

УДК 539.19

© 1992 г.

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕОРИИ ВЫСОКОВОЗБУЖДЕННЫХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ

Павлов-Веревкин В. Б.

Рассмотрены некоторые современные проблемы теории высоковозбужденных колебательных состояний. Проанализировано, как изменяются содержание и задачи теории с ростом энергии системы. Основное внимание уделено роли классических представлений как в постановке задач, так и в формировании понятий и моделей, используемых при интерпретации экспериментальных данных в области высокоэнергетических состояний. Введена концепция локализованных квантовых состояний, играющая ключевую роль в понимании многих процессов с участием высоковозбужденных колебательных состояний. Обсуждены экспериментальные последствия образования локализованных квантовых состояний в различных физических ситуациях. В качестве примеров рассмотрены перестройки колебательных полинад, проявления периодических орбит в волновых функциях и спектрах низкого разрешения, связанные состояния в континууме.

Библиография – 208 ссылок

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Особенности теории высоковозбужденных колебательных состояний в различных областях спектра	4
II. Локализованные колебательные состояния	7
III. Локализация в окрестности устойчивых положений равновесия: качественная теория колебательных полинад и их перестроек	11
IV. Локализация в окрестности изолированных периодических орбит: «шрамы» периодических орбит в волновых функциях и спектрах низкого разрешения	16
V. Локализация в пространстве базисных функций: связанные состояния в непрерывном спектре	20
VI. Заключение	24

Большой интерес к свойствам многоатомных молекул, находящихся в высоковозбужденных колебательных состояниях обусловлен прогрессом, достигнутым в таких областях, как спектроскопия высокого разрешения, многофотонные процессы, внутримолекулярная динамика и лазерная химия. Появление новых экспериментальных данных дало мощный толчок к развитию новых подходов и методов в теории высоковозбужденных колебательных состояний, к появлению новых теоретических концепций и представлений.

Колебательные спектры многоатомных молекул с ростом энергии быстро усложняются. Это приводит к изменению способа осмыслиения экспериментального материала: некоторые традиционные вопросы теряют смысл, а вместо них появляются новые вопросы, качественно иного типа. В данном обзоре мы рассмотрим некоторые из таких новых вопросов, уделив основное внимание роли классических представлений и концепции локализованных квантовых состояний.

I. ОСОБЕННОСТИ ТЕОРИИ ВЫСОКОВОЗБУЖДЕННЫХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ В РАЗЛИЧНЫХ ОБЛАСТЯХ СПЕКТРА

1. Область низких энергий. Колебательные спектры в этой области энергий состоят из отдельных хорошо разрешенных линий. Они индивидуальны для каждой молекулы и часто используются для идентификации молекул или функциональных групп. Задачи теории для этой области энергий традиционны и заключаются в изучении отдельных состояний и переходов между ними. Основным подходом к их решению является построение подходящей динамической модели. В настоящее время существует большой выбор таких моделей. Наиболее популярными при описании низколежащих колебательных состояний являются модели нормальных [1] и локальных [2, 3] колебаний. Кроме традиционных существуют и так называемые алгебраические модели, в которых гамильтониан строится непосредственно из генераторов динамической группы симметрии, постулируемой для изучаемой системы. В последние годы такие модели стали широко использоваться при изучении колебательных спектров и внутримолекулярной динамики относительно небольших многоатомных молекул (см. [4–14] и ссылки в них).

Однаково удовлетворительное количественное описание ограниченного участка спектра может быть достигнуто в рамках нескольких различных моделей. Одновременное их использование имеет глубокий физический смысл, так как каждая из моделей порождает свой специфический язык — свой набор квантовых чисел, позволяющий производить отнесение линий в экспериментальных спектрах, определять правила отбора для различных переходов и т. д. При этом состояния, не имеющие хороших квантовых чисел в рамках одной модели, могут их иметь в рамках другой. Таким образом, использование различных моделей позволяет глубже понять физическую природу квантовых состояний.

2. Переходная область. С ростом энергии система вступает в переходную область, отделяющую область низкоэнергетических состояний от квазиконтинуума. В этой области модели, развитые для описания низколежащих состояний, начинают терять свою эффективность, что выражается в резком возрастании вычислительных трудностей при их применении и в появлении состояний, не имеющих хороших квантовых чисел ни в одной из интегрируемых моделей. Последняя проблема имеет принципиальный характер и связана с особенностями колебательной динамики многоатомных молекул в классическом пределе [15–17].

В основе описания колебательных спектров многоатомных молекул лежит модель связанных ангармонических осцилляторов. При низких энергиях классическая динамика такой системы является по преимуществу регулярной. Это означает, что практически при всех начальных условиях фазовые траектории системы лежат на поверхностях N -мерных торов в $2N$ -мерном фазовом пространстве. При движении по таким траекториям сохраняются N интегралов движения, имеющих смысл действий, вычисленных вдоль определенным образом выбранных замкнутых кривых на торе. Такие регулярные траектории можно проквантовать с помощью одного из вариантов квазиклассического метода. При этом им будут отвечать состояния с определенными значениями N квантовых чисел.

Помимо регулярных в изучаемой системе существуют хаотические траектории, заполняющие некоторую $2N$ -мерную область фазового пространства. С ростом энергии системы относительный объем фазового пространства, заполненного хаотическими траекториями, обычно растет. В настоящее время не существует последовательного способа квантования таких траекторий, а отвечающие им состояния не имеют интегралов движения, отличных от энергии.

Другой трудностью, с которой сталкивается теория в переходной области энергий, является быстрое возрастание с ростом энергии плотности колебательных состояний. При этом, однако, еще сохраняются характерные группы уровней, такие как колебательные и вращательные полиады. Это приводит к возможности постановки задач нового типа, связанных с изучением свойств выделенных групп уровней и изменения этих свойств с изменением различных интегралов движения.

Первоначально такие задачи были поставлены в теории вращательных спектров высокосимметричных молекул [18–27]. В теории колебательных спектров постановка аналогичных задач была инициирована открытием локальных мод — особых колебательных состояний, возникающих с ростом энергии в молекулах, содержащих эквивалентные связи A–H(D), где A — тяжелый атом (обычно O, C или N), и характеризующихся крайне несимметричным распределением колебательной энергии между связями (см. [2, 3] и ссылки в них). Отличительной чертой колебательных спектров таких молекул является существование колебательных полиад — характерных обособленных групп уровней, отвечающих возбуждению связей A–H. При этом в N -ю колебательную полиаду входят состояния с $\sum n_k = N$, где n_k — число колебательных квантов в k -й моде, а номер колебательной полиады N имеет смысл полного числа колебательных квантов и является приближенным интегралом движения.

Как было показано в работах [28–36], возникновение локальных мод из нормальных колебаний при возбуждении молекул есть типичное явление, обусловленное существенно нелинейным характером молекулярных колебаний. Оно находит свое отражение в качественном изменении структуры (перестройке) колебательных полиад с ростом N и является примером широкого класса процессов локализации колебаний с ростом энергии.

Перестройки колебательных полиад не исчерпывают всех качественных изменений во взаимном расположении уровней с ростом энергии. В колебательно-вращательных спектрах известны и более сложные явления, такие как, например, перераспределение уровней между различными группами состояний (см. [37, 38], а также [39] и ссылки в ней).

3. Квазиконтинуум. Дальнейшее повышение энергии системы приводит к переходу в квазиконтинуум — область дискретного спектра с очень большой плотностью состояний, в которой в отличие от переходной области отсутствуют какие-либо выделенные группы состояний. Еще сравнительно недавно предполагалось, что квазиконтинуумы являются бесструктурными и однородными, что с ростом энергии плотность состояний в них систематически растет, а волновые функции состояний квазиконтинуума делокализованы по всему конфигурационному пространству молекулы. При таком рассмотрении квазиконтинуумы различных молекул оказываются устроеными в принципе одинаково, и их единственными существенными характеристиками являются плотность состояний и то, как быстро она растет с ростом энергии — т. е. в области квазиконтинуума молекулы в значительной степени теряют свою индивидуальность. Такое представление о квазиконтинууме хорошо согласуется с постулатами статистических теорий химической кинетики типа теории Райса — Рамспергера — Касселя — Маркуса [40].

Для многих целей описанная выше модель оказалась слишком упрощенной. Так, она не объясняет наличия регулярных периодических структур в спектрах низкого разрешения и не учитывает существования большого числа колебательных состояний с локализованными волновыми функциями.

Экспериментальные работы, проводимые в области квазиконтинуума, удобно разделить на две большие группы: эксперименты с высоким и

с низким спектральным разрешением. Эксперименты первого типа характеризуются очень высоким разрешением и дают информацию об отдельных состояниях. Их проведение возможно лишь для достаточно простых систем. Получающиеся при этом спектры имеют чрезвычайно сложный и нерегулярный вид. Объем содержащейся в них информации очень велик и требует существенного изменения способа своего осмысливания. При таком большом объеме информации изучение свойств всех состояний становится трудновыполнимой и, с определенной точки зрения, бессмысленной задачей. На первый план выдвигается задача описания и изучения свойств всей совокупности состояний в некотором выбранном диапазоне энергий как целого.

Естественным подходом к решению этой задачи является исследование статистических свойств выбранной совокупности уровней энергии и построение моделей, статистические свойства которых совпадают со статистическими свойствами изучаемой группы уровней. Как правило, изменение свойств совокупности состояний с ростом энергии имеет регулярную и нерегулярную составляющие. Так, например, с ростом энергии плотность состояний в спектре растет, что приводит к систематическому уменьшению расстояний $\delta_i(E) = E_i - E_{i-1}$ между соседними уровнями (регулярная составляющая). С интересующей нас здесь точки зрения больший интерес представляют не сами величины $\delta_i(E)$, а их флуктуации относительно кривой, описывающей усредненное поведение этих величин с ростом энергии (нерегулярная составляющая). Изучение статистических свойств такого рода флуктуаций во взаимном расположении уровней энергии и в матричных элементах каких-либо операторов (вероятностях перехода, например) составляет содержание статистической теории спектров, первоначально развитой для описания спектров сложных ядер, а в последнее время широко применяемой для обработки спектров атомов и молекул (см. [44–45] и ссылки в них).

Однако, при использовании этой теории возникает вопрос о том, с какими физическими свойствами системы связаны те или иные статистические характеристики ее спектра. Ответ на этот вопрос оказался довольно неожиданным. Оказалось, что существует глубокая и нетривиальная связь между статистическими свойствами спектра системы и характером ее динамики в классическом пределе. Это позволило ввести представление о регулярном и хаотическом спектрах, сильно различающихся по своим статистическим свойствам, причем с ростом энергии наблюдается плавный переход от первого ко второму. При этом статистические свойства хаотического спектра описываются моделью гауссовского ортогонального ансамбля, состоящей из ансамбля симметричных действительных матриц, элементы которых являются гауссовыми случайными величинами.

Ясное и исчерпывающее изложение статистической теории спектров и ее приложение к конкретным физическим системам можно найти в обзорных работах [43, 45–50]. Особо отметим ориентированный на молекулярные приложения обзор [45].

Быстрое возрастание плотности состояний с ростом энергии системы приводит к появлению нового объекта исследований — спектров низкого разрешения, получающихся либо непосредственно в результате экспериментов с недостаточно высоким разрешением, либо с помощью соответствующего огрубления спектров высокого разрешения. В результате изучения таких спектров было обнаружено, что они часто обладают структурой, которая не может быть объяснена в рамках статистической теории. Ярким примером такой структуры являются систематические колебания плотности состояний и связанные с ними регулярные колебания интенсивностей, обнаруженные при соответствующем огрублении в спект-

рах таких систем, как атом H в магнитном поле [51–54], молекулярный ион H_3^+ [55], молекулы ацетилена [56], Na_3 [57], O_3 [58] и HCN [59].

При исследованиях в области квазиконтинуума сохраняется интерес и к свойствам отдельных состояний. При этом, однако, теория сосредоточивает свое внимание на поиске и изучении только относительно небольшого числа особых состояний, которые чем-то выделяются из окружающего их однородного фона. Наиболее полезным и общим критерием для выделения состояний из квазиконтинуума является понимаемая в том или ином смысле локализованность их волновых функций. Оказалось, что возможность существования и свойства колебательных состояний с локализованными волновыми функциями в значительной степени определяются структурой фазового пространства изучаемой системы. Наиболее ярко эта взаимосвязь выражается в существовании «шрамов» периодических орбит — локализации волновых функций высоковозбужденных состояний вблизи неустойчивых периодических орбит в конфигурационном или фазовом пространствах.

Еще одной новой чертой теории в области квазиконтинуума является появление интереса к динамическим задачам, возникающим здесь совершенно естественно. Действительно, вследствие большой плотности состояний в квазиконтинууме при возбуждении молекулы происходит когерентное возбуждение сразу большого числа состояний, что ведет к образованию нестационарного волнового пакета. Как правило, такие волновые пакеты очень быстро расплюиваются. В этом случае первоначально локализованная в одной или небольшом числе мод колебательная энергия быстро перераспределяется между всеми доступными модами. Однако ситуация может резко измениться, если в состав волнового пакета войдут состояния с локализованными волновыми функциями, частично стабилизирующие волновой пакет. Таким образом, локализованные колебательные состояния могут служить основой для особых, относительно устойчивых, динамических режимов в процессе внутримолекулярного перераспределения энергии.

4. Непрерывный спектр. Еще выше по энергии располагается область непрерывного спектра системы. В этой области теория окончательно сосредоточивается на изучении динамики и особых состояний — резонансов, являющихся типичными представителями локализованных квантовых состояний. В качестве примера ниже мы рассмотрим эффект пленения возбуждения в непрерывном спектре при распаде когерентно возбужденной группы (квази)вырожденных состояний.

II. ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ

В области высоких энергий системы наибольший интерес представляют особые состояния, которые чем-то выделяются из окружающего их однородного фона. Чтобы понять природу таких состояний, нужно прежде всего понять, какие свойства колебательных состояний являются при высоких энергиях типичными. С этой целью полезно проанализировать динамику изучаемой системы в классическом пределе. В системах связанных ангармонических осцилляторов, обычно используемых для моделирования динамики ядер в молекулах, с ростом энергии типичным является переход от регулярной динамики к хаотической. В связи с этим Персиваль [60] высказал предположение, что в квазиклассическом приближении такое же положение сохранится и в квантовом пределе, т. е. должны существовать сильно различающиеся по своим свойствам регулярные и хаотические квантовые состояния. При этом в силу принципа соответствия при высоких энергиях типичными будут хаотические состояния.

В настоящее время используются три различных подхода к определению степени хаотичности отдельных квантовых состояний, основанные на изучении характера локализации волновых функций в фазовом пространстве, в конфигурационном пространстве и в пространстве базисных функций. Подробное обсуждение этих трех видов локализации в связи с их использованием для различения хаотических и регулярных квантовых состояний можно найти в [49, 50, 61–65].

1. Локализация в фазовом пространстве. Динамику произвольной квантовой системы можно описать не только в гильбертовом пространстве квантовой механики, но и в обычном фазовом пространстве. Пусть \mathbf{q} и \mathbf{p} есть совокупности обобщенных координат и импульсов изучаемой системы соответственно. Тогда произвольной волновой функции $\Psi(\mathbf{q})$, определенной в конфигурационном пространстве, можно поставить в соответствие некоторую функцию $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p})$, определенную в фазовом пространстве и называемую квантовой функцией распределения. Это можно сделать различными способами [66–68]. Наиболее известный из них был предложен Вигнером и приводит к квантовой функции распределения вида

$$\rho_w(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = h^{-N} \int \dots \int dx_1 \dots dx_N \Psi^*(\mathbf{q} + \mathbf{x}/2) \Psi(\mathbf{q} - \mathbf{x}/2) e^{-i\mathbf{p}\mathbf{x}/\hbar}. \quad (1)$$

Описание квантовых состояний с помощью функции распределения Вигнера (1) существенно облегчает сопоставление свойств и динамики классических и квантовых систем. При этом, однако, следует помнить, что уравнение движения для функции Вигнера переходит в уравнение движения для классической функции распределения (уравнение Лиувилля) только в пределе $\hbar \rightarrow 0$. Это позволяет выделить чисто квантовые эффекты в динамическом поведении системы [69].

Кроме того, функция Вигнера не во всех точках фазового пространства является положительно определенной, т. е. она не обладает одним из наиболее существенных свойств классической функции распределения. Это свойство оказалось достаточно общим для квантовых функций распределения и связано с необходимостью удовлетворить квантомеханическому принципу неопределенности Гейзенberга, согласно которому мы не можем знать одновременно точные значения координат и импульсов частиц. Поэтому в квантовой механике понятие точки фазового пространства не имеет особого физического смысла, а вместе с этим становится физически бессодержательным и требование положительной определенности функции распределения в каждой точке. Более приемлемым с точки зрения физического смысла является требование положительной определенности крупнозернистой функции распределения, получающейся при огрублении функции распределения по малой области фазового пространства.

Одним из наиболее известных примеров такой огрубленной крупнозернистой квантовой функции распределения является функция распределения Хусими [70] $\rho_h(\mathbf{q}, \mathbf{p})$, вычисляемая как квадрат модуля интеграла перекрывания функции $\Psi(\mathbf{q})$ с волновой функцией когерентного состояния $|\alpha(\mathbf{q}, \mathbf{p})\rangle$, параметризованного с помощью координат фазового пространства. Обычно в качестве функций $|\alpha(\mathbf{q}, \mathbf{p})\rangle$ используются гауссовые функции, центрированные в точке (\mathbf{q}, \mathbf{p}) . Построенные таким образом функции распределения очевидным образом являются положительно определенными во всем фазовом пространстве.

Как же выглядят функции распределения хаотических и регулярных квантовых состояний? Для ответа на этот вопрос полезно исследовать свойства квантовых функций распределения в классическом пределе. Лучше всего классический предел изучен для функции распределения

Вигнера (см. обсуждение и ссылки в [50]). При $\hbar \rightarrow 0$ крупнозернистая функция Вигнера локализуется в области, которую заполняют отвечающие ей классические траектории при $t \rightarrow \infty$. Это означает, что при $\hbar \rightarrow 0$ крупнозернистая функция Вигнера регулярного состояния локализуется на поверхности N -мерного тора, а хаотического — стремится к микроканоническому распределению. Аналогичный результат справедлив и для функции распределения Хусими [71, 72]. Логично предположить, что такое же положение сохранится и при малых, но конечных значениях \hbar .

Таким образом, можно ожидать, что при высоких энергиях типичными будут волновые функции, которым отвечают сильно делокализованные и изотропные крупнозернистые функции Вигнера, более или менее постоянные во всем доступном объеме фазового пространства. При этом особые состояния будут характеризоваться неизотропными крупнозернистыми функциями Вигнера, локализованными лишь в небольшой части изоэнергетической гиперповерхности, т. е. будут локализованными квантовыми состояниями.

2. Локализация в конфигурационном пространстве. Вторым возможным подходом к изучению локализации квантовых состояний является исследование их волновых функций в конфигурационном пространстве. Первые попытки применить этот подход были основаны на изучении узловых поверхностей волновых функций. Однако, оказалось, что при переходе от несепарабельных интегрируемых систем к неинтегрируемым топология узловых поверхностей качественно не изменяется и поэтому не может быть использована для надежного различия этих двух типов состояний (см. обсуждение в [49, 50]).

Более содержательными оказались методы выделения регулярных квантовых состояний на основе анализа различных статистических свойств их волновых функций. В основе всех таких подходов лежит представление о волновых функциях хаотических состояний, как о случайных функциях координат, у которых полностью отсутствует корреляция между значениями в соседних точках. При этом соседние точки следует выбирать не слишком близко друг от друга с тем, чтобы нивелировать эффекты, обусловленные непрерывностью и нормировкой волновых функций.

Из наиболее распространенных методов исследования статистических свойств волновых функций отметим следующие [49, 50, 73–76].

1. Вычисление обычной автокорреляционной функции

$$F_\delta(\Psi) = \int \dots \int \Psi^*(\mathbf{q}) \Psi(\mathbf{q} + \delta) d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_N \quad (2)$$

или ее дискретного варианта

$$F_m(\Psi) = (1/M) \sum_{i=1}^M \Psi^*(\mathbf{q}_i) \Psi(\mathbf{q}_{i+m}), \quad m \leq M. \quad (3)$$

В формуле (3) точки \mathbf{q}_i берутся лежащими на замкнутой кривой в конфигурационном пространстве и удовлетворяют условию $\mathbf{q}_{i+m} = \mathbf{q}_i$. При этом хаотические волновые функции отличаются от регулярных близкими к нулю значениями функций $F_\delta(\psi)$ и $F_m(\psi)$ для всех $m \leq M$.

2. Вычисление моментов $I_m = \int \dots \int |\Psi(\mathbf{q})|^{2m} d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_N$. В квазиклассическом пределе $I_m \rightarrow \infty$ для регулярных состояний и остаются конечными для хаотических.

3. Вычисление информационной энтропии

$$S = - \int \dots \int |\Psi(\mathbf{q})|^2 \ln(|\Psi(\mathbf{q})|^2 / \rho_{\text{ст}}) d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_N, \quad (4)$$

где $\rho_{\text{ст}}$ — эталонная плотность вероятности, отвечающая полностью эргодической ситуации. При этом величина S для делокализованных волновых функций должна быть заметно больше, чем для локализованных.

4. Вычисление функции распределения значений волновых функций в случайнм образом выбранных точках. При этом хаотические состояния должны характеризоваться распределением Гаусса.

5. Вычисление фрактальной размерности D плотности вероятности $|\Psi(\mathbf{q})|^2$, определяемой соотношением

$$\int \dots \int |\Psi(\mathbf{q})|^2 |\Psi(\mathbf{q} + \mathbf{q}')|^2 \theta(Y) d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_N \sim L^D, \quad (5)$$

где $Y = L - |\mathbf{q} - \mathbf{q}'|$, а $\theta(Y)$ — есть функция Хевисайда, равная единице при $Y < 0$ и нулю при $Y > 0$.

6. В последнее время широкое распространение при изучении волновых функций в системах с двумя степенями свободы получил метод, основанный на изучении поверхностей уровня плотности вероятности $|\Psi(\mathbf{q})|^2$, и позволяющий непосредственно определять характер локализации волновых функций в конфигурационном пространстве. Заметим, однако, что при изучении систем с числом степеней свободы, большим двух, этот метод в значительной степени теряет свою наглядность.

При использовании всех рассмотренных выше методов анализа понятие хаотичности и типичности состояний при высоких энергиях связывается с делокализованностью, нерегулярностью и изотропностью их волновых функций в конфигурационном пространстве. Мы видим, что и при таком подходе особыми являются состояния с локализованными волновыми функциями.

3. Локализация в пространстве базисных функций. Впервые концепция делокализованности волновых функций в пространстве коэффициентов разложения по собственным функциям интегрируемых моделей в качестве критерия хаотичности квантовых состояний была предложена в работе Нордхольма и Райса [77]. Основную идею их подхода легко понять, если вспомнить, что хаотические траектории в общем случае не имеют хороших интегралов движения помимо энергии. Естественно предположить, что это утверждение остается верным и для хаотических квантовых состояний. Но это означает, что волновые функции таких состояний не могут иметь компактных разложений по собственным функциям какой бы то ни было интегрируемой модели. Пусть H_0 — гамильтониан одной из таких моделей. Тогда степень хаотичности квантового состояния естественно связать со степенью распределенности коэффициентов разложения $\{a_n\}$ его волновой функции по собственным функциям оператора H_0 . При этом чем большее число коэффициентов $\{a_n\}$ заметно отличны от нуля, тем хаотичнее рассматриваемое состояние.

В работе [77] вопрос о выборе параметров для количественной оценки степени хаотичности квантового состояния по набору коэффициентов $\{a_n\}$ остался открытым. В [49] для такой оценки предложено воспользоваться отношением участия $P = \sum p_n^2$ или энтропией $S = - \sum p_n \ln p_n$, где $p_n = |a_n|^2$. В связи с этим отметим, что величины P и S уже давно используются для определения степени хаотичности внутримолекулярной динамики (см. [78–82] и ссылки в них).

В работах [83–85] был изучен более простой критерий, согласно которому квантовое состояние является регулярным, если существует инте-

грируемая модель, такая, что среди коэффициентов разложения его волновой функции по базисным функциям этой модели есть коэффициент, больший 0,5. Выполнение этого критерия позволяет однозначно охарактеризовать изучаемое состояние полным набором хороших квантовых чисел и обеспечивает сходимость теории возмущений Бриллюэна – Вигнера для его волновой функции и энергии [83–85].

Существенным ограничением рассмотренного подхода к определению хаотических квантовых состояний является отсутствие систематического способа перебора всех возможных интегрируемых моделей. В связи с этим представляется интересным высказанное в [86] предложение использовать для этой цели базис натуральных орбиталей, позволяющий систематизировать поиск регулярных состояний при фиксированном выборе переменных. При этом, однако, остается неиспользованной возможность, связанная с варьированием самих переменных.

В данном подходе особыми являются состояния, локализованные в пространстве базисных функций некоторой интегрируемой модели. Хотя такое определение локализованных квантовых состояний и является несколько произвольным, так как зависит от выбора базисной модели, оно оказывается очень полезным, когда базисные функции имеют ясный физический смысл.

III. ЛОКАЛИЗАЦИЯ В ОКРЕСТНОСТИ УСТОЙЧИВЫХ ПОЛОЖЕНИЙ РАВНОВЕСИЯ: КАЧЕСТВЕННАЯ ТЕОРИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПОЛИАД И ИХ ПЕРЕСТРОЕК

Рассмотрим молекулу, имеющую M (квази)вырожденных колебаний, частоты которых сильно отличаются от частот остальных колебаний. Типичными примерами являются локальные колебания связей СН в органических соединениях, симметричное и антисимметричное нормальные колебания в пелинейных молекулах типа АВА с тяжелым центральным атомом и многие другие. Характерной чертой колебательных спектров таких молекул является существование колебательных полиад. Чтобы не загромождать изложение несущественными деталями, мы изложим основные идеи на примере колебательных полиад, образованных двумя колебаниями. В настоящее время известно три типа таких полиад, изображенные на рис. 1.

Колебательные полиады типа *a*, называемые нормальными, отвечают модели несвязанных гармонических осцилляторов со слегка различными частотами. Колебательные полиады типа *в*, называемые локальными, хорошо описываются моделью двух одинаковых несвязанных автогармонических осцилляторов. Колебательные полиады типа *б* являются смешанными: их верхняя часть отвечает модели нормальных, а нижняя – локальных колебаний. В некоторых случаях с ростом энергии происходит перестройка колебательных полиад – переход от полиад типа *а* к полиадам типов *б* и *в*.

В настоящее время существует несколько подходов к объяснению этого качественного явления. Среди них отметим подходы [28, 29], основанные на анализе классических траекторий, а также более поздние и тонкие методы, основанные на построении и исследовании алгебраических эффективных гамильтонианов для отдельных колебательных полиад [30–36]. Мы будем опираться на подход, развитый в работах [30–36]. Этот подход не только дает простую и наглядную связь между перестройками колебательных полиад и особенностями динамики изучаемой системы в классическом пределе, но и позволяет описать все возможные простейшие типы полиад и их перестроек.

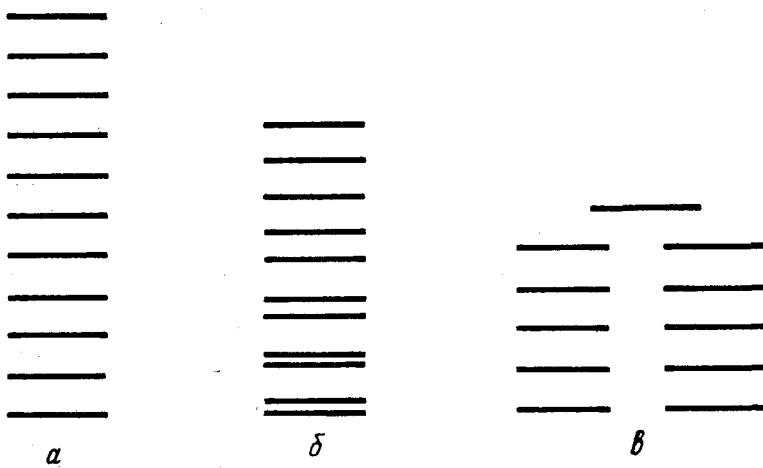


Рис. 1. Типы колебательных полиад, образованных двумя колебаниями:
а – нормальный, б – смешанный, в – локальный

Предположим, что различные колебательные полиады взаимодействуют друг с другом слабо (N является приближенным интегралом движения) и что структура колебательных полиад не возмущена резонансным взаимодействием с другими молекулярными колебаниями. При этих предположениях взаимное расположение уровней энергии в N -й колебательной полиде можно описать с помощью эффективного колебательного гамильтониана $H_{\text{эфф}}(N)$, параметрически зависящего от N . Дальнейший анализ опирается на тесную связь между свойствами квантовой системы и ее поведением в классическом пределе. Мы воспользуемся этой связью, чтобы найти классический аналог изучаемого нами квантового явления. Схематически этого можно добиться в результате следующей последовательности шагов:

- 1) построение алгебраического эффективного колебательного гамильтониана $H_{\text{эфф}}(N)$, описывающего взаимное расположение уровней энергии в N -й колебательной полиде,
- 2) переход к классическому пределу: построение соответствующего фазового пространства и функции Гамильтона $H_{\text{кл}}$,
- 3) изучение системы стационарных точек функции $H_{\text{кл}}$ и ее перестроек с ростом N .

В качестве простого примера рассмотрим спектр валентных колебаний молекулы АВА, который в формализме локальных колебаний приближенно описывается гамильтонианом

$$H/\hbar\omega = 0,5(P_1^2 + Q_1^2 + P_2^2 + Q_2^2) + AP_1P_2 + BQ_1Q_2 + C(Q_1^3 + Q_2^3) + DQ_1Q_2(Q_1 + Q_2) + E(Q_1^4 + Q_2^4) + FQ_1Q_2(Q_1^2 + Q_2^2) + CQ_1^2Q_2^2, \quad (6)$$

где Q_k и P_k – обычные безразмерные координаты и импульсы, а постоянные $A–G$ – безразмерные параметры модели. Если все постоянные $A–G$ многое меньше единицы, то уровни энергии оператора $H_{\text{эфф}}$ будут группироваться в полиады. Применим теперь к гамильтониану (6) описанную выше схему анализа.

1. Построение эффективного колебательного гамильтониана. Перепишем колебательный гамильтониан (6) через колебательные операторы рождения-уничтожения a_k и a_k^+ , где $a_k = (Q_k + iP_k)/2^{1/2}$, ($k=1, 2$), и воспользуемся стандартной техникой канонических преобразований для приведения его к четной форме [87].

Ограничиваюсь для простоты лишь первыми неисчезающими вкладами от всех входящих в гамильтониан (6) членов, получим [32, 33]

$$H_{\text{эфф}}/\hbar\omega = H_0 + [\alpha_1 + \alpha_2(J+0,5)]J_x + \gamma J_x^2 + \delta J_z^2, \quad (7)$$

где J_x и J_z – операторы псевдомомента, определяемые через колебательные операторы рождения-уничтожения как

$$J_x = (a_1^+ a_2 + a_2^+ a_1)/2, \quad J_z = (a_1^+ a_1 - a_2^+ a_2)/2, \quad (8)$$

а параметры α_1 , α_2 , γ и δ известным образом выражаются через постоянные $A-C$. В H_0 мы включили все члены, постоянные внутри колебательной полиды. Оператор $J=0,5(a_1^+ a_1 + a_2^+ a_2)$ связан с номером колебательной полиды соотношением $N=2J$ и является интегралом движения.

Описанный способ построения эффективного колебательного гамильтониана является далеко не единственным. Более того, часто целесообразнее рассматривать гамильтониан (7) как чисто феноменологический и определять входящие в него параметры из эксперимента, как это делается при использовании алгебраических моделей.

2. Классический предел. В общем случае построение классического предела для квантовой системы является довольно сложной операцией, опирающейся на теорию обобщенных когерентных состояний [88, 89]. В нашем случае эта операция существенно упрощается и сводится к триадальной замене операторов псевдомомента их квазиклассическими выражениями

$$J_x = L \cos \varphi \sin \theta, \quad J_z = L \cos \vartheta, \quad L = J + 1/2, \quad (9)$$

где L – длина вектора псевдомомента. Так как значение L при движении сохраняется, то фазовое пространство представляет собой обычную двухмерную сферу. Опуская несущественный для нас член H_0 , окончательно получим следующее выражение для функции $H_{\text{кл}}$:

$$H_{\text{кл}} = (\alpha_1 + \alpha_2 L) L \cos \varphi \sin \theta + \gamma L^2 \cos^2 \varphi \sin^2 \theta + \delta L^2 \cos^2 \theta. \quad (10)$$

3. Качественный анализ. Исследуем поведение стационарных точек функции $H_{\text{кл}}$ при изменении N . Важность их изучения обусловлена тем, что со стационарными точками типа минимума или максимума связаны замкнутые, локализованные вблизи них траектории. При определенных условиях этим траекториям отвечают регулярные последовательности локализованных квантовых состояний. Таким образом, изучение стационарных точек функции $H_{\text{кл}}$ позволяет изучать возможные типы локализованных квантовых состояний и их изменение при возбуждении.

Мы ограничимся рассмотрением лишь гамильтонианов общего положения, на параметры которых не наложено никаких дополнительных ограничений помимо ограничений, обусловленных симметрией задачи. Стационарные точки функции Гамильтона (10) и соответствующие им значения полной энергии приведены в табл. 1, а их поведение с ростом L схематически изображено на рис. 2. Как видно из табл. 1 и рис. 2, при малых значениях L , отвечающих слабому возбуждению системы, функция $H_{\text{кл}}$ имеет только две невырожденные стационарные точки a и b , одна из которых является максимумом, а другая – минимумом. С ростом энергии такое положение сохраняется до тех пор, пока L не превысит некоторого критического значения L_1^* . При $L > L_1^*$ динамика изучаемой модели претерпевает качественное изменение, что отражается в изменении числа и характера стационарных точек функции $H_{\text{кл}}$. Значения параметра L , при которых это происходит называются бифуркационными, а сам процесс – бифуркацией. Диаграммы, подобные показанной на рис. 2, на которых

Координаты, энергии и условия существования стационарных точек (СТ) функции $H_{\text{кл}}$ [33].

СТ	φ	θ	Энергия	Условия существования
<i>a</i>	0	$\pi/2$	$E_a = \alpha L + \gamma L^2$	при всех L
<i>b</i>	π	$\pi/2$	$E_b = -\alpha L + \gamma L^2$	при всех L
$\epsilon_{1,2}$	$\pi [1 - \text{sgn} (r_1)]/2$	$\pm \arcsin r_1 $	$E_{\epsilon_1} = E_{\epsilon_2} = \delta L^2 + \alpha^2/4(\delta - \gamma)$	$ r_1 < 1$
$\varepsilon_{1,2}$	$\pm \arccos r_2 $	$\pi/2$	$E_{\varepsilon_1} = E_{\varepsilon_2} = -\alpha^2/4\gamma$	$ r_2 < 1$

Обозначения: $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 L$, $r_1 = (\alpha_1 + \alpha_2 L)/2L(\delta - \gamma)$, $r_2 = -(\alpha_1 + \alpha_2 L)/2L\gamma$.

изображаются изменения системы стационарных точек функции при изменении ее параметров, называются бифуркационными диаграммами и являются удобным способом описания систем, в которых при непрерывном изменении параметров могут происходить какие-либо качественные изменения.

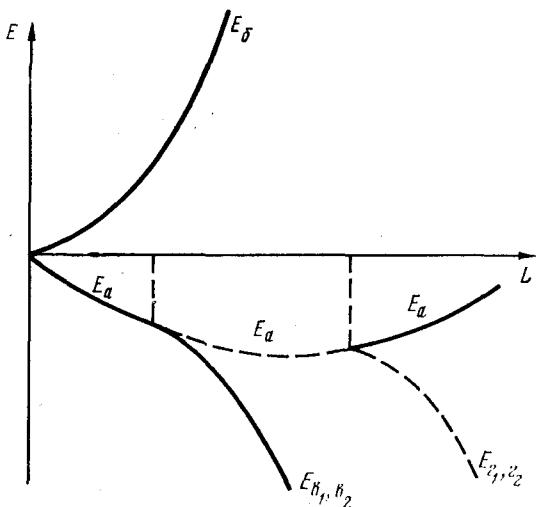


Рис. 2. Бифуркационная диаграмма, описывающая изменения с ростом энергии системы стационарных точек функции Гамильтонова (10) в случае молекулы H_2O [30]

Простейшей системой, описываемой гамильтонианом (6), является система двух гармонических осцилляторов, связанных квадратичными потенциальным и кинетическим взаимодействиями. Эта система описывается функцией Гамильтонова (10) с $\gamma=\delta=0$ и эквивалентна двум неизвестному гармоническому осцилляторам со слегка различающимися частотами. Ее спектр имеет полиадное строение с полиадами чисто нормального типа, причем их структура не изменяется с ростом энергии. Как видно из табл. 1, в рассматриваемом случае у функции $H_{\text{кл}}$ при всех значениях L существуют лишь две невырожденные стационарные точки *a* и *b*. Это означает, что в данной модели верх и низ колебательных полиад построены из регулярных последовательностей невырожденных уровней энергии, что полностью согласуется с результатами точных квантовомеханических расчетов.

Учтем теперь ангармонизм исходных осцилляторов, что отвечает выбору ненулевого значения коэффициента δ . Анализ стационарных точек показывает, что в этом случае при $L=L_1^*=|\alpha_1/2\delta|$ в системе происходит бифуркация. При $L < L_1^*$ функция $H_{\text{кл}}$ имеет две невырожденные стационарные точки a и b . Колебательные полиады, как и в предыдущем примере, являются полиадами нормального типа. При $L > L_1^*$ одна из стационарных точек расщепляется на две вырожденные стационарные точки того же типа, что и породившая их точка, и одну стационарную точку типа седла. Появление двух вырожденных устойчивых стационарных точек ведет к формированию в колебательных полиядах регулярной последовательности двукратно вырожденных уровней энергии. При этом тот конец колебательных полияд, где появились двукратно вырожденные уровни энергии, будет лучше описываться моделью локальных колебаний, в то время как другой конец полияд будет продолжать соответствовать модели нормальных колебаний.

Рассмотрим вопрос о том, какова физическая природа двукратно вырожденных локализованных квантовых состояний, возникающих в результате бифуркации? Пусть с ростом энергии расстояния между соседними уровнями энергии исходных осцилляторов систематически уменьшаются, что является типичной ситуацией в молекулярных задачах. В этом случае образование двукратно вырожденных локализованных квантовых состояний происходит в нижней части колебательных полияд, а сами состояния отвечают колебаниям с крайне несимметричным распределением энергии между осцилляторами, т. е. являются хорошо изученными локальными модами [2, 3].

Таким образом, качественный анализ функции $H_{\text{кл}}$ дает простую и наглядную картину образования локальных мод из нормальных колебаний при возбуждении. Он показывает, что образование локальных мод с ростом энергии является типичным явлением и не зависит от конкретных значений параметров гамильтониана. Заметим, однако, что экспериментальное наблюдение связанных с этим процессом перестроек в конкретных молекулах может быть затруднено слишком большими или малыми значениями L_1^* .

В рамках рассмотренного подхода между нормальными и локальными колебаниями нет существенных различий: и те, и другие являются примерами локализованных квантовых состояний с волновыми функциями, локализованными вблизи устойчивых стационарных точек функции $H_{\text{кл}}$. Таким образом, описанные выше состояния являются естественным обобщением локальных и нормальных колебаний.

При отличии от нуля всех коэффициентов эффективного колебательного гамильтониана возникают два новых эффекта: 1) становится возможным появление локализованных квантовых состояний нового типа, отвечающих стационарным точкам z , и 2) появляется возможность возникновения локализованных квантовых состояний, существующих лишь в ограниченном диапазоне энергий.

В табл. 2 приведены результаты применения качественного подхода к анализу экспериментальных спектров валентных колебаний в молекулах H_2O , SO_2 , O_3 и колебаний связей CH и CD в молекулах C_2H_2 и C_2D_2 , взятые из работы [33].

Малые значения L_1^* для молекул C_2H_2 и H_2O хорошо согласуются с тем, что колебательные полияды в этих молекулах имеют четко выраженный локальный характер, начиная с самого низа. Колебательные полияды в молекулах C_2D_2 и SO_2 принадлежат к нормальному типу, что также хорошо согласуется с большими значениями L_1^* для этих молекул. Наибольший интерес представляет спектр молекулы озона. На его примере удается проследить переход от колебательных полияд нормального

Таблица 2

Анализ бифуркаций эффективных колебательных гамильтонианов некоторых молекул [33]

Молекула	Область существования стационарных точек	
	θ	φ
H_2O	$L > 0,4$	$5,9 < L < 36,5$
SO_2	$L > 6,5$	$L > 13,7$
O_3	$L > 0,6$	$L > 10,8$
C_2H_2	$L > 0,4$	Отсутствует
C_2D_2	$L > 3,2$	$L > 22,8$

типа при малых N к колебательным полиядам смешанного типа при $N \geq 3$. Подчеркнем, что точность результатов качественного анализа зависит от ростом N . При малых значениях N можно ожидать лишь их качественного согласия с экспериментом. При этом предсказываемые теорией перестройки колебательных полияд, проявляются тем резче, чем больше значение N . С учетом сделанных замечаний результаты анализа экспериментальных спектров, приведенные в табл. 2, следует признать неожиданно хорошими.

Классическим примером перестройки колебательных полияд может служить переход от нормальных к смешанным полиядам в модельном спектре молекулы C_2D_2 . Достаточно большое значение L_1^* , отвечающее $N=6$, приводит к четко выраженному резкому переходу.

Таким образом, мы выполнили поставленную в начале этой главы задачу и нашли классический аналог квантового процесса перестройки. Мы показали, что перестройкам колебательных полияд отвечают бифуркации функций Гамильтона, выражающиеся в изменении числа и характера ее экстремальных точек.

Качественные изменения функции Гамильтона с ростом энергии приводят к качественным изменениям фазового портрета изучаемой системы и, следовательно, к изменению возможных типов ее динамического поведения. В связи с этим значительный интерес представляют работы [90–94], в которых развит подход, позволяющий в случае двух колебаний строить фазовые портреты колебательных полияд, исходя из экспериментальных спектров.

Заканчивая обсуждение качественной теории колебательных полияд и их перестроек, отметим работу [33], в которой найдены все виды типичных элементарных перестроек колебательных полияд в системе двух связанных ангармонических осцилляторов, и работу [95], в которой проведено обобщение теории на случай произвольного числа колебаний.

IV. ЛОКАЛИЗАЦИЯ В ОКРЕСТНОСТИ ИЗОЛИРОВАННЫХ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ОРБИТ: «ШРАМЫ» ПЕРИОДИЧЕСКИХ ОРБИТ В ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЯХ И СПЕКТРАХ НИЗКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

С ростом энергии в интересующих нас системах типичным является переход от регулярной динамики к хаотической. При этом объем фазового пространства, заполненный регулярными траекториями, стремится к нулю. Однако даже в области полностью хаотической динамики в фазовом пространстве сохраняется большое число, как правило, изолированных и неустойчивых периодических орбит. Так как мера занимаемого ими объема фазового пространства равна нулю, то, казалось бы, они не должны проявляться в квантовых свойствах. В действительности же не-

устойчивые периодические орбиты не только заметно проявляются в квантовых свойствах, но и в значительной степени определяют их, особенно при высоких энергиях.

Первая теория, связывающая свойства изолированных периодических орбит с квантовыми характеристиками системы, была развита в основном в работах Гутцвиллера и Балиана и Блоха. Хороший ее обзор и сравнительно полный список ранних работ можно найти в [96]. Центральным результатом этой теории является формула

$$n(E) = \bar{n}(E) + \sum_r \sum_j a_{rj}(E) \cos\{j[S_r(E) - \mu_r]\}, \quad (11)$$

связывающая квазиклассическую плотность состояний $n(E)$ с характеристиками изолированных периодических орбит. Здесь $\bar{n}(E)$ — усредненная плотность состояний Томаса — Ферми, определяемая объемом фазового пространства, заключенного внутри изоэнергетической поверхности с энергией E , индекс r нумерует различные примитивные периодические орбиты, сумма по j учитывает вклад от многократного обращения по примитивным периодическим орбитам, а S_r и μ_r есть действие и индекс Маслова r -й примитивной периодической орбиты. Очень важно понимать, что формула (11) устанавливает соответствие не между отдельными периодическими орбитами и квантовыми состояниями, а между всем спектром системы и совокупностью всех ее периодических орбит в классическом пределе.

В последние годы были предприняты попытки использовать формулу (11) для расчета квазиклассических спектров ряда простых модельных систем как в регулярной, так и в хаотической области. Из наиболее успешных приложений отметим ее применение к решению проблемы Кеплера [97], к квантованию движения свободной частицы на псевдосфере [98] и в различных биллиардах [99, 100], к расчету спектра атома Н в магнитном поле [101–105]. Значительный интерес представляет обобщение этой формулы путем включения в нее вкладов от классически запрещенных комплексных периодических орбит, позволяющее рассчитывать туннельные расщепления [106–109].

Более широкое применение формулы (11) для расчета спектров насталькивается на определенные трудности. Наиболее серьезными из них являются отсутствие достаточно общих и эффективных методов поиска всех периодических орбит в выбранной области энергий, экспоненциальное возрастание числа изолированных периодических орбит с ростом их периода и очень медленная сходимость ряда (11). Несмотря на это, основанный на ее использовании метод является в настоящее время единственным последовательным подходом к квазиклассическому расчету спектра в области хаотической динамики.

Если в формуле (11) оставить вклады только от периодических орбит с периодами меньшими некоторого фиксированного времени T , то она дает значение $n(E)$, получающееся в экспериментах с конечным разрешением $\Delta E = h/T$ по энергии. Интересным следствием такого огрубления, допускающим экспериментальную проверку, является утверждение о том, что квазиклассическая плотность состояний является многопериодической функцией энергии, причем периоды ее осцилляций определяются периодами движения по периодическим орбитам. Такие осцилляции плотности состояний были действительно обнаружены в спектрах ряда простых систем [51–59]. Отметим, что существование в спектре низкого разрешения различных структур свидетельствует о том, что при высоких энергиях в изучаемой системе на фоне в целом хаотической динамики существуют вставки квазирегулярного движения.

Спектры низкого разрешения: динамическая теория. Если неустойчивые изолированные периодические орбиты играют такую важную роль в формировании хаотических спектров, то возникает вопрос: можно ли получить информацию о динамически существенных периодических орбитах непосредственно из спектров, и если можно, то как? Естественный ответ на этот вопрос дает динамическая теория спектров [110, 111], которую мы проиллюстрируем на примере электронных спектров испускания.

Процесс электронного возбуждения молекул часто рассматривают как мгновенный франк-кондоновский перенос волновой функции Φ основного колебательного уровня исходного электронного состояния в некоторое конечное электронное состояние, в котором Φ является уже волновым пакетом, описывающим нестационарное состояние. Спектр испускания из этого нестационарного состояния содержит информацию о динамике инициированного возбуждением процесса перераспределения энергии между различными степенями свободы молекулы.

Основная идея динамической теории спектров заключается в переводе заключенной в спектре информации с энергетического языка на временной с помощью вычисления корреляционной функции $C(t) = \langle \Phi | \Phi(t) \rangle$. В нашем случае связь между $C(t)$ и спектром бесконечно высокого разрешения имеет вид

$$S(E) = (1/2\pi) \lim_{T \rightarrow \infty} \int_{-T}^T C(t) \exp(iEt/\hbar) dt, \quad (12)$$

откуда следует, что знание спектра бесконечно высокого разрешения эквивалентно знанию динамики изучаемой системы в течение бесконечно долгого времени. Как правило, при высоких энергиях не удается получить спектры, в которых все линии были бы полностью разрешены. Вместо этого получаются спектры, имеющие вид широких спектральных контуров с более или менее четко выраженной колебательной структурой. С динамической точки зрения это означает, что такие спектры содержат информацию о динамике системы лишь в течение некоторого конечного промежутка времени T . Соответствующий спектральный контур $S_r(E)$ дается при этом формулой

$$S_r(E) = (1/2\pi) \int_{-T}^T C(t) \exp(iEt/\hbar) dt. \quad (13)$$

Рассмотрим процесс возбуждения, при котором центр гауссовского волнового пакета, отвечающего волновой функции основного колебательного уровня нижнего электронного состояния, попадает на одну из периодических орбит. Динамика гауссовых волновых пакетов в гладких потенциалах изучена достаточно подробно [112]. В нашем случае центр пакета будет двигаться по периодической орбите, а сам пакет будет постепенно расплываться, тем быстрее, чем менее стабильна периодическая орбита. При этом функция $|C(t)|$ будет иметь характер затухающих колебаний. Ее максимумы связаны с возвращениями волнового пакета в точку старта, а систематическое уменьшение их высоты обусловлено расплыванием пакета. Таким образом, каждая динамически существенная периодическая орбита порождает в корреляционной функции ряд эквидистантных максимумов, расстояния между которыми равны периоду обращения по этой периодической орбите.

Проведенный анализ показывает, что в отличие от спектров высокого разрешения спектры низкого разрешения в хаотической области содержат

информацию не об отдельных состояниях квантовой системы, а о динамически существенных изолированных периодических орбитах. Это позволяет использовать спектры низкого разрешения для изучения внутримолекулярного перераспределения колебательной энергии в квазиконтипууме.

Другой подход к объяснению проявлений изолированных неустойчивых периодических орбит в спектрах низкого разрешения, близкий по духу фешбаховской теории резонансов, развит в [113–115].

Рассмотренная выше схема анализа спектров низкого разрешения, основанная на извлечении содержащейся в них информации о периодических орбитах, была с успехом применена для интерпретации спектров атома Н в магнитном поле [52–54, 101–105, 113–118], молекулярного иона H_3^+ [115–121], молекул Na_3 [116, 122, 123], O_3 [124, 125], CO_2 [126] и HCN [127–129].

Другое интересное проявление неустойчивых периодических орбит в свойствах квантовых систем было обнаружено Хеллером [130–132] при исследовании волновых функций высоковозбужденных состояний квантового биллиарда «стадион», состоящего из двух полусфер, соединенных двумя отрезками прямых. В классическом пределе «стадион» является собой пример системы, полностью хаотической при всех энергиях. Поэтому можно было ожидать, что в соответствии с квазиклассическим анализом и принципом соответствия, его волновые функции будут сильно делокализованы. Реальное положение вещей оказалось намного интереснее. Анализ поверхностей уровня функций $|\Psi_k|^2$ показал, что волновые функции многих возбужденных состояний имеют четкую тенденцию к локализации вблизи периодических орбит. Хеллер назвал этот эффект шрамами периодических орбит в волновых функциях. Такие шрамы были впоследствии обнаружены и в других системах, в том числе и в системах с гладкими потенциалами [133]. Теоретическое обоснование этого эффекта с различных точек зрения можно найти в работах [131, 134–137]. Изучение шрамов периодических орбит в конфигурационном пространстве не получило, однако, большого распространения. Значительно более плодотворным оказалось их изучение в фазовом пространстве с помощью квантовых сечений Пуанкаре для функций распределения Вигнера [138] или Хусими [139]. В работах [137, 140] были сравнены оба этих подхода и сделан вывод о предпочтительности использования функции распределения Хусими.

Таким образом, неустойчивые периодические орбиты выделяют в хаотической области некоторые особые состояния, являющиеся типичными представителями локализованных квантовых состояний с волновыми функциями, локализованными в окрестностях этих орбит. Локализованность волновых функций таких состояний позволяет развить эффективные методы их расчета. В качестве примера отметим вариационный метод в базисе гауссовских волновых функций с центрами вблизи и на соответствующей периодической орбите [113–115, 119, 141, 142], аналогичный методу стабилизации, используемому при расчете положений резонансов, и позволяющий получить информацию об интересующем нас классе локализованных квантовых состояний без расчета всех нижележащих состояний.

Другим эффективным подходом к изучению обсуждаемых локализованных квантовых состояний является использование адабатического приближения для разделения медленного движения вдоль периодической орбиты и быстрых колебаний, перпендикулярных к ней [117, 133]. Такое разделение работает тем лучше, чем менее нестабильна соответствующая периодическая орбита, т. е. чем большие времена траектория, стартовавшая в ее окрестности, будет продолжать в ней оставаться. Оказалось,

что к шрамам приводят только адиабатически устойчивые, притягивающие периодические орбиты, которые обладают тем свойством, что любая траектория, стартовавшая в окрестности такой орбиты, прежде чем ее покинуть, обязательно пересечет проекцию периодической орбиты на конфигурационное пространство [133, 143]. Заметим, что адиабатически устойчивые периодические орбиты вполне могут быть неустойчивыми в смысле Ляпунова.

Отметим также метод расчета, основанный на квазиклассическом квантовании неустойчивых периодических орбит [144, 145] и успешно примененный к объяснению спектров низкого разрешения иона H_3^+ [121].

Простейшими периодическими движениями в нелинейных механических системах, допускающими систематическое исследование, являются нелинейные нормальные колебания, при которых все обобщенные координаты в любой момент времени пропорциональны одной из них, и которые в пределе малых энергий сводятся к обычным нормальным колебаниям [146–149]. Число нелинейных нормальных колебаний зависит не только от числа степеней свободы изучаемой системы, но и от ее симметрии. Так, в случае молекулы CH_4 число линейных нормальных колебаний равно 9, а нелинейных – 63 [147].

Последовательное изучение эволюции и бифуркаций системы нелинейных нормальных колебаний с ростом энергии позволяет найти все периодические орбиты системы, берущие свое начало от линейных нормальных колебаний. Такие периодические орбиты и локализованные вблизи них квантовые состояния называются регулярными [150]. Помимо них в системе могут существовать нерегулярные периодические орбиты, которые генетически не связаны ни с одним из линейных нормальных колебаний. Нерегулярные периодические орбиты представляют значительный интерес, так как им отвечают локализованные квантовые состояния, свойства которых кардинальным образом отличаются от свойств локализованных квантовых состояний, связанных с регулярными периодическими орбитами.

В последние годы становится все более очевидным, что «шрамы» периодических орбит в волновых функциях являются лишь наиболее простым примером обширного класса эффектов, которые можно было бы определить как проявление различных элементов фазового портрета системы (структуры фазового пространства) в ее квантовых свойствах. Помимо рассмотренных выше, к настоящему времени в волновых функциях обнаружены шрамы от таких элементов фазового портрета, как семейства неустойчивых периодических орбит [115–121, 151–153], устойчивые и неустойчивые инвариантные многообразия периодических орбит [152, 153, 160], инвариантные торы, размерность которых меньше числа соответствующих степеней свободы [122–123], гомо- и гетероклинические структуры [154, 155], сепаратрисные многообразия (см. [152, 155–157, 140] и ссылки в них) и канторы (см. [158, 159, 140] и ссылки в них). Особо следует отметить проявления канторов, знаменитых «bottlenecks», играющих важную роль в процессах внутримолекулярного перераспределения энергии.

V. ЛОКАЛИЗАЦИЯ В ПРОСТРАНСТВЕ БАЗИСНЫХ ФУНКЦИЙ: СВЯЗАННЫЕ СОСТОЯНИЯ В НЕПРЕРЫВНОМ СПЕКТРЕ

В качестве яркого примера, иллюстрирующего эффективность изучения локализации квантовых состояний в пространстве базисных функций, мы обсудим эффект плеления возбуждения в непрерывном спектре, обусловленный существованием (квази)связанных состояний в континууме. По своей математической природе этот эффект аналогичен таким широко

известным квантооптическим эффектам, как сверхизлучение в системе одинаковых двухуровневых систем (модель Дикке) [161] и когерентное пленение населеностей в N -уровневых системах, содержащих метастабильные состояния или взаимодействующих с каким-либо континуумом, под действием интенсивного многомодового лазерного излучения (см. [162–187] и ссылки в них). В отличие от квантовой оптики эффект пленения возбуждения в теории безызлучательных внутримолекулярных переходов изучен значительно менее детально [201, 202], хотя принципиальная возможность существования связанных состояний в континууме была обоснована довольно давно [188–191]. Такое положение связано с тем, что в задачах внутримолекулярной динамики отсутствуют какие-либо естественные управляющие параметры, аналогичные интенсивности излучения и расстройке резонанса в квантовой оптике, которые можно было бы изменять по желанию и непрерывным образом с тем, чтобы удовлетворить условиям, необходимым для проявления обсуждаемого эффекта.

(Квази)стационарные состояния в непрерывном спектре могут возникнуть и при распадах квантовых систем в постоянных внешних полях [192–196]. При этом роль непрерывного управляющего параметра играет величина напряженности внешнего поля. Ярким примером такого эффекта является сужение автоионизационных ширин ридберговских состояний в областях их квазипересечений, возникающее в результате деструктивной интерференции между различными каналами распада (см. [194–196] и ссылки в них).

Недавно в серии работ [197–199] (см. также [200]) была показана принципиальная возможность существования (квази)связанных состояний в континууме, имеющих чисто внутримолекулярную природу. Такие состояния возникают естественным образом при распаде когерентно возбужденной группы дискретных (квази)вырожденных уровней, взаимодействующих с одним или несколькими континуумами. Аналогичный эффект может возникнуть и при взаимодействии друг с другом нескольких континуумов [203, 204]. При обсуждении теории этого эффекта мы не будем конкретизировать физическую природу дискретных состояний и континуума, что позволит нам получить результаты, применимые к очень широкому кругу процессов.

Рассмотрим N вырожденных дискретных состояний, взаимодействующих с одним континуумом посредством потенциала V . Будем предполагать, что волновые функции дискретных состояний $\{\phi_k, k=1, \dots, N\}$ и континуума ϕ_E выбраны действительными, а взаимодействие V имеет отличные от нуля матричные элементы только лишь между состояниями дискретного и непрерывного спектров ($V_{kn}=V_{EE'}=0, V_{kE} \neq 0$), причем матричные элементы V_{kE} не зависят от E . Такие предположения являются обычными в теории безызлучательных переходов [205].

При описании распадов удобно с самого начала исключить из рассмотрения состояния непрерывного спектра. Один из наиболее простых способов сделать это заключается в построении эффективного гамильтониана, действующего в подпространстве дискретных состояний и неявно учитывающего их взаимодействие с состояниями континуума. Как правило, такой эффективный гамильтониан может быть приведен к виду

$$H = H_0 - i\alpha W, \quad (14)$$

где H_0 – невозмущенный гамильтониан, описывающий дискретные состояния в отсутствие континуума, W – эффективный потенциал, описывающий их взаимодействие друг с другом посредством континуума, а $\alpha > 0$ – некоторый параметр, характеризующий интенсивность этого взаимодействия. В нашем случае операторы H_0 и W являются действи-

тельными симметричными матрицами размерности $N \times N$, причем матрица W положительно определена.

Рассмотрим распад N -кратно вырожденного уровня в рамках обобщенного формализма Вайсскопфа – Вигнера [206, 207]. Пусть в начальный момент времени когерентно возбуждены только дискретные состояния

$$\Phi(0) = \sum a_k(0) \varphi_k, \quad (15)$$

что отвечает ситуации реализуемой в различных физических экспериментах. Зависимость вектора амплитуд $\mathbf{a}(t)$ от времени определяется уравнением

$$i\dot{\mathbf{a}}(t) = H\mathbf{a}(t), \quad (16)$$

где матричные элементы эффективного гамильтонiana имеют вид

$$H_{kn} = -i\alpha\gamma_{kn}, \quad \gamma_{kn} = (\gamma_k\gamma_n)^{\frac{1}{2}}, \quad \gamma_k = \pi V_{ke}V_{ek} > 0. \quad (17)$$

Здесь мы воспользовались атомной системой единиц ($\hbar=1$), положили энергию вырожденного уровня равной нулю и ввели обозначение γ_k для нулевой полуширины, характеризующей скорость распада k -го состояния в отсутствие других состояний. Динамика нашей системы наиболее просто описывается в базисе волновых функций эффективных состояний, являющихся собственными функциями оператора H . Им отвечают собственные значения $\lambda_n = E_n - i\Gamma_n$, где E_n определяет положение, а Γ_n – полуширину n -го эффективного состояния. В нашем случае спектр матрицы H имеет очень простой вид:

$$\lambda_1 = \text{Tr}(H) = -i\alpha \sum \gamma_k, \quad \lambda_2 = \dots = \lambda_N = 0. \quad (18)$$

Из формул (18) вытекает ряд важных физических следствий.

1. Взаимодействие между вырожденными состояниями через континуум не снимает их вырождения.

2. В результате такого взаимодействия образуется $N-1$ связанные состояния и лишь одно несвязанное с полушириной Γ_1 и волновой функцией Ψ_1 , задаваемыми выражениями

$$\Gamma_1 = |\text{Tr}(H)| = \alpha \sum \gamma_k, \quad \Psi_1 = \sum (\alpha\gamma_k/\Gamma_1)^{\frac{1}{2}} \varphi_k. \quad (19)$$

Таким образом, мы приходим к удивительному результату: интерференция между различными путями распада когерентно возбужденной системы вырожденных состояний, каждое из которых в отсутствие других состояний распадалось бы с некоторой своей скоростью, определяемой полушириной γ_k , приводит к тому, что остается только один, но быстрый канал распада. Все остальные пути распада оказываются закрытыми. Обсуждаемый эффект имеет универсальный характер и не зависит ни от числа состояний в группе, ни от величин полуширин γ_k .

3. Вероятность того, что рассматриваемая система останется связанный к моменту времени t дается выражением

$$P(t) = A \exp(-2\Gamma_1 t) + B, \quad (20)$$

где

$$A = \left[\sum (\alpha\gamma_k/\Gamma_1)^{\frac{1}{2}} a_k(0) \right]^2, \quad B = 1 - A. \quad (21)$$

Из (20) и (21) следует, что заселение в процессе возбуждения эффективных состояний Ψ_k с $k \neq 1$ приводит к пленению возбуждения в непрерывном спектре. Так как начальное заселение существенно зависит от

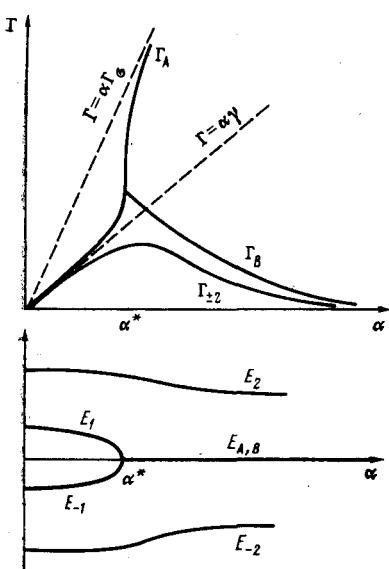


Рис. 3

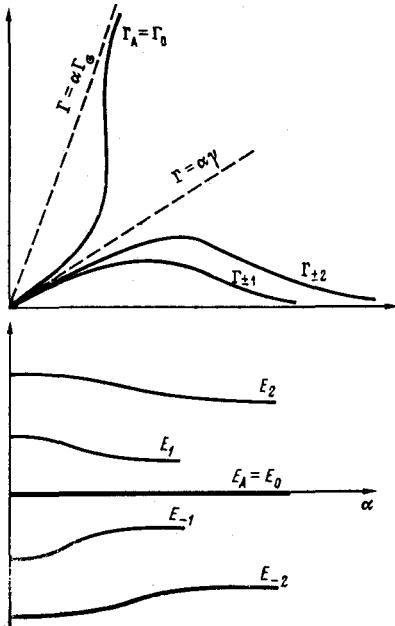


Рис. 4

Рис. 3. Изменения положений $\{E_k\}$ и полуширины $\{\Gamma_k\}$ резонансных состояний эквидистантной N -уровневой системы с ростом параметра α , характеризующего интенсивность взаимодействия связанных состояний с континуумом. Все уровни имеют одинаковые нулевые полуширины равные $\alpha\gamma$, $\Gamma_0 = N\gamma$. Случай $N=4$ [198]

Рис. 4. То же, что и на рис. 3, но для случая $N=5$ [198]

природы используемого для его создания физического процесса (поляризованное излучение, короткие и сверхкороткие лазерные импульсы, безызлучательные переходы и т. д.), то обсуждаемый эффект может быть использован для управления как скоростью, так и направлением химического процесса путем локализации возбуждения в той или иной группе состояний. В частности, его можно было бы использовать для локального разогрева отдельных фрагментов молекул, таких как различные функциональные группы и лиганды [208].

4. Обсудим теперь, как изменяется рассмотренный эффект в случае раз渲ала группы квазивырожденных уровней. Как было показано в [198], взаимодействие группы квазивырожденных состояний с континуумом приводит к двум интересным эффектам, которые хорошо видны на рис. 3 и 4, где схематически изображены зависимости от α положений и полуширины эффективных состояний двух модельных систем с эквидистантным расположением уровней энергии (нормальные колебательные полинады) и равными нулевыми полуширинаами ($\gamma_1 = \dots = \gamma_N = \gamma$). Мы видим, что взаимодействие с континуумом приводит к сжатию группы взаимодействующих состояний и к перераспределению ширин в пользу одного эффективного состояния. В этом случае вместо связанных состояний в непрерывном спектре образуются долгоживущие резонансные состояния с временами жизни, которые вопреки интуитивным ожиданиям растут с усилением взаимодействия между исходными состояниями Φ_k и континуумом.

В общем случае взаимодействие N дискретных состояний с континуумом приводит к образованию резонансных состояний двух различных

типов. Во-первых, это *A*-резонансы, ширины которых растут с увеличением взаимодействия между дискретными состояниями и континуумом, что приводит к их растворению в непрерывном спектре в пределе $\alpha \rightarrow \infty$, и во-вторых, это *B*-резонансы, которые в том же пределе превращаются в исключительно долгоживущие квазистационарные состояния. Можно показать [198–200], что число *A*-резонансов совпадает с рангом матрицы *W*, который в свою очередь определяется числом различных каналов распада системы. В модели Вайсскопфа – Вигнера ранг матрицы *W* равен единице, что и объясняет образование при распаде только одного *A*-резонанса. Обобщение полученных результатов на случай распада системы в несколько невзаимодействующих между собой континуумов проведено в [199].

VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные в обзоре примеры показывают, что классические представления играют исключительно важную роль в теории высоковозбужденных квантовых состояний.

Во-первых, они служат основой для построения эффективных численных методов расчета, наиболее известными примерами которых являются многочисленные варианты квазиклассического метода. Кроме того, информация об особенностях классической динамики может быть с успехом применена для повышения эффективности стандартных квантовомеханических методов расчета, таких как вариационный метод (выбор оптимального базиса) и адиабатическое приближение (выбор оптимальных переменных).

Во-вторых, классические представления служат источником как идей для постановки тех или иных экспериментальных исследований, так и концепций, используемых для интерпретации экспериментальных данных в области высоких энергий системы.

Другой важный вывод из приведенного выше анализа заключается в осознании той роли, которую играет концепция локализованных квантовых состояний, позволяя с единых позиций рассмотреть множество самых разнообразных явлений.

Так, многие перестройки колебательных полид с ростом энергии в переходной области спектра связаны с изменением характера локализации колебаний при возбуждении. В области квазиконтинуума изучение локализованных квантовых состояний позволяет систематически находить и исследовать особые относительно устойчивые динамические режимы, а также их изменения с ростом энергии. В непрерывном спектре локализация приводит к образованию долгоживущих резонансов и связанных состояний.

Изучение локализованных колебательных состояний представляет значительный интерес еще и потому, что оно дает возможность нащупать пути селективного проведения химических реакций. Из общих соображений ясно, что возможность управления химической реакцией должна быть, по-видимому, тесно связана с возможностью приготовления молекулы в каких-либо особых состояниях, различных для разных путей реакции. В настоящее время локализованные колебательные состояния представляются наиболее реальными кандидатами на эту роль.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вильсон Е., Дешиус Дж., Кросс П. Теория колебательных спектров молекул. М.: Мир, 1960.
2. Овчинников А. А., Эрихман Н. С. // Успехи физ. наук. 1982. Т. 138. С. 289.
3. Child M. S., Halonen L. // Adv. Chem. Phys. 1984. V. 57. P. 1.
4. Van Roosmalen O. S., Iachello F., Levine R. D., Dieperink A. E. L. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 2515.

5. Kellman M. E. // Chem. Phys. Lett. 1983. V. 99. P. 437.
6. Kellman M. E. // Ibid. 1983. V. 103. P. 40.
7. Van Roosmalen O. S., Benjamin I., Levine R. D. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 5986.
8. Benjamin I., Levine R. D. // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 117. P. 314.
9. Michelot F., Moret-Bailly J. // J. Phys. (France). 1987. V. 48. P. 51.
10. Kellman M. E. // J. Chem. Phys. 1988. V. 83. P. 3843.
11. Leviatan A. // Ibid. 1989. V. 91. P. 1706.
12. Hornos J., Iachello F. // Ibid. 1989. V. 90. P. 5284.
13. Holme T. A., Levine R. D. // Chem. Phys. 1989. V. 131. P. 169.
14. Iwai M., Levine R. D. // Phys. Rev. A. 1990. V. 42. P. 3991.
15. Лихтенберг А., Либерман М. Регулярная и стохастическая динамика. М.: Мир, 1984.
16. Заславский Г. М. Стохастичность динамических систем. М.: Наука, 1984.
17. Анищенко В. С. Сложные колебания в простых системах. М.: Наука, 1990.
18. Harter W. G., Patterson C. W., DaPaixao F. J. // Rev. Mod. Phys. 1978. V. 50. P. 37.
19. Harter W. G., Galbraith H. W., Patterson C. W. // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. P. 4888.
20. Harter W. G., Patterson C. W., Galbraith H. W. // Ibid. 1978. V. 69. P. 4896.
21. Patterson C. W., Galbraith H. W., Krohn B., Harter W. G. // J. Mol. Spectr. 1979. V. 77. P. 457.
22. Harter W. G., Patterson C. W. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 4241.
23. Harter W. G. // Ibid. 1985. V. 85. P. 5560.
24. Harter W. G. // Comp. Phys. Rep. 1988. V. 8. P. 319.
25. Pavlichenkov I. M., Zhilinskii B. I. // Chem. Phys. 1985. V. 100. P. 339.
26. Жилинский Б. И., Павличенков И. М. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1987. Т. 92. С. 387.
27. Pavlichenkov I. M., Zhilinskii B. I. // Ann. Phys. (N. Y.). 1988. V. 184. P. 1.
28. Jaffe C., Brumer P. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 5646.
29. Siebert E. L. III, Reinhardt W. P., Hynes J. T. // Ibid. 1982. V. 77. P. 3583.
30. Павлов-Веревкин В. Б., Жилинский Б. И. // Хим. физика. 1987. Т. 6. С. 1459.
31. Павлов-Веревкин В. Б., Жилинский Б. И. // Там же. 1988. Т. 7. С. 1299.
32. Павлов-Веревкин В. Б., Жилинский Б. И. // Оптика и спектроскопия. 1988. Т. 64. С. 46.
33. Pavlov-Verevkin V. B., Zhilinskii B. I. // Chem. Phys. 1988. V. 128. P. 429.
34. Muckerman J. T., Child M. S. // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 153. P. 477.
35. Li Z., Xiao L., Kellman M. E. // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. P. 2251.
36. Xiao L., Kellman M. E. // Ibid. 1990. V. 93. P. 5805.
37. Sadovskii D. A., Zhilinskii B. I. // Mol. Phys. 1988. V. 65. P. 109.
38. Pavlov-Verevkin V. B., Sadovskii D. A., Zhilinskii B. I. // Europhys. Lett. 1988. V. 6. P. 573.
39. Sadovskii D. A., Zhilinskii B. I., Champion J. P., Pierre G. // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. P. 1523.
40. Робинсон П., Холбрюк К. Мономолекулярные реакции. М.: Мир, 1975.
41. Statistical theories of spectra: Fluctuations / Ed. C. E. Porter. N. Y.: Academic, 1965.
42. Mehta M. Random matrices and the statistical theory of energy levels. N. Y.: Academic, 1967.
43. Brody T. A., Flores J., French J. B. et al. // Rev. Mod. Phys. 1981. V. 53. P. 385.
44. Lect. Notes Phys. 1986. V. 263.
45. Zimmermann Th., Cederbaum L. S., Meyer H. D., Köppel H. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 4446.
46. Заславский Г. М. // Успехи физ. наук. 1979. Т. 129. С. 211.
47. Zaslavskii G. M. // Phys. Rep. 1981. V. 80. P. 157.
48. Berry M. V. // Proc. Roy. Soc. London. A. 1987. V. 413. P. 183.
49. Елюгин П. В. // Успехи физ. наук. 1988. Т. 155. С. 397.
50. Eckhardt B. // Phys. Rep. 1988. V. 163. P. 205.
51. Garton W. R. S., Tomkins F. S. // Astrophys. J. 1969. V. 158. P. 839.
52. Holle A., Wiebusch G., Main J. et al. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. P. 2594.
53. Main J., Wiebusch G., Holle A., Welge K. H. // Ibid. 1986. V. 57. P. 2789.
54. Holle A., Main J., Wiebusch G. et al. // Ibid. 1988. V. 61. P. 161.
55. Carrington A., Kennedy R. M. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 91.
56. Abramson E., Field R. W., Imre D. et al. // Ibid. 1985. V. 83. P. 453.
57. Broyer M., Delacretaz G., Ni G.-Q. et al. // Ibid. 1989. V. 90. P. 4620.
58. Freeman D. E., Yoshino K., Esmond J. R., Parkinson W. H. // Planet. Space Sci. 1984. V. 32. P. 239.
59. Yang X., Rogaski C. A., Wodtke A. M. // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. P. 2111.
60. Percival I. C. // J. Phys. B. 1973. V. 6. P. L229.
61. Tabor M. // Adv. Chem. Phys. 1981. V. 46. P. 73.
62. Noid D. W., Koszykowski M. L., Marcus R. A. // Annual. Rev. Phys. Chem. 1981. V. 32. P. 267.

63. Lect. Notes Phys. 1979. V. 93.
 64. Chaotic Behaviour in Deterministic Systems // Eds. G. Iooss, R. H. G. Helleman, R. Stora Amsterdam: North-Holland, 1983.
 65. Chaotic Behaviour in Quantum Systems // Ed. G. Casati N. Y.: Plenum Press, 1985.
 66. Balazs N. L., Jennings B. K. // Phys. Rep. 1984. V. 104. P. 347.
 67. Hillery M., O'Connell R. F., Scully M. O., Wigner E. P. // Ibid. 1984. V. 106. P. 121.
 68. Mückenheim T. // Ibid. 1986. V. 133. P. 337.
 69. Jensen J. H., Niu Q. // Phys. Rev. A. 1990. V. 42. P. 2543.
 70. Husimi K. // Proc. Phys. Math. Soc. Japan. 1940. V. 22. P. 264.
 71. Takahashi K. // J. Phys. Soc. Japan. 1986. V. 55. P. 762.
 72. Kurchan J., Lebeouf P., Saraceno M. // Phys. Rev. A. 1989. V. 40. P. 6800.
 73. Shapiro M., Goelman G. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 53. P. 1714.
 74. Reichl J. // Europhys. Lett. 1988. V. 6. P. 669.
 75. Ramaswamy R., Swaminathan S. // Ibid. 1987. V. 4. P. 127.
 76. McDonald S. W., Kaufman A. N. // Phys. Rev. A. 1988. V. 37. P. 3067.
 77. Nordholm K. S. J., Rice S. A. // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. P. 203.
 78. Heller E. J. // Phys. Rev. A. 1987. V. 35. P. 1360.
 79. Stechel E. B. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. P. 364.
 80. Stechel E. B. // Lect. Notes Phys. 1986. V. 263. P. 182.
 81. Lorque J. C., Pavlov-Verevkin V. B. // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. P. 520.
 82. Iachello F., Levine R. D. // Europhys. Lett. 1987. V. 4. P. 389.
 83. Hose G., Taylor H. S. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. P. 5356.
 84. Hose G., Taylor H. S. // Ibid. 1983. V. 78. P. 5845.
 85. Hose G., Taylor H. S., Tip A. // J. Phys. A. 1984. V. 17. P. 1209.
 86. Stratt R. M., Handy C. N., Miller W. H. // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. P. 3311.
 87. Макушкин Ю. С., Тюгерев В. Г. Методы возмущений и эффективные гамильтонианы в молекулярной спектроскопии. Новосибирск: Наука, 1984.
 88. Jaffe L. G. // Rev. Mod. Phys. 1982. V. 54. P. 407.
 89. Переолов А. М. Обобщенные когерентные состояния и их применения. М.: Наука, 1987.
 90. Kellman M. E., Lynch E. D. // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. P. 7216.
 91. Kellman M. E., Lynch E. D. // Ibid. 1988. V. 88. P. 2205.
 92. Xiao L., Kellman M. E. // Ibid. 1989. V. 90. P. 6086.
 93. Kellman M. E., Xiao L. // Chem. Phys. Lett. 1989. V. 162. P. 486.
 94. Kellman M. E., Xiao L. // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. P. 5821.
 95. Zhilinskii B. I. // Chem. Phys. 1989. V. 137. P. 1.
 96. Berry M. V. // Lect. Notes Phys. 1979. V. 93. P. 171.
 97. Guizwiller M. C. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 3154.
 98. Balazs N. L., Voros A. // Phys. Rep. 1986. V. 143. P. 109.
 99. Berry M. V. // Ann. Phys. 1981. V. 131. P. 163.
 100. Sieber M., Steiner F. // Physica D. 1990. V. 44. P. 248.
 101. Du M. L., Delos J. B. // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. P. 1896.
 102. Du M. L., Delos J. B. // Ibid. 1988. V. 38. P. 1913.
 103. Wintgen D. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 1589.
 104. Wintgen D., Friedrich H. // Phys. Rev. A. 1987. V. 36. P. 131.
 105. Wintgen D. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. P. 1803.
 106. Miller W. H. // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. P. 960.
 107. Balian R., Parisi G., Voros A. // Lect. Notes Phys. 1979. V. 106. P. 337.
 108. Voros A. // Ann. Inst. Henry Poincare 1983. V. 39. P. 211.
 109. Robbins J. M., Creagh S. C., Littlejohn R. G. // Phys. Rev. A. 1989. V. 39. P. 2838.
 110. Heller E. J. // Potential Energy Surfaces and Dynamics Calculations/Ed. D. G. Truhlar. N. Y.: Plenum Press, 1981. P. 103.
 111. Heller E. J. // Accounts. Chem. Res. 1981. V. 14. P. 368.
 112. Littlejohn R. G. // Phys. Rep. 1986. V. 138. P. 193.
 113. Taylor H. S., Zakrzewski J., Saini S. // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 145. P. 555.
 114. Taylor H. S., Zakrzewski J. // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. P. 3732.
 115. Gomez Llorente J. M., Zakrzewski J., Taylor H. S., Kulander K. C. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. P. 1505.
 116. Gomez Llorente J. M., Taylor H. S. // Phys. Rev. A. 1990. V. 41. P. 697.
 117. Pollak E. // Phil. Trans. Roy. Soc. London A. 1990. V. 332. P. 343.
 118. Pollak E. // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. P. 1195.
 119. Gomez Llorente J. M., Zakrzewski J., Taylor H. S., Kulander K. C. // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. P. 5959.
 120. Gomez Llorente J. M., Pollak E. // Ibid. 1989. V. 90. P. 5406.
 121. Brass O., Tennyson J., Pollak E. // Ibid. 1990. V. 92. P. 3377.
 122. Gomez Llorente J. M., Taylor H. S. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 62. P. 2096.
 123. Gomez Llorente J. M., Taylor H. S. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. P. 953.
 124. Johnson B. R., Kinsey J. L. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 62. P. 1607.
 125. Johnson B. R., Kinsey J. L. // J. Chem. Phys. 1987. V. 89. P. 7638.

126. Schinke R., Engel V. // *Ibid.* 1990. V. 93. P. 3252.
 127. Farantos S. C., Gomez Llorente J. M., Hahn O., Taylor H. S. // *Ibid.* 1990. V. 93. P. 76.
 128. Farantos S. C., Founargiotakis M. // *Chem. Phys.* 1990. V. 142. P. 345.
 129. Farantos S. C., Gomez Llorente J. M., Hahn O., Taylor H. S. // *Chem. Phys. Lett.* 1990. V. 166. P. 71.
 130. Heller E. J. // *Phys. Rev. Lett.* 1984. V. 53. P. 1515.
 131. Heller E. J. // *Lect. Notes Phys.* 1986. V. 263. P. 162.
 132. O'Connor P. W., Heller E. J. // *Phys. Rev. Lett.* 1988. V. 61. P. 2288.
 133. Eckhardt B., Hose G., Pollak E. // *Phys. Rev. A* 1989. V. 39. P. 3776.
 134. Bogomolny E. B. // *Physica D*. 1988. V. 31. P. 169.
 135. Pollak E. // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 80. P. 3613.
 136. Berry M. V. // *Proc. Roy. Soc. London. A*. 1989. V. 423. P. 219.
 137. Feingold M., Littlejohn R. G., Solina S. B. et al. // *Phys. Lett. A*. 1990. V. 146. P. 199.
 138. Hutchinson J. S., Wyatt R. E. // *Chem. Phys. Lett.* 1980. V. 72. P. 378.
 139. Weissman Y., Jortner J. // *J. Chem. Phys.* 1982. V. 77. P. 1486.
 140. Davis M. J. // *J. Phys. Chem.* 1988. V. 92. P. 3124.
 141. Hazi A., Taylor H. S. // *Phys. Rev. A*. 1970. V. 1. P. 1109.
 142. Frederick J. H., Heller E. J. // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 87. P. 6592.
 143. Pollak E. // *Chem. Phys.* 1981. V. 61. P. 305.
 144. Stefanski K., Pollak E. // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 87. P. 1079.
 145. Stefanski K., Pollak E. // *Chem. Phys.* 1989. V. 134. P. 37.
 146. Маневич Л. И., Михлин Ю. В., Пилипчук В. Н. Метод нормальных колебаний для существенно нелинейных систем. М.: Наука, 1989.
 147. Montaldi J., Roberts M., Stewart I. // *Lect. Notes Phys.* 1988. V. 278. P. 695.
 148. Montaldi J., Roberts M., Stewart I. // *Nonlinearity*. 1990. V. 3. P. 695.
 149. Montaldi J., Roberts M., Stewart I. // *Ibid.* 1990. V. 3. P. 731.
 150. Founargiotakis M., Farantos S. C., Contopoulos G., Polymilis C. // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 91. P. 1389.
 151. Leboeuf P., Saraceno M. // *Phys. Rev. A*. 1990. V. 41. P. 4614.
 152. Benito R. M., Borondo F., Kim J. H. et al. // *Chem. Phys. Lett.* 1989. V. 161. P. 60.
 153. Waterland R. L., Yuan J. M., Martens C. C. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 1988. V. 61. P. 2733.
 154. Ozorio de Almeida A. M. // *Nonlinearity*. 1989. V. 2. P. 519.
 155. Saraceno M. // *Ann. Phys.* 1990. V. 199. P. 37.
 156. Geisel T., Radons G., Rubner J. // *Phys. Rev. Lett.* 1986. V. 57. P. 2883.
 157. Radons G., Geisel T., Rubner J. // *Adv. Chem. Phys.* 1989. V. 73. P. 891.
 158. MacKay R. S., Meiss J. D., Percival I. C. // *Physica D*. 1984. V. 13. P. 55.
 159. Bensimon D., Kadanoff L. P. // *Ibid.* 1984. V. 13. P. 82.
 160. Eckhardt B., Hose G., Pollak E. // *Chem. Phys. Lett.* 1990. V. 174. P. 325.
 161. Андреев А. В., Емельянов В. И., Ильинский Ю. А. Кооперативные явления в оптике: сверхизлучение, фазовые переходы. М.: Наука, 1988.
 162. Beers B. L., Armstrong L., jr. // *Phys. Rev. A*. 1975. V. 12. P. 2447.
 163. Whitley R. M., Stroud C. R. // *Ibid.* 1976. V. 14. P. 1498.
 164. Stettler J. D., Bowden C. M., Witriol N. M., Eberly J. H. // *Phys. Lett. A*. 1979. V. 73. P. 171.
 165. Hioe F. T., Eberly J. H. // *Phys. Rev. Lett.* 1981. V. 47. P. 838.
 166. Lambropoulos P., Zoller P. // *Phys. Rev. A*. 1981. V. 24. P. 379.
 167. Rzazewski K., Eberly J. H. // *Phys. Rev. Lett.* 1981. V. 47. P. 408.
 168. Crane M., Armstrong L. // *J. Phys. B*. 1982. V. 15. P. 3199.
 169. Coleman P. E., Knight P. L. // *Ibid.* 1982. V. 15. P. L235.
 170. Cardimona D. A., Raymer M. G., Stroud C. R., jr. // *Ibid.* 1982. V. 15. P. 55.
 171. Swain S. // *Ibid.* 1982. V. 15. P. 3405.
 172. Radmore P. M., Knight P. L. // *Ibid.* 1982. V. 15. P. 561.
 173. Radmore P. M. // *Phys. Rev. A*. 1982. V. 26. P. 2252.
 174. Deng Z. // *Opt. Commun.* 1983. V. 48. P. 284.
 175. Deng Z. // *J. Opt. Soc. Amer. B*. 1984. V. 1. P. 874.
 176. Radmore P. M., Knight P. L. // *Phys. Lett. A*. 1984. V. 102. P. 180.
 177. Deng Z. // *Ibid.* 1984. V. 105. P. 43.
 178. Kyrölä E. // *J. Phys. B*. 1986. V. 19. P. 1437.
 179. Lami A., Rahman N. K. // *Phys. Rev. A*. 1986. V. 33. P. 782.
 180. Lami A., Rahman N. K. // *Ibid.* 1986. V. 34. P. 3908.
 181. Haan S. L., Agarwal G. S. // *Ibid.* 1987. V. 35. P. 4592.
 182. Hioe F. T., Carroll C. E. // *Ibid.* 1988. V. 37. P. 3000.
 183. Смирнов Б. С., Тумайкин А. М., Юдин В. И. // Журн. эксперим. и теор. физики. 1989. Т. 96. С. 1613.
 184. Glosson C. A., Cantrell C. D. // *Phys. Rev. A*. 1990. V. 41. P. 2898.
 185. Sharma M. P., Cardimona D. A., Gavrielides A. // *Ibid.* 1990. V. 41. P. 5237.
 186. Pont M., Gavrilis M. // *Phys. Rev. Lett.* 1990. V. 65. P. 2362.
 187. Burnett K., Knight P. L., Piraux B. R. M., Reed V. C. // *Ibid.* 1991. V. 66. P. 301.

188. Von Neumann J., Wigner E. // Phys. Z. 1929. B. 30. S. 465.
189. Stillinger F. H., Herrick D. R. // Phys. Rev. A. 1975. V. 11. P. 446.
190. Stillinger F. H., Herrick D. R. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. P. 4360.
191. Gazdy B. // Phys. Lett. A. 1977. V. 61. P. 89.
192. Friedrich H., Wintgen D. // Phys. Rev. A. 1985. V. 31. P. 3964.
193. Friedrich H., Wintgen D. // Ibid. 1985. V. 32. P. 3231.
194. Harmin D. A. // Ibid. 1984. V. 30. P. 2413.
195. Liu J. Y., McNicholl P., Harmin D. A. et al. // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. P. 189.
196. Chardonnet C., Delande D., Gay J. C. // Phys. Rev. A. 1989. V. 39. P. 1066.
197. Pavlov – Verevkin V. B. // Phys. Lett. A. 1988. V. 129. P. 168.
198. Churakov A. V., Michailova T. Yu., Pavlov-Verevkin V. B., Pupyshev V. I. // Ibid. 1990. V. 144. P. 86.
199. Remacle F., Munster M., Pavlov-Verevkin V. B., Desouter-Lecomte M. // Ibid. 1990. V. 145. P. 265.
200. Зеленинский В. Г., Соколов В. В. // Физика атомного ядра: Материалы 24 зимней школы ЛИЯФ. Л., 1989. С. 3.
201. Voth G. A. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. P. 5547.
202. Gilbert R. D., Porter R. N. // Ibid. 1988. V. 89. P. 3057.
203. Deng Z., Eberly J. H. // Phys. Rev. A. 1986. V. 34. P. 2492.
204. Burkey R. S., Glosson C. A., Cantrell C. D. // Ibid. 1989. V. 39. P. 2978.
205. Медведев Э. С., Ошеров В. И. Теория безызлучательных переходов в многоатомных молекулах. М.: Наука, 1983.
206. Weisskopf W., Wigner E. // Z. Phys. 1930. B. 63. S. 54.
207. Bixon M., Jortner J., Dothan Y. // Mol. Phys. 1969. V. 17. P. 109.
208. Reinhardt W. P., Duneczky C. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt. II. 1988. V. 84. P. 1511.

Московский государственный университет

Actual problems of the highly excited vibrational states theory

Pavlov-Verevkin V. B.

Some actual problems of the highly excited vibrational states theory are considered. The evolution of the content and objectives of the theory together with the increase of the system energy are discussed. Special attention is paid to the role of classical dynamics in forming the directions of the experimental research and the development of the ideas and models used to rationalize the high energy experimental results. These states are assumed to play an important role in the variety of processes involving highly excited vibrational states. Experimental consequences of such local quantum states formation in various physical situations are studied. The rearrangements of the vibrational poliads scars of the periodic orbits in wavefunctions and low-resolution spectra and bond states in continuum are considered as typical examples.

The bibliography includes 208 references.