖДЕНИЯ. ОБЗОР ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ПО ИК СПЕКТРАМ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

В последние годы осознана полезность концепции ЛМ и имеется большое количество работ, в которых ИК-спектры многоатомных молекул с гидридными связями ($\text{C}-\text{H}$, $\text{O}-\text{H}$, $\text{D}-\text{H}$, $\text{C}-\text{D}$ и т. д.) анализируются на основе теории ЛМ^{2-5, 39-49}. Создание высокочувствительной регистрирующей аппаратуры*) и мощных лазерных источников позволяет в настоящее время получать ИК спектры, соответствующие колебательным обертонам с уровнем возбуждения $v = 7^2$. Так, в обзоре³ приведены спектры поглощения жидкого бензола C_6H_6 и $\text{C}_6\text{H}_5\text{D}$ для обертонов, соответствующих колебаниям $\text{C}-\text{H}$ -связи. На рис. 2 представлена полоса поглощения для обертонов $0 \rightarrow 7$ в молекулах C_6H_6 и $\text{C}_6\text{H}_5\text{D}$. Из рисунка видно, что форма и положение полосы не зависят от степени дейтерирования. Спектры поглощения для обертонов показаны на рис. 3³. Положение полос хорошо описывается формулой, соответствующей потенциалу Морзе

$$E = (A + Bv) v, \quad (41)$$

с $A = 3095 \text{ см}^{-1}$, $B = 159 \text{ см}^{-1}$, $w = A - B = 3046 \text{ см}^{-1}$.

Далее, в работе³ на основе экспериментальных данных вычисляются силы осцилляторов $\text{C}-\text{H}$ -связи для обертонов $v \leq 7$ в молекулах C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{D}$ и C_6HD_5 (рис. 4). В пределах экспериментальных ошибок различий нет.

*) В настоящее время регистрируются линии ИК спектров, интенсивность которых составляет величину $\sim 10^{-8}$ от интенсивности основного перехода $0 \rightarrow 1$.

Барбери и Альбрехт вычислили силы осцилляторов С—Н- и С-связей на основе модели ЛМ, выбирая в качестве потенциальной энергии С—Н-колебаний потенциал Морзе и полином четвертой степени ⁴⁸. Оператор дипольного момента выбирался в виде $M = M_0 + M_1x + M_2x^2$. Показано, что, подбирая параметры потенциала и дипольного момента, можно

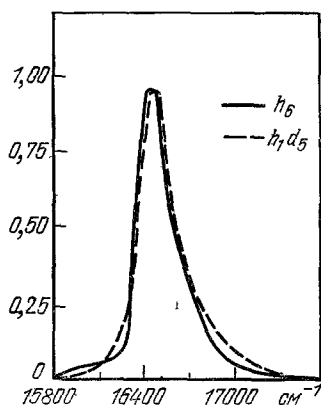


Рис. 2. Спектры поглощения бензола h_6 и бензола h_1d_5 в красной области спектра. Интенсивности спектров нормированы на единицу в пике поглощения

удовлетворительно ($\sim 1\%$) описать положение и интенсивности обертонов с $v \leq 6$ в молекуле бензола при различной степени дейтеризации. Авторы высказывают мысль о возможности описания ИК спектров С—Н-колебания в разных молекулах, если надлежащим образом подобрать

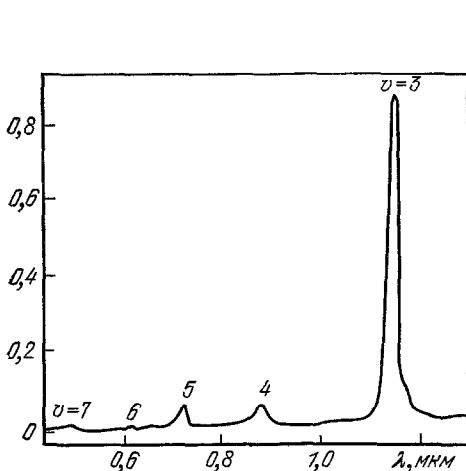


Рис. 3. Обертоны спектров поглощения в жидком бензоле.

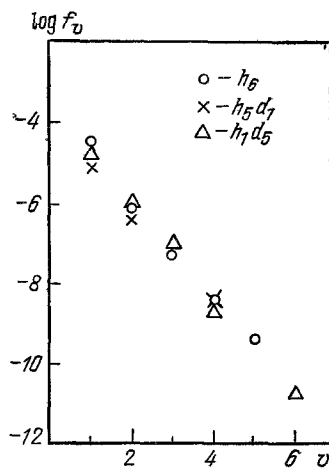


Рис. 4. Силы осцилляторов одной С—Н-связи в молекуле бензола в зависимости от номера возбуждения v при различных степенях дейтерирования.

параметры (одинаковые для всех молекул) потенциальной энергии валентного колебания и учесть в дипольном моменте члены более высокого порядка.

Независимость положения и формы полос ИК спектров бензола от степени дейтерирования получает естественное объяснение на основе концепции ЛМ. Спектры поглощения и времена жизни колебательных уровней

в бензоле исследовались также в работах ⁵⁰⁻⁵⁴. Полученные в них результаты тоже говорят в пользу существования ЛМ.

Детальные эксперименты по спектрам поглощения в области колебательных обертонов газообразного бензола при различных степенях дейтерирования выполнены Бреем и Бэрри (см. 20). Они сняли спектры поглощения h_1 , h_2 , h_5 и h_6 *) дейтероаналогов в области обертонов колебания С—Н-связи, соответствующих квантовым числам $\nu = 5, 6$ и 7. По результатам эксперимента была установлена эмпирическая формула для сечения поглощения фотона σ в максимуме полосы поглощения

$$\sigma \approx 3,7n \cdot 10^{-(20+\nu)} \text{ (см}^2\text{)}, \quad (42)$$

где n — число водородных атомов; ν — номер колебания. Формула (42) ясно указывает, что фотон поглощается одной из С—Н-связей.

Спектры, снятые в этой работе с точностью до 1 см^{-1} , показали, что положение максимума полосы поглощения не зависит от степени дейтерирования (табл. IV).

Т а б л и ц а IV

| $0 \rightarrow \nu$ | h_1 | h_2 | h_5 | h_6 | $E(\nu)$ |
|------------------------|--------|--------|--------|--------|----------|
| $\nu(0 \rightarrow 1)$ | 3 061 | 3 075 | 3 070 | 3 047 | 3 047 |
| $\nu(0 \rightarrow 5)$ | 14 079 | 14 079 | 14 085 | 14 089 | 14 081 |
| $\nu(0 \rightarrow 6)$ | 16 559 | 16 551 | 16 550 | 16 550 | 16 550 |
| $\nu(0 \rightarrow 7)$ | | | | 18 903 | 18 905 |

ν — частоты переходов максимума полос поглощения.

Энергия переходов $E(\nu)$ хорошо описывается формулой (41) с $A = 3104,6 \text{ см}^{-1}$ и $B = -57,7 \text{ см}^{-1}$. Исходя из этого, авторы работы ²⁰ делают вывод о существовании в молекуле бензола ЛМ, соответствующих высоковозбужденным колебаниям валентных связей.

Приведем спектры полос поглощения, полученные в работе ² (рис. 5—8). Легко заметить, что формы полос обертонов слабо зависят от степени дейтерирования, в то время как форма полосы основного перехода значительно меняется в зависимости от степени дейтерирования. Это находит естественное объяснение в рамках концепции локальных мод. В самом деле, ЛМ, соответствующие высоковозбужденным колебаниям различных валентных связей, эффективно слабо взаимодействуют между собой, а также с другими степенями свободы (малость энергетического расщепления ε_N согласно формуле (24)). Отсюда следует, что высоковозбужденные колебания валентных связей являются независимыми, и поэтому формы полос поглощения обертонов слабо зависят от степени дейтерирования. Напротив, колебательные состояния с $\nu = 1$ взаимодействуют намного сильнее (энергетическое расщепление ε_1 в этом случае $\sim \beta \sim 100 \text{ см}^{-1}$), и поэтому происходит значительное перемешивание мод, соответствующих различным степеням свободы. Очевидно, что характер перемешивания и энергетические сдвиги в этом случае сильно зависят от степени дейтерирования, что и ведет к изменению формы полос.

Отметим также работы ^{55, 56}, где были сняты колебательные спектры С—Н-мод в молекулах нафталина и этанола для переходов с $\nu = 2, 3, 4$,

*) Индекс у буквы h означает число водородных атомов в молекуле бензола (остальные замещены атомами дейтерия).

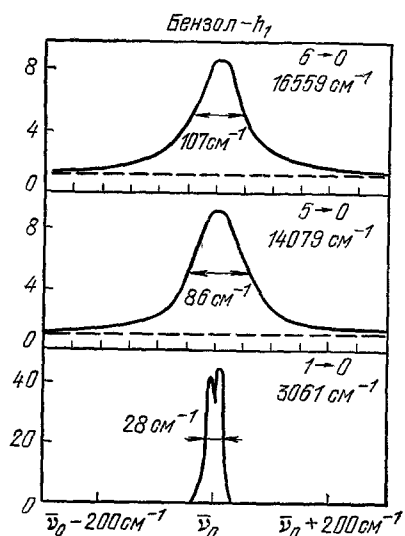


Рис. 5. Спектры поглощения бензола h_1 для $v = 1, 5, 6$.

Интенсивность спектров в произвольных единицах.

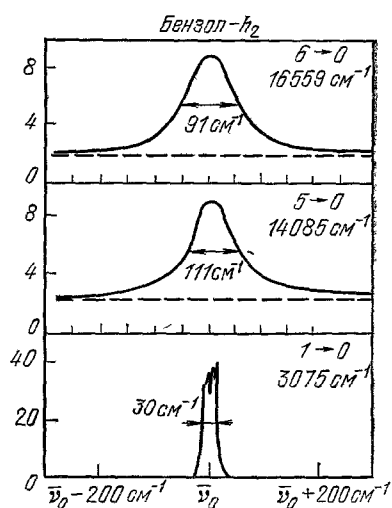


Рис. 6. Спектры поглощения бензола h_2 для $v = 1, 5, 6$.

Интенсивность спектров в произвольных единицах.

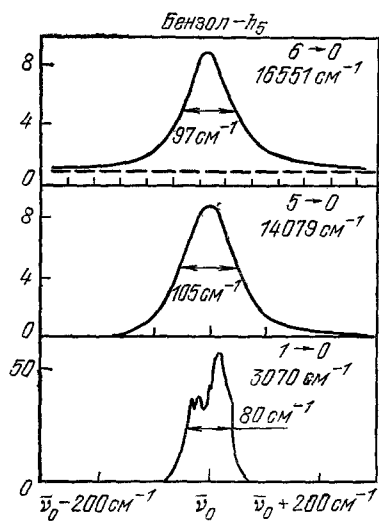


Рис. 7. Спектры поглощения в бензоле h_5 для $v = 1, 5, 6$.

Интенсивность спектров в произвольных единицах.

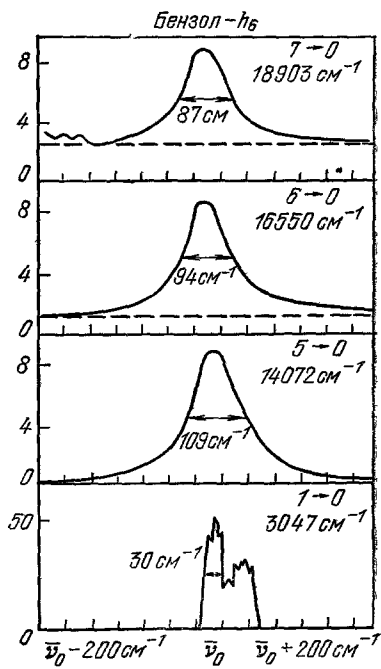


Рис. 8. Спектры поглощения бензола h_6 для $v = 1, 5, 6, 7$.

Интенсивность спектров в произвольных единицах.

5, 6. Эти спектры описываются формулой (41), причем значения параметров A и B с точностью 5% совпадают с параметрами бензола. Последнее обстоятельство явно свидетельствует в пользу концепции ЛМ. Аналогичные результаты получены в ⁵⁷, где был снят колебательный спектр С—О-моды в молекуле бензофенола. Найденная зависимость также описывается формулой (41).

Описанные эксперименты показывают, что колебания валентных связей С—Н, D—Н происходят независимо друг от друга. Поэтому можно ожидать, что среди колебательных состояний молекулы будут комбинации ЛМ, соответствующие возбуждению одновременно нескольких валентных связей (ЛМ) типа $|v, v' \rangle$, $|v, v', v'' \rangle$ и т. д. Действительно, в ИК спектре 4-триметилпентана имеются слабовыраженные пики, которые можно отнести к комбинационной локальной моде $|2, 2 \rangle$ ⁴⁷. В ИК спектре дихлорметана также имеются слабовыраженные пики, которые интерпретируются как комбинационные ЛМ ⁵⁸. Ввиду слабой интенсивности линий, соответствующих комбинационным модам, и ее резкого уменьшения с ростом уровня возбуждения v переходы $|0 \rangle \rightarrow |v, v' \rangle$ наблюдать чрезвычайно трудно. В этой связи интересной является работа Барбэри и Альбрехта ⁴⁹, которые проанализировали ИК спектры бензола и тетраметилсилана (TMS, $[\text{CH}_3]_4\text{Si}$), соответствующие уровням возбуждения $v = 2, 3, 4, 5$ и 6. Оказалось, что в ИК спектре молекулы TMS наблюдаются комбинационные ЛМ, соответствующие переходам $|0 \rangle \rightarrow |11 \rangle$, $|0 \rangle \rightarrow |2, 1 \rangle$, $|0 \rangle \rightarrow |3, 1 \rangle$, $|0 \rangle \rightarrow |2, 2 \rangle$ и $|0 \rangle \rightarrow |5, 1 \rangle$, которые описывают одновременное возбуждение двух валентных С—Н-связей. Положение полос поглощения описывается моделью ЛМ с точностью $\leq 1\%$, причем параметры A и B в формуле (41) соответственно равны 3000 и -59 см^{-1} . В спектре бензола комбинационные моды наблюдаются лишь для переходов $|0 \rangle \rightarrow |1, 1 \rangle$ и $|0 \rangle \rightarrow |2, 1 \rangle$.

Авторы этой работы произвели расчет ИК-спектров на основе модели ЛМ. Гамильтониан, описывающий колебания С—Н-связей, был выбран в форме (18) с тремя валентными модами для молекул TMS и шестью модами для молекулы бензола. Константы взаимодействия между ЛМ подбирались так, чтобы описать спектр фундаментальных частот. В результате положение полос поглощения описывается с точностью $\leq 1\%$. При вычислении интенсивностей спектров дипольный момент выбирался в линейном приближении. Точность описания при этом составляет $\sim 100\%$, однако тенденция уменьшения интенсивности при переходе к более высоким обертонам и комбинационным ЛМ передается правильно. Малую точность в предсказании интенсивностей ИК спектров авторы объясняют необходимостью учета более высоких степеней в разложении дипольного момента.

Примечательно, что колебательные уровни, рассчитанные описанным выше способом, группируются около энергий, соответствующих не взаимодействующим между собой локальным модам. При этом расщепление между уровнями различной симметрии быстро убывает с ростом уровня возбуждения v в полном согласии с формулой (24). Примесь состояний $|v, v-1 \rangle$ к состоянию $|v, 0 \rangle$ тоже быстро убывает с увеличением v , чем и объясняется резкое падение интенсивностей комбинационных мод с ростом уровня возбуждения.

Анализ обертонов и комбинационных ЛМ ИК спектров в галогенозамещенных этана и метана был выполнен в работах ^{73, 74}. Так, в работе ⁷⁵ рассматриваются переходы $0 \rightarrow 3, 4, 5$ в области $7000\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$ для жидких 1, 1, 2, 2-тетрахлорэтана, 1, 1, 2, 2-тетрабромэтана и пентахлорэтана, и спектры газообразных пентахлорэтана и пентабромэтана. На основе модели ЛМ вычислены частоты и параметры ангармоничности

С—Н-колебаний. Эти величины оказываются не зависящими от вида молекулы и одинаковы для жидкой и газовой фазы с точностью $\sim 5\%$. Обнаружено увеличение взаимодействия валентных колебаний с деформационными с ростом уровня возбуждения v . Последнее можно объяснить уменьшением частоты перехода $v \rightarrow (v-1)$ валентного колебания при увеличении v , в результате чего разница в частотах деформационных и валентных колебаний уменьшается, и могут появиться резонансы более низкого порядка.

Приведенные экспериментальные данные и теоретические соображения показывают, что колебательные уровни молекулы распадаются на два класса: уровни, соответствующие ЛМ и их комбинациям, и уровни квазиконтинуума. Взаимодействие между этими двумя классами состояний обуславливает уширение ЛМ и в конечном счете приводит к их распаду. Все изложенное выше определенно указывает на неадекватность описания колебаний в терминах нормальных мод при высоких уровнях возбуждения *). Это хорошо видно на примере высоковозбужденной О—Н-связи в молекуле воды, которая в нулевом приближении хорошо описывается морзевской функцией, в то время как в нормальных модах это есть сложная суперпозиция функций Эрмита (см. формулы (20) и (23), а также формулу (18) и комментарий к ней).

Следует подчеркнуть, что представление ЛМ не только удобно в математическом отношении, но и соответствует, по-видимому, физической реальности. В связи с этим отметим интересный обзор Бломбергена и Яблоновича ²⁵, в котором указано на широкие возможности лазерной химии, связанные с существованием ЛМ в многоатомных молекулах. В частности, высказывается предположение, что с помощью возбуждения определенных ЛМ молекулы можно добиться изменения хода химических реакций, ускоряя их в одном направлении и подавляя в другом. Например, представляется очень заманчивым, возбуждая соответствующие ЛМ, вызывать диссоциацию молекулы по заранее выбранной валентной связи. Имеющиеся в настоящее время эксперименты по селективному поглощению лазерного излучения, вызывающего увеличение скорости диссоциации одной из компонент молекулярной смеси, объясняются быстрым прохождением низлежащих колебательных уровней, переходом в квазиконтинуум и дальнейшим разрывом по наиболее слабой связи молекулы ⁶⁹. Интересующихся вопросами лазерной химии, возникающими в связи с возможностью локализации колебательной энергии в определенных частях молекулы (ЛМ), отсылаем к обзорам ^{60, 72}.

В заключение этой главы отметим, что существование ЛМ может проявиться и в электронных переходах молекулы. Так, например, в работе ⁶¹ были измерены вероятности безызлучательных переходов $|S_1, v=1\rangle \rightarrow |S_0, \text{contin.}\rangle$ и $|S_1, v=0\rangle \rightarrow |S_0, v_0>^{**})$ в молекуле бензола. Было найдено, что вероятность перехода в первом случае на три порядка больше, чем во втором. Это указывает на то, что при переходе $|S_1, v=1\rangle \rightarrow |S_0, \text{contin.}\rangle$ вся колебательная энергия в основном электронном состоянии локализуется на валентной связи. А затем, поскольку эта энергия превышает порог диссоциации С—Н-связи и время делокализации колебательной энергии по другим степеням свободы больше времени диссоциации $\tau_D \sim 10^{-13}$ с, происходит разрыв связи, т. е. переход в непрерывный спектр. Если бы время перераспределения колебательной энергии С—Н-связи было $\sim 10^{-13}$ с, вероятности диссо-

*) Это хорошо видно на примере численного расчета фазовых траекторий в молекуле H_2O на основе классической модели ⁶⁸.

**) S_0 и S_1 — основное и возбужденное синглетные состояния.

циации и перехода $|S_1, v = 0\rangle \rightarrow |S_0, v_0\rangle$ были бы величинами одного порядка.

Ловец и Зибранд вычислили факторы Франка — Кондона для указанных переходов, пользуясь гипотезой ЛМ⁶². Для отношений этих факторов как функции энергии E они получили следующую кривую (рис. 9). Резкое возрастание (на порядок) этого отношения в области порога диссоциации ($E = 44\,000\text{ см}^{-1}$) качественно согласуется с экспериментом.

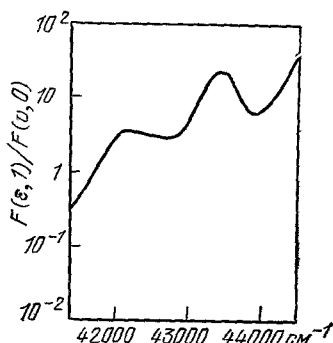


Рис. 9. Отношение факторов Франка — Кондона для преддиссоциации с уровня $v(S_1)=1$ и для внутренней конверсии с уровня $v(S_1)=0$ в бензоле

Однако количественного согласия нет (не хватает двух порядков в вероятности перехода). Подробное обсуждение роли ЛМ в безызлучательных переходах и расчеты сил осцилляторов в молекулах сопряженных углеводородов можно найти в обзоре⁹³.

3. ЛОКАЛЬНЫЕ МОДЫ И РЕЛАКСАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ

Как уже говорилось в гл. 1, ангармонизм колебаний приводит к существованию ЛМ в молекулах, причем время жизни ЛМ значительно возрастает по сравнению со случаем чисто гармонических колебаний, описываемых нормальными модами. В связи с этим большой интерес представляют эксперименты, в которых непосредственно измеряется время распада колебательных уровней. Причиной, вызывающей колебательную релаксацию, является внутримолекулярное и межмолекулярное взаимодействие. Рассмотрим сперва внутримолекулярную релаксацию, играющую главную роль в многоатомных молекулах.

а) Внутримолекулярная релаксация колебательной энергии в многоатомных молекулах

Как известно, в спектроскопии различают два времени релаксации колебательных возбуждений T_1 и T_2 : первое описывает релаксацию заселенностей колебательных уровней, а второе — фазовую релаксацию, причем $T_2 < T_1$. При релаксации заселенностей энергия возбуждения определенного типа колебаний переходит в квазиконтинуум (термостат). Математически это выражается обращением в нуль коэффициента при волновой функции, описывающей данный тип колебаний (затухание). При фазовой релаксации происходит расфазировка фаз волновых функций, описывающих данный тип колебаний (например, C—H-колебание). Это приводит к тому, что если в начальный момент фазы волновых функций были таковы, что энергия возбуждения локализовалась на одной из C—H-связей, то через время T_2 фазы рассогласуются, и возбуждение

делокализуется по всем С—Н-связям (см. формулу (20)). С точки зрения концепции ЛМ в данном случае произошел распад уровня ЛМ, поскольку энергия возбуждения одной связи размещалась по всем связям.

Приведенные рассуждения показывают, что как фазовая релаксация, так и релаксация заселенностей приводят к распаду локального колебания. Поэтому время жизни уровня ЛМ можно получить, исходя из ширины ИК спектра, чем мы в дальнейшем будем неоднократно пользоваться. Для уровней, соответствующих валентным колебаниям С—Н-связей в молекуле бензола ², получим таким образом время жизни $\tau \sim 10^{12}$ с ($\Gamma \sim 100$ см⁻¹; см. рис. 5—8). Та же оценка для времени жизни С—Н-мод на основе ИК спектров получается и для молекул этанола и нафталина ⁵⁵⁻⁵⁶, а также и для комбинационных мод в молекулах С₆Н₆ и [СН₃]₄Si ⁴⁸. Отметим, что ширина резонансных ИК линий и, следовательно, время жизни ЛМ, соответствующих валентным колебаниям С—Н-связей, оказываются одинаковыми для твердой, жидкой и газообразной фазы ², ³, ⁵⁰⁻⁵⁵. Это обстоятельство определенно указывает на то, что основной вклад в уширение ЛМ вносит внутримолекулярное взаимодействие. Такое положение имеет общий характер. Действительно, частоты валентных колебаний гидридных связей ~ 3000 см⁻¹, взаимодействие между различными модами ~ 100 см⁻¹, в то же время дебаевская частота акустических фононов $\sim 100-200$ см⁻¹ и константа межмолекулярного взаимодействия $\sim 10-50$ см⁻¹, поэтому внутримолекулярному размену энергии будут соответствовать резонансы более низкого порядка, и, следовательно, основной вклад в уширение ЛМ будет давать внутримолекулярное взаимодействие. Сказанное выше согласуется с существованием в молекулах ЛМ и квазиконтинуума, ответственного за их уширение, как это показано в обзоре ²⁵.

В работе ⁶³ было измерено непосредственно время жизни колебательных уровней, соответствующих колебанию С—Н-связей в молекулах С₂Н₅ОН и СН₃ССl₃. Оно оказалось равным $10^{-11}-10^{-12}$ с. Имеются также результаты, указывающие на существование долгоживущих колебательных уровней в многоатомных молекулах. Так, время релаксации уровня с частотой 1385 см⁻¹ в нафталине при температуре $T = 1,6$ К есть величина $\sim 10^{-10}$ с ⁶⁴. Авторы объясняют такое большое время жизни колебательного уровня по сравнению с временами жизни уровней с $\nu = 1$ в молекулах, изученных в работе ⁶³, где $\tau \sim 10^{-12}$ с, отсутствием резонанса достаточно низкого порядка (причем l , порядок резонанса, определяется аналогично соотношениям (34) и (35)). Аналогичные результаты для времени релаксации колебания С—Н-связи с $\nu = 1$ в кристалле кумарина-6 и этаноле ($\tau \sim 10^{-11}-10^{-12}$ с) получены в ⁶⁵⁻⁶⁷. Причем в работе ⁶⁷ установлено, что частота 2920 см⁻¹ С—Н-колебания размещается на две частоты 1450 см⁻¹ деформационного колебания. Наличие такого резонанса (порядок резонанса $l = 2$) и является причиной столь малого времени жизни.

Отметим интересный факт сужения полос ИК спектров и, следовательно, увеличения времени жизни при переходе к более высоким обертонам в молекуле нафталина ⁵⁵. Аналогичное сужение формы полосы в парах бензола отмечено в работе ⁷⁵. Этот факт есть следствие ангармонизма колебаний, который, как это объяснено в разделе а) гл. 1, может приводить к уменьшению связи ЛМ с другими колебаниями при переходе к более высоким уровням возбуждения. Геллер с сотрудниками на основе классического рассмотрения изучали межмодовый перенос энергии в многоатомной молекуле ⁷⁶. Они показали, что в отдельных случаях ангармонизм колебаний существенно снижает вероятность передачи энергии между резонирующими модами. Расчет ширины обертонов ИК спектров с

использованием классических траекторий в фазовом пространстве выполнен в работе ⁷⁷.

Приведенные экспериментальные данные показывают, что время жизни колебательных возбуждений С—Н-связи, соответствующих уровням с $v \leq 7$, составляет величину $\tau \geq 10^{-12}$ с, что согласуется с оценкой (40) для времени стохастизации (разрушения ЛМ) $\tau_{\text{ст}}$. Подчеркнем, что в случае гармонических колебаний время жизни локального возбуждения с $v = 7$ было бы $\sim (10^{-12}/7)$ с, соответственно ширина уровня $\Gamma \sim 7 \cdot 100 = 700 \text{ см}^{-1}$.

Имеющийся в настоящее время экспериментальный материал позволяет получить время жизни высоковозбужденного уровня ЛМ в многоатомной молекуле, лишь оценивая ширину полос ИК спектров. По этой причине нет возможности что-либо сказать о временной картине распада локального возбуждения. В то же время было бы весьма интересным непосредственное экспериментальное наблюдение динамики переходов молекулы по уровням ЛМ посредством измерения заселенностей уровней $n_v(t)$ в процессе распада локального возбуждения *). Такие измерения позволят установить последовательность переходов при распаде ЛМ, найти зависимость времени жизни уровня от его номера $\tau(v)$ и определить время распада ЛМ, т. е. время стохастизации $\tau_{\text{ст}}$. Знание функции $\tau(v)$ даст возможность проверить, имеет ли молекула долгоживущие (критические) уровни, к появлению которых может приводить ангармонизм колебаний ^{6, 30, 31, 76}. Отметим, что, хотя зависимость $\tau(v)$ можно получить из оценки ширины ИК спектров **), время стохастизации $\tau_{\text{ст}}$ получить таким образом нельзя, поскольку из экспериментов по ИК спектрам нельзя установить, размешалась ли полностью вся энергия локального возбуждения по колебательным модам молекулы, или только ее часть при переходах типа $v - (v - 1)$, $v - (v - 2)$ и т. п. ***).

Стохастизация колебаний на примере молекул SF_6 и CF_3I была изучена в работах ⁷⁸⁻⁸⁰. Молекулы SF_6 и CF_3I возбуждались CO_2 -лазером, настроенным на частоты вблизи ν_1 -моды молекулы CF_3I и ν_3 -моды молекулы SF_6 ($\sim 1000 \text{ см}^{-1}$). Затем с помощью зондирующего импульса, задержанного относительно возбуждающего импульса, снимались КР спектры на частотах ν_2 -моды молекулы CF_3I и ν_1 -моды молекулы SF_6 . Оказалось, что интенсивность спектров не меняется в интервале времен 10^{-9} с — 10^{-6} с и не зависит от давления газа, причем давление достигало значений, когда становится существенной столкновительная V—V-релаксация. Поскольку интенсивность антистоксовых линий пропорциональна колебательной энергии, запасенной в комбинационной моде $J \sim \epsilon$, независимость интенсивности от времени и давления означает отсутствие межмодового обмена энергии, т. е. распределение энергии по колебательным модам является равновесным, причем это распределение устанавливается за время действия возбуждающего импульса (10^{-9} с). Было установлено, что поглощенная молекулой энергия, при которой наступает равновесное распределение, должна быть больше 4000 см^{-1} в случае SF_6 и больше 6000 см^{-1} в случае CF_3I . Эти эксперименты показывают, что время стохастизации колебаний при энергиях возбуждения, больших 4000 см^{-1} в SF_6 и 6000 см^{-1} в CF_3I , меньше, чем 10^{-9} с ****). Соответственно время жизни ν_1 -моды в

*) Для двухатомных молекул имеются эксперименты, где получены зависимости $n_v(t)$ (см. ниже).

**) Ясно, что точное определение $\tau(v)$ получается из временной функции населенностей уровней $n_v(t)$.

***). Измерение населенностей $n_1(t)$ в молекулах $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и CH_3CCl_3 , выполненное в работе ⁶³, относится к одноквантовым возбуждениям ($v = 1$).

****) Предполагается, что равновесность распределения эквивалентна стохастичности колебаний.

SF_6 и ν_3 -моды в CF_3I при соответствующих уровнях возбуждения будет меньше 10^{-9} с.

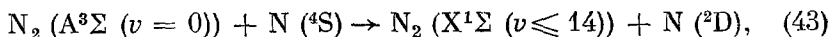
В⁸⁰ на основе модельного расчета получена волновая функция колебательного движения молекулы SF_6 . Показано, что при $E > E_{\text{стсх}} = 4000 \text{ см}^{-1}$ волновая функция есть линейная суперпозиция большого числа состояний, каждое из которых входит с малым весом. Функции такого вида и означают на квантовом языке стохастичность движения. В противоположность этому волновая функция ЛМ, согласно определению (1), имеет вид $\psi_v(x)\psi_0(y)$, и если разность энергетических уровней ЛМ много больше их уширения $E_v - E_{v-1} \gg \Gamma(v)$, то это и означает существование ЛМ. Приведенные выше данные по изучению колебаний C—H-связи дают $E_v - E_{v-1} \sim 3000 \text{ см}^{-1}$, $\Gamma(v) \sim 100 \text{ см}^{-1}$, что и означает локальность этих колебаний.

б) Релаксация колебательной энергии в простых молекулярных кристаллах и жидкостях

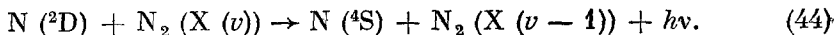
Как показывают оценки, полученные в разделе в) гл. 1, время жизни высоковозбужденных колебательных уровней в простых молекулярных кристаллах типа N_2 , H_2 , O_2 может достигать величин ~ 1 с. Именно, в простых молекулярных кристаллах и жидкостях наиболее отчетливо проявляется эффект нелинейности колебаний, приводящий к значительному увеличению времени локализации возбуждения на одной молекуле при уровнях возбуждения $v \geq 2$. В случае гармонических колебаний колебательные состояния с $v \geq 2$ благодаря эквидистантности уровней релаксировали бы к состояниям с $v = 1$ за время $\sim (10^{-12} \text{ с} - 10^{-11} \text{ с})$.

В настоящее время имеется значительное число данных по измерению времен жизни колебательных возбуждений в двухатомных молекулах, показывающих, что $\tau_k \gg 10^{-12}$ с. Например, радиационное время жизни для перехода $A^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^+$ в молекулах N_2 , помещенных в матрицу инертных газов (Ne, Ar, Kr, Xe) при температурах 1,7 К и 4,2 К, оказывается ~ 1 с²⁶. Это означает, что колебательная дезактивация происходит за время $\tau_k \sim 1$ с. В молекуле CO, обладающей дипольным моментом, время колебательной релаксации $\tau_k \sim 10^{-6} - 10^{-4}$ с⁸¹.

Интересный эксперимент по измерению времени жизни колебательных возбуждений в молекуле азота выполнили Дресслер с сотрудниками²⁷. Твердый азот при температуре от $T = 4,2 \text{ К}$ до $T = 18 \text{ К}$ облучают электронным пучком. В результате образуются триплеты $\text{N}_2(A^3\Sigma, v = 0)$ и атомы азота в основном состоянии $\text{N}(^4S)$. Затем происходит реакция



в результате которой образуется атом азота в электронно-возбужденном состоянии $\text{N}(^2D)$. После этого идет реакция с испусканием фотона



С помощью спектрометра определяют спектральный состав излучения и временную зависимость $I_v(t)$, по которой находят время тушения флуоресценции. Результаты измерений представлены на рис. 10—12. Время радиационного перехода $\text{N}(^2D) \rightarrow \text{N}(^4S)$ есть величина ~ 20 с. Поэтому из временной зависимости $I_v(t)$ следует, что время колебательной релаксации $\tau_k \sim 1$ с.

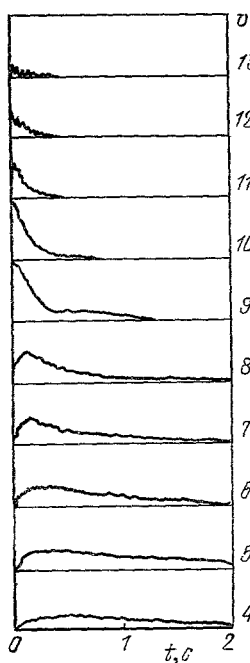


Рис. 10. Кривые распада колебательно-возбужденных уровней $J_v(t)$ при температуре $T = 4,2$ К.

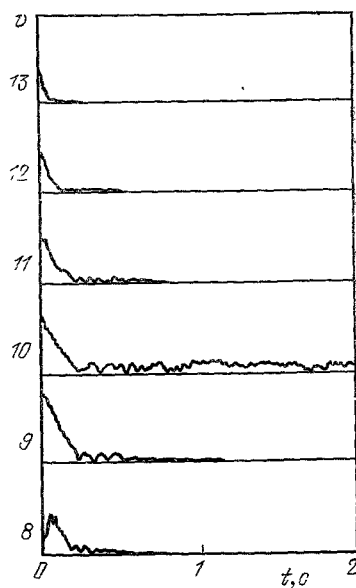


Рис. 11. Кривые распада колебательно-возбужденных уровней $J_v(t)$ при $T = 18$ К.

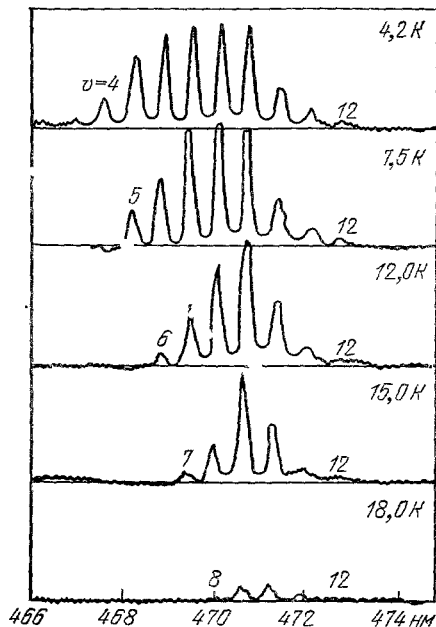


Рис. 12. Относительные интенсивности линий в твердом азоте $J_v = \int_0^{\infty} J_v(t) dt$.

Причины, по которым возникают долгоживущие ЛМ в кристаллах (внутримолекулярный ангармонизм и большая разность частот внутримолекулярных и межмолекулярных колебаний), имеют место и в жидкостях при достаточно низких температурах. В экспериментах с жидким азотом при $T = 77$ К, а также с жидким азотом при наличии примесей O_2 , CO и CN_4 , было найдено, что время распада одноквантовых возбуждений в этих молекулах $\tau_k \sim 1$ с^{28, 29}.

Отметим, что увеличение времени распада одноквантовых возбуждений по сравнению с характерным временем $\sim 10^{-12}$ с наблюдалось и в полярных жидкостях, где разница внутримолекулярных и межмолекулярных частот меньше и большую роль играет вращение молекул, ускоряя релаксацию. Например, в молекулах $HC1$ в жидком состоянии время распада $\tau_k \sim 10^{-9}$ с³².

в) Эффект слипания квантов.

Колебательные экситоны

Как отмечалось в разделе в) гл. 1, в двухатомном молекулярном кристалле одноквантовое возбуждение при низких температурах выгодно слипаться в двухквантовые возбуждения, поскольку при этом понижается полная энергия ангармонических осцилляторов. В результате этого в таком кристалле может возникнуть инверсная заселенность. Теоретический анализ этого явления и вывод соответствующего выражения для распределения молекул по колебательным уровням в режиме стационарной накачки выполнены в работе³⁷.

Поскольку многоквантовые возбуждения имеют время жизни, много большее времени прохождения акустического фонона через зону $\tau \sim \Omega^{-1} = 10^{-12} - 10^{-13}$ с, такие возбуждения можно назвать колебательными экситонами. Эти колебательные экситоны диффундируют по кристаллу, причем коэффициент диффузии уменьшается с ростом энергии экситона.

Явления слипания и образования инверсной заселенности

наблюдались в работе³³, где был снят спектр ИК флуоресценции молекулы CO , находящейся в твердом Ne и Ar , и его зависимость от времени. Время распада возбуждений на фононы оказалось $\sim 10^{-2}$ с. Было найдено, что интенсивность флуоресценции с уровня $v = 2$ сначала возрастает от нуля до некоторой величины, а затем начинает убывать (рис. 13). Это означает, что идет реакция



в результате которой образуются возбуждения с $v = 2$. По отношению интенсивностей флуоресценции $(I_2(t)/I_1(t))$ было установлено наличие инверсной заселенности относительно теплового равновесия. В описанном эксперименте наблюдалась также инверсная заселенность уровня с $v = 1$ в молекулах $C^{13}O^{16}$ и $C^{13}O^{18}$ по отношению друг к другу. Эффект слипания

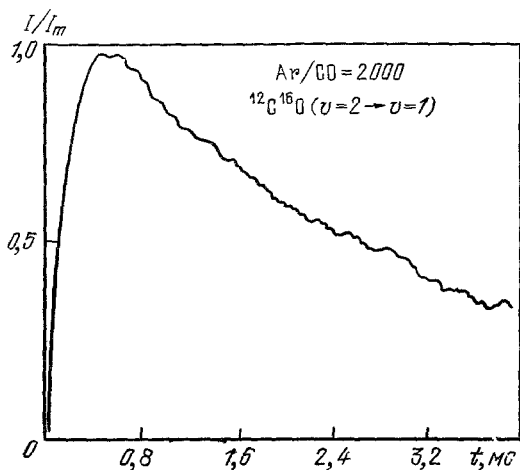


Рис. 13. Типичный сигнал флуоресценции окиси углерода $^{12}C^{16}O$ для перехода $v = 2 \rightarrow v = 1$ в аргоновой матрице при $T = 9$ К.

квантов в газовой фазе, по-видимому, впервые обсуждался в работе ⁸⁴ (см. также ^{85, 86}). В связи с этим эффектом можно указать на проблему влияния горячих центров на химические реакции при низких температурах ⁶⁰.

Следует отметить, что, наряду с появлением высоковозбужденных локальных уровней, ангармонизм колебаний может приводить и к исчезновению локального состояния, обусловленного колебаниями примеси ^{87, 88}. Суть этого явления заключается в следующем. Разность энергий первых возбужденных колебательных уровней основной и примесной молекул может оказаться достаточной для образования локального уровня, в то время как для уровней с $v = 2$ эта разность мала и локальный уровень не образуется.

В заключение этой главы отметим, что колебательная релаксация играет важную роль в процессах взаимодействия мощного лазерного излучения с веществом, в частности, в явлениях бесстолкновительной диссоциации, селективного поглощения излучения и т. д. По этим вопросам в последнее время опубликовано большое количество работ; подробности можно найти в книгах ⁸⁹⁻⁹⁰ и обзорах ⁹¹⁻⁹²; в нашу задачу не входило детальное обсуждение этого материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенная выше теория и анализ имеющихся экспериментов показывают, что при высоких уровнях колебательного возбуждения описание колебаний молекулы в терминах нормальных мод может оказаться неадекватным и следует пользоваться моделью ЛМ. Причина этого, как было объяснено выше, состоит в нелинейности колебаний, эффекты которой увеличиваются с ростом уровня возбуждения. Имеющиеся в настоящее время эксперименты относятся в основном к ЛМ, связанным с колебаниями гидридных связей C—H, O—H и т. д. В связи с этим интересно выяснить, в какой мере изложенная здесь теория ЛМ справедлива в отношении колебаний других валентных связей, а также колебаний валентных углов. Актуальным является описание и классификация спектра высоковозбужденных колебательных состояний аналогично тому, как это делается с помощью нормальных мод для слабовозбужденных колебаний. Выяснение этих вопросов открывает путь к созданию методов возбуждения отдельных локальных мод, или частей многоатомной молекулы, в высокие колебательные состояния, что имеет большое значение для лазерной химии. Ввиду сложности спектра при высоких уровнях возбуждения эксперименты в этой области требуют применения мощных лазерных источников с перестраиваемой частотой и использования пикосекундной техники.

При изучении внутримолекулярной релаксации представляется важным выяснение последовательности переходов при распаде высоковозбужденного уровня ЛМ. Это позволит определить зависимость времени жизни уровня от его номера $\tau(v)$ и найти время стохастизации $\tau_{ст}$. Кроме того, знание $\tau(v)$ позволит установить, имеются ли в системе критические уровни, т. е. уровни со значительно большим временем жизни, чем все остальные. Наличие критических уровней может существенно влиять на скорость химических реакций, в частности, на ее температурную зависимость, когда в аррениусовском факторе $\exp(-E/kT)$ энергия E будет относиться к критическому уровню, а не к переходному состоянию.

С колебательной релаксацией в многоатомных молекулах связана возможность накачки в молекулу значительной энергии, отмеченная в работе ³. Эта возможность основана на том обстоятельстве, что при высоких уровнях возбуждения ЛМ время перераспределения энергии по другим степеням свободы (передача в квазиконтинуум) может оказаться малым

$\sim 10^{-12}$ с, ввиду большой плотности уровней при $\nu \gg 1$. Поэтому, накачивая эти уровни световыми импульсами, имеющими период повторения $\tau_{\text{пов}} > 10^{-12}$ с, можно запасти в многоатомной молекуле большую энергию. Такой способ накачки может оказаться эффективным для молекул в газовой фазе, где взаимодействие колебаний с вращением ускоряет процесс освобождения уровня, резонансно возбуждаемого лазерным импульсом.

Другой способ накачки большой энергии в молекулы, который может оказаться эффективным в простых молекулярных кристаллах и жидкостях при низких температурах, основан на эффекте слипания квантов, когда одноквантовые возбуждения слипаются в двухквантовые и тем самым создается инверсная населенность³⁷. Плотность таких возбуждений может оказаться высокой, и потому этот эффект, в принципе, можно использовать для создания твердотельного лазера. В связи с этим представляется важным экспериментальное изучение эффекта слипания с целью выявления, в каких молекулярных кристаллах и при каких условиях можно добиться наибольшей инверсной заселенности колебательных уровней.

Если говорить о теоретических проблемах, возникающих в этой области, то прежде всего надо упомянуть о проблеме количественного расчета областей стохастичности внутримолекулярного движения в фазовом пространстве.

В заключение считаем своим приятным долгом поблагодарить С. А. Ахманова и М. Я. Овчинникову за многочисленные замечания, способствовавшие улучшению изложения.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Захаров В. Е., Манаков С. В., Новиков С. П., Питаевский Л. П. Теория солитонов.— М.: Наука, 1980.
- Brau R. G., Berry M. J.— J. Chem. Phys., 1979, v. 71, p. 4909.
- Albrecht A. C.— In: Advances in Laser Chemistry/Ed. A. H. Zewail.— Berlin: Springer-Verlag, 1978, p. 235.— (Springer Series in Chemical Physics. V. 3).
- Pollakoff M.— Comm. Mod. Phys., Pt D, 1980, v. 9, No. 2, p. 35.
- Berry M. J., Zewail A. H.— Phys. Chem. 1981, v. 85, P. 933.
- Овчинников А. А.— ЖЭТФ, 1969, т. 57, с. 263.
- Боголюбов Н. Н., Митропольский Ю. А. Асимптотические методы в теории нелинейных колебаний.— М.: Физматгиз, 1963.
- Арнольд В. М.— УМН, 1963, т. 18, вып. 6, с. 91.
- Овчинников А. А.— ТМФ, 1972, т. 11, с. 366.
- Улам С. Нерешенные математические задачи.— М.: Наука, 1964.
- Заславский Г. М. Статистическая необратимость в нелинейных системах.— М.: Наука, 1970.
- Заславский Г. М.— УФН, 1979, т. 129, с. 244.
- Заславский Г. М., Чириков Б. В.— УФН, 1971, т. 105, с. 3.
- Монин А. С.— УФН, 1978, т. 125, с. 97.
- Рабпинович М. И.— Ibid., с. 123.
- Heaps H. S., Herzberg G.— Zs. Phys., 1952, Bd. 133, S. 48.
- Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул.— М.: ИЛ, 1949.
- Термодинамические свойства индивидуальных веществ.— М.: Изд-во АН СССР, 1962.
- Овчинников А. А., Эрихман Н. С.— Опт. и спектр., 1973, т. 34, с. 690.
- Овчинников А. А., Эрихман Н. С.— Ibid., с. 887.
- Эрихман Н. С. Автореферат канд. диссертации.— М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1972.
- Wallace R.— Chem. Phys., 1975, v. 11, p. 189.
- Sage M. L., Jortner J.— Chem. Phys. Lett., 1979, v. 62, p. 451.

24. Elbert M. L., Stannard P. R., Gelbart W. M.— J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 5395.
25. Bloembergen N., Yablono vitch E.— Phys. Today, 1978, v. 31, No. 5, p. 23.
26. Tinitit D. S., Robinson G. W.— J. Chem. Phys., 1968, v. 49, p. 3229.
27. Dressler K., Oehler O., Smith D. A.— Phys. Rev. Lett., 1975, v. 34, p. 1364.
28. Galaway W. F., Ewing G.— Chem. Phys. Lett., 1975, v. 30, p. 485.
29. Galaway W. F., Ewing G.— J. Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 2842.
30. Овчинников А. А., Эрихман Н. С.— ЖЭТФ, 1971, т. 61, с. 2391.
31. Овчинников А. А., Эрихман Н. С.— ФТТ, 1972, т. 14, с. 2825.
32. Bates O. R., Roots G.— Proc. Roy. Soc., Ser. A, 1953, v. 66, p. 784.
33. Lax M.— J. Chem. Phys., 1952, v. 20, p. 1752.
34. Kubo R., Toyozawa Y.— Progr. Theor. Phys., 1955, v. 13, p. 160.
35. Huang Kun A.— Proc. Roy. Soc., Ser. A, 1950, v. 204, p. 406.
36. Kubo R.— Phys. Rev., 1952, v. 86, p. 929.
37. Зельдович Я. Б., Овчинников А. А.— Письма ЖЭТФ, 1971, т. 13, с. 636.
38. Овчинников А. А., Эрихман Н. С.— Опт. и спектр., 1972, т. 33, с. 68.
39. Swofford R. L., Long M. E., Albrecht A. C.— J. Chem. Phys., 1976, v. 65, p. 179.
40. Swofford R. L., Long M. E., Burberry M. S., Albrecht A. C.— Ibid., 1977, v. 66, p. 664.
41. Swofford R. L., Burberry M. S., Morrel J. A., Albrecht A. C. Ibid., p. 5245.
42. Henry B. R., Siebrand W.— Ibid., 1968, v. 49, p. 5369.
43. Hayward R. J., Henry B. R., Siebrand W.— J. Mol. Spectrosc., 1973, v. 46, p. 207.
44. Hayward R. J., Henry B. R.— Ibid., 1974, v. 50, p. 58; Chem. Phys., 1976, v. 12, p. 387.
45. Henry B. R.— J. Phys. Chem., 1976, v. 80, p. 2160; Acc. Chem. Res., 1977, v. 10, p. 207.
46. Gwenlay W. R. A., Henry B. R.— J. Chem. Phys., 1978, v. 69, p. 82.
47. Burberry M. S., Morrel J. A., Albrecht A. C., Swofford R. L.— Ibid., 1979, v. 70, p. 5322.
48. Burberry M. S., Albrecht A. C.— Ibid., p. 147.
49. Burberry M. S., Albrecht A. C.— Ibid., 1979, v. 71, p. 4631.
50. Dlugose I., Freser G. V., Grubb D., Kellen A., Odell J. A., Goggil P. L.— Polymer, 1976, v. 17, p. 471.
51. Renker D. H., Fanconi B. M., Mazur J.— J. Appl. Phys., 1977, v. 48, p. 4032.
52. Boyd R. H.— J. Chem. Phys., 1977, v. 49, p. 2574.
53. Rabolt I. F., Fanconi B.— J. Polym., Sci.— Polym., Lett., 1977, v. 15, p. 121.
54. Spears K. G., Rice S. A.— J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 5561.
55. Perry Z. W., Zewail A. H.— Ibid., 1979, v. 70, p. 583.
56. Alfano R. R., Shapiro S. L.— Phys. Rev. Lett., 1972, v. 29, p. 1635.
57. Smith D. D., Zewail A. H.— J. Chem. Phys., 1979, v. 71, p. 540.
58. Hayward R. J., Henry B. R.— J. Mol. Spectrosc., 1975, v. 57, p. 221.
59. Летохов В. С.— УФН, 1978, т. 125, с. 57.
60. Гольданский В. И.— Усп. химии, 1975, т. 44, с. 1019.
61. Callomon J. H., Lopez-Delago R., Parkin J. E.— Chem. Phys. Lett., 1972, v. 13, p. 125.
62. Lawetz V., Siebrand W.— Ibid., 1972, v. 16, p. 448.
63. Lauberau A., von der Linde D., Kaiser W.— Phys. Rev. Lett., 1972, v. 28, p. 1162.
64. Lauberau A., Kaiser W.— Rev. Mod. Phys., 1978, v. 50, p. 607.
65. Lauberau A., Seilmeier A., Kaiser W.— Chem. Phys. Lett., 1975, v. 36, p. 232.
66. Alfano R. R., Shapiro S. L.— Phys. Rev. Lett., 1972, v. 29, p. 1655.
67. Lauberau A., Kehl G., Kaiser W.— Opt. Commun., 1974, v. 11, p. 74.
68. Jaffe C., Brumer P.— J. Chem. Phys., 1980, v. 73, p. 5646.
69. Heller E. I.— Ibid., 1980, v. 72, p. 1337.
70. Kay K. G.— Ibid., p. 5955.
71. Weissman Y., Jortner I.— Chem. Phys. Lett., 1981, v. 78, p. 224.
72. Rawls R.— Chem. and Eng. News, 1981, v. 59, p. 69.
73. Henry B. R., Hung I. F.— J. Chem. Phys., 1978, v. 29, p. 465.
74. Henry B. R., Mohammedi M. A.— Ibid., 1981, v. 55, p. 385.

75. Heller D. F., Mukamel S.— In: *Picosecond Phenomena Proc. of 1st Intern. Conference*. Hilton Head, S. Ca, 1978 — Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1978.— P. 51.
76. Heller E. J., Stechel E. B., Davis M. J.— *J. Chem. Phys.*, 1980, v. 73, p. 4720.
77. Heller E. J., Davis M. J.— *Ibid.*, 1980, v. 84, p. 1999.
78. Kwok H. S., Yablonowitch E.— *Phys. Rev. Lett.*, 1978, v. 41, p. 745.
79. Баграташвили В. И., Вайнер Ю. Г. и др.— *Письма ЖЭТФ*, 1979, т. 30, с. 502.
80. Баграташвили В. И., Вайнер Ю. Г. и др.— *ЖЭТФ*, 1981, т. 80, с. 1007.
81. Koichi Takahashi, Mano Yokota — *Mol. Phys.*, 1971, v. 20, p. 663.
82. Chesnoy J., Ricard D.— *Chem. Phys. Lett.*, 1980, v. 73, p. 433.
83. Dubst H., Charncan R.— *Chem. Phys.*, 1976, v. 12, p. 407.
84. Treanor C. E., Rich J. W., Rehm R. G.— *J. Chem. Phys.*, 1968, v. 48, p. 1798.
85. Бирюков А. С., Решетняк С. А., Шелепин Л. А.— *Тр. ФИАН СССР*, 1979, т. 107, с. 179.
86. Чесноков Е. Н., Панфилов В. Н.— *ТЭХ*, 1980, т. 16, с. 759.
87. Агранович В. М.— *ФТТ*, 1970, т. 12, с. 562.
88. Агранович В. М.— *ЖЭТФ*, 1970, т. 59, с. 246.
89. *Нелинейная спектроскопия*/Под ред. Н. Бломбергена.— М.: Мир, 1979.
90. *Сверхкороткие световые импульсы*/Под ред. С. Папино.— М.: Мир, 1980.
91. Ахманов С. А., Коротеев Н. И.— *УФН*, 1977, т. 123, с. 405.
92. Летохов В. С., Макаров А. А.— *УФН*, 1981, т. 134, с. 45.
93. Овчинников А. А., Плотников В. Г.— *Усп. химии*, 1978, т. 47, с. 444.
94. Никитин Е. Е., Овчинникова М. Я.— *ЖЭТФ*, 1980, т. 78, с. 1551.
95. Child M. S., Lawton R. T.— *Chem. Phys. Lett.*, 1982, v. 83, № 3, p. 217.