

На правах рукописи



Еремин Вадим Владимирович

**Моделирование внутримолекулярной
колебательной динамики в
фемтосекундном временном диапазоне**

02.00.17 – математическая и квантовая химия

**Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук**

МОСКВА 2004

Работа выполнена на кафедре физической химии Химического факультета
Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор, академик РАН
Бучаченко Анатолий Леонидович

доктор физико-математических наук,
профессор
Саркисов Олег Михайлович

доктор физико-математических наук,
профессор
Очкин Владимир Николаевич

Ведущая организация: Химический факультет Санкт-Петербургского
государственного университета

Защита состоится

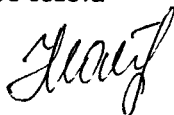
" 04 " ноября 2004 г. в 16:15

на заседании диссертационного совета Д 501.001.50 при Московском
государственном университете им. М. В. Ломоносова (119992, Москва,
ГСП-2, Ленинские горы, д.1 стр. 3, Химический факультет МГУ), ауд. 337

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Химического
факультета МГУ им. М. В. Ломоносова

Автореферат разослан "01" октября 2004 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук



Матушкина Н. Н.

2005-4
14687

877609

1

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

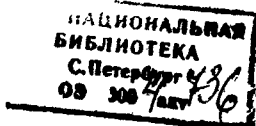
Актуальность темы

Химические связи образуются и разрушаются в фемтосекундном временном диапазоне. Значительный прогресс, достигнутый в последнее десятилетие в развитии техники фемтосекундного эксперимента, стимулировал исследования динамики внутри- и межмолекулярных химических процессов в реальном времени методами импульсной спектроскопии [1-3]. В связи с этим, стало актуальным развитие методов теоретического анализа динамики колебательных процессов, происходящих в молекулах под действием фемтосекундных световых импульсов.

Световые импульсы приводят к электронному возбуждению молекул и образованию нестационарных состояний – колебательных волновых пакетов, динамика которых отражает развитие процессов разрыва и образования химических связей в реальном времени. Исследование динамики волновых пакетов методами спектроскопии или электронографии с временным разрешением позволяет не только получать информацию об особенностях строения молекулярной системы, в частности о возбужденных электронных состояниях, но и следить в реальном времени за движением ядер в процессе химической реакции [4, 5].

Динамика волнового пакета определяется как условиями его возбуждения (несущей частотой, длительностью и формой возбуждающего импульса), так и свойствами молекулярной системы (взаимным расположением и видом поверхностей потенциальной энергии основного и возбужденных электронных состояний). Для химии наиболее интересны качественные изменения формы пакета, происходящие под влиянием этих факторов. В частности, осуществление селективных внутримолекулярных и межмолекулярных процессов требует детального знания особенностей строения молекулярных системы и динамики колебательных возбуждений в этих системах [6]. В связи с этим, анализ пространственно-временных и спектральных характеристик колебательных возбуждений (волновых пакетов), формируемых при действии на молекулу коротких световых импульсов, является совершенно необходимым для химической динамики.

Круг объектов, изучаемых с помощью фемтосекундной спектроскопии, расширяется с каждым годом. Если первые работы в этой области были посвящены анализу динамики в возбужденных электронных состояниях [1], то в последние годы ис-



следования охватывают динамику и в основном состоянии двухатомных и многоатомных молекул. Образование волновых пакетов в основном состоянии происходит через промежуточные возбужденные состояния, поэтому характеристики пакетов отражают свойства сразу нескольких электронных состояний – и тех, которые участвовали в формировании пакета, и того, в котором движется пакет. В связи с этим, актуальным является исследование влияния свойств молекулярной системы и условий эксперимента на характеристики волновых пакетов в основном состоянии

Особый интерес вызывают фотохимические реакции в биологических системах, которые отличаются от обычных реакций двумя особенностями: сложностью механизмов и высокой эффективностью. В силу большого размера биологически активных молекул расчет полных поверхностей потенциальной энергии и точное решение задач квантовой динамики ядер для этих молекул невозможны, поэтому актуальной является задача разработки моделей внутримолекулярной динамики биохимических реакций. Эти модели должны быть достаточно простыми для того, чтобы допускать разумное численное решение, но в то же время достаточно развитыми для того, чтобы отражать основные аспекты биохимических превращений.

Цели работы

1. Построение теории формирования и динамики волновых пакетов в возбужденном электронном состоянии двухатомных молекул под действием фемтосекундных световых импульсов.
2. Изучение свойств волновых пакетов в основных электронных состояниях двухатомных молекул и зависимости их характеристик от условий возбуждения и молекулярных параметров.
3. Исследование универсальных свойств волновых пакетов в ангармонических системах. Анализ свойств дробных возрождений волновых пакетов.
4. Изучение динамики волновых пакетов в системах с квазипересечением электронных термов, в частности в биологических фоторецепторах.
5. Развитие методов кинетического моделирования внутримолекулярной динамики и их применение к анализу сверхбыстрых реакций в биологических системах.

Научная новизна

Предложен новый подход к анализу формирования и динамики волновых пакетов в возбужденном электронном состоянии двухатомных молекул, основанный на квазиклассическом представлении функции Грина. Этот подход позволяет получить

явные выражения для волновых пакетов и исследовать особенности их динамики при различных условиях возбуждения в разных системах электронных термов

На основе модельных представлений впервые изучена зависимость спектральных и пространственных характеристик волновых пакетов в основном электронном состоянии двухатомных молекул от времени задержки между световыми импульсами.

Открыты новые универсальные свойства волновых пакетов в ангармонических системах с квадратичным спектром. Дробные возрождения волновых пакетов впервые изучены методом автокорреляционной функции. Определена связь параметров дробных возрождений со свойствами ангармонической системы и условиями возбуждения волнового пакета.

Метод кинетического моделирования, использованный ранее только для реакций прямой диссоциации, впервые применен для анализа колебательной динамики в связанных электронных состояниях и в системах с квазипересечением электронных термов. Построены кинетические модели фотодиссоциации NaI и изомеризации хромофоров в составе родопсина и фотоактивного желтого протеина

Практическая значимость

Квазиклассическая теория формирования и динамики волновых пакетов может быть использована для интерпретации спектров поглощения и флуоресценции двухатомных молекул с временным разрешением и решения обратной задачи – получения информации о возбужденных электронных состояниях из спектров.

Построение кинетических моделей элементарных реакций в биологических системах позволяет получить важную информацию об их электронном строении по спектрам флуоресценции с временным разрешением.

С методической точки зрения важными являются качественные результаты, показывающие зависимость характеристик волновых пакетов от параметров возбуждающих фемтосекундных импульсов и молекулярных параметров при движении в основном и возбужденных электронных состояниях двухатомных молекул, а также в произвольных ангармонических системах.

Предложенный метод создания сжатых волновых пакетов может быть использован в экспериментах по селективному разрыву связей в многоатомных молекулах.

Личный вклад автора

Все представленные в работе аналитические результаты принадлежат автору. Квазиклассическая теория формирования и динамики волновых пакетов разработана автором в сотрудничестве с И. М. Уманским и С. И. Ветчинкиным. Численные расчеты динамики в системах с квазипересечением электронных термов выполнены студентами и аспирантами под руководством автора.

Публикации и апробация работы

Результаты диссертации отражены в 20 работах (без учета тезисов докладов на конференциях, см. список на с. 46), из которых половина опубликована в отечественных журналах. Отдельные результаты представлялись на XXI съезде по спектроскопии (Звенигород, 1995), Международной конференции по спектроскопии (Бомбей, 1996), XII Международном симпозиуме по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения (Санкт-Петербург, 1996), летней школе по теоретической химии (Оксфорд, 1996), XIV – XVIII Международных конференциях по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Прага, 1996, 1998, 2000, 2002, 2004), XV, XVI и XVIII Коллоквиумах по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Глазго, 1997, Дижон, 1999, 2003), XVI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 1998), Ломоносовских чтениях (Москва, МГУ, 2000, 2002, 2004), Герасимовских чтениях (Москва, МГУ, 2003).

На защиту выносятся следующие положения:

1. Предложена теория формирования и динамики волновых пакетов в возбужденном электронном состоянии двухатомных молекул под действием фемтосекундных световых импульсов, основанная на квазиклассическом представлении функции Грина, которая описывает качественные особенности динамики при различных условиях возбуждения и в разнообразных системах электронных термов.
2. Пространственные и спектральные свойства волновых пакетов, движущихся в основном электронном состоянии двухатомных молекул, зависят от условий их формирования, в первую очередь, от времени задержки между световыми импульсами. Изменение времени задержки может служить эффективным инструментом управления динамикой волновых пакетов в основном электронном состоянии. Подбирая время задержки, можно увеличивать спектральную ширину пакета и получать сильно сжатые (по сравнению с исходным колебательным состоянием и возбужденным состоянием) пакеты.

3. Волновые пакеты, движущиеся в ангармонических системах, обладают многими универсальными свойствами. Все они характеризуются одинаковыми значениями автокорреляционной функции и функции выживания при дробных возрождениях. Более того, для конкретного волнового пакета все дробные возрождения одинаковы в смысле локального поведения функции выживания. Они имеют одно и то же время жизни, которое определяется только эффективным числом состояний в пакете, средней энергией пакета и параметром ангармоничности.

4. Элементарные реакции изомеризации в биологических фоторецепторах могут быть представлены низкоразмерными моделями с квазипересечением электронных термов. Динамика таких реакций может быть качественно описана в классическом приближении с учетом вероятности электронного перехода в области квазипересечения.

5. В тех случаях, когда точное решение уравнений квантовой динамики невозможно (например, из-за отсутствия надежных данных о поверхностях потенциальной энергии), эффективным оказывается кинетический подход к описанию колебательной динамики, в котором движение волнового пакета в системе электронных термов представляется серией последовательных и параллельных реакций первого порядка. Параметрами модели являются число реакций и константы скорости. Варьирование этих параметров позволяет достичь хорошего согласия с экспериментальными данными, что продемонстрировано на примере преддиссоциации молекулы NaI и фотодиссоциации хромофоров в составе родопсина и фотоактивного желтого протеина.

Структура работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав, завершаемых выводами, заключения, в котором сформулированы основные результаты работы, и списка литературы. Объем диссертации – 271 страница, включая 70 рисунков, 2 таблицы и список литературы из 220 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении обсуждаются актуальность темы, постановка задачи и цели диссертационной работы.

Глава 1. Квазиклассическая теория динамики волновых пакетов в одномерных и двумерных системах

В первой главе дан обзор экспериментальных работ по исследованию внутримолекулярной динамики в реальном времени, введены основные теоретические понятия, используемые для описания экспериментальных результатов, и построена квазиклассическая теория формирования и динамики колебательных волновых пакетов в молекулярных системах.

В разделе 1.1 рассмотрены работы, заложившие в 1990-х годах основы импульсной фемтосекундной спектроскопии – важнейшего экспериментального метода исследования динамики элементарных процессов в реальном времени. Общая схема фемтосекундных экспериментов выглядит следующим образом [7]. Первый лазерный импульс – импульс накачки – переводит молекулу в возбужденное электронное состояние, где образуется колебательный волновой пакет, и инициирует динамический процесс. В некоторых методиках для создания эффекта интерференции заселенностей используют несколько одинаковых импульсов накачки [8]. Второй импульс – зондирующий – действует на систему через некоторое время (время задержки) и приводит к появлению экспериментально наблюдаемого сигнала. Зондирующий импульс может инициировать электронный переход промежуточного комплекса или одного из продуктов на другой электронный терм, а также приводить к ионизации молекулы. Зависимость экспериментального сигнала – коэффициента поглощения, интенсивности флуоресценции (интегральной или спектрально разрешенной) или кинетической энергии электронов – от времени задержки между импульсами отражает динамику изучаемого процесса.

Качественные особенности временных спектров поглощения для реакций прямой диссоциации, преддиссоциации, многоканальной диссоциации и колебательной динамики в связанном электронном состоянии рассмотрены на примере молекул ICN, NaI, HgI₂ и I₂.

В разделе 1.2 вводится понятие волнового пакета – ключевое для теоретической интерпретации результатов экспериментов по изучению ядерной динамики. Волновой пакет определен как когерентная суперпозиция колебательных состояний молекулы, которая представляет собой нестационарное состояние и изменяется со временем. Характер движения волнового пакета зависит от его начального состояния и вида потенциала.

Свойства волновых пакетов (их форма, спектр, траектория движения и средняя энергия) определяются двумя основными факторами: 1) спектральными свойствами изучаемой системы, т.е. уровнями энергии E_n и волновыми функциями Ψ_n возбуждаемых состояний; 2) условиями формирования волнового пакета, т.е. исходным состоянием системы и свойствами светового импульса (его длительностью и длиной волны). Последнее обстоятельство, а именно зависимость волнового пакета от свойств импульса, т.е. от условий эксперимента, позволяет управлять динамикой атомной или молекулярной системы.

Вклад отдельных колебательных состояний в волновой пакет определяется вероятностями переходов между электронно-колебательными состояниями молекулы, которые пропорциональны интегралам перекрытия между колебательными волновыми функциями, т.е. так называемым факторам Франка-Кондона [9]. Таким образом, спектральный состав пакета определяется сверткой спектрального состава возбуждающего светового импульса и факторов Франка-Кондона для рассматриваемого электронного перехода.

Во многих случаях распределение заселенностей c_n в волновом пакете хорошо описывается гауссовской функцией:

$$c_n = \left(\frac{1}{\pi\gamma} \right)^{1/4} \exp \left[-\frac{(n - n_0)^2}{2\gamma} \right] \quad (1.1)$$

где квантовое число n_0 соответствует спектральному центру пакета, а параметр γ характеризует ширину распределения заселенностей и эффективное число состояний в пакете. Большие значения γ соответствуют спектрально широким пакетам, сильно локализованным в пространстве. Параметры распределения заселенностей (1.1) имеют четкую физическую интерпретацию и однозначно коррелируют с параметрами лазерного импульса: центр пакета n_0 определяется несущей частотой, а ширина распределения γ – длительностью импульса.

Для интерпретации квантовой динамики ключевое значение имеют две зависящие от времени величины – автокорреляционная функция, которая представляет собой проекцию движущегося пакета на его исходное состояние [10]:

$$P(t) = \langle \Psi(x, 0) | \Psi(x, t) \rangle = \sum_n |c_n|^2 \exp(-iE_n t), \quad (1.2)$$

и ее квадрат модуля – функция выживания $S(t) = |P(t)|^2$.

Теория, количественно описывающая формирование волнового пакета в двухатомной молекуле под действием светового импульса, изложена в разделе 1.3. В основе теории лежат следующие предположения: 1) взаимодействие молекулы со световым импульсом описывается временной теорией возмущений первого порядка; 2) в молекуле происходит резонансный электронный переход; 3) область регистрации волнового пакета не перекрывается с областью его возбуждения, то есть движение волнового пакета рассматривается после окончания действия импульса

При этих условиях использование метода функций Грина приводит к следующему выражению для волнового пакета:

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{1}{\Delta} \langle \phi_i | \chi_E^- \rangle \chi_E^+(x) \exp(-iEt) f(\Delta E) dE, \quad (1.3)$$

где $f(\Delta E)$ – спектральная функция возбуждающего светового импульса, которая представляет собой преобразование Фурье от временной развертки импульса; $\langle \phi_i | \chi_E^- \rangle$ – фактор Франка-Кондона, соответствующий энергии E , $\chi_E^+(x)$ – решение стационарного уравнения Шредингера с правильной асимптотикой при $x \rightarrow +\infty$.

Явный вид волнового пакета определяется видом функции $\chi_E^+(x)$ и интеграла перекрытия $\langle \phi_i | \chi_E^- \rangle$ и зависит от типа движения по возбужденному электронному терму (финитное или инфинитное) и условий возбуждения пакета (в классически запрещенной или разрешенной области). В дальнейшем для функции $\chi_E^+(x)$ и интеграла перекрытия $\langle \phi_i | \chi_E^- \rangle$ используется примитивное квазиклассическое приближение. Предполагается также, что возбуждающий световой импульс – спектрально узкий, то есть его полуширина в энергетическом представлении мала по сравнению с кинетической энергией волнового пакета как целого.

В разделе 1.4 получены явные выражения для волнового пакета, движущегося по несвязанному терму. Рассмотрены два случая: а) подбарьерное, б) надбарьерное

возбуждение. Если несущая частота светового импульса меньше частоты франк-кондоновского перехода, то волновой пакет возбуждается в классически запрещенной (подбарьерной) области движения. Использование перечисленных выше приближений приводит к следующему выражению для волнового пакета:

$$\Psi(x, t) = \langle \varphi, \chi_{E_0}^- \rangle \cdot [\chi_{E_0}^+(x) \exp(-iE_0 t)] \cdot F(t - t(a, x) - \tau), \quad (1.4)$$

где E_0 – энергия центра пакета, функция $F(t)$ описывает форму светового импульса, $t(a, x)$ – время классического движения центра пакета по возбужденному терму от поворотной точки $a(E_0)$ до точки наблюдения x , а мнимая величина τ характеризует время подбарьерного просачивания из области возбуждения до поворотной точки.

В формуле (1.4) первый фактор (фактор Франка-Кондона) задает вероятность формирования пакета, второй фактор $\chi_{E_0}^+(x) \exp(-iE_0 t)$ описывает движение пакета как целого, а третий устанавливает форму пакета. Из (1.4) следует, что временная развертка волнового пакета, т.е. значение функции $\Psi(x=\text{const}, t)$ в любой точке траектории совпадает с временной разверткой возбуждающего импульса с учетом запаздывания на комплексное время $t(a, x) + \tau$, необходимое для прохождения от точки возбуждения до точки регистрации. Координатная форма пакета в конкретный момент времени t определяется видом потенциала в области $x \approx x_0$, где x_0 – решение уравнения $t(a, x) = t$.

Если же несущая частота импульса ω превышает франк-кондоновскую частоту, то возбуждение происходит в классически разрешенной области движения (рис. 1.1). Волновой пакет распадается на две составляющие соответственно числу возможных траекторий движения из точки возбуждения к точке регистрации. Выражение для волнового пакета состоит из двух слагаемых вида (1.4). Первое из них описывает часть волнового пакета, движущуюся в точку x по кратчайшей траектории от точки возбуждения, а второе – ту часть, которая попадает в точку x после предварительного отражения от стенки потенциальной поверхности в поворотной точке a . Обе составляющие имеют одинаковую временную развертку в любой точке пространства, но различаются по фазам. Если возбуждение происходит в достаточной близости к точке поворота, это может привести к их частичному перекрытию и соответствующим интерференционным эффектам. Таким образом, внутримолекулярная динамика испытывает качественные изменения при вариациях несущей частоты светового импульса в области франк-кондоновского перехода.

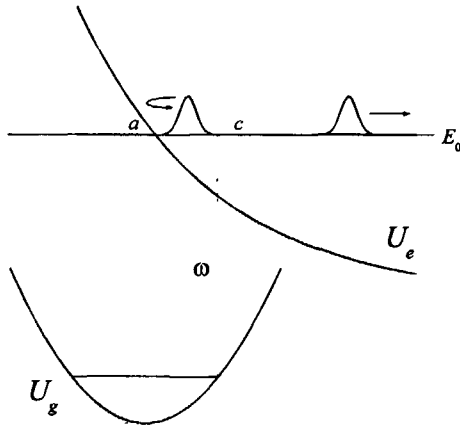


Рис 1 1 Движение волнового пакета по отталкивательному терму. Пакет создается в классически разрешенной области движения.

В разделе 1 5 получены явные выражения для волнового пакета, движущегося по связанному электронному терму. В этом случае в пределах спектральной ширины возбуждающего импульса укладывается ограниченное число уровней энергии, что приводит к биениям волнового пакета. Выражение для $\Psi(x, t)$ представляется в виде линейной комбинации величин $\eta(x, t)$ вида:

$$\eta(x, t) = \sum_v \frac{dE_v}{dv} \exp[-i\Delta E \cdot \Delta t(x)] f(\Delta E), \quad (1.5)$$

где суммирование происходит по колебательным состояниям, образующим волновой пакет, E_v – колебательная энергия, $\Delta t(x) = t - \tau(x)$, а $\tau(x)$ есть время задержки, соответствующее движению каждой части волнового пакета по классической траектории до точки x по своему направлению. Если дополнительно предположить, что возбуждающий световой импульс имел гауссову форму с параметром ширины γ , то величины (1.5) можно выразить через зета-функцию Якоби

$$\eta(x, t) = \left(\frac{\pi}{\gamma} \right)^{1/2} \left(\frac{dE_v}{dv} \right)_{v=1_0} \theta_3(u|\xi), \quad (1.6)$$

с параметрами $u = \Delta t / T_0$, $\xi = \frac{i}{\gamma} \frac{\pi}{T_0^2} + 2 \frac{\Delta t}{T_{rev}}$, где T_0 – период колебательного движения центра пакета, T_{rev} – время полного возрождения пакета, связанное с ангармоничностью потенциала В двухатомных молекулах, где $T_0 \ll T_{rev}$, быстрые колебания центра пакета промодулированы медленными изменениями формы вследствие ангармоничности. Такого типа динамику наблюдали экспериментально Зевэйл и др в молекуле I_2 , возбуждая волновой пакет в связанном $^3\Pi_{0g}^+$ состоянии и регистрируя его положение пробными импульсами при различных временах задержки, при этом были отмечены биения интенсивности сигнала флуоресценции [7].

При возбуждении пакета в классически разрешенной области связанного состояния волновой пакет $\Psi(x, t)$ состоит из четырех слагаемых вида (1.6). Каждое из них описывает движение пакета к правой и левой точкам поворота по одной из двух траекторий: либо непосредственно из точки возбуждения, либо предварительно отразившись от стенки потенциальной поверхности в поворотной точке

Приведенные результаты свидетельствуют о разнообразии форм динамики волнового пакета и их критичности к условиям возбуждения. Это позволяет, с одной стороны, меняя несущую частоту возбуждающего импульса, управлять внутримолекулярной динамикой и, с другой стороны, по ее проявлениям анализировать форму световых импульсов и изучать детали электронного строения молекул.

Раздел 1.6 посвящен интерференционным эффектам, связанным с процессом образования волновых пакетов и с их динамикой в системе электронных термов

Изолированный световой импульс с конечной шириной можно представить как сумму бесконечно коротких δ -образных световых импульсов, каждый из которых взаимодействует с молекулой в четко определенный момент времени t_n [11]. Результирующий волновой пакет представляет собой когерентную суперпозицию пакетов, созданных δ -образными импульсами. С другой стороны, этот же волновой пакет можно рассматривать как когерентную суперпозицию стационарных колебательных состояний молекулы, каждое из которых образуется при действии импульса бесконечной длительности с длиной волны, соответствующей частоте резонансного перехода.

Другой характер имеет интерференция в случае многоимпульсного возбуждения молекулы. В результате многоканального возбуждения молекула оказывается в смешанном состоянии, суммарная заселенность которого

$$P(t) = \langle \Psi | \Psi \rangle = \sum_i P_i(t) + 2\text{Re} \sum_{i>j} \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle \quad (1.7)$$

складывается из заселенностей $P_i(t)$, создаваемых отдельно на каждом маршруте в соответствии с принципом Франка-Кондона, и интерференционного члена, который определяется разностью фаз на маршрутах i и j . Простейший способ интерференционного влияния на заселенность – использование двух одинаковых импульсов накачки. Первый импульс создает в возбужденном состоянии волновой пакет $|\Psi_1\rangle$, а второй, действующий на молекулу через некоторое время T , – пакет $|\Psi_2\rangle$. Разность фаз между пакетами складывается из двух частей:

$$\Delta\varphi = \omega_e \bar{n}T + (\omega T + \delta), \quad (1.8)$$

где ω_e – колебательная частота в возбужденном электронном состоянии, \bar{n} – колебательное число, соответствующее центру пакета, ω – несущая частота световых импульсов, δ – оптическая разность хода между двумя импульсами. Первое слагаемое представляет собой динамическую разность фаз, возникающую за счет движения по электронному терму, а второе – оптическую разность фаз. В методе интерферометрии волновых пакетов оптическую разность фаз $\omega T + \delta$ поддерживают постоянной [12], и интерференция пакетов определяется только колебательной динамикой. Пространственное перекрытие пакетов, созданных двумя импульсами, происходит, когда время задержки между импульсами равно целому числу периодов колебаний: $T = k \cdot 2\pi/\omega_e$, т.е. когда первый пакет возвращается в область возбуждения второго пакета. Зависимость суммарной заселенности от времени задержки между импульсами имеет четко выраженный колебательный характер, отражающий конструктивную и деструктивную интерференцию между двумя пакетами. Если не следить за оптической разностью фаз, то на колебательную интерференцию накладывается оптическая, и зависимость заселенности от времени имеет характер биений с оптической частотой ω . Такие биения наблюдались в молекуле Cs_2 [13]. Для более тонких экспериментов предложено использовать двухфотонную интерферометрию [8], в которой наблюдается дополнительная интерференция между пакетами, созданными при однофотонном и двухфотонном поглощении.

Интерференционные эффекты в динамике уже сформировавшегося волнового пакета связаны с его пространственным расщеплением. При возбуждении пакета в классически разрешенной зоне движения, когда частота возбуждения превышает

франк-кондоновскую частоту, пакет распадается на две составляющие, движущиеся в различных направлениях: к точке поворота и от нее:

$$\Psi(x, t) \sim \exp(-iE_0 t) \cdot [A^+(x)\varepsilon(t - t(x_0, x)) + A^-(x)\varepsilon(t - t(x_0, a, x))], \quad (1.9)$$

где E_0 – энергия, соответствующая центру пакета, $\varepsilon(t)$ – временная развертка светового импульса, x_0 – точка возбуждения, a – поворотная точка, $A^+(x)$ и $A^-(x)$ – фазовые множители. Первая составляющая, достигнув точки a , отражается от потенциальной стенки и меняет направление движения на противоположное. В условиях, когда возбужденный электронный терм отвечает распадному состоянию, между компонентами сохраняется постоянный временной сдвиг $2t(a, x_0)$. В случае связанного состояния U_e движение каждой из компонент обратимо, что приводит к интерференции при их наложении. Частичное перекрывание пакетов-фракций и соответствующие интерференционные эффекты могут иметь место также при возбуждении пакета вблизи поворотной области независимо от характера движения по терму. Таким образом, меняя несущую частоту возбуждающего импульса в условиях эксперимента, можно наблюдать различный характер расщепления для одной и той же молекулярной системы.

В разделе 1.7 квазиклассическая теория, развитая в этой главе, использована для анализа динамики спектрально узкого волнового пакета, возбужденного в молекуле с двумя степенями свободы в отсутствие межмодового взаимодействия. Показано, что временная развертка пакета в любой точке его траектории воспроизводит форму импульса накачки так же, как и при одномерном движении. Полученные результаты устанавливают область локализации пакета, меняющуюся с течением времени, и координатную зависимость амплитуды пакета. Найдено, что плотность вероятности достигает наибольших значений вдоль линии в пространстве колебательных координат (x_1, x_2) , которая удовлетворяет уравнению:

$$|t(x_{n_1 v_{01}}, x_1)| = |t(x_{n_2 v_{02}}, x_2)| = t. \quad (1.10)$$

где $x_{n_i v_{0i}}$ – точка возбуждения пакета по i -й колебательной координате, n_i – квантовое число исходного состояния, v_{0i} – квантовое число, соответствующее центру волнового пакета. Уравнение (1.10) означает, что наибольший вклад в волновой пакет в каждый момент времени t вносят те области пространства, для которых время движения из области возбуждения по каждой моде равно t . Явный вид линии локализации пакета, задаваемой уравнением (1.10), определяется параметрами электронных термов молекулы и условиями возбуждения. Основной вклад в амплитуду вносят со-

стояния с определенными значениями энергии в каждой моде, различными для разных точек траектории пакета. Важная особенность многомерного движения состоит в том, что хотя спектральная ширина пакета незначительна, в его формировании существенную роль играют все состояния с энергией в диапазоне от 0 до E , где E – энергия возбуждения.

Глава 2. Управление динамикой волновых пакетов в основном электронном состоянии двухатомных молекул

В большинстве фемтосекундных экспериментов, проведенных в последнее десятилетие, волновые пакеты создавались в возбужденных электронных состояниях, которые представляют наибольший интерес для химической динамики. Однако химические реакции могут протекать и в основном электронном состоянии, особенно в системах с несколькими колебательными степенями свободы [14]. Во второй главе рассмотрены свойства волновых пакетов в основном электронном состоянии двухатомных молекул и представлены новые результаты, описывающие зависимость этих свойств от условий формирования волновых пакетов и характеристик электронных термов.

В разделе 2.1 проанализированы способы получения волновых пакетов в основном электронном состоянии. Такие пакеты можно приготовить с помощью многоимпульсной схемы "накачка-зондирование", используя промежуточное возбужденное электронное состояние. Динамика пакета отражает особенности как основного состояния, в котором он движется, так и возбужденного состояния, которое участвовало в процессе формирования пакета. Подобные эксперименты были проведены для ряда двухатомных молекул, например K_2 и I_2 [15].

В данной главе рассмотрена динамика волнового пакета, созданного в основном электронном состоянии двухатомной молекулы с помощью последовательности двух мгновенных световых импульсов. Это приближение позволяет при анализе внутримолекулярной динамики отвлечься от формы и спектрального состава световых импульсов. Электронные термы молекулы описаны в рамках модели двух смещенных гармонических осцилляторов с разными частотами.

$$U_g(x) = \frac{1}{2}x^2, \quad U_e(x) = \frac{\omega^2}{2}(x - R)^2 + T_e, \quad (2.1)$$

где ω – отношение колебательных частот, R – расстояние между положениями минимумов двух термов, T_e – энергия электронного возбуждения.

Локализация пакета в энергетическом и координатном пространстве и особенности его долговременной эволюции определяются целым рядом факторов, характеризующих как саму молекулу, так и импульс накачки. В разделе 2.2 рассмотрены особенности волнового пакета, возбужденного в двухатомной молекуле дельтаобразным (то есть бесконечно коротким) световым импульсом.

Предполагается, что сначала молекула находится в основном электронном состоянии, на n -ом колебательном уровне. Обозначим волновой пакет, возбужденный с этого уровня, $\Psi_n(x, t)$ и введем производящую функцию для плотности вероятности волновых пакетов:

$$G(x, t, z) = \sum_{n=0}^{\infty} |\Psi_n(x, t)|^2 z^n. \quad (2.2)$$

В работе получен явный вид этой функции:

$$G(x, t, z) = \frac{1}{[\pi\sigma(t)]^{1/2} (1 - z^2)^{1/2}} \exp \left\{ -\frac{[x - R + R \cos(\omega t)]^2}{\sigma(t)} \frac{1 - z}{1 + z} \right\}, \quad (2.3)$$

где $\sigma(t) = \cos^2(\omega t) + \frac{1}{\omega^2} \sin^2(\omega t)$. В частности, волновой пакет, возбужденный с нулевого колебательного уровня основного электронного состояния, характеризуется плотностью вероятности:

$$|\Psi_0(x, t)|^2 = \frac{1}{\sqrt{\pi\sigma(t)}} \exp \left\{ -\frac{[x - R + R \cos(\omega t)]^2}{\sigma(t)} \right\}. \quad (2.4)$$

Пакет совершает периодическое движение с частотой возбужденного состояния ω . Поведение волнового пакета в гармоническом осцилляторе свободно от эффектов фазовой дисперсии, так что сценарий движения полностью возобновляется спустя время $T = 2\pi/\omega$, равное периоду колебаний.

Степень пространственной локализации движущегося пакета обусловлена не столько шириной энергетического спектра импульса накачки, сколько формой и расположением электронных термов молекулы (в рамках принятой модели – отношением частот ω и сдвигом положения равновесия R). В этом легко убедиться, рассматривая электронный переход в квазиэнергетическом представлении (рис. 2.1) Переходы в состояния возбужденного термина с энергиями ϵ_v , лежащими в пределах области $\epsilon_1 \leq \epsilon_v \leq \epsilon_2$, классически разрешены, и волновой пакет фактически формируется

именно из этих состояний (в гармоническом приближении $\varepsilon_{1,2} = \frac{\omega^2}{2} (R \mp \sqrt{2\varepsilon_n})^2$).

Вклад остальных уровней ε_v в когерентную суперпозицию колебательных состояний незначителен, поскольку соответствующие переходы происходят под барьером и их амплитуды экспоненциально малы.

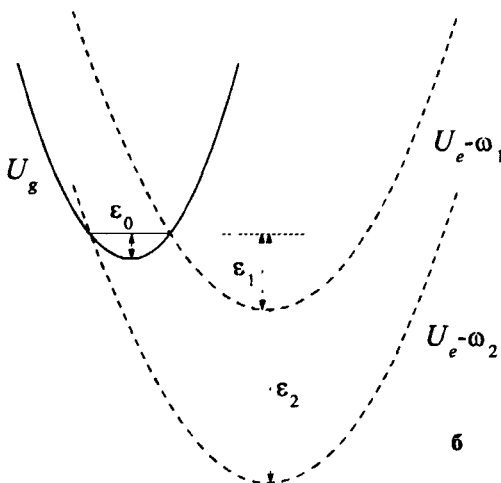


Рис. 2.1. Квазиэнергетическое представление процесса образования волнового пакета. Сплошная кривая – электронный терм основного состояния, пунктирные линии – квазитермы возбужденного состояния, отличающиеся от терма возбужденного состояния U_e смещением по энергии на величины ω_1 и ω_2 .

Таким образом, волновой пакет, соответствующий случаю мгновенного возбуждения, может быть практически реализован при воздействии на молекулу спектрально ограниченного импульса, спектр которого охватывает интервал $\varepsilon_1 \leq \omega \leq \varepsilon_2$. Реальное число колебательных состояний Δv , составляющих волновой пакет, пропорционально сдвигу R , в частности $\Delta v \cong 2\omega^2 R$ при $n = 0$. Следовательно, условие $\Delta v \gg 1$ сильной локализации пакета в пространстве выполнимо только при больших значениях R , каким бы коротким ни был возбуждающий импульс. Этому требованию удовлетворяют, в основном, двухатомные молекулы, для которых характерно существенное изменение геометрии потенциала при электронном возбуждении. В то же

время условие $\varepsilon_1 \leq \varepsilon_v \leq \varepsilon_2$ означает, что даже сверхкороткие импульсы в большинстве случаев не в состоянии создавать сильно локализованные пакеты в многоатомных молекулах, где стоков сдвиг, как правило, не превышает амплитуды нулевых колебаний.

При $l \neq 0$ волновой пакет распределен по всей области классически разрешенного движения, и его конкретный вид отражает специфику начального состояния молекулы. В связи с этим представляет интерес возможность целенаправленного приготовления пакетов с заданной пространственной структурой посредством предварительного заселения соответствующего начального колебательного состояния l . Двухстадийное возбуждение волнового пакета с промежуточным заселением 14-го колебательного уровня первого возбужденного электронного состояния использовалось для управления динамикой волнового пакета в высоковозбужденном $E(1\Sigma_g^+)$ состоянии молекулы Li_2 [16].

В разделе 2.3 в рамках модели двух смещенных осцилляторов получены явные выражения для волнового пакета, созданного в основном электронном состоянии действием второго дельтаобразного импульса, пущенного с задержкой τ относительно первого (рис. 2.2). Плотность вероятности пакета имеет гауссову форму:

$$|\Psi(x, t, \tau)|^2 = \frac{1}{\sqrt{\pi\beta(t, \tau)}} \exp\left(-\frac{(x - \alpha(t, \tau))^2}{\beta(t, \tau)}\right). \quad (2.5)$$

Волновой пакет совершает гармонические колебания с частотой основного состояния. Движение центра пакета описывается функцией

$$\alpha(t, \tau) = R[\omega \sin(\omega\tau) \sin(t) - \cos(\omega\tau) \cos(t) + \cos(t)], \quad (2.6)$$

а зависимость ширины пакета от текущего времени t и времени задержки τ имеет вид:

$$\beta(t, \tau) = \frac{\omega^2 \sin^2(t) + [(\omega^2 - 1) \sin(\omega\tau) \cos(\omega\tau) \sin(t) - \omega \cos(\tau) \cos(t)]^2}{\omega^2 \sigma(\tau)}. \quad (2.7)$$

Модель, предложенная для изучения динамики пакета в основном электронном состоянии двухатомной молекулы, содержит три параметра: сдвиг между минимумами потенциалов R , отношение колебательных частот ω , время задержки между двумя импульсами τ . Первые два параметра характеризуют строение молекулы, а третий параметр задается условиями эксперимента, поэтому именно он является

определяющим в данной модели. Все характеристики волнового пакета в основном состоянии являются периодическими функциями времени задержки τ . Наличие этой зависимости приводит к ряду особенностей динамики пакета, отличающих его от пакета, движущегося по возбужденному терму.

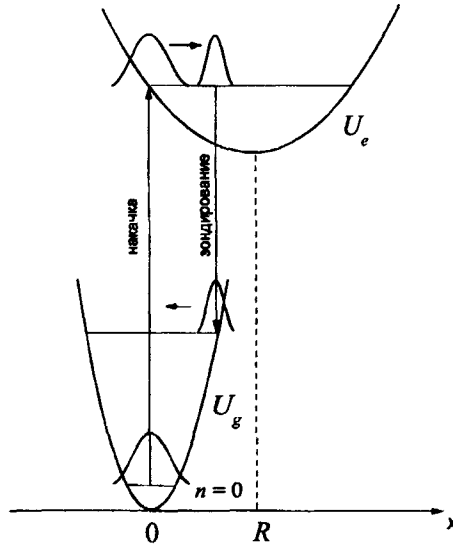


Рис 2 2. Создание волнового пакета в основном электронном состоянии двухатомной молекулы.

В разделе 2 4 изучена зависимость параметров волновых пакетов в основном состоянии (2.5) от времени задержки между импульсами. Анализ основан на формулах (2.4) – (2.7). Рассматриваются следующие характеристики: амплитуда колебаний, пространственная ширина, средняя энергия и спектральный состав (то есть, число колебательных состояний). Проведено сравнение характеристик пакета в основном состоянии (2.5) с аналогичными характеристиками волнового пакета (2.4), движущегося в возбужденном электронном состоянии.

Пространственная ширина пакета в возбужденном состоянии $\sigma(t)$ в общем случае зависит от времени и изменяется в пределах от 1 до $1/\omega^2$. В основном состоянии пространственная ширина (2.7) зависит от текущего времени и времени задержки. При времени задержки, кратном половине периода колебаний в возбужден-

ном состоянии, пространственная ширина постоянна. Наибольший диапазон изменения ширины пакета (от $\beta_{\min} = \omega^2$ до $\beta_{\max} = 1/\omega^2$ при $\omega < 1$) достигается при $\sin(\omega\tau) = \pm 1$, когда второй импульс действует на волновой пакет в промежуточном возбужденном состоянии через четверть или три четверти периода.

Таким образом при $\omega < 1$, что соответствует реальным молекулам, максимальная ширина пакета в основном состоянии ($1/\omega^2$) равна максимальной ширине пакета в возбужденном состоянии, а минимальная ширина в основном состоянии в $1/\omega^2$ раз меньше, чем в возбужденном (где она равна 1). Это означает, что можно получать сильно локализованные волновые пакеты (то есть, сжатые состояния) в основном электронном состоянии, подбирая разрешенный электронный переход с пологим верхним термом (ω мало) и реализуя двухимпульсную схему формирования волнового пакета.

Средняя энергия волнового пакета в основном и возбужденном состояниях рассчитана как среднее значение колебательного гамильтониана. Энергия пакета в основном состоянии зависит от времени задержки между световыми импульсами. При любых параметрах модели соответствующий подбор времени задержки позволяет получить в основном состоянии пакет, энергия которого значительно превышает энергию пакета в возбужденном состоянии, причем разница в энергиях растет с увеличением расстояния R между минимумами термов.

Спектральный состав пакетов характеризуется средним числом колебательных состояний в нем, которое можно оценить, зная вклады отдельных состояний в пакет. Вес n -го колебательного состояния в пакете равен квадрату модуля проекции пакета на это состояние:

$$f_n = |\langle \Psi(x, t) | \Psi_n(x) \rangle|^2, \quad (2.8)$$

а среднее, или эффективное число колебательных состояний в волновом пакете можно определить так:

$$n_{\text{eff}} = \frac{1}{\sum_{n=0}^{\infty} f_n^2}. \quad (2.9)$$

В явном виде эта величина найдена в работе методом производящей функции для весов. В возбужденном электронном состоянии n_{eff} приобретает особенно простой вид в случае равных частот, $\omega = 1$:

$$n_{\text{eff}} = \frac{\exp(R^2)}{I_0(R^2)} \quad (2.10)$$

где I_0 – модифицированная функция Бесселя нулевого порядка.

Число состояний в волновом пакете конечно, несмотря на то, что мгновенный световой импульс спектрально неограничен. Это связано с тем, что факторы Франка-Кондона, отвечающие классически запрещенным электронно-колебательным переходам, экспоненциально малы, поэтому эти переходы не принимают участия в формировании колебательного волнового пакета.

При больших значениях R число состояний (2.10) линейно зависит от R :

$$n_{\text{eff}} \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \sqrt{2\pi R}. \quad (2.11)$$

Эффективное число состояний в волновом пакете можно оценить из классических представлений, воспользовавшись квазиэнергетической схемой электронно-колебательных переходов (рис. 2.1). Переходы в состояния возбужденного терма с энергиями ε , лежащими в пределах $\varepsilon_1 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_2$, где $\varepsilon_1 = U_0(1)$, $\varepsilon_2 = U_0(-1)$, классически разрешены, и волновой пакет фактически формируется именно из этих состояний. Число состояний в пакете оценивается как

$$n_{\text{eff}} = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\omega} = 2\omega R. \quad (2.12)$$

Сравнение с точным результатом (2.11), полученным при $\omega = 1$, показывает, что классическая оценка качественно правильно описывает зависимость спектральной ширины пакета в возбужденном электронном состоянии от расстояния R между минимумами термов.

Спектральную ширину волнового пакета в основном электронном состоянии можно аналитически рассчитать только в некоторых частных случаях.

При равных частотах $\omega = 1$ эффективное число состояний зависит от времени задержки следующим образом:

$$n_{\text{eff}}(\tau) = \frac{1}{\sum_{n=0}^{\infty} f_n(\tau)^2} = \frac{\exp[2R^2 \cdot (1 - \cos(\tau))]}{I_0[2R^2 \cdot (1 - \cos(\tau))]} \quad (2.13)$$

Это – периодическая функция, максимальное значение которой достигается при времени задержки $\tau = \pi$, когда второй световой импульс действует на пакет в возбу-

жденном состоянии, находящийся в правой точке поворота. При больших значениях параметра $R^2(1-\cos(\tau))$ число состояний асимптотически стремится к

$$n_{eff}(\tau) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} 2\sqrt{2\pi R} |\sin(\tau/2)|. \quad (2.14)$$

При $\tau = \pi$ это число в 2 раза превышает число состояний (2.11) в волновом пакете, находящемся на верхнем терме. Увеличение числа колебательных состояний в пакете связано не с изменением его ширины (при $\omega = 1$ она постоянна и равна 1), а с изменением весов отдельных колебательных состояний вследствие увеличения амплитуды движения. Это означает, что координатная и спектральная ширина пакета не связаны однозначно друг с другом

В общем случае $\omega \neq 1$ эффективное число состояний можно рассчитать численно, используя найденную в работе производящую функцию для весов:

$$\Phi(z, \tau) = \sum_{n=0}^{\infty} f_n(\tau) z^n = \frac{2\omega}{\sqrt{(\omega^2 + 1)^2 - (\omega^2 - 1)^2 [z^2 \sin^2(\omega\tau) + \cos^2(\omega\tau)]}} \times \times \exp \left[-\frac{2R^2 \omega^2 \cdot (1 - \cos(\omega\tau)) \cdot (1 - z) \cdot \{(\omega^2 - 1)\cos(\omega\tau) + \omega^2 + 1\}}{(\omega^2 + 1)^2 - (\omega^2 - 1)^2 [z^2 \sin^2(\omega\tau) + \cos^2(\omega\tau)]} \right] \quad (2.15)$$

Результаты представлены на рис. 2.3.

Характер зависимости $n_{eff}(\tau)$ определяется отношением частот ω . В типичном для двухатомных молекул случае $\omega < 1$ эта зависимость имеет «двугорбый» характер с локальным минимумом в половине периода: $\tau = \pi/\omega$. Интересно, что число состояний, соответствующее времени задержки, равно половине периода, не зависит от отношения частот:

$$n_{eff}\left(\frac{\pi}{\omega}\right) = \frac{\exp(4R^2)}{I_0(4R^2)}. \quad (2.16)$$

Сравнение спектральной ширины волновых пакетов в возбужденном и основном состояниях позволяет сделать следующие выводы: а) при $\omega = 1$ максимальная спектральная ширина пакета в основном состоянии ровно в два раза превышает спектральную ширину пакета в возбужденном состоянии; б) при $\omega < 1$ отношение спектральных ширин в основном и возбужденном состояниях больше двух (рис. 2.3), причем это отношение растет с уменьшением ω .

Эти результаты подтверждаются классической оценкой. В момент действия второго импульса τ центр волнового пакета в возбужденном состоянии (2.4) нахо-

дится в точке $r(\tau) = R[1 - \cos(\omega\tau)]$, а его пространственная ширина равна $\sigma(\tau) = \cos^2(\omega\tau) + \frac{1}{\omega^2} \sin^2(\omega\tau)$. Это означает, что волновой пакет «размазан» в пространстве между точками $r_{1,2} = r(\tau) \pm \sigma(\tau)$. Переходы в состояния основного термина с энергиями ϵ , лежащими в пределах $\epsilon_1 \leq \epsilon \leq \epsilon_2$, где $\epsilon_1 = \min[U_g(r_1), U_g(r_2)]$, $\epsilon_2 = \max[U_g(r_1), U_g(r_2)]$, классически разрешены, и волновой пакет в основном электронном состоянии фактически формируется именно из них. Число состояний в пакете, движущемся по основному терму, можно оценить как разность классических энергий:

$$n_{eff}(\tau) = \epsilon_2 - \epsilon_1 = 2R[1 - \cos(\omega\tau)] \cdot \left[\cos^2(\omega\tau) + \frac{1}{\omega^2} \sin^2(\omega\tau) \right]. \quad (2.17)$$

Эта функция имеет локальный минимум $4R$ при времени задержки $\tau = \pi/\omega$ (рис. 2.3). Глобальный максимум зависит от соотношения частот и при очень пологом верхнем терме ($\omega \rightarrow 0$) стремится к $64R/27\omega^2$. Таким образом, подтверждается вывод о том, что в случае пологого верхнего терма максимальная спектральная ширина пакета, движущегося в основном состоянии, намного превышает спектральную ширину пакета в возбужденном состоянии, которая прямо пропорциональна ω .

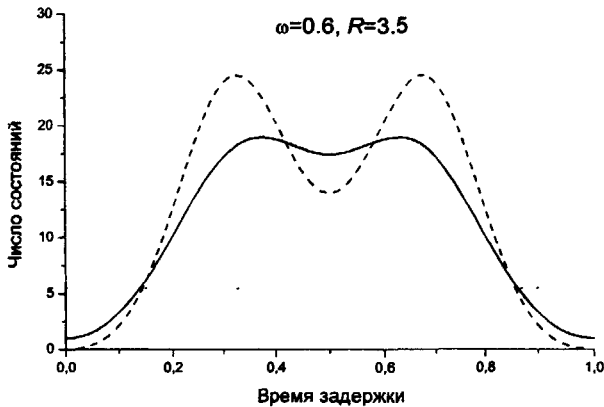


Рис 2.3 Зависимость числа состояний в пакете, движущемся по основному терму от времени задержки между импульсами. Сплошная линия — точный квантовый расчет, пунктир — классическая оценка, точечная линия обозначает число состояний в пакете, движущемся по верхнему терму. Время задержки дано в периодах колебаний в возбужденном состоянии.

В частном случае равных частот выражение (2 17) упрощается:

$$n_{\text{eff}}(\tau) = 4R \sin^2(\tau/2). \quad (2.18)$$

Сравнение с точным квантовым результатом (2 14) показывает, что классическая оценка качественно правильно описывает зависимость спектральной ширины пакета от расстояния между минимумами термов и времени задержки между импульсами

Глава 3. Универсальные свойства волновых пакетов: дробные возрождения и квантовые ковры

Круг объектов химической природы, динамика которых изучается с помощью фемтосекундной спектроскопии, достаточно широк: атомы, молекулы и ионы в газовой фазе, в растворах и на поверхности, биологические молекулы и композиты. Несмотря на различную природу этих объектов, нам удалось обнаружить в их динамике некоторые универсальные свойства. В главе 3 обсуждены общие свойства волновых пакетов, создаваемых в атомах и молекулах, находящихся в газовой фазе.

В разделе 3.1 рассмотрены свойства одномерных колебательных волновых пакетов, движущихся в гармоническом поле молекулы. Показано, что период колебаний является периодом полного возрождения пакета, поэтому все характерные особенности динамики любого волнового пакета, независимо от его начальной формы, проявляются в течение первого периода колебаний. При временах, составляющих дробную часть периода колебаний, $t = (p/q)T$, где p/q – несократимая дробь, автокорреляционная функция любого пакета близка к 0. Точность этого результата тем выше, чем меньше число q и чем больше колебательных состояний входит в пакет. Правильные дроби образуют плотное множество на отрезке $[0; 1]$, поэтому автокорреляционная функция всех сильно локализованных пакетов, состоящих из большого числа состояний, оказывается отличной от 0 только в начале и в конце периода.

В ангармонических системах характер поведения пакета значительно меняется из-за фазовой дисперсии. К концу первого периода колебаний различные компоненты пакета приобретают разную фазу, поэтому полного возрождения уже не наблюдается. Однако, в разделе 3.2 доказано, что в любой системе с дискретным спектром, независимо от его вида, существует время полного возрождения волнового пакета T_{rev} , когда автокорреляционная функция приближается к 1 на любое, наперед заданное малое число, а пакет возвращается в исходное состояние. Время полного возрождения не зависит от формы исходного волнового пакета, а определяется

только характером энергетического спектра системы. При временах, составляющих дробную часть периода полного возрождения, происходит так называемое дробное возрождение пакета, когда он разбивается на некоторое число q пространственно разделенных пакетов-фракций, движущихся со временным сдвигом на q -ую часть классического периода друг относительно друга.

Явление дробных возрождений оказалось универсальным для атомных и молекулярных систем [17, 18]. Оно было открыто в середине 1980-х годов в экспериментах с электронными волновыми пакетами в ридберговских состояниях. Зависимость сигнала фотоионизации атома калия от времени задержки между возбуждающим и зондирующим импульсами свидетельствовала о том, что в определенные моменты времени волновой пакет расщепляется на несколько частей, движущихся независимо друг от друга с постоянной разностью фаз [17].

Позднее были обнаружены дробные возрождения колебательных волновых пакетов в двухатомных молекулах – Br_2 и K_2 , для которых была изучена зависимость интенсивности фотоионизации от времени задержки между возбуждающим и зондирующим импульсами [18]. Преобразование Фурье временных спектров ионизации позволило обнаружить слабые дополнительные частоты, которые появляются благодаря дробным возрождениям.

Для теоретического анализа явлений полного и дробного возрождений мы рассмотрели одномерную ангармоническую систему типа осциллятора Морзе с энергетическим спектром

$$E_n = \omega(n - \alpha n^2) \quad (3.1)$$

где ω – частота колебаний, α – постоянная ангармоничности. В разделе 3.3 получено решение задачи о динамике гауссова пакета с распределением заселенностей (1.1) в ангармоническом потенциале (3.1) для любых времен t и произвольных ширине пакета γ и параметре ангармоничности молекулы α . Автокорреляционная функция этого пакета имеет вид:

$$P(t) = \frac{1}{(\pi\gamma)^{1/2}} \exp(-iE_{n_0}t) \theta_3(u|\tau), \quad (3.2)$$

где $\theta_3(u|\tau)$ – бипериодическая тэта-функция Якоби, E_{n_0} – энергия центра пакета, быстрая переменная u – фаза классического движения центра инерции пакета, медленная переменная τ описывает дисперсию пакета относительно центра инерции.

Бипериодичность функции $\theta_3(u|\tau)$ объясняет полное возрождение пакета при $t = T_{\text{rev}} = T / \alpha$, когда фазы быстрого и медленного движений изменяются на величины, кратные 2π . Анализ решения (3.2) показал, что как и в гармоническом случае, функция выживания при малых временах является гауссовской:

$$S(t) \sim \exp\left(-\frac{2\pi^2\gamma}{T_{n_0}^2} t^2\right) \quad (3.3)$$

где T_{n_0} – период классического движения центра пакета. Полуширина этой функции не зависит от характера энергетического спектра системы, а определяется только характеристиками возбуждающего светового импульса – несущей частотой, которая задает центр пакета n_0 , и длительностью импульса, с которой связана спектральная ширина исходного пакета γ .

Динамика пакета представляется или квантовыми биениями, возникающими при сложении небольшого числа колебаний (спектрально узкий пакет $\gamma \sim 1$), или быстрой фазовой релаксацией и редкими возрождениями с периодом T_{rev} при $\gamma \gg 1$ (спектрально широкий пакет). В последнем случае при временах, составляющих дробную часть периода возрождения, $t = (p/q)T_{\text{rev}}$, наблюдаются всплески интенсивности функции выживания, которые представляют собой дробные возрождения.

В разделе 3.4 изучен механизм образования дробных возрождений пакетов произвольной формы в ангармонической системе с квадратичным спектром (3.1). Для этого рассмотрены фазовые соотношения между компонентами волнового пакета. В системе единиц, где масштабом времени служит период полного возрождения $T_{\text{rev}} = 2\pi / (\omega\alpha)$, фаза n -го колебательного состояния равна:

$$\varphi_n = 2\pi\left(\frac{n}{\alpha} - n^2\right)t. \quad (3.4)$$

В произвольные моменты времени фазы (3.4) отдельных компонентов пакета перемешаны случайным образом. В определенные моменты перемешанные фазы частично восстанавливаются и разбиваются на небольшое число групп близких значений. Назовем дробным возрождением q -го порядка интервал времени, в течение которого все фазы разбиты на q групп, в пределах каждой из которых фазы почти одинаковы по модулю 2π .

В окрестности времени $t = 1/q$ удобно представить номер колебательного состояния в виде $n = kq + \Delta$, где Δ может принимать целые значения от 0 до $q-1$, и раз-

бить всю совокупность состояний n на q фракций, различающихся по значениям Δ , тогда автокорреляционная функция представляется в виде суммы по фракциям

$$P(t) = \sum_{\Delta=0}^{q-1} P_{\Delta}(t). \quad (3.5)$$

Для квантовых чисел, кратных порядку возрождения, т.е. во фракции с $\Delta = 0$ все фазы (3.4) равны 0, поэтому вклад данной фракции в автокорреляционную функцию равен:

$$P_0(1/q) = \sum_k |c_{kq}|^2. \quad (3.6)$$

Полученный результат означает, что сумма по состояниям с квантовыми числами, кратными порядку возрождения, $n = kq$, образует пакет-фракцию с равными (нулевыми) фазами в момент времени $t = 1/q$.

При $\Delta \neq 0$ фазы состояний внутри каждой фракции отличны от 0:

$$\begin{aligned} \varphi_{kq+\Delta}(1/q) &= \frac{2\pi}{q} \left(\frac{\Delta}{\alpha} - \Delta^2 \right) \pmod{2\pi}, \\ P_{\Delta}(1/q) &= \exp \left[-\frac{2\pi i}{q} \left(\frac{\Delta}{\alpha} - \Delta^2 \right) \right] \sum_k |c_{kq+\Delta}|^2. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Фазы всех состояний с номерами $n = kq + \Delta$ при $t = 1/q$ одинаковы по модулю 2π ; эти состояния образуют пакет-фракцию с фазовым сдвигом $\frac{2\pi}{q} \left(\frac{\Delta}{\alpha} - \Delta^2 \right)$ по сравнению с фракцией, соответствующей $\Delta = 0$. Выделение общей ненулевой фазы пакета-фракции эквивалентно сдвигу по времени момента его полного возрождения. Из уравнений (3.6) и (3.7) легко показать, что интенсивности дробных возрождений пакетов-фракций одного и того же порядка оказываются одинаковыми:

$$|P_{\Delta}(1/q)|^2 = \left(\sum_k |c_{kq+\Delta}|^2 \right)^2 = \frac{1}{q^2} \quad (3.8)$$

в предположении равных исходных заселенностей пакетов-фракций. Это предположение справедливо, если число состояний в исходном пакете превышает порядок возрождения, то есть в каждой фракции есть хотя бы одно состояние.

Суммарная интенсивность возрождения, под которой мы понимаем значение функции выживания в момент возрождения, складывается из интенсивностей воз-

рождения всех пакетов-фракций (диагональный член) и интерференционных членов, описывающих взаимное влияние фракций:

$$\begin{aligned}
 S(1/q) &= \sum_{\Delta=0}^{q-1} |P_{\Delta}(1/q)|^2 + \sum_{\Delta=0}^{q-1} \sum_{\Gamma \neq \Delta} P_{\Delta}(1/q) P_{\Gamma}^*(1/q) = \\
 &= 1/q + \sum_{\Delta=0}^{q-1} \sum_{\Gamma \neq \Delta} P_{\Delta}(1/q) P_{\Gamma}^*(1/q)
 \end{aligned} \tag{3.9}$$

Диагональный член, состоящий из индивидуальных вкладов пакетов-фракций, принимает повышенные положительные значения только вблизи моментов дробного возрождения, тогда как интерференционный член в эти моменты может давать положительный, отрицательный или нулевой вклад. Именно этот член определяет, будет ли функция выживания иметь максимум или минимум в момент возрождения

Таким образом, вблизи моментов дробного возрождения $t = 1/q$ движущийся пакет расщепляется на q пакетов-фракций ($\Delta = 0, \dots, q-1$), каждая из которых имеет фазовый сдвиг $\frac{2\pi}{q} \left(\frac{\Delta}{\alpha} - \Delta^2 \right)$ по сравнению с нулевой фракцией. Все фракции имеют

одинаковую интенсивность возрождения, которая в q раз меньше интенсивности возрождения самого пакета. Для низших порядков возрождения разделение пакета на фракции, смешанные по фазе, довольно устойчиво. В самом деле, при малом сдвиге по времени $t = 1/q + \tau$, где $\tau \ll \alpha$, медленные ангармонические фазы остаются практически неизменными, в то время как быстрые гармонические фазы в пакете успевают разойтись и снова собраться к единой фазе. Эти результаты справедливы для времен возрождения общего вида $t = p/q$, где $1 < p < q$. Существенно, что эти выводы, основанные на фазовом анализе, зависят только от структуры спектра, но не от начальной формы пакета, т.е. от величин c_n .

На рис. 3.1 показаны времена появления и интенсивности дробных возрождений нескольких низших порядков, объединенные в общий спектр. Для сравнения на рис. 3.2б приведены результаты аналитических расчетов функции выживания для гауссова пакета. Сравнение показывает, что предложенная картина разделения пакета на фракции одинаковой интенсивности и их интерференции адекватно описывает основные особенности функции выживания волновых пакетов произвольной формы вблизи моментов дробного возрождения.

Так, временная зависимость функции выживания $S(t)$ – результат интерференционных биений волнового пакета в пространстве динамических фаз $\{\varphi_n\}$. Исходный волновой пакет через небольшое время $t = 1/q$ (для больших q , например $q > 10$)

расщепляется на большое число неустойчивых фракций с близким фазами. С течением времени происходит перегруппировка колебательных состояний между этими фракциями и образуется небольшое число сравнительно устойчивых фракций со значительной разницей фаз. К моменту времени $t = 1/2$ выживают только две фракции, образованные четными и нечетными состояниями. После половины периода возрождения перегруппировка состояний между фракциями происходит в обратном порядке, и увеличивается число фракций с одновременным уменьшением разницы фаз между ними. Нулевая разница фаз между всеми состояниями при $t = 1$ соответствует полному возрождению волнового пакета.

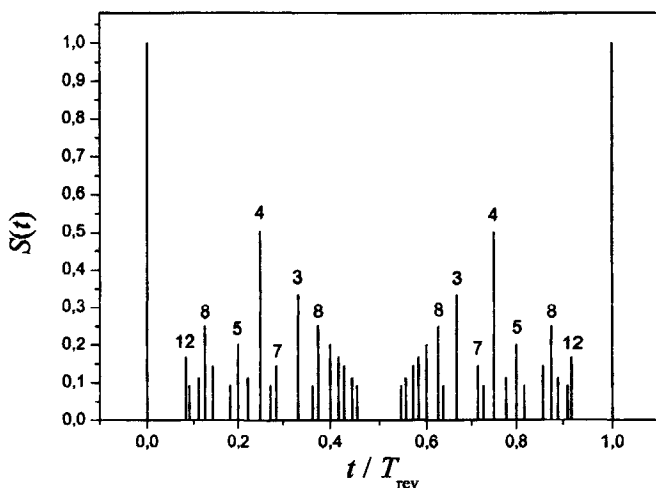


Рис. 3.1. Интенсивности дробных возрождений низших порядков ($q \leq 12$) для произвольных волновых пакетов. Числа над линиями обозначают порядок возрождения

В разделе 3.5 рассмотрены общие свойства автокорреляционной функции $P(t)$ и функции выживания $S(t)$ для произвольных волновых пакетов и получены явные выражения для интенсивности и времени жизни дробных возрождений.

Обнаружено, что все волновые пакеты характеризуются одинаковыми значениями функции выживания в моменты дробных возрождений.

$$S\left(\frac{p}{q}T_{\text{rev}}\right) = \begin{cases} 1/q, & \text{при нечетных } q \\ 2/q, & \text{при четных } q \text{ и четных } (q/2 + r) \\ 0, & \text{при четных } q \text{ и нечетных } (q/2 + r). \end{cases} \quad (3.10)$$

Таким образом, при дробном возрождении q -го порядка в ангармонической системе со спектром (3.1) все волновые пакеты с эффективным числом состояний, превышающим q , ведут себя одинаково в том смысле, что функция выживания дается формулой (3.10). На рис. 3.2 изображены функции выживания двух гауссовых пакетов (1.1) с разной спектральной шириной. Из рисунков видно, что характер движения пакета с увеличением числа состояний заметно меняется; однако значения функции выживания в моменты возрождения остаются неизменными.

Более того, все дробные возрождения одинаковы в смысле локального поведения функции выживания. В частности, одинаковы их времена жизни, которые определяются только эффективным числом состояний в пакете n_{eff} , классическим периодом движения центра пакета T_0 и ангармоничностью α :

$$\tau_q = \left[\frac{1}{\frac{\pi n_{\text{eff}}^2}{T_0^2} + \frac{\alpha^2 n_{\text{eff}}^4}{8\pi}} \right]^{1/2}. \quad (3.11)$$

При малом значении α второй член суммы в (3.11) мал, и можно получить простое выражение:

$$\tau_q = \frac{T_0}{n_{\text{eff}} \pi^{1/2}}, \quad (3.12)$$

которое означает, что время жизни дробных возрождений прямо пропорционально периоду движения центра пакета и обратно пропорционально числу состояний в пакете. Последняя зависимость наглядно подтверждается рис. 3.2, на котором видно, что ширина максимумов функции выживания падает с ростом числа состояний.

Формулы (3.10) – (3.12) справедливы для всех дробных возрождений, порядок которых не превышает число колебательных состояний в пакете, $q \leq n_{\text{eff}}$.

В разделе 3.6 показано, что при переходе от одномерных к многомерным системам условия появления и характеристики дробных возрождений заметно меняются. Проведен численный анализ дробных возрождений волнового пакета, движущегося

гося в двумерном потенциале Рассматривались гармонические колебания, ангармонические колебания без взаимодействия и с взаимодействием мод.

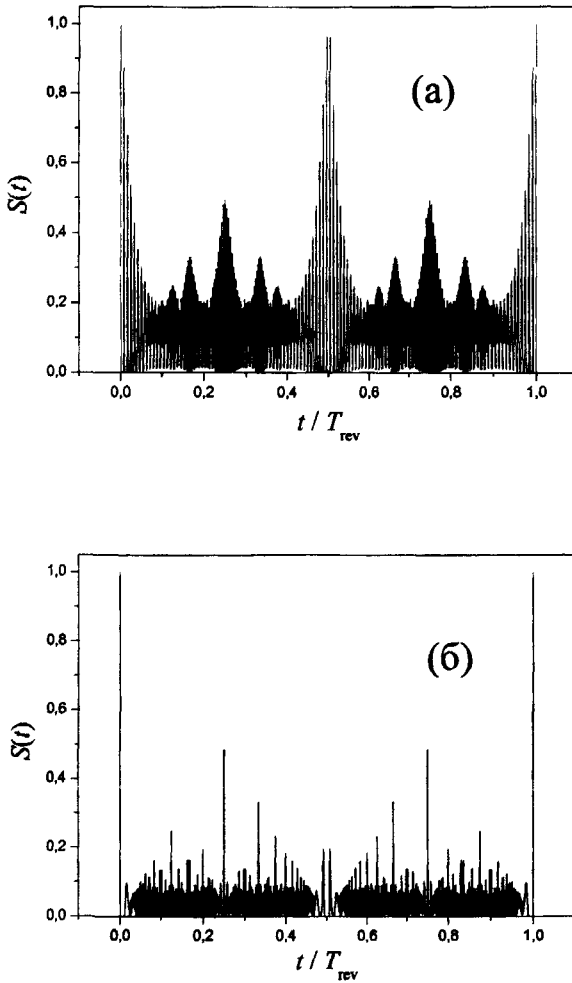


Рис. 3.2. Функции выживания гауссовых пакетов (1.1) в ангармоническом потенциале (3.1). а) $\gamma = 10$. Широкие максимумы огибающей соответствуют "зонам возрождения" б) $\gamma = 100$ Узкие пики возникают благодаря дробным возрождениям.

В двумерной гармонической системе дробные возрождения вызваны различием времен полного возрождения по каждой из мод, причем, в отличие от одномерного случая, интенсивность дробных возрождений зависит от ширины исходного волнового пакета в энергетическом представлении. Введение ангармоничности резко уменьшает интенсивность дробных возрождений. Изучено влияние межмодового взаимодействия на характер автокорреляционной функции. Показано, что даже слабое взаимодействие приводит к разрушению как дробных, так и полных возрождений.

Во второй половине 1990-х гг. было открыто другое универсальное свойство волновых пакетов, а именно образование четко выраженных структур в пространственно-временном распределении плотности вероятности в одномерных системах. При движении волновых пакетов в заданном потенциале вдоль определенных пространственно-временных кривых наблюдаются области повышенных («холмы») и пониженных («долины») значений плотности вероятности. Эти структуры получили название «квантовых ковров» [19]. Форма холмов и долин определяется только свойствами потенциала и универсальна для всех волновых пакетов, тогда как тонкая структура ковров определяется начальным состоянием, то есть свойствами исходного волнового пакета. Условия появления и свойства квантовых ковров изучены в разделе 3.7.

Рассмотрена зависимость свойств квантовых ковров от пространственных и спектральных характеристик исходных волновых пакетов в двух одномерных системах: бесконечно глубокой потенциальной яме и потенциале Морзе. Получены аналитические оценки для формы волновых пакетов с гауссовским распределением заселенностей (1.1) в прямоугольной яме и в произвольном потенциале. Применение примитивного квазиклассического приближения к стационарным волновым функциям и линейное разложение функционала действия в ряд по энергии вблизи центра пакета $n = n_0$ приводит к следующему выражению для исходного волнового пакета в произвольном потенциале:

$$\Psi(x, 0) = \sqrt{2\pi\gamma} \Psi_{n_0}(x) \exp\left(-\frac{\omega_{n_0}^2 \tau_{n_0}^2(x) \gamma}{2}\right), \quad (3.13)$$

где $\Psi_{n_0}(x)$ – стационарная волновая функция, соответствующая спектральному

центру пакета, $\omega_{n_0} = \left(\frac{\partial E_n}{\partial n}\right)_{n=n_0}$ – классическая частота; $\tau_{n_0}(x) = \int_x^b \frac{dx}{p}$ – время клас-

сического движения от точки x до правой поворотной точки b при энергии, равной энергии центра пакета

С помощью этой оценки рассмотрено влияние формы исходного волнового пакета на тонкую структуру квантового ковра и дана теоретическая интерпретация явлению размножения холмов и долин. Предложено качественное объяснение появлению областей с повышенными («холмы») и пониженными («долины») значениями волновой функции.

Образование регулярных пространственно-временных структур не ограничено рамками квантовой динамики одномерных волновых пакетов. Аналогично дробным возрождениям, этот эффект имеет волновую природу и проявляется во многих областях физики, в частности в оптике и электродинамике [20], поэтому анализ особенностей квантовых ковров весьма актуален. Главный результат настоящей работы состоит в том, что дана качественная интерпретация свойств квантовых ковров и объяснена зависимость этих свойств от энергии возбуждения и спектральной ширины волновых пакетов.

Глава 4. Динамика реакций изомеризации в биологических системах

Одним из наиболее перспективных приложений фемтосекундной спектроскопии является исследование химических реакций в биологических системах. В основе многих биологических процессов лежат изменения, происходящие в структуре белков или нуклеиновых кислот за время порядка сотен фемтосекунд. К таким процессам относятся, в первую очередь, фотосинтез, зрение, фототаксис, индуцированная светом репарация ДНК. Химические реакции в живых организмах отличаются от обычных реакций двумя особенностями: сложностью механизмов и высокой эффективностью. Белковое окружение часто приводит к более быстрому и специфичному превращению функциональных групп по сравнению с обычными молекулами.

Фемтосекундная спектроскопия с временным разрешением позволяет получить детальную информацию о динамике элементарных реакций в биологических системах, а сочетание спектроскопии с методами биохимии и молекулярной биологии дает возможность исследовать механизмы реакций даже в очень сложных биологических системах [21].

В силу большого размера биологически активных молекул расчет полных поверхностей потенциальной энергии и точное решение задач квантовой динамики ядер для этих молекул невозможны, поэтому актуальной является задача разработ-

ки моделей внутримолекулярной динамики. Эти модели должны быть достаточно простыми для того, чтобы допускать разумное численное решение, но в то же время достаточно развитыми для того, чтобы отражать основные аспекты биохимических превращений.

В разделе 4.1 рассмотрены особенности динамики ядерного движения в белках. Белки обладают большим числом внутренних степеней свободы, однако число степеней свободы, отвечающих за движение по координате реакции, может быть сильно ограничено. Как правило, речь идет не более, чем о двух-трех степенях свободы.

Динамика волновых пакетов в биологических системах может происходить в двух различных режимах. В первом случае (стохастический режим) движение очень быстро затухает вследствие диссипации энергии на другие степени свободы, что приводит к быстрой релаксации пакета к квазистационарному (термическому) распределению, для которого характерно стохастическое движение. Эмиссионный спектр в этом случае является частотно-независимым и представляет собой размытый, с монотонно убывающей амплитудой, пик.

Если же время диссипации энергии намного больше, чем период движения по электронному терму, то динамика волнового пакета будет периодической и когерентной. Этот характер движения, так называемый связанный (когерентный) режим, в принципе, позволяет белку осуществлять специфическое, селективно инициированное движение. Исследования колебательной когерентности в реакционных центрах бактерий и фоторецепторных системах, показали, что именно когерентное (связанное) движение вносит основной вклад в динамику белков в фемто- и пикосекундном масштабе времени.

При изучении механизмов реакций изомеризации в фоторецепторных системах на основе родопсина, бактериородопсина, фотоактивного желтого протеина и фитохрома выяснилось, что эти реакции протекают в безбарьерном режиме и происходят в области квазипересечения электронных термов. Многие характерные черты реакций изомеризации можно описать в рамках модели одномерного движения в системе пересекающихся электронных термов.

В разделе 4.2 рассмотрено классическое движение ядер в системе двух пересекающихся гармонических осцилляторов с одинаковой частотой. Эта система представляет определенный теоретический интерес, так как численные расчеты показали, что в случае двух или более измерений классическое движение в ней при больших временах приобретает хаотический характер. В данной работе мы ограничились

одномерным движением и построили простую статистическую теорию, которая описывает среднее время нахождения частицы в каждом из двух электронных состояний как функцию вероятности перехода между термами в случае многократного прохождения области их пересечения. Эта теория может быть использована для анализа динамики переноса электрона в реакционных центрах бактерий.

Квазиклассический подход к описанию движения ядер в одномерной системе с квазипересечением электронных термов предложен в разделе 4.3. Он основан на квазиклассической теории, развитой в главе 1. Межканальное взаимодействие в области неадиабатичности приводит к расщеплению пакета на фракции, движущиеся каждая по своему адиабатическому терму. Двухканальная функция Грина, представляющая собой ядро оператора эволюции, может быть выражена через одноканальные решения:

$$G_E(x, r; x', r') = \sum_{i,j=1}^2 |i\rangle \langle j| c_{ij} g_E^{ij}(x, x'), \quad (4.1)$$

что технически сводит задачу к решенной в разделе 1.5 – о движении пакета в изолированном терме. В выражении (4.1) r и r' – электронные координаты, $|i\rangle$ и $\langle j|$ – адиабатические электронные волновые функции, $g_E^{ij}(x, x')$ – ядерные функции Грина для движения по адиабатическим термам U_{ii} и по эффективным термам U_{ij} , образуемым отрезками адиабатических термов, коэффициенты c_{ij} зависят от величины взаимодействия термов, расположения точек x и x' относительно области неадиабатичности и от характера движения в системе возбужденных термов.

Если оба терма оптически активны, волновой пакет можно представить в виде

$$\Psi_e = \sum_{i,j=1}^2 \Psi_e^{ij}, \quad (4.2)$$

где диагональные члены соответствуют частям волнового пакета, движущимся каждая по своему адиабатическому терму, а недиагональные члены учитывают межканальные переходы $U_{ii} - U_{jj}$. Структура и явный вид фракций Ψ_e^{ij} зависят от условий возбуждения (подбарьерного или надбарьерного) и от того, будет ли движение пакета инфинитным в обоих каналах реакции или только в одном. Качественные особенности динамики волнового пакета при разных условиях возбуждения и возможные интерференционные эффекты, возникающие при пространственном перекрывании фракций, рассмотрены в диссертации. Во всех случаях фракции отлича-

ются по амплитудам и фазам, но каждая из них воспроизводит временную форму возбуждающего импульса в любой точке.

Точный расчет динамики волновых пакетов в системе пересекающихся электронных термов возможен только с помощью численных методов, которые описаны в разделе 4.4. Взаимодействие молекулы со световым импульсом приводит к следующим внутримолекулярным процессам: 1) образование волнового пакета в возбужденном электронном состоянии; 2) движение волнового пакета в изолированном электронном состоянии в сторону квазипересечения термов; 3) реакция изомеризации в области квазипересечения. Для каждого из этих процессов разработаны свои численные методы.

1) Формирование волнового пакета при взаимодействии молекулы со световым импульсом рассмотрено в рамках временной теории возмущений первого порядка. Точный момент времени, в который происходит поглощение фотона, неизвестен. Поэтому световой импульс представляют в виде суммы бесконечно коротких (дельтаобразных) импульсов, каждый из которых с определенной вероятностью создает часть волнового пакета в возбужденном состоянии. Результирующий волновой пакет представляется линейной комбинацией этих частей.

2) Для расчета временной эволюции сформировавшегося волнового пакета в изолированном электронном состоянии используется стандартный метод расщепления [22], основанный на приближенном представлении оператора эволюции в виде произведения операторов, каждый из которых действует либо в координатном, либо в импульсном пространстве. Переход из одного пространства в другое осуществляется с помощью быстрого преобразования Фурье.

3) Поведение волнового пакета в области квазипересечения электронных термов моделируется построением адиабатических потенциалов. Используя диабатический электронный базис, полный гамильтониан двухуровневой системы можно представить в виде:

$$\hat{H} = \hat{K} + \begin{pmatrix} U_0 & U_{01} \\ U_{10} & U_1 \end{pmatrix}, \quad (4.3)$$

где \hat{K} — оператор кинетической энергии, U_0, U_1 — потенциальная энергия в основном и возбужденном электронных состояниях, U_{01} — потенциал неадиабатического взаимодействия. Оператор кинетической энергии \hat{K} диагонален в диабатическом представлении, а оператор потенциальной энергии \hat{U} — в адиабатическом. В области

квазипересечения эволюция волнового пакета рассматривается одновременно в двух электронных состояниях, причем импульсная часть факторизованного оператора эволюции действует в диабатическом представлении, а координатная – в адиабатическом.

Эти численные методы были использованы для моделирования реакции фотоизомеризации ретиналя – хромофора, входящего в состав белкового комплекса родопсина – под действием видимого света. Эта реакция является первой стадией в каскаде реакций, составляющих механизм зрения. Эксперименты с фемтосекундным разрешением показали, что она протекает за время порядка 200 фс [23]. Результаты теоретического моделирования динамики реакции изложены в разделе 4.5.

Экспериментальные данные свидетельствуют, что реакция происходит в безбарьерном режиме, причем продукт изомеризации образуется в основном электронном состоянии в результате перехода из франк-кондоновской области реагента через область квазипересечения электронных термов. С точки зрения квантовой динамики процесс изомеризации можно описать в терминах движения волнового пакета, образующегося под действием лазерного импульса в возбужденном состоянии *цис*-ретиналя и движущегося по адиабатическому электронному терму; в области конического пересечения термов динамика становится неадиабатической и часть волнового пакета переходит на другой терм. В данной работе для моделирования изомеризации ретиналя использована одномерная двухуровневая модель с неадиабатическим переходом в области квазипересечения [24].

Потенциалы основного и первого возбужденного состояния ретиналя имеют вид:

$$U_0(x) = \frac{1}{2}W_0(1 - \cos(x)), \quad (4.4)$$

$$U_1(x) = E_1 - \frac{1}{2}W_1(1 - \cos(x)), \quad (4.5)$$

где x – обобщенная координата реакции, выраженная в радианах, которая учитывает не только поворотную моду, но и остальные, задействованные в фотоизомеризации. Параметры модели определены из спектроскопических данных.

В области квазипересечения электронных термов потенциал неадиабатического взаимодействия моделировался гауссовой функцией:

$$U_{10}(x) = U_{01}(x) = W_2 \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{w}\right), \quad (4.6)$$

где $x_0 = 1.628$ – точка квазипересечения.

Движение волнового пакета рассматривалось в четырех областях, соответствующих основному и возбужденному электронным состояниям *цис*- и *транс*-изомеров ретиналя. Продуктом реакции фотоизомеризации является *транс*-ретиналь в основном состоянии.

В работе проанализировано влияние потенциала неадиабатического взаимодействия на выход реакции. Точный квантоводинамический расчет сравнивается с квазиклассической оценкой, полученной по формуле Ландау-Зинера.

Кривые зависимости выхода реакции от параметра потенциала W_2 пересекаются при выходе 65%, что близко к экспериментальному значению.

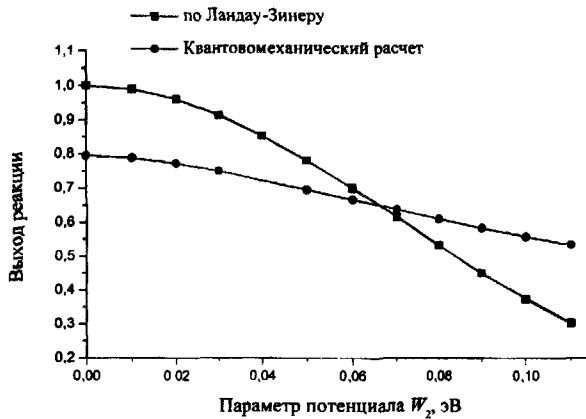


Рис. 4.2 Зависимость выхода изомеризации от амплитуды потенциала неадиабатического взаимодействия.

Определенный таким образом потенциал неадиабатического взаимодействия был использован для расчета зависимости заселенностей электронных состояний *цис*- и *транс*-ретиналя от времени (рис. 4.3). Максимум заселенности продукта реакции в основном состоянии равен 0,65 и достигается через 200 фс, что соответствует экспериментальным данным [23].

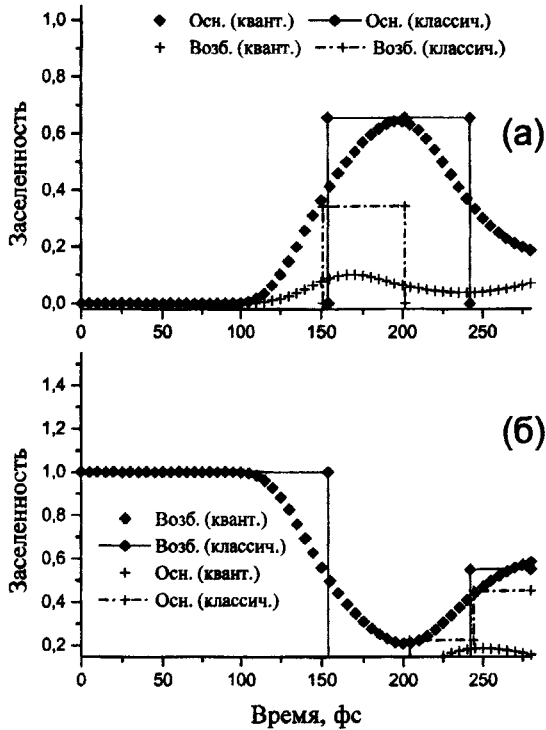


Рис. 4.3 Зависимость заселенностей электронных состояний от времени: (а) *транс*-ретиналь, (б) *цис*-ретиналь. Прямые линии обозначают заселенности, рассчитанные по Ландау-Зинеру. Вертикальные линии описывают изменение заселенностей в результате электронных переходов в области квазипересечения.

Классическое описание процесса изомеризации базируется на численном решении уравнений Гамильтона с начальными условиями, соответствующими центру исходного волнового пакета, и расчете вероятности перехода по Ландау-Зинеру. Сравнение результатов классического и квантового расчетов показывает, что классическая теория дает качественно правильное описание процесса фотоизомеризации ретиналя в терминах заселенностей электронных состояний.

Глава 5. Кинетическое моделирование внутримолекулярной динамики

В основе теоретического описания фемтосекундных экспериментов лежит метод квантовой динамики волновых пакетов. В тех случаях, когда точное решение уравнений квантовой динамики невозможно, например, из-за отсутствия надежных данных о поверхностях потенциальной энергии, применяют альтернативные подходы к анализу ядерной динамики. Одним из них является кинетическое моделирование, которому посвящена глава 5.

В разделе 5.1 рассмотрена история развития кинетического подхода. Несмотря на принципиальные различия между химической кинетикой и химической динамикой [25], некоторые методы формальной кинетики в последнее время находят применение в описании колебательных процессов. До сих пор кинетические модели были построены лишь для некоторых простейших реакций разрыва связи и включали только последовательные стадии [26]. Мы предложили расширить область применимости метода, включив в нее финитное движение в связанных состояниях и расщепление волновых пакетов в области неадиабатичности.

Основы кинетического подхода к описанию ядерной динамики изложены в разделе 5.2. Движение волнового пакета в системе электронных термов представляется как переход между промежуточными состояниями, который описывается серией последовательных и параллельных реакций. Все реакции считаются элементарными и имеют первый порядок. Каждая элементарная реакция соответствует переходу от одного промежуточного состояния к другому вдоль пути реакции.

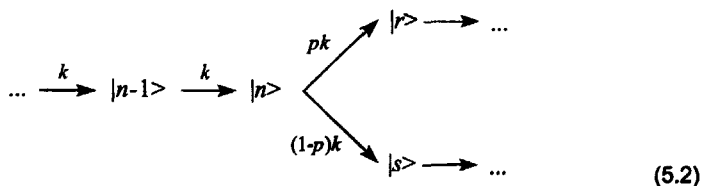
Инфинитное движение по изолированному электронному терму описывается набором последовательных реакций. Константы скорости и число промежуточных состояний – это варьируемые параметры кинетической модели. Значения констант скорости определяются временем классического движения по электронному терму между двумя переходными состояниями. Сумма обратных констант равна полному времени движения по изолированному терму.

Экспериментально наблюдаемый сигнал принимается в рамках кинетической модели равным заселенности конечного состояния. Численные расчеты показали, что характер распределения переходных состояний по координате реакции, который определяет значения кинетических констант, мало влияет на характер функции отклика, поэтому константы скорости можно считать одинаковыми [26]. В этом случае значение констант определяется временем движения по терму τ и общим числом переходных состояний n :

$$k = \frac{n+1}{\tau} \quad (5.1)$$

Финитное движение представляется как прямое движение в бесконечной системе потенциалов, полученных зеркальным отражением исходного потенциала. Это позволяет записывать кинетическую схему, не используя обратимых реакций.

В области квазипересечения электронных термов расщепление волнового пакета моделируется параллельными реакциями, причем соответствующие константы скорости определяются вероятностью неадиабатического перехода p :



Последующее движение каждой части волнового пакета по своему терму снова описывается последовательными реакциями первого порядка.

Таким образом, комбинация последовательных и параллельных элементарных реакций позволяет моделировать основные виды движения волнового пакета: а) инфинитное движение; б) финитное движение и колебания в связанных состояниях; в) расщепление в области квазипересечения электронных термов.

Система кинетических уравнений для каждой конкретной модели решается численно. Экспериментально наблюдаемый сигнал принимается в рамках кинетической модели равным концентрации конечного или некоторых промежуточных состояний. При заданной кинетической схеме варьируются значения кинетических констант и число элементарных стадий.

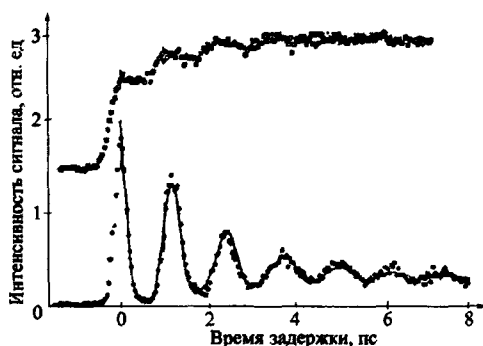
В последующих разделах изложенный подход использован для анализа динамики конкретных реакций: преддиссоциации NaI и изомеризации двух биоорганических молекул – ретиналя и кумаровой кислоты.

В разделе 5.3 построена кинетическая модель фотодиссоциации NaI, которая происходит под действием света длиной волны около 300 нм. В отличие от реакций прямой диссоциации, распад NaI на атомы имеет ступенчатый характер благодаря тому, что движение волнового пакета происходит одновременно в двух электронных состояниях.

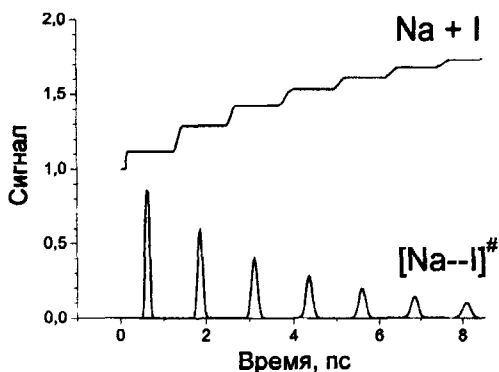
Кинетическая модель диссоциации NaI включает четыре ветви, описывающие движение по отдельным участкам адиабатических термов, и одно разветвление в

точке квазипересечения термов. Используя потенциалы [27], мы рассчитали классическое время движения по каждой ветви и определили константы скорости последовательных стадий по формуле (5.1). Константы скорости параллельных реакций были рассчитаны с учетом вероятности неадиабатического перехода $p = 0.12$.

На рис. 5.1 б) приведены результаты расчета заселенности промежуточных состояний и продуктов реакции как функции времени. Сравнение полученных кинетических кривых с экспериментальными данными (рис. 5.1.а) показывает, что кинетическая модель позволяет адекватно описать динамику преддиссоциации NaI и достичь хорошего согласия с экспериментом.



а)



б)

Рис. 5.1 Зависимость концентрации переходных состояний и продукта реакции от времени а) Экспериментальные данные, полученные по схеме "накачка-зондирование" [28] б) Расчет в рамках кинетической модели

В разделе 5.4 описана кинетическая модель фотоизомеризации ретиналя. Эта реакция, как и диссоциация NaI , происходит при движении волнового пакета в двух электронных состояниях с квазипересечением электронных термов. Отличие состоит в том, что потенциалы цис- и транс-ретиналя – циклические функции координаты реакции. Поэтому кинетическая схема, которая состоит из четырех ветвей и двух разветвлений, представлена в циклической форме. Времена классического движения по кинетическим ветвям рассчитаны с потенциалами (4.4) и (4.5). Варьируемыми параметрами модели являются числа промежуточных состояний в каждой из ветвей.

Результаты квантового расчета динамики изомеризации ретиналя изложены в разделе 4.5. В рамках кинетической модели заселенность электронного состояния находится суммированием концентраций всех переходных состояний данной кинетической ветви.

На рис. 5.2 представлены результаты квантового и кинетического расчета динамики образования продукта изомеризации – транс-ретиналя в основном электронном состоянии. Сравнение этих результатов показывает, что до времени ~600 фс кинетическая модель дает качественно правильное описание процесса фотоизомеризации ретиналя в терминах заселенностей электронных состояний. Однако при больших временах появляются значительные отличия между результатами кинетической модели и квантовомеханических вычислений. Это связано с тем, что в рамках кинетического подхода невозможно учесть эффект распыливания волнового пакета при движении по электронным термам.

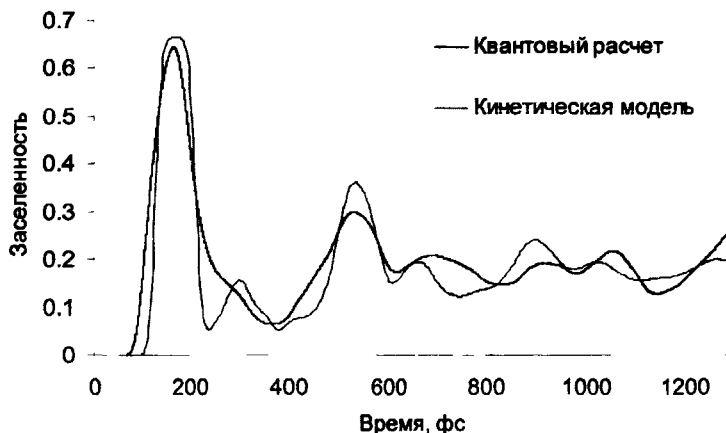


Рис. 5.2. Результаты квантового и кинетического расчета динамики заселенности продукта фотоизомеризации – транс-ретиналя в основном состоянии.

Таким образом, в данной работе впервые предложены методы кинетического описания движения волновых пакетов в связанных состояниях и в области неадиабатичности и на основе этих методов построены кинетические модели диссоциации двухатомной молекулы и изомеризации сложной органической молекулы. В обоих случаях параметры модели определены по известным функциям потенциальной энергии.

Замечательная особенность кинетического описания фемтосекундных экспериментов заключается в том, что для моделирования ядерной динамики достаточно знать только времена движения по различным участкам электронных термов, а знание точной структуры поверхности потенциальной энергии реагентов и продуктов не требуется. Последнее крайне важно при моделировании процессов, происходящих в сложных биологических системах. Построение кинетической модели только по экспериментальным данным, без привлечения квантовохимических расчетов продемонстрировано в разделе 5.5 на примере реакции изомеризации, протекающей в фотоактивном желтом протеине (ФЖП). ФЖП – фоторецепторная система, чувствительная к синему свету. Функцией данного рецептора является активизация моторной функции бактерии под воздействием синего и ближнего УФ света. Система состоит из небольшого водорастворимого белка (125 аминокислотных остатков), ковалентно связанного с хромофором – пара-кумаровой кислотой. Под действием синего света происходит транс-цис-изомеризация хромофора, что приводит к формированию биологического сигнала.

Анализ временных спектров флуоресценции с фемтосекундным разрешением показал, что реакция протекает за время порядка пикосекунды, а её кинетика двухэкспоненциальна с характеристическими временами ~ 700 фс и ~ 4 пс. Поверхность потенциальной энергии для данной реакции, а также число участвующих в ней электронных состояний неизвестны.

В работе проанализирован ряд кинетических моделей, различающихся по сложности и точности соответствия экспериментальным данным. Две модели приводят к двухэкспоненциальной зависимости заселенности исходного состояния от времени, причем варьирование параметров модели позволяет достичь хорошего согласия с экспериментальными данными.

Дальнейшее развитие кинетического подхода к моделированию ядерной динамики возможно в следующих направлениях: а) создание кинетических схем для описания динамики на многомерных потенциальных поверхностях; б) описание дис-

сипации энергии в белковое окружение; в) учет колебательной когерентности в промежуточных состояниях и в продуктах реакций

Выводы

1. Построена теория формирования и динамики волновых пакетов в возбужденном электронном состоянии двухатомных молекул под действием фемтосекундных световых импульсов, основанная на квазиклассическом представлении функции Грина. Эта теория описывает динамику колебательных волновых пакетов в различных условиях возбуждения при финитном и инфинитном движении, а также в системе пересекающихся термов.

2. Исследована динамика волновых пакетов в системе двух смещенных гармонических осцилляторов с разными частотами, где переходы между электронными состояниями происходят под действием мгновенных лазерных импульсов. Получены явные выражения для волновых пакетов в возбужденном и основном состояниях и рассчитаны их характеристики амплитуда движения, пространственная ширина, средняя энергия и спектральная ширина, т.е. среднее число колебательных состояний в пакете.

Показано, что время задержки между импульсами может служить эффективным инструментом управления динамикой волновых пакетов в основном электронном состоянии. Подбирая время задержки, можно получать сжатые состояния.

3. Получено точное квантовое решение задачи о движении гауссова колебательного волнового пакета в ангармоническом потенциале. Для описания эволюции пакета использована автокорреляционная функция. Предложена простая физическая аналогия для данной задачи. Определены ширины зон возрождения пакета.

4. Открыты новые универсальные свойства волновых пакетов, движущихся в ангармонических системах с квадратичным спектром. Показано, все пакеты характеризуются одинаковыми значениями автокорреляционной функции и функции выживания в моменты дробных возрождений. Все дробные возрождения одинаковы в смысле локального поведения функции выживания, в частности, имеют одно и то же время жизни, которое определяется эффективным числом состояний в пакете и параметром ангармоничности.

5. В двумерной гармонической системе продемонстрирован качественно новый механизм дробных возрождений, не связанный с ангармоничностью колебаний. Дана интерпретация этого эффекта в терминах одномерных автокорреляционных функций. Показано, что, в отличие от одномерного случая, интенсивность дробных

возрождений зависит от ширины пакета в энергетическом представлении. Изучено влияние межмодового взаимодействия на характер автокорреляционной функции. Показано, что даже слабое межмодовое взаимодействие приводит к разрушению как дробных, так и полных возрождений.

6. Исследованы пространственно-временные свойства волновых пакетов в ангармонических одномерных системах: бесконечной прямоугольной яме и потенциале Морзе. Получены аналитические оценки для исходных волновых пакетов в прямоугольной яме и в произвольном потенциале. С помощью этих оценок дано качественное описание формы пакетов. Исследованы свойства квантовых ковров – пространственно-временных распределений плотности вероятности – в бесконечной потенциальной яме и в потенциале Морзе. Предложено качественное объяснение появлению областей с повышенными и пониженными значениями волновой функции.

7. Динамика фотоизомеризации ретиналя, происходящей под действием сверхкоротких световых импульсов, изучена методом волновых пакетов в рамках двухуровневой модели с квазипересечением электронных термов. Определена зависимость заселенностей электронных состояний от времени и дана классическая интерпретация полученным результатам. Рассчитана и сопоставлена с опытом зависимость выхода реакции от параметров потенциала неадиабатического взаимодействия.

8. Исследована возможность применения кинетического подхода для моделирования экспериментов по фемтосекундной динамике элементарных реакций в системах с квазипересечением электронных термов. В рамках этого подхода движение волнового пакета по терму представляется системой последовательных реакций, а в области квазипересечения – параллельными реакциями первого порядка. Построена кинетическая модель фотодиссоциации молекулы NaI. Изучена и сопоставлена с экспериментом динамика заселенности переходных состояний и продукта реакции – атомарного натрия.

Предложена кинетическая модель фотоизомеризации хромофора ретиналя, включающая две области квазипересечения термов и четыре ветви движения по двум адиабатическим термам. Сравнение с точным квантоводинамическим расчетом показывает, что кинетическая модель качественно правильно описывает динамику реакции на временах порядка трёх периодов движения.

Предложены кинетические модели фотоизомеризации хромофора в системе фотоактивного желтого протеина, которые согласуются с экспериментальными данными по временным спектрам флуоресценции.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Eryomin V.V., Kuz'menko N.E. Simple relations in the Stuckelberg model of bound-continuum transitions // *Chem. Phys. Lett.* – 1987. – V. 136. N. 6. – P. 510-514
2. Eryomin V.V., Kuz'menko N.E. Differential equations for matrix elements in a class of models of bound-continuum transitions // *Chem. Phys. Lett.* – 1987. – V. 141. N. 5. – P. 397-400.
3. Кузьменко Н.Е., Еремин В.В. Определение отталкивательных потенциальных кривых из непрерывных спектров двухатомных молекул // В кн.: *Столкновительные и радиационные процессы с участием возбужденных частиц.* – Рига: ЛГУ им. П. Стучки. – 1987. – С. 103-110.
4. Eryomin V.V., Kuz'menko N.E. An example of the inverse problem for bound-continuum transitions in diatomic molecules // *Inv. Probl.* – 1989. – V. 5. N. 1 – P. 7-11.
5. Eryomin V.V., Kuz'menko N.E. A new reflection method for solving direct and inverse problems for diatomic bound-free transitions // *Chem. Phys.* – 1989. – V. 136. – P. 127-139.
6. Umanskii I.M., Vetchinkin S.I., Eryomin V.V. Quasiclassical dynamics of a wavepacket prepared by the resonant excitation of a diatomic molecule // *Chem. Phys. Lett.* – 1993. – V. 208. N. 5, 6. – P. 517-522.
7. Vetchinkin S.I., Vetchinkin A.S., Eryomin V.V., Umanskii I.M. Gaussian wavepacket dynamics in an anharmonic system // *Chem. Phys. Lett.* – 1993. – V. 215. N. 1-3. – P. 11-16.
8. Vetchinkin S.I., Eryomin V.V. The structure of wave packet fractional revivals in a Morse-like anharmonic system // *Chem. Phys. Lett.* – 1994. – V. 222. – P. 394-398.
9. Eryomin V.V., Vetchinkin S.I., Umanskii I.M. Manifestations of wave packet fractional revivals in a Morse-like anharmonic system // *J. Chem. Phys.* – 1994. – V. 101. N. 12. – P. 10730-10735.
10. Уманский И.М., Еремин В.В., Кузьменко Н.Е., Иевлева Л.Д. Механизмы расщепления одномерных волновых пакетов // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* – 1996. – Т. 37. № 1. – С. 16-29.
11. Еремин В.В., Кузьменко Н.Е., Уманский И.М. Интерференционные эффекты в динамике волнового пакета при импульсном оптическом возбуждении двухатомной молекулы // *Хим. физика.* – 1996. – Т. 15. № 5 – С. 5-12.
12. Уманский И.М., Еремин В.В., Кузьменко Н.Е. Особенности колебательного возбуждения двухатомной молекулы под действием сверхкороткого светового импульса // *Ж. физ. химии.* – 1998. – Т. 72. № 5. – С. 907-910.
13. Еремин В.В., Уманский И.М., Кузьменко Н.Е., Иевлева Л.Д. Влияние мгновенных возбуждений на колебательную динамику ядер в двухатомной молекуле // *Изв. РАН Сер. хим.* – 2000. – № 12. – С. 1991-1999.
14. Еремин В.В., Уманский И.М., Кузьменко Н.Е. Фотография химической реакции // *Вестник РФФИ.* – 2000. – Т. 20. № 2. – с. 42-50.
15. Eryomin V.V., Umanskii I.M., Kuz'menko N.E. Wavepacket dynamics in the ground electronic state of a diatomic molecule // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – V. 316. – P. 303-310.

16. Eryomin V.V., Kuz'menko N.E., Umanskii I.M. Real-time dynamics in atoms and molecules: Fractional revivals of wave packets // *Proc. of SPIE*. – 2001. – V. 4243. – P. 188-200.
17. Еремин В.В., Уманский И.М., Кузьменко Н.Е. Как разделить электрон на несколько частей, или дробные возрождения волновых пакетов. // *В кн.: Российская наука на заре нового века*. – М.: Научный мир; Природа – 2001. – С. 176-189.
18. Еремин В.В., Пахомова Ю.Ю., Юрков И.И., Кузьменко Н.Е. Численное моделирование динамики цис-транс-фотоизомеризации ретиналя // *Ж. физ. химии*. – 2003. – Т. 77 № 2 – С. 349-354.
19. Еремин В.В., Григоренко Н.А., Пахомова Ю.Ю., Кузьменко Н.Е. Свойства пространственно-временных распределений («квантовых ковров») в одномерных ангармонических системах // *Ж. физ. химии*. – 2003. – Т. 77 № 3. – С. 553-559
20. Еремин В.В., Пахомова Ю.Ю., Кузьменко Н.Е. Кинетическое моделирование фемтосекундной динамики ядер в системах с квазипересечением электронных термов // *Ж. физ. химии* – 2004. – Т. 78. № 5 – С. 854-860.

Цитированная литература:

1. Zewail A.H. Femtochemistry: recent progress in studies of dynamics and control of reactions and their transition states // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100. N. 31. – P. 12701-12724.
2. Саркисов О.М., Уманский С.Я. Фемтохимия // *Усп. химии*. – 2001. – Т. 70, № 6. – С. 515-538.
3. Stolow A., Bragg A.E., Neumark D.M. Femtosecond time-resolved photoelectron spectroscopy // *Chem. Rev.* – 2004. – V. 104. N. 4. – P. 1719-1757.
4. Blanchet V., Zgierski M.Z., Seideman T., Stolow A. Discerning vibronic molecular dynamics using time-resolved photoelectron spectroscopy // *Nature*. – 1999. – V. 401. – P. 52-54.
5. Ewbank J.D., Schafer L., Ischenko A.A. Structural and vibrational kinetics of photoexcitation processes using time resolved electron diffraction // *J. Mol. Struct.* – 2000. – V. 524. – P. 1-49.
6. Tannor D.J., Rice S.A. Control of selectivity of chemical reaction via control of wave packet evolution // *J. Chem. Phys.* – 1985. – V. 83. N. 10. – P. 5013-5018.
7. Bowman R.M., Dantus M., Zewail A.H. Femtosecond transition-state spectroscopy of iodine: from strongly bound to repulsive surface dynamics // *Chem. Phys. Lett.* – 1989. – V. 161. N. 4-5. – P. 297-302.
8. Engel V., Metiu H. Two-photon wave-packet interferometry // *J. Chem. Phys.* – 1994. – V. 100. N. 8. – P. 5448-5458.
9. Кузнецова Л.А., Кузьменко Н.Е., Кузяков Ю.Я., Пластинин Ю.А. // *Вероятности оптических переходов в двухатомных молекулах*. – М.: Наука. – 1980.
10. Heller E.J. The semiclassical way to molecular spectroscopy // *Acc. Chem. Res.* – 1981. – V. 14. – P. 368-375
11. Metiu H., Engel V. Coherence, transients, and interference effects in photodissociation with ultrashort pulses // *J. Opt. Soc. Am. B*. – 1990. – V. 7. N. 8. – P. 1709-1726.
12. Scherer N.F., Carlson R.J., Matro A., Du M., Ruggiero A.J., Romero-Rochin V., Cina J.A., Fleming G.R., Rice S. A. Fluorescence-detected wave packet interferometry: Time resolved molecular spectroscopy with sequences of femtosecond phase-locked pulses // *J. Chem. Phys.* – 1991. – V. 95. – P. 1487-1511.
13. Blanchet V., Bouchene M.A., Cabrol O., Girard B. One-color coherent control in Cs₂. Observation of 2.7 fs beats in the ionization signal // *Chem. Phys. Lett.* – 1995. – V. 233. N. 5-6. – P. 491-499.

14. Chen T., Vierheilig A., Waltner P., Heid M., Kiefer W., Materny A. Femtosecond laser-controlled selective excitation of vibrational modes on a multidimensional ground state potential energy surface // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – V. 326. – P. 375-382.
15. Schwoerer H., Pausch R., Heid M., Kiefer W. Femtosecond vibrational wave packet spectroscopy in the electronic ground state of K_2 // *Chem. Phys. Lett.* – 1998. – V. 285. – P. 240-245.
16. Papanikolas J.M., Williams R.M., Kleiber P.D., Hart J.L., Brink C., Price S.D., Leone S.R. Wave-packet dynamics in the $Li_2 E(^1\Sigma_g^+)$ shelf state: simultaneous observation of vibrational and rotational recurrences with single rovibronic control of an intermediate state // *J. Chem. Phys.* – 1995. – V. 103. N. 17. – P. 7269-7276.
17. Yeazell J.A., Mallalieu M., Stroud Jr. C.R. Observation of the collapse and revival of a Rydberg electronic wave packet // *Phys. Rev. Lett.* – 1990. – V. 64. – P. 2007-2010.
18. Vrakking M.J.J., Villeneuve D.M., Stolow A. Observation of fractional revivals of a molecular wave packet // *Phys. Rev. A.* – 1996. – V. 54. N. 1. – P. R37-R40.
19. Grossman F., Rost J.-M., Schleich W.P. Spacetime structures in simple quantum systems // *J. Phys. A: Math. Gen.* – 1997. – V. 30. – P. L277-L283.
20. Kaplan A.E., Marzoli I., Lamb Jr. W. E., Schleich W. P. Multimode interference: highly regular pattern formation in quantum wave-packet evolution // *Phys. Rev. A.* – 2000. – V. 61. – № 032101.
21. Sundström V. Light in elementary biological reactions // *Progr. Quant. Electr.* – 2000. V. 24. – P. 187-238.
22. Feit M.D., Fleck Jr. J.A. Solution of the Schrödinger equation by a spectral method II: Vibrational energy levels of triatomic molecules // *J. Chem. Phys.* – 1983. – V. 78. N. 1. – P. 301-308.
23. Schoenlein R.W., Peteanu L.A., Mathies R.A., Shank C. V. The first step in vision: femtosecond isomerization of rhodopsin // *Science.* – 1991. – V. 254. – P. 412-415.
24. Hahn S., Stock G. Femtosecond secondary emission arising from the nonadiabatic photoisomerization in rhodopsin // *Chem. Phys.* – 2000. – V. 259. – P. 297-312.
25. Бучаченко АЛ Химическая кинетика и химическая динамика // Вестник РАН – 1999. – № 9. – С. 833-834.
26. Møller K.B., Zewail A.H. Kinetics modeling of dynamics: the case of femtosecond-activated direct reactions // *Chem. Phys. Lett.* – 2002. – V. 351. – P. 281-288.
27. Rose T.S., Rosker M.J., Zewail A.H. Femtosecond real-time probing of reactions. IV. The reactions of alkali halides // *J. Chem. Phys.* – 1989. – V. 91. N.12. – P. 7415-7436.
28. Rosker M.J., Rose T.S., Zewail A.H. Femtosecond real-time dynamics of photofragment-trapping resonances on dissociative potential energy surfaces // *Chem. Phys. Lett.* – 1988. – V. 146. N. 3, 4. – P. 175-179.

Появление этой работы было бы невозможно без С. И. Ветчинкина, который познакомил автора с миром фемтохимии и квантовой динамики и научил находить физический смысл в математических результатах. Автор выражает также глубокую благодарность проф. Н. Е. Кузьменко за постоянную поддержку в работе над темой, проф. И. М. Уманскому за многолетнее плодотворное сотрудничество и Ю. Ю. Пахомовой за проведение численных расчетов на основе предложенных автором моделей.

Отпечатано в копицентре
Москва, Ленинские горы, МГУ, 1 Гуманитарный корпус.
www.stprint.ru e-mail: zakaz@stprint.ru тел. 939-3338
Заказ № 63 тираж 100 экз. Подписано в печать 28.09.2004 г.

■18381

РНБ Русский фонд

2005-4

14687