

ПРИРОДА

№8, 2005 г.

Еремин В.В., Кузьменко Н.Е.

Фемтохимия: квантовая динамика или химическая кинетика?

© “Природа”

Использование и распространение этого материала
в коммерческих целях
возможно лишь с разрешения редакции



Сетевая образовательная библиотека “VIVOS VOCO!”
(грант РФФИ 03-07-90415)

vivovoco.nns.ru
vivovoco.rsl.ru
www.ibmh.msk.su/vivovoco

Фемтохимия: КВАНТОВАЯ ДИНАМИКА ИЛИ ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА?



В.В.Еремин, Н.Е.Кузьменко

Фемтохимия — одна из самых молодых областей химической науки. Она изучает динамику сверхбыстрых процессов, которые происходят в атомах, молекулах и ионах во временном диапазоне от 1 до 1000 фс (1 фс = 10^{-15} с). В этот диапазон попадают очень многие химические реакции в газовой фазе, в растворах, на поверхности и в объеме твердых тел, а также в живых организмах [1]. Чтобы исследовать такие реакции в реальном времени, необходимы измерительные приборы с фемтосекундным временным разрешением. Подобные приборы появились около 20 лет назад, когда физики научились сжимать во времени световые лазерные импульсы и довели их длительность до нескольких фемтосекунд.

Обычно в фемтосекундных экспериментах используют два лазерных импульса. Первый импульс (его называют импульсом накачки) возбуждает изучаемую систему и инициирует динамический процесс: это может быть химическая реакция, перенос электрона или переход из одного электронного состояния в другое. Временную эволюцию (динамику) процесса изучают с помощью второго — пробного, или зондирующего, импуль-



Вадим Владимирович Еремин, доктор физико-математических наук, доцент химического факультета Московского государственного университета им.М.В.Ломоносова. Научные интересы связаны с фемтохимией и квантовой динамикой. Лауреат Премии Президента РФ в области образования (1999).



Николай Егорович Кузьменко, доктор физико-математических наук, профессор химического факультета Московского государственного университета им.М.В.Ломоносова. Занимается молекулярной спектроскопией. Лауреат Премии Президента РФ в области образования (1999).

са, который действует через строго определенное время задержки после первого и вызывает экспериментально измеряемый сигнал: спектр поглощения или излучения, ток ионизации. Амплитуда сигнала зависит от свойств системы в момент действия второго импульса, поэтому по зависимости величины сигнала от времени задержки можно получить подробную информацию о том, как изменяются эти свойства в течение исследуемого процесса, т.е. узнать, что происходит с молекулами во время протекания химической реакции [2]. О том, как это сделать, и рассказывает данная статья.

© Еремин В.В., Кузьменко Н.Е., 2005

Строгий подход — квантовая динамика химических реакций

В простейшей теоретической модели химической реакции атомы представляют собой твердые шарики, которые движутся в пространстве под влиянием внутримолекулярных сил, подчиняясь законам Ньютона. Поскольку при движении меняются не только координаты ядер, но и энергия взаимодействия, имеет смысл рассматривать химические реакции в $(n+1)$ -мерном пространстве, где n пространственных координат представляют собой межъядерные расстояния или углы между связями, а еще одна координата — потенциальную энергию ядер. Зависимость потенциальной энергии от координат изобразится поверхностью в $(n+1)$ -мерном пространстве. Минимумы этой поверхности будут соответствовать устойчивым конфигурациям ядер — реагентам и продуктам, максимумы и седловые точки — переходным состояниям от реагентов к продуктам (рис. 1). Химическую реакцию можно трактовать как движение реагирующей системы по поверхности потенциальной энергии.

В основе строгого теоретического описания фемтосекундных экспериментов лежит квантовая механика, точнее, ее раздел — квантовая динамика, который рассматривает зависящие от времени

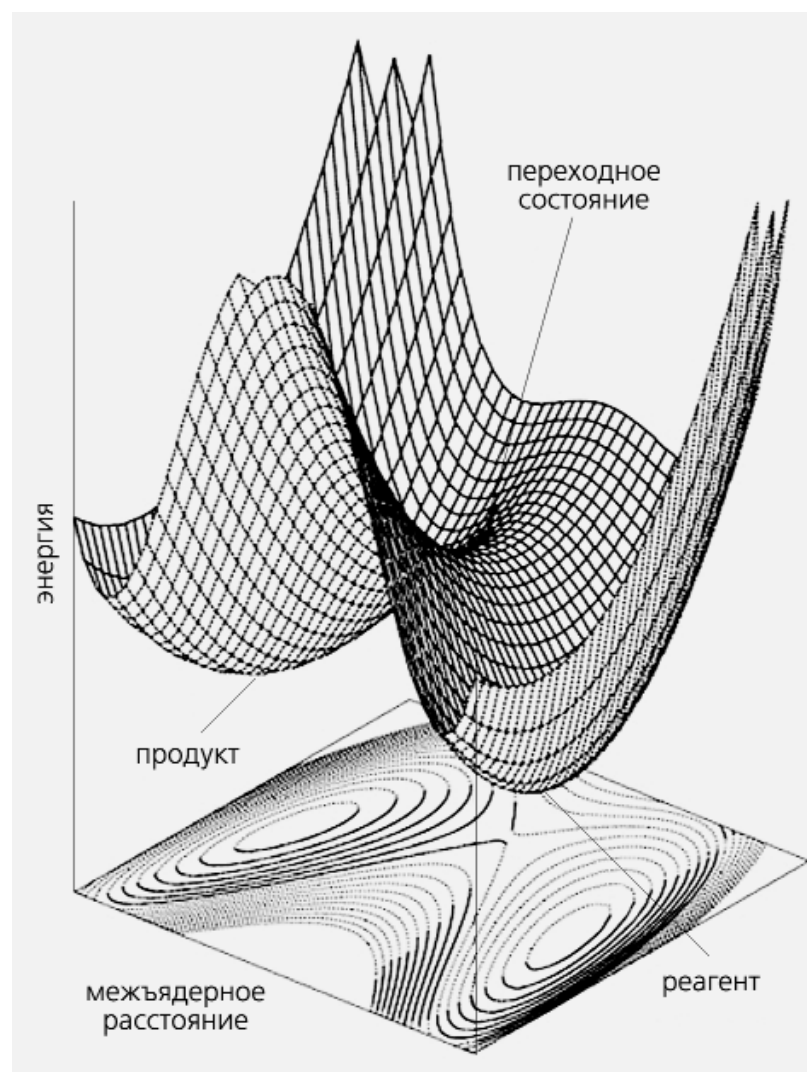


Рис. 1. Типичная поверхность потенциальной энергии для химической реакции.

процессы. В квантовой динамике состояние молекулы в процессе химической реакции описывается волновой функцией $\Psi(x,t)$, зависящей от координат ядер атомов x и времени t . Эта функция удовлетворяет временному уравнению Шредингера, а квадрат ее модуля $|\Psi(x,t)|^2$ задает функцию распределения ядер по координатам. Свойства зависящей от времени волновой функции определяются видом поверхности потенциальной энергии и начальным состоянием $\Psi(x,0)$.

Сверхкороткие световые импульсы, инициирующие фотохимические реакции, создают в молекулах возбужденные состояния особого вида, которые описываются так называемыми колебательными волновыми пакетами [3]. Особенность фемтосекундных лазерных импульсов состоит в том, что они могут возбуждать сразу несколько (или даже много) колебательных состояний изучаемой системы. Длительность импульса Δt и его энергетическая ширина ΔE связаны соотношением неопределенности «энергия—время»:

$$\Delta E \cdot \Delta t \sim \hbar, \quad (1)$$

где \hbar — постоянная Планка. Чем короче импульс, тем больший диапазон энергий возбужденного состояния он может охватить (рис. 2). Так, импульс длительностью 50 фс имеет ширину $2 \cdot 10^{-21}$ Дж, или в обычных спектроскопических единицах 700 см^{-1} . Диапазон энергий в таком импульсе охватывает 5–6 колебательных состояний молекулы I_2 (разница в энергии между соседними состояниями равна 125 см^{-1}) или 10–11 колебательных состояний молекулы Na_2 (разница в энергии 69 см^{-1}) [4].

После действия светового импульса система может с разной вероятностью находиться в любом из состояний, попадающих в энергетический интервал ΔE (рис. 2). В соответствии с квантовым принципом суперпозиции, ее волновая функция в начальный момент времени $t = 0$ имеет вид

$$\Psi(x,0) = \sum_n c_n \Psi_n(x), \quad (2)$$

где n — набор квантовых чисел, определяющих энергетический спектр системы, а весовой коэффициент c_n представляет собой амплитуду вероятности возбуждения n -го состояния и отражает вклад этого состояния в волновой пакет. Волновую функцию системы, в которой когерентно возбуждены одновременно несколько энергетических состояний, и называют волновым пакетом.

Главное свойство волнового пакета состоит в том, что он описывает нестационарное состояние молекулы и, следовательно, непостоянен во времени. Эта зависимость определяется энергиями состояний E_n , входящих в волновой пакет:

$$\Psi(x,t) = \sum_n c_n \exp(-iE_n t) \Psi_n(x). \quad (3)$$

Максимум плотности вероятности, соответствующей функции (3), $|\Psi(x,t)|^2$, с течением времени перемещается в пространстве. Говоря о «движе-

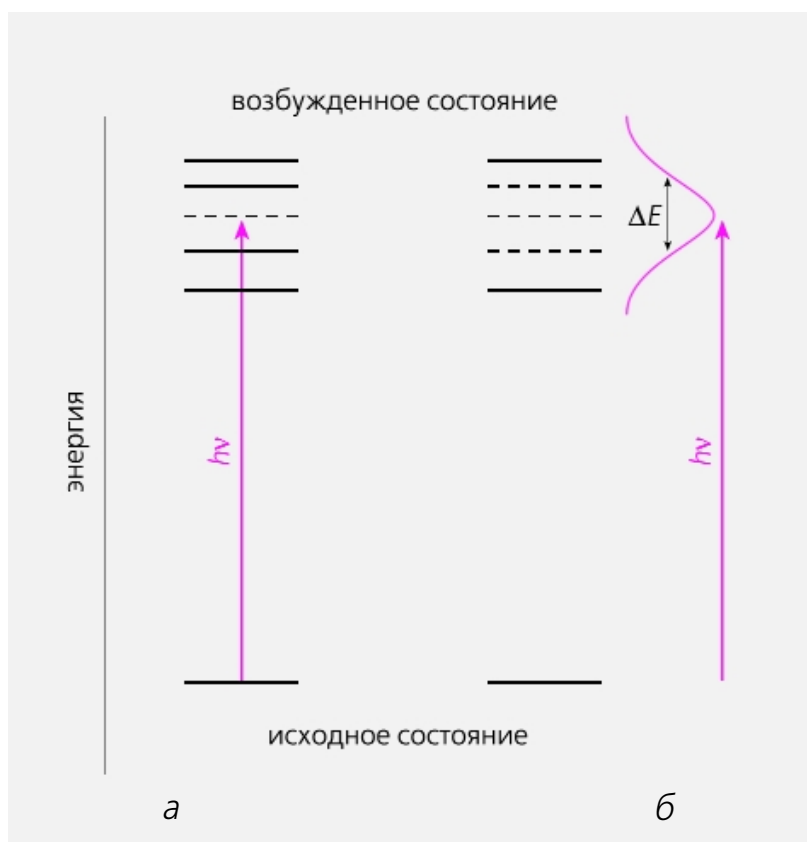


Рис.2. Переходы между энергетическими уровнями под действием непрерывного (а) и импульсного (б) лазерного излучения. В первом случае образуется стационарное состояние, во втором — нестационарное (волновой пакет). Штриховой линией обозначены возбужденные уровни.

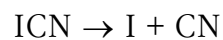
нии волнового пакета», теоретики обычно понимают под этим именно зависимость плотности вероятности от времени.

Выражение (3) описывает все многообразие колебательных волновых пакетов, возбуждаемых в молекулах. Уровни энергии E_n и волновые функции $\Psi_n(x)$ задаются только строением молекулы, а весовые коэффициенты c_n зависят еще и от параметров светового импульса — его длительности и длины волны. Последнее обстоятельство, а именно зависимость волнового пакета от свойств импульса, т.е. от условий эксперимента, позволяет *управлять динамикой* молекулярных систем.

Исходные колебательные волновые пакеты, образующиеся при действии фемтосекундных импульсов на молекулы, обычно сильно локализованы в пространстве, так как расстояние между ядрами при оптическом возбуждении практически не изменяется. После того, как возбуждающий световой импульс закончился, в молекуле формируется нестационарное состояние, и волновой пакет изменяется под действием силового поля молекулы. Трансформация пакета выглядит как поступательное движение по поверхности потенциальной энергии с одновременным изменением его формы.

Как именно движется волновой пакет при химической реакции? Это зависит от вида поверх-

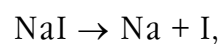
ности потенциальной энергии. Если энергия пакета превышает значение потенциальной энергии на больших расстояниях, то расстояние между ядрами в конце концов станет бесконечным, и молекула распадется на части — произойдет фотодиссоциация, например:



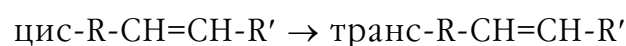
(рис.3,а). Такое движение называют инфинитным, т.е. неограниченным.

Если в процессе движения волновой пакет достигает области, где потенциальная энергия молекулы превышает его энергию, то направление движения изменится на противоположное — пакет как бы отразится от стенки потенциальной поверхности (рис.3,б). Такое движение называют колебательным; оно может продолжаться достаточно долго — до тех пор, пока не произойдет самопроизвольное испускание света или следующий пробный лазерный импульс не переведет молекулу в другие электронные состояния.

Самые разнообразные химические превращения могут происходить в тех областях, где потенциальные поверхности разных электронных состояний пересекаются (рис.3,в и 6,а). Эти области в квантовой динамике называют коническими пересечениями. Достигая конических пересечений, волновой пакет расщепляется: одна его часть продолжает движение в том же самом состоянии, а вторая переходит в другое состояние, что может в дальнейшем приводить к различным процессам: диссоциации



изомеризации



или безызлучательным переходам, при которых энергия возбуждения рассеивается по другим степеням свободы. Вероятность электронного перехода в области конического пересечения зависит от вида потенциальных поверхностей и скорости движения волнового пакета.

Зная зависимость от времени волновой функции $\Psi(x,t)$, можно определить вероятность отдельных каналов химической реакции, выход продуктов и общее время реакции. Для экспериментального измерения этих величин используют серию пробных лазерных импульсов, действующих на реагирующую молекулу в различные моменты времени. Если пробный импульс включен через время t после импульса накачки и переводит молекулу в состояние с волновой функцией $G(x)$, то интенсивность экспериментально измеряемого сигнала пропорциональна квадрату интеграла перекрытия волнового пакета и этой функции:

$$I(t) \sim \left| \int \Psi(x,t) G(x) dx \right|^2. \quad (4)$$

Но чтобы найти $\Psi(x,t)$, надо решить очень сложное временное уравнение Шредингера для моле-

ХИМИЧЕСКАЯ ДИНАМИКА

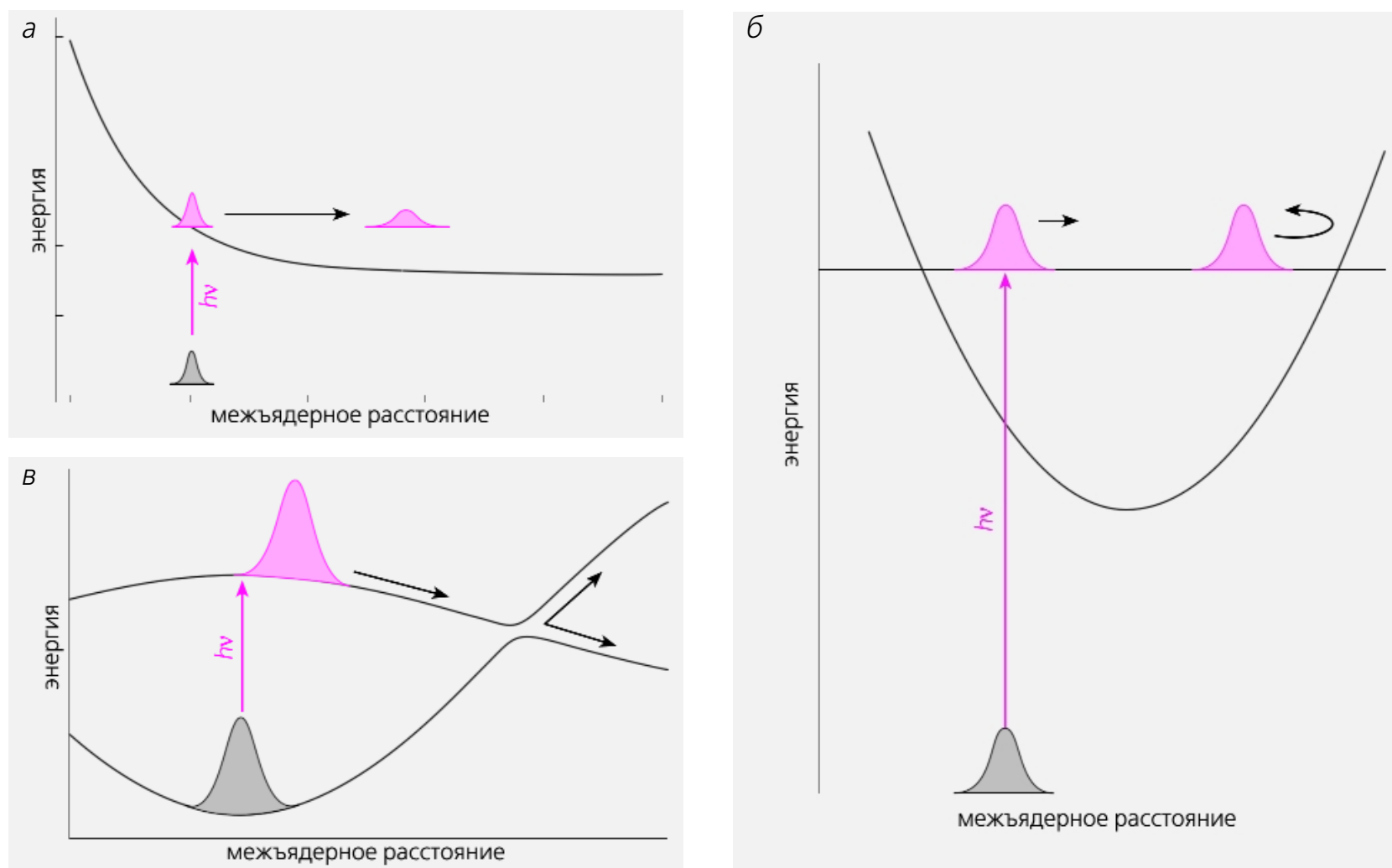


Рис.3. Основные виды движения волновых пакетов по поверхностям потенциальной энергии: инфинитное движение, которое приводит к диссоциации (а); колебательное движение в связанном состоянии (б); расщепление в области пересечения поверхностей потенциальной энергии (в).

кулы, взаимодействующей со световым импульсом. Для этого разработаны самые разнообразные методы: численные и аналитические, квантовые и квазиклассические. В некоторых случаях можно использовать и совсем простые подходы.

Если волновой пакет сильно локализован в пространстве, в течение некоторого времени его эволюция напоминает классическое движение обычной частицы с той разницей, что волновой пакет при движении изменяет свою форму, а частица — нет. Поэтому для приближенного описания динамики химической реакции можно использовать уравнения классической механики, которые решить намного легче, чем квантовые уравнения движения. Однако классическое описание, как и квантовое, требует точного знания поверхности потенциальной энергии. Такая информация о возбужденных электронных состояниях доступна только для довольно простых молекул. Поскольку интересы исследователей квантовой динамики в последнее время смещаются в сторону сложных биологических систем, полезными оказываются те методы описания движения ядер, в которых вообще не фигурируют потенциальные поверхности. Один из них связан с построением кинетических моделей.

Возвращаясь к истокам — кинетика в химической динамике

Идея кинетического подхода состоит в том, чтобы представить движение ядер по поверхностям потенциальной энергии как сложную химическую реакцию, в которой вместо химических веществ фигурируют возбужденные молекулы с расположенными на определенном расстоянии друг от друга ядрами атомов, а любая элементарная стадия представляет собой переход от одного межъядерного расстояния к другому, соседнему.

Впервые кинетическая модель была построена для реакций прямой диссоциации малых молекул. Эти реакции — одни из самых простых (и соответственно наиболее изученных), поскольку динамика, приводящая к распаду молекулы, разворачивается на одной поверхности потенциальной энергии, чисто отталкивательной по своей природе (рис.3,а). Инфинитное движение волнового пакета по этой поверхности описывается набором последовательных реакций первого порядка* [5]:

$$|0\rangle \xrightarrow{k_0} |1\rangle \xrightarrow{k_1} |2\rangle \xrightarrow{k_2} \dots \xrightarrow{k_{n-1}} |n\rangle \xrightarrow{k_n} |f\rangle, \quad (5)$$

* Напомним, что в реакциях первого порядка скорость прямо пропорциональна концентрации вещества.

где $|0\rangle$ соответствует начальному состоянию с межъядерным расстоянием $R = R_0$, а конечное состояние $|f\rangle$ представляет продукты распада с $R > R_f$. Остальные состояния $|j\rangle$, $j = 1, 2, \dots, n$ определяют промежуточные конфигурации с $R = R_j$, причем $R_0 < R_1 < \dots < R_f$.

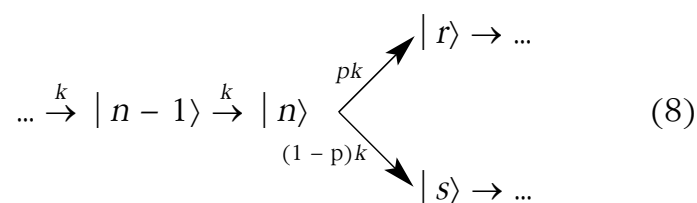
Относительные положения ядер R_i и число промежуточных (переходных) состояний n выбирают произвольным образом: это — варьируемые параметры кинетической модели. Значения констант скорости обратно пропорциональны времени движения ядер между соседними состояниями, т.е. от координаты R_i к координате R_{i+1} :

$$k_i = \frac{1}{\tau_i}. \quad (6)$$

Численные эксперименты на разных моделях показали, что результаты моделирования мало чувствительны к распределению констант скорости, поэтому обычно координаты промежуточных состояний на поверхности потенциальной энергии выбирают так, чтобы все константы скорости были одинаковыми. В этом случае их значение определяется только числом состояний n и общим временем движения τ в данном электронном состоянии:

$$k = \frac{n+1}{\tau}. \quad (7)$$

В области конического пересечения волновой пакет находится одновременно в двух электронных состояниях (другое название — термах), и после прохождения этой области он расщепляется на две части, движущиеся каждая по своему электронному терму. Расщепление волнового пакета моделируется параллельными реакциями, причем соответствующие константы скорости определяются вероятностью электронного перехода p :



Последующее движение каждой части волнового пакета снова описывается последовательными реакциями первого порядка. Таким образом, комбинация последовательных и параллельных элементарных реакций позволяет моделировать все основные виды движения волновых пакетов в процессе химических реакций.

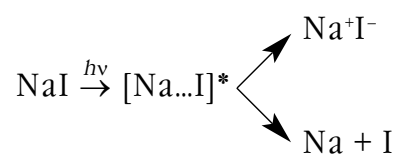
Главное, что позволяет сделать кинетический метод, — рассчитать заселенности различных конечных состояний молекулы, т.е. определить зависимость выхода химической реакции от времени. Заселенности находят путем решения системы кинетических уравнений. В моделях прямой диссоциации это решение можно найти аналитическим путем, а в более сложных моделях используют численные методы.

Чтобы продемонстрировать возможности кинетического подхода, рассмотрим модели двух различных реакций — фотодиссоциации простой молекулы в газовой фазе и фотоизомеризации сложной органической молекулы в составе биологического пигмента.

Пример: фотодиссоциация иодида натрия

Фотодиссоциация NaI происходит под действием излучения длиной волны около 300 нм. В отличие от реакций прямой диссоциации (рис.3,а), распад NaI на атомы происходит более сложным образом, в колебательном режиме.

Основное электронное состояние молекулы NaI имеет ионный, а первое возбужденное — ковалентный характер. При больших межъядерных расстояниях энергия ионного состояния уже превышает энергию ковалентного, поэтому при $R_x = 6.93 \text{ \AA}$ происходит пересечение кривых, описывающих энергии двух электронных состояний (рис.4). Фемтосекундный импульс накачки, действуя на основное состояние NaI, создает волновой пакет в ковалентном состоянии, который начинает движение на верхнем терме (ветвь 1). При прохождении через точку пересечения термов волновой пакет может остаться в ковалентном состоянии, и тогда молекула распадется на нейтральные атомы, а может перейти в ионное состояние, в котором энергии для распада на ионы уже не хватает:



В ионном состоянии волновой пакет, отразившись от потенциального барьера, движется в об-

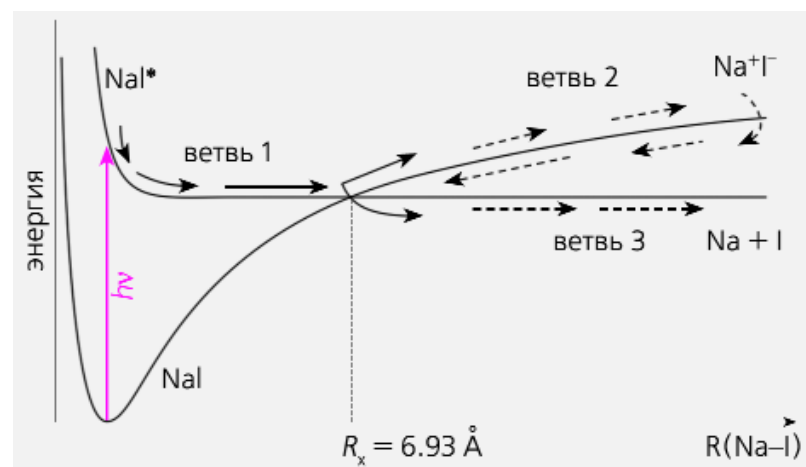


Рис.4. Электронные термы молекулы NaI и кинетическая модель диссоциации этой молекулы. Ветвь 1 соответствует движению волнового пакета по ковалентному терму, ветвь 2 — по ионному терму. Движение по ковалентному терму за точкой пересечения (ветвь 3) приводит к образованию продуктов реакции — атомов натрия и иода.

ХИМИЧЕСКАЯ ДИНАМИКА

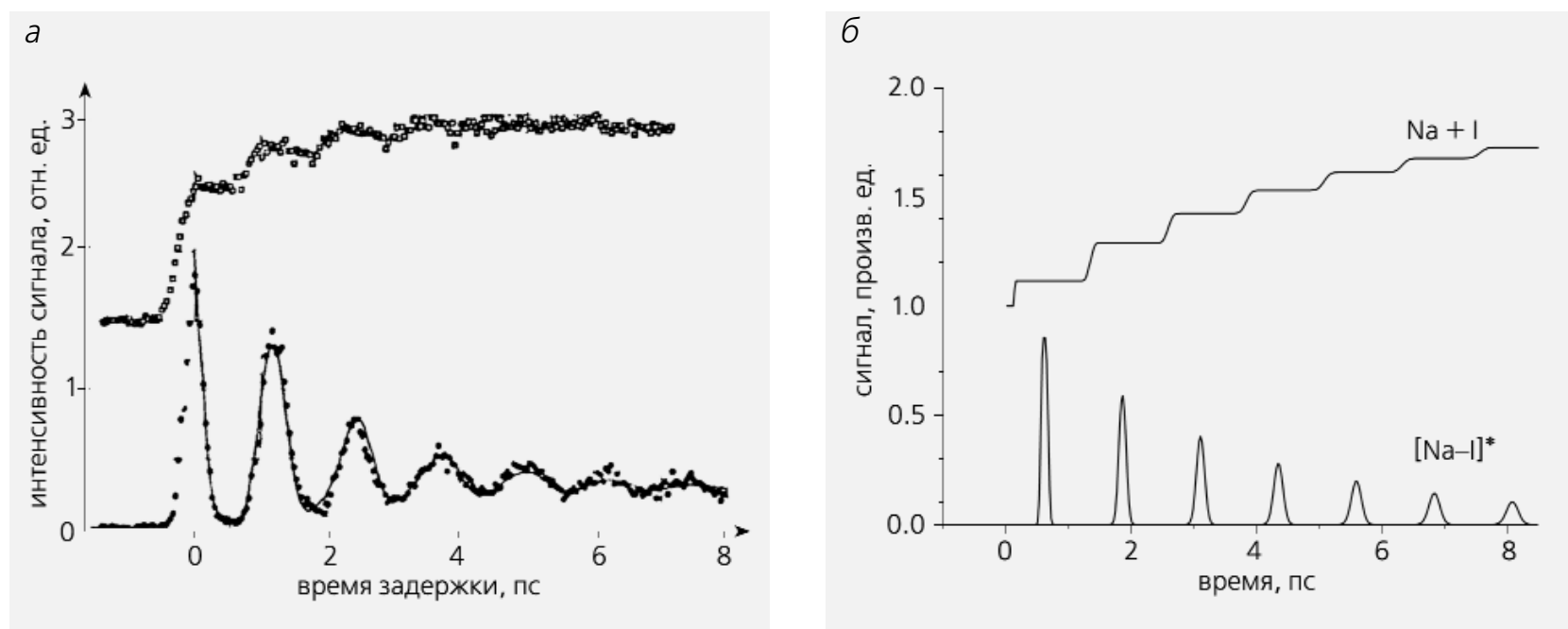


Рис.5. Зависимость концентрации молекул в переходном состоянии $[\text{Na}\dots\text{I}]^*$ и продукта реакции — атомарного натрия — от времени. Экспериментальные данные, полученные по схеме накачка—зондирование (а) [7]. Расчет в рамках кинетической модели (б).

ратном направлении и снова проходит точку пересечения термов. Такой процесс повторяется несколько раз до тех пор, пока все молекулы NaI не окажутся в ковалентном состоянии и не распадутся на атомы. При каждом проходе точки пересечения вероятность образования продуктов $\text{Na} + \text{I}$ составляет 0.12, а доля молекул, «запертых» в ионном состоянии Na^+I^- , равна 0.88.

Кинетическая модель диссоциации NaI включает четыре ветви и одно разветвление в точке пересечения (рис.4, одна из ветвей не показана) [6]. Первая ветвь описывает движение волнового пакета в возбужденном электронном состоянии до точки пересечения ковалентной и ионной кривых и состоит из большого числа (в нашей модели — 500) последовательных реакций с одинаковыми константами скорости. В точке пересечения ($R_x = 6.93 \text{ \AA}$) возникает «разветвление»: ветвь 2 описывает динамику ионного состояния и включает также 500 шагов, а ветвь 3 отражает динамику образования атомных продуктов диссоциации.

В экспериментах по схеме накачка—зондирование детектируют как заселенности переходных состояний, так и динамику накопления продуктов диссоциации — атомов натрия. После начального возбуждения с некоторой задержкой на систему действует зондирующий импульс, который настроен либо в резонанс с переходами между электронными состояниями атома натрия ($\lambda_2^\circ = 549 \text{ нм}$), либо на длину волны λ_2 , несколько большую, чем λ_2° . В первом случае зависимость сигнала флуоресценции от времени задержки имеет ступенчатый вид: ступеньки отвечают появлению новых атомов натрия в результате каждого прохода через область пересечения. Если второй импульс имеет

большую длину волны, то он зондирует заселенность переходных состояний $[\text{Na}\dots\text{I}]^*$, и зависимость сигнала от времени задержки представляет собой периодическую последовательность пиков с затухающей интенсивностью (рис.5,а).

В рамках нашей модели переходные состояния $[\text{Na}\dots\text{I}]^*$ находятся на ветви 2, а продукты реакции на ветви 3. На рис.5,б приведены результаты расчета заселенности этих ветвей как функции времени. Сравнение полученных кинетических кривых с экспериментальными данными показывает, что кинетическая модель позволяет достаточно точно описать динамику диссоциации NaI и достичь хорошего согласия с экспериментом.

Другой пример: фотоизомеризации ретиналя

Кинетический подход оказывается полезным и при анализе механизмов некоторых биохимических превращений. Химические реакции в живых организмах отличаются от обычных реакций двумя особенностями: сложностью механизмов и высокой эффективностью. Белковое окружение часто приводит к более быстрому и специфичному превращению функциональных групп по сравнению с реакциями в растворе.

В силу большого размера биологически активных молекул расчет полных поверхностей потенциальной энергии и точное решение задач квантовой динамики ядер для них невозможны, поэтому особенно важно построить модели внутримолекулярной динамики. Эти модели должны быть достаточно простыми для того, чтобы допускать разумное численное решение,

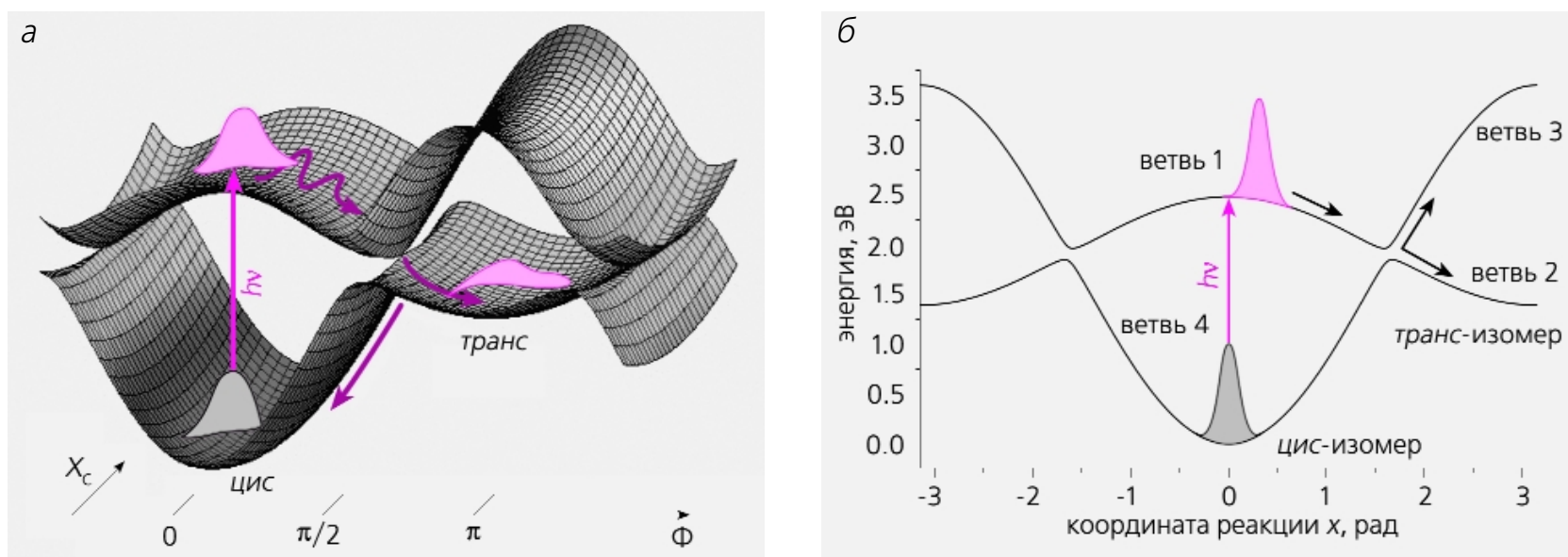
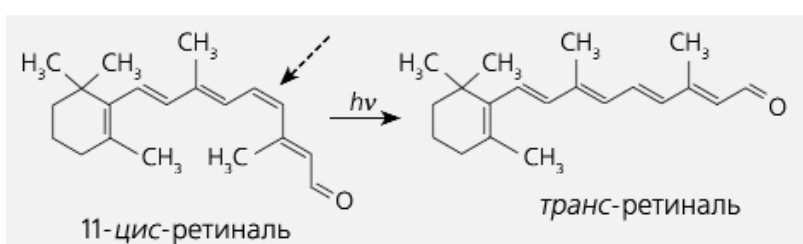


Рис.6. Поверхности потенциальной энергии *цис*- и *транс*-ретиная как функции угла поворота Φ вокруг двойной связи и длины этой связи X_c [8]. Показано движение волнового пакета в возбужденном состоянии *цис*-ретиная и образование продукта изомеризации — *транс*-ретиная — при прохождении области конического пересечения (а). Кинетическая модель изомеризации ретиная. Ветвь 2 характеризует динамику образования продукта реакции в основном, ветвь 3 — в возбужденном состоянии (б).

но в то же время достаточно развитыми для того, чтобы отражать основные аспекты биохимических превращений.

Рассмотрим в качестве примера модель *цис-транс*-изомеризации ретиная, которая протекает под действием видимого света. Эта реакция начинается каскад превращений, составляющих механизм зрения. Хромофор ретиналь входит в состав родопсина — белкового комплекса, одного из компонентов мембраны фоторецепторов. Поглощение видимого света ретином приводит к *цис-транс*-переходу, вызванному вращением вокруг двойной связи $C_{11}=C_{12}$:



В белке эта реакция протекает за время порядка 200 фс с высоким выходом — 67%. В растворе ретиная изомеризуется гораздо медленнее и с меньшим выходом, поэтому высокая скорость и эффективность реакции в родопсине вызваны исключительно влиянием белкового окружения.

С позиций квантовой динамики изомеризацию ретиная можно описать как результат эволюции волнового пакета, образующегося под действием лазерного импульса в возбужденном состоянии *цис*-ретиная и движущегося по электронному терму. В области конического пересечения часть волнового пакета переходит на другой терм с образованием *транс*-ретиная в основном

или возбужденном электронном состоянии (рис.6,а).

Для кинетического описания этой системы была предложена схема, состоящая из четырех ветвей, описывающих движение в основном и возбужденном состояниях *цис*- и *транс*-изомеров, и разветвления в области конического пересечения (рис.6,б). Заселенность каждого электронного состояния находится суммированием концентраций всех переходных состояний данной кинетической ветви. На рис.7 представлены результаты квантового и кинетического расчета динамики образования продукта изомеризации ретиная. На обеих кривых видно, что положение главного пика находится вблизи 200 фс, а его амплитуда составляет больше 60%, что полностью соответствует экспериментальным данным. Сравнение

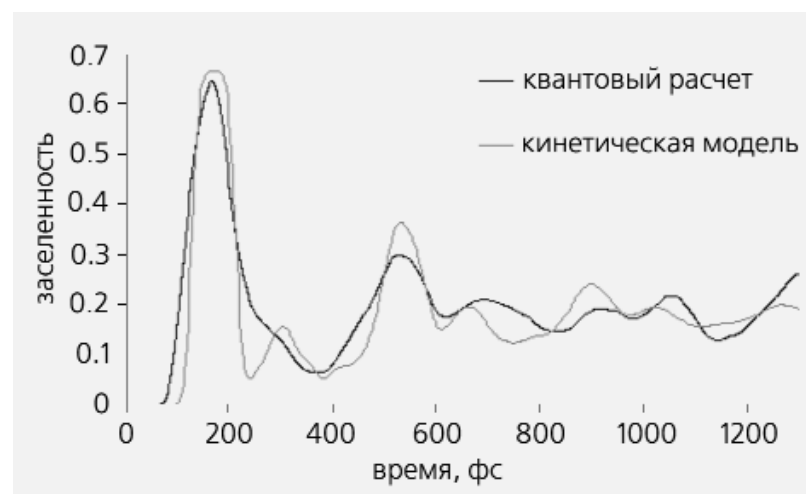


Рис.7. Результаты квантового и кинетического расчета динамики образования продукта изомеризации — *транс*-ретиная в основном электронном состоянии.

ХИМИЧЕСКАЯ ДИНАМИКА

кривых показывает, что в интервале небольших времен, до 600 фс, кинетическая модель дает качественно правильное описание динамики этой химической реакции.

Приведенные примеры позволяют утверждать, что кинетический подход к химической динамике обладает значительной гибкостью, и на его основе можно строить модели различных классов реакций, протекающих в фемтосекундном диапазоне, — от элементарных процессов в газовой фазе до химических превращений в сложных биологических молекулах.

Что же лучше — точность или простота и ясность?

Мы рассмотрели два качественно разных подхода к описанию фемтосекундной динамики химических реакций: квантовый и кинетический. У каждого из них есть свои преимущества. Квантовый подход, основанный на анализе динамики волновых пакетов, дает строгое количественное описание фемтосекундных экспериментов и позволяет учесть тонкие интерференционные эффекты, наблюдаемые в некоторых реакциях. В то же время этот подход требует точной информации о строении поверхностей потенциальной энергии, которая не всегда доступна.

Замечательная особенность кинетического описания фемтосекундных экспериментов состо-

ит в том, что для моделирования ядерной динамики достаточно знать только времена движения по различным участкам электронных термов, а знание поверхности потенциальной энергии вообще не требуется. Последнее крайне важно при моделировании процессов, происходящих в сложных биологических системах. К сожалению, при кинетическом анализе часть информации о динамике теряется. Кроме того, при больших временах появляются значительные расхождения между результатами кинетических и квантовомеханических вычислений. Это связано с тем, что в рамках кинетического подхода невозможно учесть эффект расплывания волнового пакета при движении по электронным термам. К тому же кинетическое описание не делает различия между движением по одномерным и многомерным потенциальным поверхностям, в то время как дополнительные колебательные степени свободы могут оказывать существенное влияние на динамику реакции.

В любом случае, каждый из этих методов имеет свою область применимости. Выбор того или иного метода для конкретной химической реакции диктуется точностью создаваемой модели, которая зависит от качества имеющихся экспериментальных данных и точности квантовохимических данных о строении молекул. Не исключено, что в недалеком будущем появится и гибридный, квантово-кинетический метод, который позволит сочетать лучшие черты обоих подходов к описанию химической динамики. ■

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований. Проект 03-03-32521.

Литература

1. Zewail A.H. // *J. Phys. Chem.* 1996. V.100. №31. P.12701—12724.
2. Еремин В.В., Уманский И.М., Кузьменко Н.Е. // *Вестник РФФИ.* 2000. Т.20. №2. С.42—50.
3. Саркисов О.М., Уманский С.Я. // *Усп. химии.* 2001. Т.70. №6. С.515—538.
4. Еремин В.В., Уманский И.М., Кузьменко Н.Е. // *Российская наука на заре нового века.* М., 2001. С.176—189.
5. Møller K.B., Zewail A.H. // *Chem. Phys. Lett.* 2002. V.351. P.281—288.
6. Еремин В.В., Пахомова Ю.Ю., Кузьменко Н.Е. // *Ж. физ. химии.* 2004. Т.78. №5. С.735—740.
7. Rose T.S., Rosker M.J., Zewail A.H. // *J. Chem. Phys.* 1988. V.88. №10. P.6672—6673.
8. Hahn S., Stock G. // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V.104. P.1146—1149.