

分子高激发振动态的动力学特性研究^{*}

郑敦胜 吴国祯[†]

(清华大学物理系 原子分子纳米科学教育部重点实验室 北京 100084)

(2002 年 1 月 19 日收到 2002 年 3 月 21 日收到修改稿)

运用经典哈密顿代数方法,结合单摆的运动特点表示两个化学键之间的振动耦合.对水分子高激发态下两个氧氢键(O—H)伸缩振动动力学的研究表明,靠近分界线的中间能级的相空间中较易出现混沌轨道,而较高或较低能级的相空间中则具有比较规则的周期运动.

关键词:高激发振动,共振,混沌

PACC: 3520, 3120, 3115

1. 引言

分子高激发振动体系的量子数大,经典效应比较显著,因此可以近似地用(半)经典方法来研究.目前的研究结果表明,体系中的周期、准周期^[1]以及混沌^[2,3]运动非常普遍.在以前的工作中,我们用李代数陪集表示成功地描述了此类体系多维相空间的动力学^[4-6].本文将结合单摆的运动特点进一步研究分子高激发振动态的动力学特性.

在经典力学中,单摆的运动是很基本和重要的物理现象.量子化的单摆能级在能量较小时,能级的间距基本相同(简谐振子的特征),当能量较大时,能级的间距便逐渐变小.单摆运动的相图(如图 1 所示)是指运动的作用量-角度关系($J-\theta$ 关系, J 为作用量, θ 为角度).当单摆的能量不足以使 θ 超出 π (或 $-\pi$) 时,体系呈现的是稳定的周期运动.对于这类运动,它的相图结构是封闭的椭圆形.其中心点 a ($J=0, \theta=0$) 是个稳定的不动点,对应于静止的单摆.而当单摆运动的能量足够大时, θ 便会超出 $(-\pi, \pi)$ 的范围.这时的单摆是个自由的圆周运动.上述这两类运动的分界线(separatrix)所对应的 b 点 ($J=0, \theta=\pm\pi$) 是个不稳定的不动点,即双曲点(hyperbolic point).在该点附近,既有稳定的相空间,也有不稳定的相空间.

一个可积的 N 维哈密顿体系具有 N 个相互独立的周期运动.这些运动根据其频率比是否为整数而可划分为周期运动或准周期运动.这些运动相互作用(共振)的结果,使体系变得不可积,并导致相空间结构的变化.从局部来看,共振可以近似为一个单摆的运动.共振在相空间中的局部生成了成对的稳定的不动点和不稳定的不动点,以及在其附近的混沌轨迹.当共振较弱时,准周期运动较“稳定”,而周期运动首先受到破坏.当体系的相互作用逐渐变强时,更多的周期、准周期运动受到破坏,相空间中的混沌区域逐渐增大,直到最后淹没了整个相空间.这就是著名的 KAM(Kolmogorov, Arnold, Moser)定

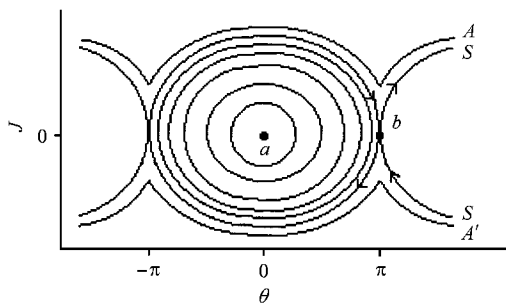


图 1 单摆运动的相图(J 为作用量, θ 为角度.曲线对应于不同的量子化能量. a ($J=0, \theta=0$) 为稳定的不动点, b ($J=0, \theta=\pm\pi$) 为不稳定的不动点.在 b 点附近有稳定的相空间,也有不稳定的相空间(用箭头表示). A, A' 表示方向相反的自由转动, S 为分界线)

^{*} 国家自然科学基金(批准号 29973018)资助的课题.

[†] 联系人. Email: wzg-dmp@tsinghua.edu.cn

理^[1],它说明了不可积哈密顿体系的基本特征.

下面结合单摆的哈密顿表达式,运用经典代数方法来描述分子高激发振动态动力学.然后对水分子中两个 O—H 键伸缩振动的耦合特性进行模拟分析.

2. 分子高激发振动态的动力学描述

化学键振动的耦合(共振),可以看作是单摆运动.设两个化学键的振动频率为 ω_0 ,其哈密顿量表达式可写为

$$H = \omega_0(n_s + 1/2) + \omega_0(n_t + 1/2) + \alpha(n_s + 1/2)^2 + \alpha(n_t + 1/2)^2 + \alpha_{st}(n_s + 1/2)(n_t + 1/2) + k(a_s^+ a_t + a_t^+ a_s), \quad (1)$$

其中 s, t 代表描述两个等同化学键振动的振子, ω_0 为其振动基频 (cm^{-1}), n 为量子数, a, a^+ 为湮没、产生算符. α 和 α_{st} 为非谐项系数, k 为耦合系数.由于耦合作用,体系的 n_s, n_t 不再是守恒量,然而总量子数 $P = n_s + n_t$ 仍然守恒,是好量子数^[7].

依据海森伯的观点, a, a^+ 的经典对应量为

$$a \approx (\sqrt{n})e^{-i\varphi}, a^+ \approx (\sqrt{n})e^{i\varphi}, \quad (2)$$

对应的经典哈密顿量为

$$H = \omega_0(P + 1) + \alpha(n_s + 1/2)^2 + \alpha(n_t + 1/2)^2 + \alpha_{st}(n_s + 1/2)(n_t + 1/2) + 2k(n_s n_t)^2 \cos\varphi_{st}, \quad (3)$$

式中 φ_{st} 是二个振子的相角差,同时 $n_s = P - n_t$.

给定 P 值后,体系的本征能量可以从对角线化哈密顿矩阵得到.哈密顿矩阵可以从基函数 $\{|n_s, n_t\rangle = |0, P\rangle, |1, P-1\rangle, \dots, |P-1, 1\rangle, |P, 0\rangle\}$ 构造而来.对应于 P 值,有 $P+1$ 个基函数,因此有 $P+1$ 个本征能级.

解得本征能量后,将其等于经典哈密顿量,便可以得到 $n_s = n_s(\varphi_{st}), n_t = n_t(\varphi_{st})$ 的关系.

以上在描述具有两个振动模的动力学体系时,采用的是紧致的 $su(2)$ 代数方法^[4].在该方法中用到了守恒量 P (也因此,对应的陪集空间为紧致的 S^2 球面),整个处理过程是非常简洁的.但是,由于 $su(2)$ 代数所描述的两个振动模的动力学体系是可积的,是简单的周期运动,因而不容易显现出高激发态下由于振动模之间的耦合(共振)作用而出现的非周期以及混沌运动,因此,必须引入非紧致的 $su(1, 1)$ 代数方法^[8].即采用陪集空间 $su(1, 1)/u(1)$,它是一个非紧致的双曲面.文献^[8]详细讨论了这两种方法的优缺点,这里需要指出的是对于描述两个振动

模的情形, $su(2)$ 和 $su(1, 1)$ 是等同的,只是对于描述动力学体系所呈现的不规则运动来说, $su(1, 1)$ 方法具有明显的优势,这也将下面对水分子两个 O—H 键伸缩振动的动力学的数值模拟中得到进一步的验证.

运用非紧致 $su(1, 1)$ 方法描述动力学的步骤为:引进相空间坐标 (q_s, p_s, q_t, p_t) , 由 $n_s = (q_s^2 + p_s^2)/2, n_t = (q_t^2 + p_t^2)/2$, 可得到哈密顿量 $H(q_s, p_s, q_t, p_t)$ 的表达式.由等式 $H(q_s, p_s, q_t, p_t) = E$ (E 为本征能量),可求得许多初始点.给定初始点 (q_s, p_s, q_t, p_t) (其对应的 n_s, n_t 值为 $(n_s, n_t)_0$), 结合哈密顿运动方程

$$\partial H / \partial p_\alpha = dq_\alpha / dt,$$

$$\partial H / \partial q_\alpha = -dp_\alpha / dt \quad (\alpha = s, t), \quad (4)$$

随着时间的演化,经过积分能得到不同的时间 t 时陪集相空间轨迹 $(q_s, p_s, q_t, p_t)_t$.由之,量子数 $(n_s, n_t)_t$ 以及相角 $\varphi_s = \tan^{-1}(-p_s/q_s), \varphi_t = \tan^{-1}(-p_t/q_t)$ 均可确定.因此即可以确定体系的相空间轨迹图.从以上计算的陪集相空间轨迹以及相图的结构中可以获得体系的许多动力学信息,如规则或者混沌运动.

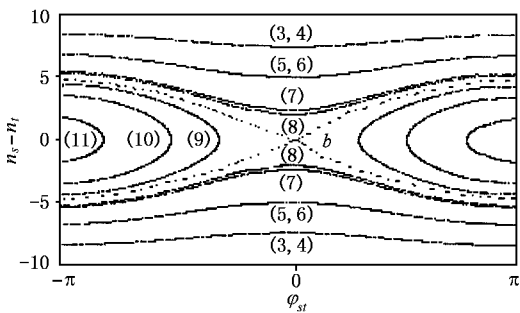
3. 水分子两个 O—H 键伸缩振动的动力学的模拟计算

以水 (H_2O) 分子作为样本,考虑两个 O—H 键的伸缩振动.其哈密顿量表达式中的系数是根据能级能量的实验数据经过拟合而来,详细叙述可见文献^[9, 10].这些系数是(单位: cm^{-1}): $\omega_0 = 3890.6, \alpha = -82.1, \alpha_{st} = -13.2, k = -42.7$.

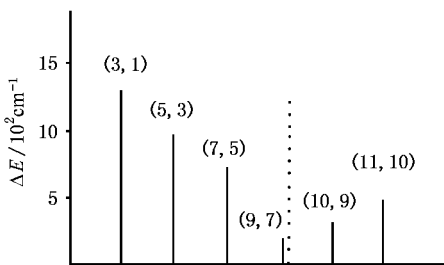
图 2(a) 是运用紧致的 $su(2)$ 代数方法,计算得到的水分子总量子数 $P = 10$ (共 11 个本征能级)的相图 $(n_s - n_t)/\varphi_{st}$ 关系, $n_s - n_t$ 为两振子的量子数之差, φ_{st} 为两振子的相角差.从图中可以看出,低能级具有近似简并的现象.这是因为两个 O—H 键是等同的,具有相同的 ω_0 . 能级低时,二者耦合较弱,故仍具有相近的能级.能级较高时,二者耦合变强,这时便呈现出近似等间距的简正模特点.同时应注意到,能级低时,两个振子的弱耦合使得其间的相角相对独立,因而相角差 φ_{st} 可在 $(-\pi, \pi)$ 之间延伸,这是局域模的特征.能级高时,两个振子的相角差 φ_{st} 相对固定在 $(-\pi, \pi)$ 之间的范围,这是强耦合的

简正模. 这一点与单摆相图(见图 1)中的小角度 θ 具有较低能量, 而延伸的 θ 具有较高能量不同. 另外, 图 2(a) 中的不稳定点 b 处的相角差 $\varphi_{st} = 0$, 这与单摆相图中 b 点对应的相角 $\theta = \pm\pi$ 也不相同. 从图 2(a) 中还可看到, 由局域模到简正模的分界线处在第 8 和第 9 能级之间. 图 2(b) 显示, 相邻能级的间距 ΔE (不考虑近似简并的能级间距) 在分界线附近时最小, 这与单摆量子化能级间距在靠近分界线时变小是一致的.

低的能级, 如果相空间中的初始点在 b 点附近, 则轨迹亦可见混沌特征, 但此类点少得多. 图 3(b) 是第 11 能级的相空间中较远离 b 点的一个初始点 $((q_s, p_s, q_t, p_t)) = (2.8166, 2.7923, -2.1806, 0.5646)$, $((n_s, n_t)) = (7.8651, 2.5369)$, $((\varphi_{st})) = -2.1072$ 积分 5.0ps (积分步长为 0.33fs) 后得到的相空间轨迹图. 可以看到, 该初始点的轨迹为比较规则的运动. 由此可见, 水分子中两个 O—H 键之间伸缩振动耦合(共振)的结果, 使得靠近分界线的中间能级的相空间中出现了混沌轨道, 而较高或较低能级的相空间中则具有比较规则的运动. 这一现象似乎和人们的常识(能量越大, 运动越不规则)相反. 仔细分析, 能级低时两个振子的耦合弱, 相空间中的运动自然较规则. 能级高时, 两个振子的强耦合, 会造



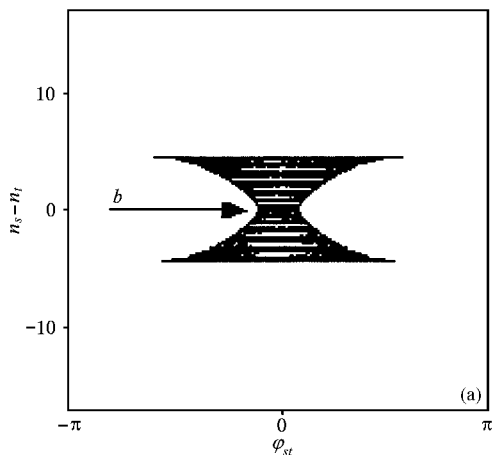
(a)



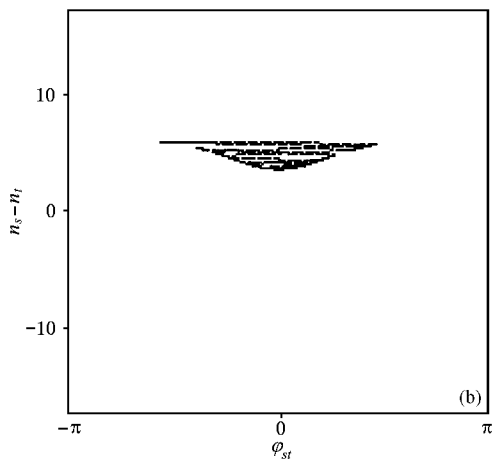
(b)

图 2 水分子中两个 O—H 键伸缩振动的相图(a)和能级间距(b) (括号“() ”中的数字为本征能级, 虚线表示分界线所在的位置)

类比于单摆的运动, 两振子耦合的结果将使得靠近分界线不稳定点(图 2(a) 中的 b 点 $(n_s = n_t, \varphi_{st} = 0)$ 处的能级的相空间中出现混沌轨迹. 为此采用非紧致的 $su(1, 1)$ 代数方法, 取水分子第 8 能级的相空间中靠近 b 点的一个初始点 $((q_s, p_s, q_t, p_t)) = (2.5464, -1.5391, 1.1024, -3.1212)$ 其对应的 n_s, n_t 值为 $((n_s, n_t)) = (4.4264, 5.4786)$, 相角差 $((\varphi_{st})) = -0.6876$, 积分 5.0ps (积分步长为 0.33 fs) 后的相空间轨迹, 如图 3(a) 所示. 从图中可见, 该点的轨迹在 b 点附近“纠缠”(tangle)在一起, 形成一个混沌区域. 可见, 共振造成了相空间中的局部混沌现象, 而混沌就首先在不稳定的 b 点产生. 对于不在 b 点附近的初始点, 则其轨迹一般均较规则. 对于较高或较



(a)



(b)

图 3 分界线附近第 8 能级的相空间中靠近 b 点 $(n_s = n_t, \varphi_{st} = 0)$ 的一个初始点所对应的混沌轨迹(a)以及第 11 能级的相空间中较远离 b 点的一个初始点所对应的比较规则的运动轨迹(b)

成“锁相”的现象,相空间中的运动因此也是规则的.

4. 结 论

运用经典的哈密顿代数方法,结合单摆的运动特点来描述分子高激发振动态中两个化学键之间的振动耦合特性.通过对水分子中两个氧氢键(O—H)伸缩振动力学的研究表明,低能级由于化学键之

间的耦合较弱,能级具有近似简并的现象,呈现出局域模的特征.高能级由于两个化学键之间的强耦合,使得能级呈现出等间距的简正模特点.在分界线附近的中间能级的相空间中,对应于单摆相图中的不稳定点 b 处出现了混沌运动,而较高或较低能级的相空间中则具有比较规则的运动.同时,对应于单摆分界线附近量子化能级间距较小,在 H_2O 中对应于一个守恒量 P ,中间能级的间距也较小.

- [1] Ott E 1992 *Chaos in Dynamical System* (Cambridge :Cambridge Univ. Press)
- [2] Gutzwiller M C 1990 *Chaos in Classical and Quantum Mechanics in Interdisciplinary Applied Mathematics* (Berlin :Springer) Vol 1
- [3] Li W 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1434 [in Chinese] 李 伟 2001 物理学报 **50** 1434]
- [4] Wu G 1993 *Chem. Phys. Lett.* **209** 178

- [5] Wu G 1994 *Chem. Phys. Lett.* **227** 682
- [6] Wu G and Ding X 1996 *Chem. Phys. Lett.* **262** 421
- [7] Kellman M E 1996 *J. Chem. Phys.* **83** 3843
- [8] Wu G 1996 *Chem. Phys. Lett.* **248** 77
- [9] Ji Z and Wu G 2000 *Chem. Phys. Lett.* **319** 45
- [10] Wu G 1998 *Chem. Phys. Lett.* **292** 369

The study of the dynamical properties of molecular highly excited vibration *

Zheng Dun-Sheng Wu Guo-Zhen

(Department of Physics , Tsinghua University , Molecular and Nano Sciences Laboratory , Beijing 100084 , China)

(Received 19 January 2002 ; revised manuscript received 21 March 2002)

Abstract

The two-mode coupling in analogy with the motion of the pendulum is proposed by an algebraic approach , which is based on an algebraic classical Hamiltonian on the coset sphere. The analysis of the molecular highly excited vibration of H_2O shows that the chaotic motion in the coset(phase)space is most probable in the levels close to the separatrix , while the regularity is dominant for the lower or higher levels.

Keywords : highly excited vibration , resonance , chaos

PACC : 3520 , 3120 , 3115