

УДК 517.10+541.141

## ДИНАМИКА СВЯЗАННЫХ НЕЛИНЕЙНЫХ ОСЦИЛЛЯТОРОВ. ВОЗНИКНОВЕНИЕ ДОЛГОЖИВУЩИХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ НА ПРИМЕРЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

Г. А. Ковальская, А. К. Петров

Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН,  
630090 Новосибирск, Россия  
E-mails: kovalska@kinetics.nsc.ru, petrov@kinetics.nsc.ru

Исследуются нелинейные колебания в замкнутой системе связанных нелинейных осцилляторов на примере молекул ацетиленового типа. Получен критерий устойчивого существования долгоживущих колебательных состояний — локальных мод — в одном из осцилляторов. Показано, что разрушение локальной моды, как и ее появление, происходит скачкообразно, а механизм стабилизации таких возбуждений обусловлен наличием или отсутствием внутренних резонансов колебательной системы, которой является каждая многоатомная молекула. Определены значения энергии, необходимой для возбуждения колебаний, при которых возможно возникновение локальных мод. Показано, что результаты расчетов не противоречат экспериментальным данным.

**Ключевые слова:** нелинейные осцилляторы, долгоживущие колебательные состояния, локальные моды, внутримолекулярный переход энергии.

DOI: 10.15372/PMTF20160109

**Введение.** Настоящая работа посвящена исследованию динамики консервативной системы связанных нелинейных осцилляторов с помощью численного моделирования.

Процесс внутримолекулярного перераспределения колебательной энергии, имеющий место в каждой большой молекуле, часто определяет скорость, путь и эффективность химических превращений. Колебательная релаксация активно исследуется экспериментально и теоретически, в том числе с помощью компьютерного моделирования внутримолекулярной динамики в рамках как классической, так и квантовой механики. Настоящая работа посвящена исследованию процесса возникновения и условий существования долгоживущих колебательных состояний, так называемых локальных мод, в некоторых молекулах.

Прекращение перераспределения колебательной энергии между некоторыми валентными связями изолированной молекулы впервые было обнаружено при численном решении классической динамической задачи [1]. (Фактически была обнаружена локализация колебательных состояний молекулы.) Возможность существования долгоживущих колебательных состояний в простых молекулярных кристаллах, когда вся или почти вся колебательная энергия локализована на одной из валентных связей, показана А. А. Овчинниковым в одной из его первых работ по исследованию ангармонизма динамических систем [2]. Также А. А. Овчинниковым обоснована физическая причина локализации энергии на примере двух слабосвязанных ангармонических осцилляторов. В [3] приведен критерий устойчивого существования локальной моды для системы с двумя степенями свободы, который

зависит от ангармонизма внутримолекулярных колебаний. Вопрос о критерии существования локальной моды для системы с тремя и более степенями свободы должен решаться для каждого вида молекул отдельно. На примере численного расчета для молекулы воды, имеющей две степени свободы, показано, что при увеличении энергии возбуждения область фазового пространства, соответствующего локальной моде, также увеличивается [4].

Целью настоящей работы является исследование условий возникновения и существования долгоживущих колебательных состояний в молекулах с более чем двумя степенями свободы с помощью численного моделирования детальной динамики нелинейного релаксационного колебательного процесса в изолированной многоатомной молекуле.

Выбор для исследования молекулы ацетиленового типа обусловлен появлением большого числа экспериментальных работ, посвященных изучению динамики ухода энергии из колебательно-возбужденной связи  $H - C$  в молекулах вида  $H - C \equiv R$ , где  $R - CH_2F$ ;  $CH_2Cl$ ;  $CH_2Br$ ;  $CH_2CH_3$ ;  $CH_2OH$ ;  $C(CH_3) = CH_2$ ;  $CH_3$ ;  $CH_2CH_2F$ ;  $CH_2CH_2CH_2Cl$ ;  $CH_2Br$ ;  $C(CH_3)_3$ ;  $Si(CH_3)_3$  (см., например, [5–7]).

**Постановка задачи.** Решается динамическая задача о движении под действием внутренних сил выведенной из равновесия консервативной системы. В рассматриваемом случае в качестве такой системы используется изолированная молекула ацетиленового типа. Численно исследуется эволюция колебательного возбуждения в изолированной молекуле, находящейся в основном электронном состоянии при мгновенном колебательном возбуждении связи  $H - C$ .

При построении модели используется классическое приближение, преимуществом которого для достижения поставленной цели по сравнению с квантовым является возможность введения в рассмотрение внутримолекулярной колебательной релаксации, а также то, что распределение энергии по нормальным колебаниям учитывается автоматически и зависит от формы потенциальной поверхности.

Построение поверхности потенциальной энергии предполагает использование квантового приближения. В случае если поверхность известна, решается задача о движении ядер молекулы в потенциальной яме, т. е. решение сводится к решению классических уравнений движения. Такой подход основан на приближении Борна — Оппенгеймера — вариации адиабатического приближения уравнения Шредингера в квантовой механике. Этот метод анализа молекулярных систем заключается в том, что в системе выделяются и отдельно описываются ядра атомов и электроны, для которых характерные времена изменения состояния существенно различаются [8]. Зависимость ядерных координат от времени определяется классическими уравнениями движения, которые интегрируются численно. Силы, определяющие движение атомов в системе, являются функцией потенциальной энергии. Возможность использования классического представления нелинейных процессов при исследовании внутримолекулярного перераспределения колебательной энергии в изолированной молекуле также обоснована в [9, 10]. На основе сказанного выше задачу о внутримолекулярном переходе колебательной энергии ограничим задачей о движении ядер, учитывая все внешние процессы путем введения соответствующих параметров.

С точки зрения нелинейной динамики многоатомная молекула является сложной нелинейной колебательной системой, обладающей всеми признаками нелинейности: 1) период колебаний зависит от амплитуды; 2) имеются нелинейные резонансы, которые могут исчезать и появляться вновь; 3) система может резко менять характер движения при изменениях какого-либо параметра; 4) предельными случаями движения нелинейных динамических систем являются стохастизация и локализация.

В результате амплитуда и частота осциллятора в некотором интервале испытывают колебания в виде биений. В резонансе могут находиться несколько гармоник периодического возмущения. В действительности резонансов может быть большое количество [10].

В рассматриваемом приближении молекулу ацетиленового типа можно представить в виде частиц, связанных попарно нелинейным потенциалом, что является совокупностью простейших нелинейных осцилляторов, взаимодействующих друг с другом. Каждый из таких осцилляторов представляет собой одномерную систему двух атомных ядер в потенциальном поле, на которую действует зависящая от времени внешняя сила и которая является элементарной ячейкой в огромном количестве сложных физических процессов [11, 12]. В используемой модели картину динамики в окрестности области резонанса можно представить следующим образом. Пусть значения частоты осцилляторов близки. Тогда при наличии резонанса перераспределение энергии внутри молекулы ускоряется, что вследствие нелинейности приводит к изменению частоты, а следовательно, исчезновению данного резонанса и возможности появления нового.

При такой постановке задачи в расчетах используются естественные внутренние координаты (отклонения длин связей, валентных и двугранных углов и других геометрических характеристик от равновесных значений), которые являются специальным видом обобщенных координат, принятым в теории колебаний многоатомных молекул [13]. Использование естественных координат позволяет получить негармоническую зависимость изменения длины связи от времени, что в свою очередь определяет зависимость от времени колебательной энергии, накопленной в данной связи [12].

Для решения механической задачи о движении системы упругосвязанных материальных точек используем гамильтониан, зависящий от координат и моментов каждого из атомов. После канонических преобразований с введением естественных внутренних координат (в рассматриваемом случае — изменения длин валентных связей и углов между связями) получена система  $n$  (по числу связей) нелинейных дифференциальных уравнений второго порядка для естественных внутренних координат [13–15].

В случае молекулы в виде одномерной цепочки естественными координатами являются величина отклонения  $l_i$  от равновесного значения длины  $i$ -й связи. В случае двумерной системы добавляются отклонения углов между связями от их равновесного значения.

Для одномерной молекулы имеем систему  $n$  уравнений для естественных внутренних координат  $l_i$  в виде

$$\frac{d^2 l_i}{dt^2} = \frac{1}{M_i} F_i - \frac{1}{m_{i-1}} F_{i-1} - \frac{1}{m_{i+1}} F_{i+1}, \quad (1)$$

где  $n$  — число степеней свободы;  $M_i$  — приведенная масса системы  $m_i - m_{i+1}$ ;  $t$  — время; член  $F_i/M_i$  — собственные колебания  $i$ -й связи ( $i$ -го осциллятора);  $F_{i-1}/m_{i-1}$  — вклад вынуждающей силы  $F_{i-1}$  со стороны  $(i-1)$ -й связи;  $F_{i+1}/m_{i+1}$  — вклад вынуждающей силы  $F_{i+1}$  со стороны  $(i+1)$ -й связи [14].

Таким образом, имеем систему нелинейных дифференциальных уравнений второго порядка вида  $d^2 g(t)/dt^2 + q(g, t) = p(t)$ , где  $g(t)$ ,  $q(l, t)$ ,  $p(t)$  — непрерывные функции на отрезке  $[0, t_{\max}]$ .

В случае ангармонического осциллятора используем поверхность потенциальной энергии в виде полуэмпирического модельного потенциала в приближении Морзе [16], применяемого для расчета колебательных энергетических уровней двухатомных молекул. Потенциальная энергия в этом приближении равна  $U = D(1 - e^{-\alpha l})^2$ .

В исходной системе (1) силы  $F_i$  определяются следующим образом:

$$F_i = -\frac{dU_i}{dl_i} = 2D_i \alpha_i (1 - e^{-\alpha_i l_i}) e^{-\alpha_i l_i}. \quad (2)$$

Здесь  $D$  — энергия разрыва связи;  $\alpha = \sqrt{k/(2D)}$  — параметр;  $k = (d^2 U/dq^2)_0 = 2D\alpha^2$  — силовая постоянная гармонического валентного колебания.

Начальным условием для уравнения (2) является одномоментное колебательное возбуждение одной из связей. Затем система вновь становится консервативной.

Система решается численно методом конечных разностей во временном интервале  $R[0, t_{\max}]$ . В начальный момент времени в результате внешнего воздействия, продолжительность которого значительно меньше всех характерных времен и расчетного шага  $h$  по времени, первой связи передается энергия  $E$ , что приводит к изменению длины этой связи. В расчетах шаг по времени варьировался в диапазоне  $h = 0,1 \div 1,0$  фс в зависимости от собственных частот колебаний ангармонических классических осцилляторов.

Данный алгоритм позволяет избежать накопления ошибок счета, которое наблюдается, как правило, при большом количестве шагов по времени при расчете колебательных процессов. Проверка проводилась на каждом шаге по времени исходя из условия сохранения полученной молекулой энергии. Контрольные расчеты ( $h = 0,5$  фс, максимальное время 500 пс, т. е. было выполнено  $10^6$  временных шагов) показали отсутствие значительного накопления ошибок.

Входными данными в задаче являются физические параметры исследуемой молекулы, величина вносимой в первую связь энергии и шаг по времени.

**Результаты расчетов.** Ниже представлены результаты расчетов внутренней динамики изолированной модельной молекулы, в роли которой выступает молекула ацетилена, а также молекулы  $\text{H}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ . Выбор последней молекулы обусловлен наличием результатов экспериментов [6, 7] при различных внешних условиях.

На первом этапе исследования рассматривается случай, когда в качестве модельной используется изолированная молекула ацетилена  $\text{H}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{H}$ , где  $\text{H}-\text{C}$  — первый,  $\text{C} \equiv \text{C}$  — второй,  $\text{C}-\text{H}$  — третий осциллятор. Исследовалась динамика внутримолекулярного перераспределения колебательной энергии при различных уровнях возбуждения первой ( $\text{H}-\text{C}$ ) валентной связи (первого осциллятора) молекулы при мгновенном внесении в нее энергии  $E$ . Модельная молекула имела следующие физические параметры: силовые постоянные валентных колебаний  $k_1 = 1,1$  кДж/м<sup>2</sup>,  $k_2 = 2,8$  кДж/м<sup>2</sup>,  $k_3 = 1,1$  кДж/м<sup>2</sup>; энергия разрыва связей  $D_1 = 100$  ккал/моль,  $D_2 = 230$  ккал/моль,  $D_3 = 100$  ккал/моль; шаг по времени  $h = 0,5$  фс.

Согласно расчетам при  $E < 9$  ккал/моль происходит периодический обмен колебательной энергией между первой и третьей связями, т. е. имеет место резонанс. Так, при  $E = 1$  ккал/моль (рис. 1) каждый переход энергии между первой и третьей связями, а также между третьей и первой происходит за время  $t = 0,225$  пс. Вследствие отсутствия резонанса во вторую связь поступает незначительное количество энергии (резонансы имеются только между некоторыми слабыми гармониками). Наблюдаются биения.

Необходимо отметить, что при наличии внутреннего резонанса между связями обмен энергией происходит при любом удалении связей друг от друга. Однако в случае удаленного расположения находящихся в резонансе связей время перераспределения энергии увеличивается. Например, в молекуле диацетилена ( $\text{H}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{H}$ ) время перераспределения энергии между первой и последней связями составляет порядка 1 пс.

При увеличении энергии  $E$  частота изменения длины связи первого осциллятора уменьшается вследствие нелинейности колебаний, влияние которой увеличивается с увеличением уровня возбуждения (рис. 2).

Зависимость среднего по времени (10 пс) распределения колебательной энергии  $\bar{e}_{os}$  между тремя связями (тремя осцилляторами) изолированной молекулы ацетилена от энергии  $E$ , внесенной в первую связь, приведена на рис. 3. Значения средней энергии первой и третьей связей при  $E < 9$  ккал/моль равны, что свидетельствует о периодическом энергообмене между осцилляторами. Начиная со значения  $E = 9,05$  ккал/моль при дальнейшем увеличении уровня колебательного возбуждения резонанс между первой и третьей связями

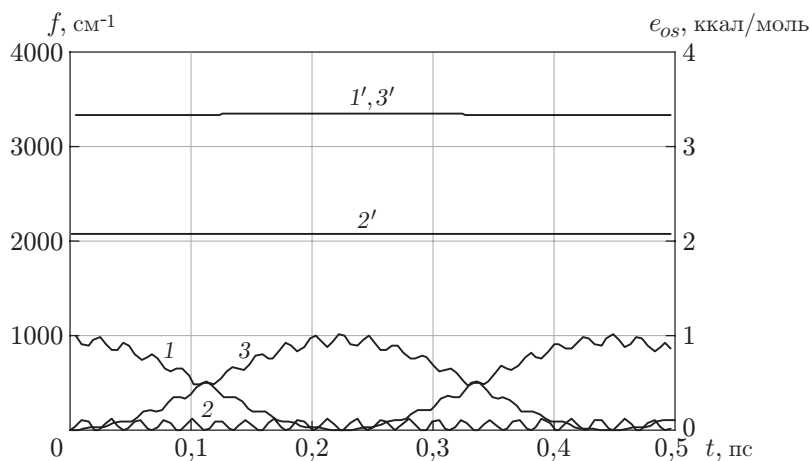


Рис. 1. Зависимости энергии, накопленной в трех связях (1–3), и частоты изменения длин этих связей ( $1'$ – $3'$ ) от времени при  $E = 1$  ккал/моль:  
1,  $1'$  — первый осциллятор, 2,  $2'$  — второй осциллятор, 3,  $3'$  — третий осциллятор

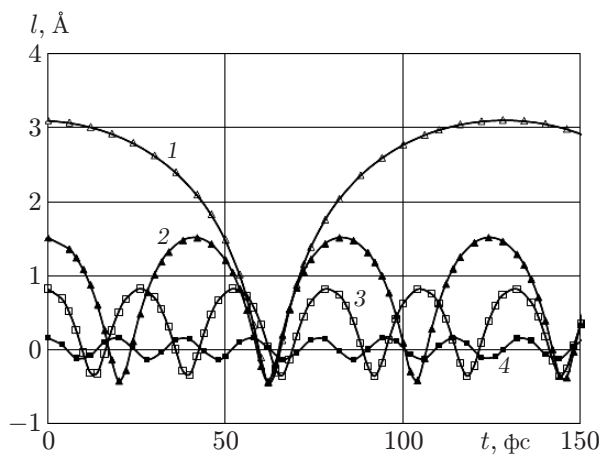


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость длины связи в модельной двухатомной молекуле от времени при различных значениях энергии:  
1 —  $E = 98$  ккал/моль, 2 —  $E = 80$  ккал/моль, 3 —  $E = 50$  ккал/моль, 4 —  $E = 5$  ккал/моль

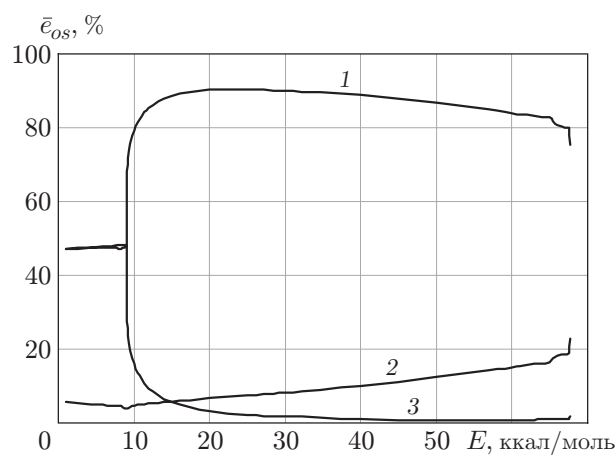


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость средней колебательной энергии (в % от энергии  $E$ ) в связях 1–3 изолированной молекулы ацетилена от начальной энергии  $E$  возбуждения первой связи

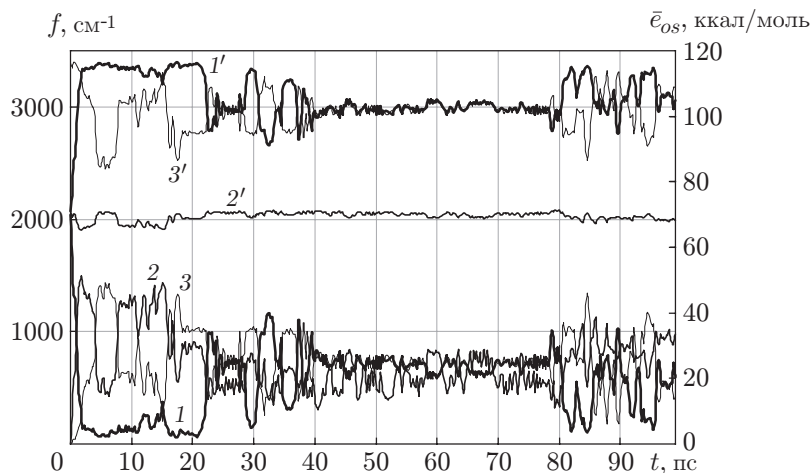


Рис. 4. Зависимости энергии, накопленной в трех связях (1–3), и частоты изменения длин этих связей (1'–3') от времени при  $E = 69$  ккал/моль:

1, 1' — первый осциллятор, 2, 2' — второй осциллятор, 3, 3' — третий осциллятор

исчезает, между первой и второй связями также отсутствует обмен энергией ввиду отсутствия резонанса. В первой связи образуется локальная мода. В третью и вторую связи периодически переходит незначительное количество энергии, что обусловлено наличием отдельных гармоник при периодическом негармоническом изменении длины связей. Процесс стабилизируется менее чем за 100 фс, далее колебательный процесс принимает стационарный характер и определяется значением колебательной энергии, внесенной в первую связь. Режим существования локальной моды сохраняется до значения  $E = 67$  ккал/моль, когда между первой и второй связями устанавливается режим резонанса. При этом в первой связи локальная мода разрушается и наблюдается переход регулярного движения в стохастическое [11]. Таким образом, локальная мода в первой связи молекулы ацетилена существует при  $E = 9,05 \div 67,00$  ккал/моль. С формальной точки зрения это является следствием теоремы Колмогорова об отсутствии эволюции переменных действий в нерезонансном случае. Устойчивость локального колебания следует из общей устойчивости слабосвязанных систем относительно малых возмущений при условии несоизмеримости частот подсистем.

На втором этапе проводились расчеты динамики релаксационного процесса в изолированной молекуле ацетилена после одномоментного возбуждения первой связи Н – С до значений энергии, при которых локальная мода для данной молекулы не может существовать. Выбиралось значение энергии, при котором возникает внутренний резонанс между первой и второй связями ( $E = 69$  ккал/моль). Зависимость распределения колебательной энергии между связями от времени, осредненная за время 0,25 пс, представлена на рис. 4. Наличие резонанса между первой и второй связями (совпадение частот изменения длин связей:  $f_1 = f_2$ ) в течение малого периода времени приводит к переходу энергии из первой во вторую связь. Затем в течение 20 пс первая связь практически не участвует в процессе внутримолекулярного перераспределения колебательной энергии. При этом обмен энергией наблюдается лишь между второй и третьей связями. При  $t = 20 \div 40$  пс, за исключением малого периода  $t = 25 \div 28$  пс, наблюдается хаотическое движение с участием всех трех связей, период  $t = 40 \div 80$  пс — период стохастической неустойчивости (эффект перемешивания). Энергия достаточно равномерно распределена между всеми степенями свободы. В момент времени  $t = 80$  пс вновь наблюдается неупорядоченное хаотическое движение. Расчет проводился до значения  $t = 10\,000$  пс. Установлено, что характер колебательного

Таблица 1

Результаты измерения времени  $\tau$  ухода колебательной энергии из молекулы  $\text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$  при различных внешних условиях

Фазовое состояние	Температура	Давление	$\tau$ , пс
Газ	Комнатная	4000 Па	128 [6]
Раствор	Комнатная	Атмосферное	34–44 [7]
Газ	Комнатная	Близкое к атмосферному	96 [7]
Ультрахолодная молекулярная струя	—	Атмосферное	1890 [7]

Таблица 2

Распределение колебательной энергии возбуждения  $E$  связи  $\text{H} - \text{C}$  по связям молекулы  $\text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$

$E$ , ккал/моль	$\bar{e}_{os}$ , %		
	Первая связь $\text{H} - \text{C}$	Вторая связь $\text{C} \equiv \text{C}$	Третья связь $\text{C} - \text{Si}$
9,43	92,79	5,97	1,24
60,00	77,85	16,21	5,94
65,00	47,36	38,58	14,06
76,00	50,68	36,76	12,54

движения не меняется, наблюдается нерегулярный периодический переход от неустойчивого хаотического состояния стохастизации к неупорядоченному движению. Таким образом, получена детальная картина нелинейных колебаний для замкнутой системы, состоящей из трех связанных нелинейных осцилляторов. Показано, что разрушение локальных мод, как и их появление, происходит скачкообразно.

В результате численных расчетов выявлены резкое изменение характера движения от регулярного к случайному, возникновение хаотического движения одновременно во всех трех осцилляторах, наличие периодов стохастизации и локализации, являющихся противоположными предельными случаями движения нелинейных динамических систем. Следует отметить, что в результате перераспределения колебательной энергии в изолированной молекуле возникает динамический хаос, который присущ нелинейным системам с многими степенями свободы [10].

Третьим этапом является исследование возможности появления локальной моды в реальной молекуле. В ряде экспериментальных работ (см., например, [6, 7]), посвященных измерению времени ухода энергии из первой ацетиленовой связи молекулы  $\text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$  при различных внешних условиях, исследовалась зависимость от времени колебательной энергии в первоначально возбужденной ацетиленовой связи  $\text{H} - \text{C}$  ( $e_{os} = 3313 \div 3347 \text{ см}^{-1}$ ). Время  $\tau$  ухода энергии из первой связи оценивалось по времени уменьшения энергии в этой связи в  $e$  раз. Измерение энергии в остальных связях не проводилось. Результаты измерений приведены в табл. 1. Полагалось, что возможны три причины ухода колебательной энергии из первой связи: процесс внутримолекулярного перераспределения энергии, влияние давления (столкновения) и переход колебательной энергии во вращательную.

Согласно результатам проведенных расчетов для изолированной молекулы  $\text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$  при энергии активации первой связи  $E = 9,43$  ккал/моль (диапазон значений энергии, используемый в большинстве экспериментов) среднее значение энергии стабиль-

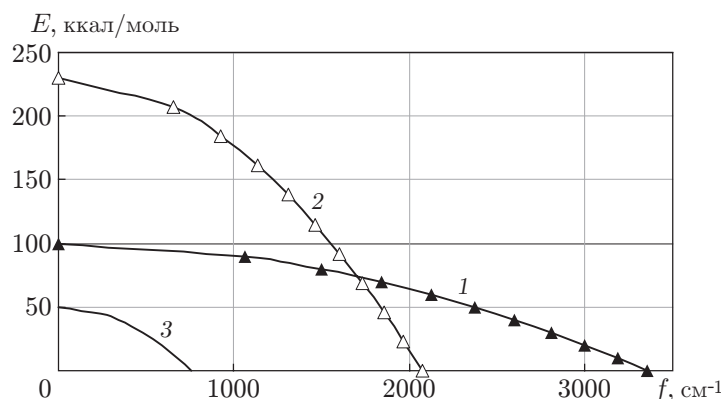


Рис. 5. Зависимость частоты изменения длин связей от накопленной в них энергии для молекулы  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ :  
 1 —  $\text{H}-\text{C}$ , 2 —  $\text{C}\equiv\text{C}$ , 3 —  $\text{C}-\text{Si}$

но распределяется по связям следующим образом: первая связь — 92,79 % полной энергии, вторая — 5,97 %, третья — 1,24 % (табл. 2). В первой связи имеется локальная мода, причем в молекуле  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  в отличие от молекулы ацетилена эта мода возникает при любой энергии активации. Во все связи  $\text{C}-\text{H}$  фрагмента  $-\text{CH}_3$  данной молекулы колебательная энергия практически не поступает вследствие, во-первых, структуры молекулы (влияние углов между связями), во-вторых, незначительной величины колебательной энергии в связи  $\text{C}-\text{Si}$ . Расчет проводился до значения 2500 пс. В течение этого времени распределение колебательной энергии по связям остается стабильным. Расчеты проводились при следующих значениях силовых постоянных:  $k_1 = 1,09$  кДж/м<sup>2</sup>,  $k_2 = 2,70$  кДж/м<sup>2</sup>,  $k_3 = 0,80$  кДж/м<sup>2</sup>,  $k_4 = 0,92$  кДж/м<sup>2</sup>.

На рис. 5 приведена зависимость частоты изменения длин связей от накопленной в них энергии. Наблюдается отсутствие резонансов между связями, кроме небольшой области значений  $E = 60 \div 70$  ккал/моль, в которой возникает внутренний резонанс (см. табл. 2). Можно предположить, что основной причиной ухода энергии из первой связи  $\text{C}-\text{H}$  молекул ацетиленового типа являются процессы столкновения молекул. Об этом свидетельствуют также существенные различия значений времени ухода колебательной энергии из первой связи в экспериментах при разных температурах (комнатная и ультранизкая).

Наличие локальной моды в связи  $\text{C}-\text{H}$  в рассматриваемых молекулах препятствует внутримолекулярному перераспределению колебательного возбуждения между связями. Для энергии  $E = 9,43$  ккал/моль внутримолекулярное перераспределение колебательной энергии в рассматриваемой молекуле отсутствует (рис. 6).

Согласно приведенным данным, а также работе [5] вопрос о переходе колебательной энергии во вращательную для рассматриваемых молекул остается нерешенным. В сделанных предположениях отсутствие колебательно-вращательного взаимодействия может быть обусловлено следующими причинами: 1) наличием в первой связи  $\text{H}-\text{C}$  рассматриваемых молекул локальной моды, вследствие чего отсутствует переход колебательной энергии в последнюю связь, что препятствует колебательно-вращательному переходу; 2) влиянием геометрического фактора.

При наличии между связями угла, отличного от  $180^\circ$ , уменьшается вклад вынуждающей силы в динамику колебаний и таким образом замедляется переход энергии между связями, а при величине угла, близкой к  $90^\circ$ , исчезает. Об этом свидетельствуют результаты эксперимента [17]. Попытка осуществить в радикале известной геометрической структуры реакцию по слабой связи привела к тому, что распад радикала произошел по наиболее



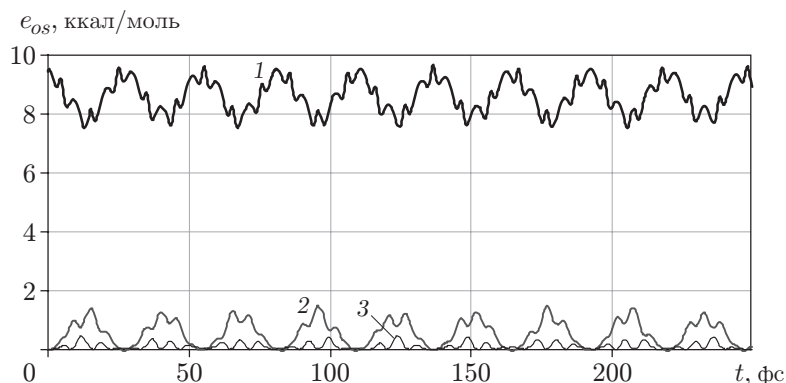


Рис. 6. Распределение энергии  $e_{os}$  по связям 1–3 (см. рис. 5) молекулы  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  при  $E = 9,43$  ккал/моль

сильной связи. Однако слабая связь была расположена под углом почти  $90^\circ$  по отношению к соседним связям.

**Заключение.** С помощью численного эксперимента исследована эволюция колебательного возбуждения в изолированной молекуле ацетиленового типа, находящейся в основном электронном состоянии, при мгновенном колебательном возбуждении связи  $\text{H}-\text{C}$ . Показано, что в некоторых молекулах ацетиленового типа при возбуждении ацетиленовой связи  $\text{H}-\text{C}$  создаются условия для устойчивого существования долгоживущих колебательных состояний — локальных мод — вследствие отсутствия резонанса между колебаниями отдельных осцилляторов. Выявлена хаотизация колебаний, а также появление и исчезновение внутренних резонансов. Определены значения колебательной энергии, при которых становится возможным появление локальных мод.

Также установлено, что при наличии внутренних резонансов масштаб времени внутримолекулярного перераспределения колебательной энергии составляет десятки и сотни фемтосекунд, в то время как в экспериментах [5] время ухода энергии из первой связи равно десяткам и сотням пикосекунд, что подтверждает выводы о наличии в возбуждаемой связи локальной моды, препятствующей процессу внутримолекулярного перераспределения колебательной энергии. Условия существования локальной моды индивидуальны для каждого вида молекул и зависят от физических параметров молекулы. Универсальным условием является отсутствие внутренних резонансов.

Результаты расчетов позволяют объяснить роль долгоживущих колебательных состояний при интерпретации результатов измерения скорости внутримолекулярного перераспределения колебательной энергии в молекулах ацетиленового типа, а также могут быть использованы при обсуждении возможности реакций, селективных по возбужденной связи. По-видимому, численное исследование внутримолекулярной динамики сложной молекулы является единственной возможностью получить наиболее полное представление о внутримолекулярном перераспределении колебательной энергии.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Fermi E., Pasta J. R., Ulam S.** Studies of nonlinear problems. Los-Alamos, 1955. (Rep. / Los Alamos Sci. Lab.; N LA-1940).
2. **Овчинников А. А.** Локализованные долгоживущие колебательные состояния в молекулярных кристаллах // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1969. Т. 57, № 1. С. 263–270.

3. **Овчинников А. А., Эрихман Н. С.** О локализации колебательной энергии при высоких уровнях возбуждения. Колебательные экситоны // Успехи физ. наук. 1982. Т. 138, № 2. С. 289–320.
4. **Heller E. I.** Quantum intramolecular criteria for stochastic and nonstochastic flow // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 1337–1347.
5. **Макаров А. А., Малиновский А. Л., Рябов Е. А.** Внутримолекулярное перераспределение колебательной энергии: от спектров высокого разрешения к динамике в реальном времени // Успехи физ. наук. 2012. Т. 182, № 10. С. 1047–1080.
6. **Малиновский А. Л., Макаров А. А., Рябов Е. А.** Наблюдение в реальном времени перераспределения колебательной энергии внутри изолированной многоатомной молекулы методом спектроскопии спонтанного комбинационного рассеяния // Письма в ЖЭТФ. 2004. Т. 80, № 7/8. С. 605–608.
7. **Yoo H. S., DeWitt M. J., Pate B. H.** Vibrational dynamics of terminal acetylenes. 3. Comparison of the acetilanic C–H stretch intramolecular vibrational energy redistribution rates in ultracold molecular beams, room-temperature gases and room-temperature dilute solutions // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 1380–1387.
8. **Born M.** Dynamical theory of crystal lattices / M. Born, K. Huang. N. Y.: Oxford Univ. Press, 1954.
9. **Jaffe C., Brummer P.** Local and normal modes: A classical perspective // J. Chem. Phys. 1980. V. 73, N 11. P. 5646–5658.
10. **Шуряк Э. В.** Нелинейный резонанс в квантовых системах // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1976. Т. 71, № 6. С. 2039–2056.
11. **Заславский Г. М., Чириков Б. В.** Статистическая неустойчивость нелинейных колебаний // Успехи физ. наук. 1971. Т. 105, № 1. С. 3–39.
12. **Заславский Г. М.** Введение в нелинейную физику / Г. М. Заславский, Р. З. Сагдеев. М.: Наука, 1988.
13. **Вильсон Е.** Теория колебательных спектров молекул / Е. Вильсон, Дж. Дешиус, П. М. Кросс. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
14. **Ковальская Г. А., Петров А. К., Куйбида Л. В.** Возможность селективной по связям диссоциации многоатомных молекул при колебательном возбуждении короткими импульсами // Хим. физика. 2005. Т. 24, № 6. С. 14–23.
15. **Hutchinson J. S., Reinhardt W. P., Hynes J. T.** Nonlinear resonances and vibrational energy flow in model hydrocarbon chains // J. Chem. Phys. 1983. V. 79, N 9. P. 4247–4260.
16. **Каплан И. Г.** Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982.
17. **Алляров С. П., Коновалихин С. В., Гордон Д. А. и др.** Причины селективного разрыва связей C – C при фотораспаде долгоживущего радикала перфтор-2,4-диметил-3-этилпентил-3 // Химия высоких энергий. 2002. Т. 36, № 6. С. 445–447.

*Поступила в редакцию 29/V 2014 г.,  
в окончательном варианте — 13/X 2014 г.*