

## HOCl 分子高激发振动态的动力学势研究\*

王爱星<sup>1)2)4)</sup> 刘义保<sup>1)2)</sup> 房超<sup>3)†</sup>

1) (东华理工大学核技术应用教育部工程研究中心, 南昌 330013)

2) (东华理工大学核工程技术学院, 南昌 330013)

3) (清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084)

4) (清华大学物理系, 北京 100084)

(2011年6月9日收到; 2011年7月5日收到修改稿)

通过研究 HOCl 分子高激发振动态的动力学势, 明确了该体系的动力学特点. 研究表明, 在 O—Cl 伸缩模式和 H—O—Cl 弯曲模式间存在 2:1 Fermi 共振的动力学模型下, H—O 伸缩振动模式对于上述两种振动模式的动力学势有显著影响, 且这种影响随 Polyad 数呈现有规律的变化. 作为定量研究, 还研究了 Polyad 数为 24 时该分子体系的动力学势与各能级的相空间轨迹. 分析表明, 相空间轨迹与动力学势中的动力学不动点有很好的对应关系. 此外, 将该 Polyad 数下的动力学势中的能级按照相空间轨迹的作用量积分进行分类, 明确了这些能级所处的量子环境.

关键词: HOCl 分子, 高激发振动态, 动力学势, 相空间轨迹

PACS: 31.15.-p, 31.50.Df, 05.10.Ln

## 1 引言

HOCl 是大气中一种重要的氧化性物质, 它会被太阳辐射中的紫外线光解而产生 OH 自由基和 Cl 自由基, 从而引起臭氧层的破坏<sup>[1]</sup>. Cl 自由基的产生是 HOCl 分子在高激发振动时 O—Cl 键的断裂导致的, 因此研究 HOCl 分子的高激发振动态的动力学性质就显得十分重要. 有关 HOCl 分子的弯曲振动和 OCl 伸缩振动在非线性和 Fermi 共振已经有了较充分的研究, 其主要的研究方法是第一原理计算与半经典方法<sup>[2-6]</sup>. 半经典方法可以提供比传统的第一原理计算方法更加直观的物理图像, 并且避开了繁琐的计算, 因而得到广泛的关注. 国际上已有了很多利用半经典方法研究 HOCl 高激发振动态的成果, 其中的一些重要结论为理解其动力学特点提供了途径<sup>[5,6]</sup>, 国内在分子高激发振动领域也有相关的研究成果<sup>[7,8]</sup>.

近年来, 一种新的半经典方法——动力学势<sup>[4-6]</sup>被提出并应用在分子高激发振动态动力学中. 将动力学势与相空间分析一起应用, 不仅可

以验证第一原理方法得到的结论, 而且还可以给出很多全新的结果, 包括分子异构化<sup>[9]</sup>、混沌动力学<sup>[10]</sup>、解离动力学<sup>[11,12]</sup>等信息. 在之前的工作中, 我们已对 HOCl 的动力学势做了初步的定性研究, 并由此得到了 HOCl 在大范围 Polyad 数 (以下简称  $P$  数) 下的动力学势演化规律<sup>[12]</sup>. 本工作中, 我们仍以 HOCl 分子体系为对象, 进一步研究其高激发振动态的动力学势的特点, 特别是 H—O 伸缩振动模式对于 Fermi 共振的影响, 这些研究将丰富我们对于可积模型下的 HOCl 高激发动力学特点的认识.

## 2 HOCl 体系的半经典 Hamilton 量与动力学势构造方法

## 2.1 HOCl 体系振动 Hamilton 量的半经典化

由于 HOCl 分子的高激发振动在能区  $7 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ — $1.8 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  中的动力学性质丰富, 因此我们将以 HOCl 在该能区的振动 Hamilton 量

\* 教育部科学技术研究重点项目 (批准号: 208067)、江西省自然科学基金 (批准号: 2009GZ0001) 和国家自然科学基金 (批准号: 11104156) 资助的课题.

† E-mail: fangchao@tsinghua.edu.cn

为研究对象. 通过实验数据拟合并利用二次量子化理论, 可得到在该能区 HOCl 的振动 Hamilton 量及相应的系数. 其振动 Hamilton 量为 [2]

$$\begin{aligned}
 H = & \omega_1 \left( n_1 + \frac{1}{2} \right) + \omega_2 \left( n_2 + \frac{1}{2} \right) + \omega_3 \left( n_3 + \frac{1}{2} \right) \\
 & + X_{11} \left( n_1 + \frac{1}{2} \right)^2 + X_{22} \left( n_2 + \frac{1}{2} \right)^2 \\
 & + X_{33} \left( n_3 + \frac{1}{2} \right)^2 \\
 & + X_{12} \left( n_1 + \frac{1}{2} \right) \left( n_2 + \frac{1}{2} \right) \\
 & + X_{23} \left( n_2 + \frac{1}{2} \right) \left( n_3 + \frac{1}{2} \right) \\
 & + y_{111} \left( n_1 + \frac{1}{2} \right)^3 + y_{333} \left( n_3 + \frac{1}{2} \right)^3 \\
 & + y_{122} \left( n_1 + \frac{1}{2} \right) \left( n_2 + \frac{1}{2} \right)^2 \\
 & + y_{133} \left( n_1 + \frac{1}{2} \right) \left( n_3 + \frac{1}{2} \right)^2 + y_{223} \left( n_2 + \frac{1}{2} \right)^2 \\
 & \times \left( n_3 + \frac{1}{2} \right) + y_{233} \left( n_2 + \frac{1}{2} \right) \left( n_3 + \frac{1}{2} \right)^2 \\
 & + z_{2222} \left( n_2 + \frac{1}{2} \right)^4 + z_{3333} \left( n_3 + \frac{1}{2} \right)^4 \\
 & + z_{1122} \left( n_1 + \frac{1}{2} \right)^2 \left( n_2 + \frac{1}{2} \right)^2 \\
 & + z_{1222} \left( n_1 + \frac{1}{2} \right) \left( n_2 + \frac{1}{2} \right)^3 \\
 & + z_{2333} \left( n_2 + \frac{1}{2} \right) \left( n_3 + \frac{1}{2} \right)^3 \\
 & + z_{1233} \left( n_1 + \frac{1}{2} \right) \left( n_2 + \frac{1}{2} \right) \left( n_3 + \frac{1}{2} \right)^2 \\
 & + z_{22222} \left( n_2 + \frac{1}{2} \right)^5 \\
 & + z_{22333} \left( n_2 + \frac{1}{2} \right)^2 \left( n_3 + \frac{1}{2} \right)^3 \\
 & + \left[ k + k_2 n_2 + k_3 \left( n_3 + \frac{3}{2} \right) \right. \\
 & + k_{22} n_2^2 + k_{23} n_2 \left( n_3 + \frac{3}{2} \right) \\
 & \left. + k_{33} \left( n_3 + \frac{3}{2} \right)^2 \right] (a_2^\dagger a_3^2 + a_3^{\dagger 2} a_2), \quad (1)
 \end{aligned}$$

相应的系数见表 1. 其中角标 1, 2, 3 分别对应 H—O 键伸缩振动模式, H—O 与 O—Cl 两个键所夹角弯曲振动模式以及 O—Cl 键伸缩振动模式;  $a^+$  和  $a$  是产生和湮灭算符, 表示振动模式对应的量子数的增减;  $n$  表示振动模式的量子数 (为了方便起见, 后文中将用  $n$  来指代相应的振动模式, 其对应的位置坐标用  $q$  表示, 动量坐标用  $p$  表示),  $\omega$  是相应简谐振动系数,  $X, y, z$  分别表示不同模式之间的非线性耦合系数. 根据文献报道 [2,3], HOCl 中的  $n_3$  和  $n_2$  模式之间有强烈的 2:1 Fermi 共振耦合,

且这个共振的强度与两个模式的量子数有关, 而  $n_1$  模式与它们之间的振动耦合作用可以忽略. 基于以上原因, 在 Hamilton 量中用  $k$  表示弯曲振动模式与 O—Cl 伸缩之间的共振强度系数, 用  $k_i (i = 2, 3)$  表示两个振动模式的量子数对于 Fermi 共振强度的影响系数.

表 1 HOCl 分子的振动 Hamilton 量系数

参数名称	参数值/cm <sup>-1</sup>	参数名称	参数值/cm <sup>-1</sup>
$\omega_1$	3777.067	$z_{2222}$	-0.04117
$\omega_2$	1258.914	$z_{3333}$	-0.00171
$\omega_3$	753.834	$z_{1122}$	-0.15070
$X_{11}$	-80.277	$z_{1222}$	0.13189
$X_{12}$	-19.985	$z_{2333}$	-0.01229
$X_{22}$	-3.204	$z_{1233}$	0.02381
$X_{23}$	-10.637	$z_{22222}$	0.00151
$X_{33}$	-7.123	$z_{22333}$	-0.00066
$y_{111}$	-0.3619	$k$	0
$y_{333}$	0.0825	$k_2$	-0.76017
$y_{122}$	-1.9534	$k_3$	-0.24939
$y_{133}$	-0.0532	$k_{22}$	-0.01158
$y_{223}$	-0.0802	$k_{23}$	0.04075
$y_{233}$	-0.2503	$k_{33}$	0.00583

考虑到该体系中的 2:1 Fermi 共振, 除了守恒量  $n_1$  外,  $2n_2 + n_3$  作为一个整体也是守恒量 (即为  $P$  数). 从 Hamilton 量的适用性而言, 公式 (1) 可用于研究  $n_1 \leq 7, P \leq 31$  的所有高激发振动态的动力学性质 [2-4].

由于动力学势是基于半经典 Hamilton 量构造的, 因此我们需要将二次量子化的 Hamilton 量进行半经典化处理. 含有 Fermi 共振的三原子分子的振动 Hamilton 量, 其对应的李群陪集空间是  $SU(3)/U(2)$  [13], 因此可以利用该陪集空间对应的表示求取公式 (1) 的半经典表达. 对于  $SU(3)/U(2)$  的陪集空间, 利用 Heisenberg 对应将量子化的振动 Hamilton 量作经典对应, 即:

$$\begin{aligned}
 a^+ & \sim \sqrt{I} e^{i\phi}; \quad a \sim \sqrt{I} e^{-i\phi}; \\
 a^+ a & = n \sim I \quad (2)
 \end{aligned}$$

就可以方便地得到体系振动 Hamilton 量的半经典表达式 [14]. 其中  $I$  表示 Hamilton 系统中的作用量,  $\phi$  表示相应的相角, 它们构成一组正则变量 ( $I, \phi$ ). 为了研究分子振动在坐标 - 动量 ( $q, p$ ) 空间的性质, 我们选取生成函数为

$$F = -\frac{1}{2} q^2 \tan \phi, \quad (3)$$

通过正则变换, 则有  $n_2 = (q_2^2 + p_2^2)/2, n_3 = [P - (q_2^2 + p_2^2)/2]/2$ . 由此, 可以得到用正则坐

标对  $(q, p)$  来表示的 HOCl 半经典 Hamilton 量。  
用  $(q_2, p_2)$  坐标表示, 有:

$$\begin{aligned}
 H(q_2, p_2) = & \omega_1 \left( n_1 + \frac{1}{2} \right) + \omega_2 \left( \frac{p_2^2 + q_2^2}{2} + \frac{1}{2} \right) \\
 & + \omega_3 \left( P - (p_2^2 + q_2^2) + \frac{1}{2} \right) \\
 & + X_{11} \left( n_1 + \frac{1}{2} \right)^2 \\
 & + X_{22} \left( \frac{p_2^2 + q_2^2}{2} + \frac{1}{2} \right)^2 \\
 & + X_{33} \left( P - (p_2^2 + q_2^2) + \frac{1}{2} \right)^2 \\
 & + X_{12} \left( n_1 + \frac{1}{2} \right) \left( \frac{p_2^2 + q_2^2}{2} + \frac{1}{2} \right) \\
 & + X_{23} \left( \frac{p_2^2 + q_2^2}{2} + \frac{1}{2} \right) \\
 & \times \left( P - (p_2^2 + q_2^2) + \frac{1}{2} \right) \\
 & + y_{111} \left( n_1 + \frac{1}{2} \right)^3 \\
 & + y_{333} \left( P - (p_2^2 + q_2^2) + \frac{1}{2} \right)^3 \\
 & + y_{122} \left( n_1 + \frac{1}{2} \right) \left( \frac{p_2^2 + q_2^2}{2} + \frac{1}{2} \right)^2 \\
 & + y_{133} \left( n_1 + \frac{1}{2} \right) \left( P - (p_2^2 + q_2^2) + \frac{1}{2} \right)^2 \\
 & + y_{223} \left( \frac{p_2^2 + q_2^2}{2} + \frac{1}{2} \right)^2 \\
 & \times \left( P - (p_2^2 + q_2^2) + \frac{1}{2} \right) \\
 & + y_{233} \left( \frac{p_2^2 + q_2^2}{2} + \frac{1}{2} \right) \\
 & \times \left( P - (p_2^2 + q_2^2) + \frac{1}{2} \right)^2 \\
 & + z_{2222} \left( \frac{p_2^2 + q_2^2}{2} + \frac{1}{2} \right)^4 \\
 & + z_{3333} \left( P - (p_2^2 + q_2^2) + \frac{1}{2} \right)^4 \\
 & + z_{1122} \left( n_1 + \frac{1}{2} \right)^2 \left( \frac{p_2^2 + q_2^2}{2} + \frac{1}{2} \right)^2 \\
 & + z_{1222} \left( n_1 + \frac{1}{2} \right) \left( \frac{p_2^2 + q_2^2}{2} + \frac{1}{2} \right)^3 \\
 & + z_{2333} \left( \frac{p_2^2 + q_2^2}{2} + \frac{1}{2} \right) \\
 & \times \left( P - (p_2^2 + q_2^2) + \frac{1}{2} \right)^3 \\
 & + z_{1233} \left( n_1 + \frac{1}{2} \right) \left( \frac{p_2^2 + q_2^2}{2} + \frac{1}{2} \right) \\
 & \times \left( P - (p_2^2 + q_2^2) + \frac{1}{2} \right)^2 \\
 & + z_{22222} \left( \frac{p_2^2 + q_2^2}{2} + \frac{1}{2} \right)^5
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + z_{22333} \left( \frac{p_2^2 + q_2^2}{2} + \frac{1}{2} \right)^2 \\
 & \times \left( P - (p_2^2 + q_2^2) + \frac{1}{2} \right)^3 \\
 & + \left[ k + k_2 \left( \frac{p_2^2 + q_2^2}{2} \right) \right. \\
 & + k_3 \left( P - (p_2^2 + q_2^2) + \frac{3}{2} \right) \\
 & + k_{22} \left( \frac{p_2^2 + q_2^2}{2} \right)^2 + k_{23} \left( \frac{p_2^2 + q_2^2}{2} \right) \\
 & \times \left( P - (p_2^2 + q_2^2) + \frac{3}{2} \right) \\
 & \left. + k_{33} \left( P - (p_2^2 + q_2^2) + \frac{3}{2} \right)^2 \right] \\
 & \times \sqrt{2} (P - (p_2^2 + q_2^2)) q_2. \tag{4}
 \end{aligned}$$

若用  $(q_3, p_3)$  坐标表示, 则有:

$$\begin{aligned}
 H(q_3, p_3) = & \omega_1 \left( n_1 + \frac{1}{2} \right) + \omega_2 \left( \frac{P - p_3^2 + q_3^2}{2} + \frac{1}{2} \right) \\
 & + \omega_3 \left( \frac{p_3^2 + q_3^2}{2} + \frac{1}{2} \right) + X_{11} \left( n_1 + \frac{1}{2} \right)^2 \\
 & + X_{22} \left( \frac{P - p_3^2 + q_3^2}{2} + \frac{1}{2} \right)^2 \\
 & + X_{33} \left( \frac{p_3^2 + q_3^2}{2} + \frac{1}{2} \right)^2 \\
 & + X_{12} \left( n_1 + \frac{1}{2} \right) \left( \frac{P - p_3^2 + q_3^2}{2} + \frac{1}{2} \right) \\
 & + X_{23} \left( \frac{P - p_3^2 + q_3^2}{2} + \frac{1}{2} \right) \\
 & \times \left( \frac{p_3^2 + q_3^2}{2} + \frac{1}{2} \right) \\
 & + y_{111} \left( n_1 + \frac{1}{2} \right)^3 + y_{333} \left( \frac{p_3^2 + q_3^2}{2} + \frac{1}{2} \right)^3 \\
 & + y_{122} \left( n_1 + \frac{1}{2} \right) \left( \frac{P - p_3^2 + q_3^2}{2} + \frac{1}{2} \right)^2 \\
 & + y_{133} \left( n_1 + \frac{1}{2} \right) \left( \frac{p_3^2 + q_3^2}{2} + \frac{1}{2} \right)^2 \\
 & + y_{223} \left( \frac{P - p_3^2 + q_3^2}{2} + \frac{1}{2} \right)^2 \\
 & \times \left( \frac{p_3^2 + q_3^2}{2} + \frac{1}{2} \right) \\
 & + y_{233} \left( \frac{P - p_3^2 + q_3^2}{2} + \frac{1}{2} \right) \\
 & \times \left( \frac{p_3^2 + q_3^2}{2} + \frac{1}{2} \right)^2 \\
 & + z_{2222} \left( \frac{P - p_3^2 + q_3^2}{2} + \frac{1}{2} \right)^4 \\
 & + z_{3333} \left( \frac{p_3^2 + q_3^2}{2} + \frac{1}{2} \right)^4 \\
 & + z_{1122} \left( n_1 + \frac{1}{2} \right)^2 \left( \frac{P - p_3^2 + q_3^2}{2} + \frac{1}{2} \right)^2 \\
 & + z_{1222} \left( n_1 + \frac{1}{2} \right) \left( \frac{P - p_3^2 + q_3^2}{2} + \frac{1}{2} \right)^3 \\
 & + z_{2333} \left( \frac{p_3^2 + q_3^2}{2} + \frac{1}{2} \right) \\
 & \times \left( \frac{P - p_3^2 + q_3^2}{2} + \frac{1}{2} \right)^3 \\
 & + z_{1233} \left( n_1 + \frac{1}{2} \right) \left( \frac{p_3^2 + q_3^2}{2} + \frac{1}{2} \right) \\
 & \times \left( \frac{P - p_3^2 + q_3^2}{2} + \frac{1}{2} \right)^2 \\
 & + z_{22222} \left( \frac{P - p_3^2 + q_3^2}{2} + \frac{1}{2} \right)^5
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& +z_{1222}\left(n_1 + \frac{1}{2}\right)\left(\frac{P}{2} - \frac{p_3^2 + q_3^2}{4} + \frac{1}{2}\right)^3 \\
& +z_{2333}\left(\frac{P}{2} - \frac{p_3^2 + q_3^2}{4} + \frac{1}{2}\right) \\
& \times \left(\frac{p_3^2 + q_3^2}{2} + \frac{1}{2}\right)^3 \\
& +z_{1233}\left(n_1 + \frac{1}{2}\right)\left(\frac{P}{2} - \frac{p_3^2 + q_3^2}{4} + \frac{1}{2}\right) \\
& \times \left(\frac{p_3^2 + q_3^2}{2} + \frac{1}{2}\right)^2 \\
& +z_{2222}\left(\frac{P}{2} - \frac{p_3^2 + q_3^2}{4} + \frac{1}{2}\right)^5 \\
& +z_{2233}\left(\frac{P}{2} - \frac{p_3^2 + q_3^2}{4} + \frac{1}{2}\right)^2 \\
& \times \left(\frac{p_3^2 + q_3^2}{2} + \frac{1}{2}\right)^3 \\
& +\left[k + k_2\left(\frac{P}{2} - \frac{p_3^2 + q_3^2}{4}\right)\right. \\
& +k_3\left(\frac{p_3^2 + q_3^2}{2} + \frac{3}{2}\right) \\
& +k_{22}\left(\frac{P}{2} - \frac{p_3^2 + q_3^2}{4}\right)^2 \\
& +k_{23}\left(\frac{P}{2} - \frac{p_3^2 + q_3^2}{4}\right)\left(\frac{p_3^2 + q_3^2}{2} + \frac{3}{2}\right) \\
& \left.+k_{33}\left(\frac{p_3^2 + q_3^2}{2} + \frac{3}{2}\right)^2\right] \\
& \times \sqrt{\frac{P}{2} - \frac{p_3^2 + q_3^2}{4}}(q_3^2 - p_3^2). \quad (5)
\end{aligned}$$

利用上述半经典 Hamilton 量即可进一步构造体系的动力学势, 从而研究 HOCl 高激发振动态的性质.

## 2.2 HOCl 体系动力学势的构造方法

得到了体系的半经典 Hamilton 量, 即可求解其动力学势, 进而分析体系的动力学特征. 对于 HOCl 的 Hamilton 量, 我们以  $H(q_2, p_2)$  为例. 在同一个  $P$  数下的每一个能级, 都可以表示成形如  $E(q_2, p_2)$  的函数, 对于固定的  $q_2$ , 变化  $p_2$  得出  $E$  可能取值的最大值  $E_+$  和最小值  $E_-$ , 就称为动力学势<sup>[4]</sup>. 动力学势实际上就是分子振动体系的有效势, 是分子运动动力学随时间变化的势能, 它反映了振动能级实际“感受”到的势能, 因此对于我们解读复杂的高激发谱图和理解振动动力学很有帮助. 和相空间轨迹、Lyapunov 指数等方法不同, 动力学势是直接由 Hamilton 量演算而来, 而不需要利用 Hamilton 运动方程进行积分, 因此大大地降低了计算的难度和时间, 是研究分子高激发振动态的一个有力的工具. 需要满足的条件是作用量  $n_2, n_3$  为正, 以及相应的  $P$  数限制. 不同  $P$  数的动力学势形状是不同

的, 但总体说来,  $E_+$  和  $E_-$  组合成一个闭合的曲面 (或曲线), 将属于该  $P$  的全部能级包含其中. 不同正则坐标表象下的 Hamilton 量计算得到的动力学势并不相同的, 通常要把两种表象一起考虑才能得到全部的动力学势信息. 动力学势曲线中的满足  $\partial H/\partial p_i = 0$  的点称之为不动点, 它是指作用量不随时间变化的点, 也就是指模间的能量转移使各个振动模式的作用量平衡的一种状态. 通过不动点, 我们可以分析不动点附近的能级的动力学特点<sup>[9-12]</sup>.

以下详细讨论 HOCl 高激发振动态动力学势的一些重要性质.

## 3 HOCl 分子高激发振动态的动力学势研究

本节主要研究以下两个方面: 1) 不同  $P$  数下 H—O 伸缩模式对于 H—O—Cl 弯曲模式, O—Cl 伸缩模式的动力学势的影响; 2)  $P = 24$  时的动力学势, 以及其中各能级的相空间轨迹与所处的量子环境.

### 3.1 不同量子数 $n_1$ 对应的各典型 $P$ 数的动力学势及其特点

以下分别考虑 HOCl 体系中  $n_1 = 0, 1, 2, 3$  时, 不同  $P$  数下的  $q_2, q_3$  坐标表示的动力学势, 其能级是通过前述的 Hamilton 量计算出来, 基态能为距势能底部  $2864.2 \text{ cm}^{-1}$ . 先讨论  $P$  数较小的情形,  $P = 12$  时体系的动力学势如图 1 (其不动点标注的方式同文献 [12] 下同).

图 1 显示, 在  $n_1 = 0, 1, 2, 3$  的四种情况下,  $q_2$  坐标表示的动力学势均是一个单纯的倒 Morse 势. 在动力学势的理论中, 一个  $P$  数对应的倒 Morse 势中最低能级的稳定性最差<sup>[10]</sup>, 这表明 H—O 伸缩对于同一  $P$  数下的 H—O—Cl 弯曲振动模式对应能级的稳定性满足的规律没有影响——均是最低的能级稳定性最差, 最高的能级稳定性最好. 这与我们平时理解的“能级越低越稳定”的概念是不同的. 此外, 不同  $n_1$  对应的  $q_2$  的动力学势基本不变, 即  $n_1$  的增大对 H—O 与 O—Cl 两个键所夹的角弯曲度振动模式影响很小, 与之形成对比的是, 当  $n_1 \neq 0$  时,  $q_3$  动力学势的顶部比较陡峭, 形成了正、倒 Morse 势相交的情形, 但原来的不动点依然可以保持. 在  $n_1 = 0$  时该动力学势是个正 Morse 势, 表明高能量的能级稳定性差, 而当  $n_1 \neq 0$  时, 高

能级对应的振动模式的稳定性却变强了. 以上现象表明:  $n_1$  模式虽然与其他模式没有耦合, 但它的存

在却会对另外两个模式的共振耦合产生影响, 这一影响体现在 O—Cl 伸缩模式的稳定性上.

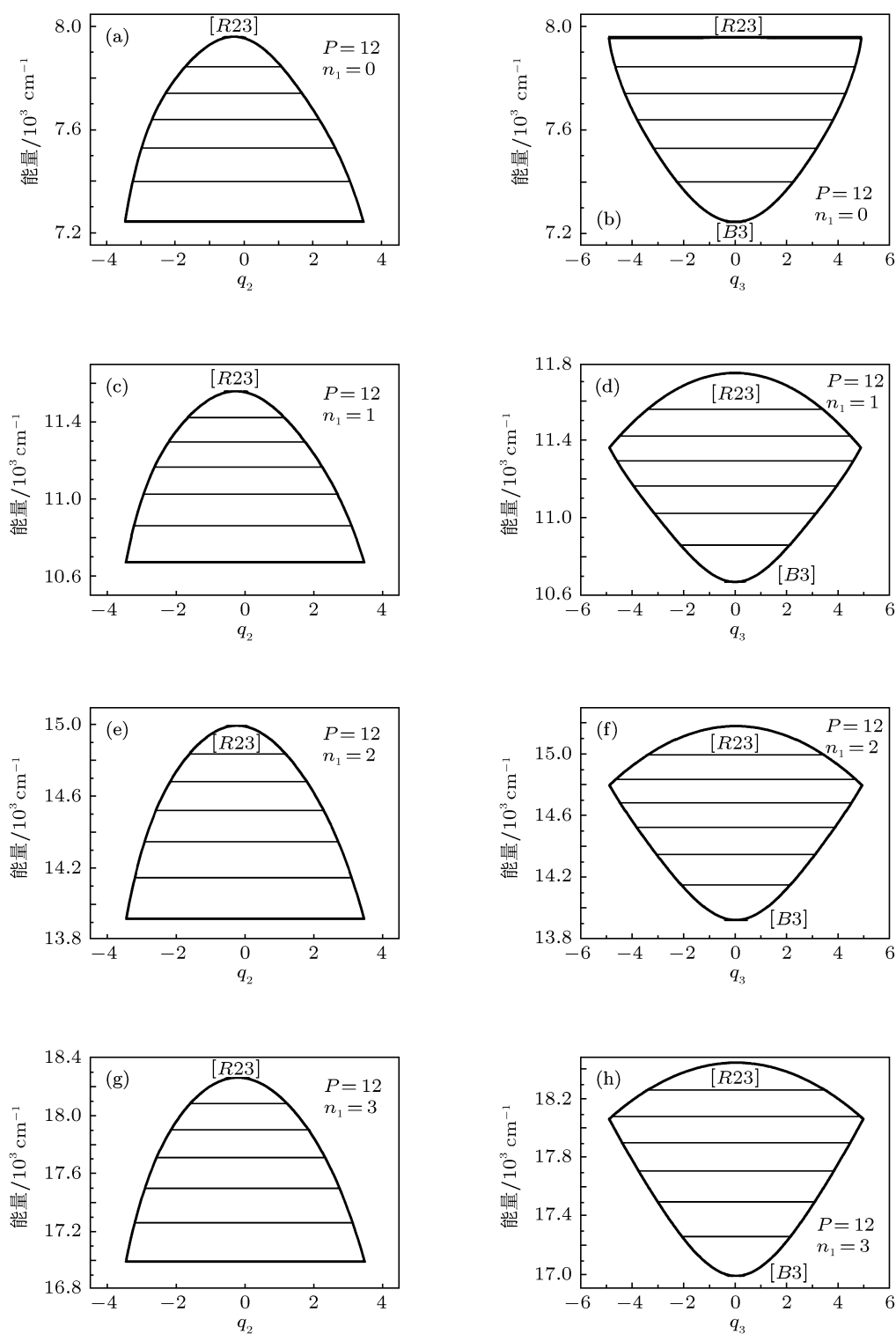


图1 HOCl( $P=12$ )在  $n_1$  分别取 0, 1, 2, 3 时的动力学势,  $P$  数中包含的能级用横线表示 (左图是  $q_2$  坐标表示的动力学势, 右图是  $q_3$  坐标表示的动力学势)

对于  $P$  数较大的情况, 动力学势的变化要复杂很多. 以  $P=22$  为例, 其动力学势如图 2.

图 2 显示, 无论对于  $q_2$  或  $q_3$ , 随着  $n_1$  的增大, 动力学势的结构越来越简单, 原先的不动点也随

之消失,这说明随着  $n_1$  模式作用量的增大,导致了  $n_2, n_3$  构成的动力学体系的运动趋于简单,而不是复杂. 这一结论表明  $n_1$  的量子数增大削弱了  $n_2, n_3$  之间的共振作用. 也再次印证了  $n_1$  模式对于其他相互耦合的共振模式的动力学行为是有所影响的,只是与  $P = 12$  的情形相比,这种影响更

加明显.

另外,从  $q_3$  的动力学势可以看出,  $n_1 = 0$  时的不动点  $[R3^*]$  随着  $n_1$  的增大而消失,原来存在于该不动点附近的局域振动模式也随着  $n_1$  的增大而逐渐消失. 这一现象也支持了“ $n_1$  的量子数增大会削弱  $n_2, n_3$  之间的共振作用”这一结论.

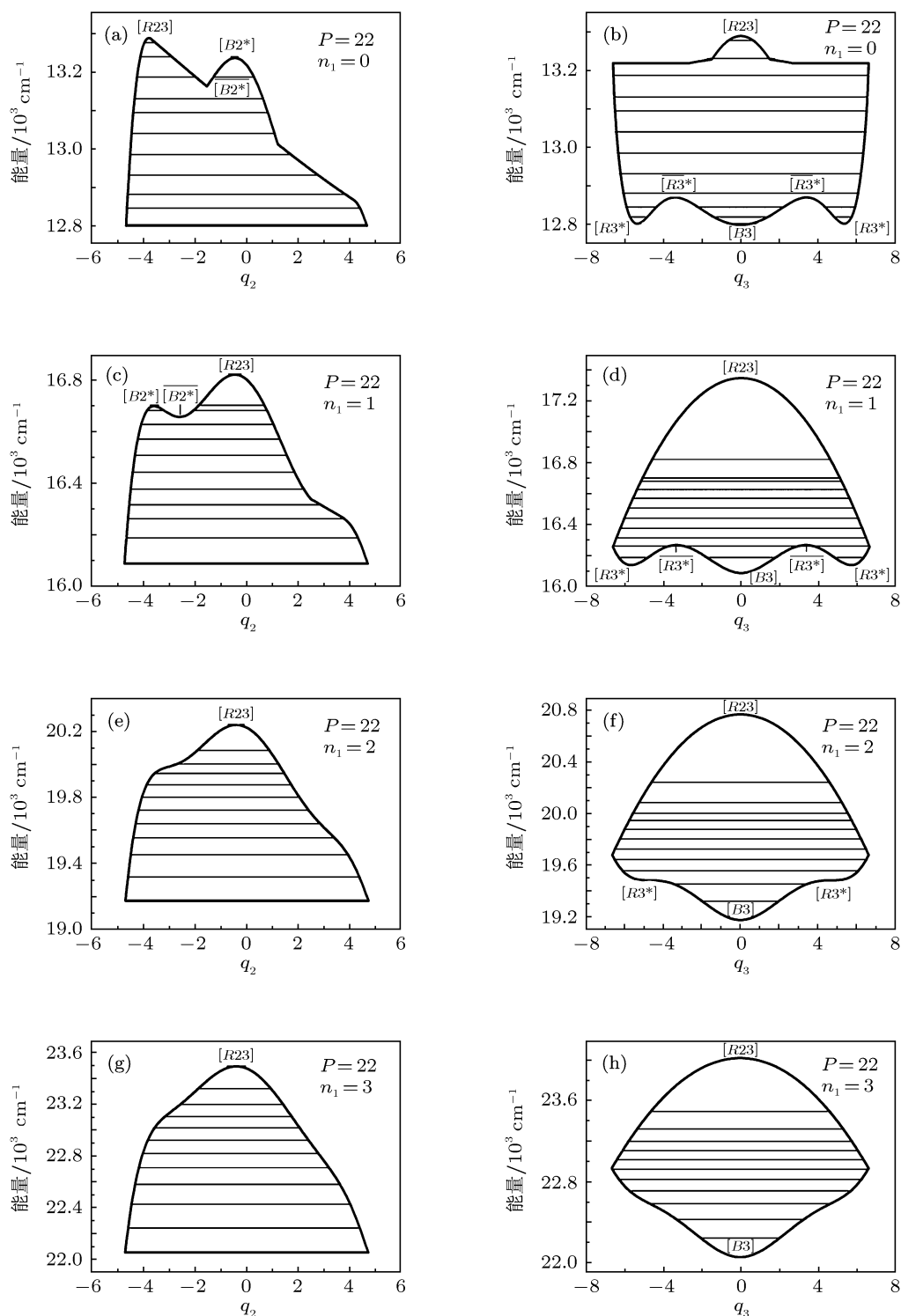


图2 HOCl( $P = 22$ )在  $n_1$  分别取 0, 1, 2, 3 时的动力学势,  $P$  数中包含的能级用横线表示(左图是  $q_2$  坐标表示的动力学势,右图是  $q_3$  坐标表示的动力学势)

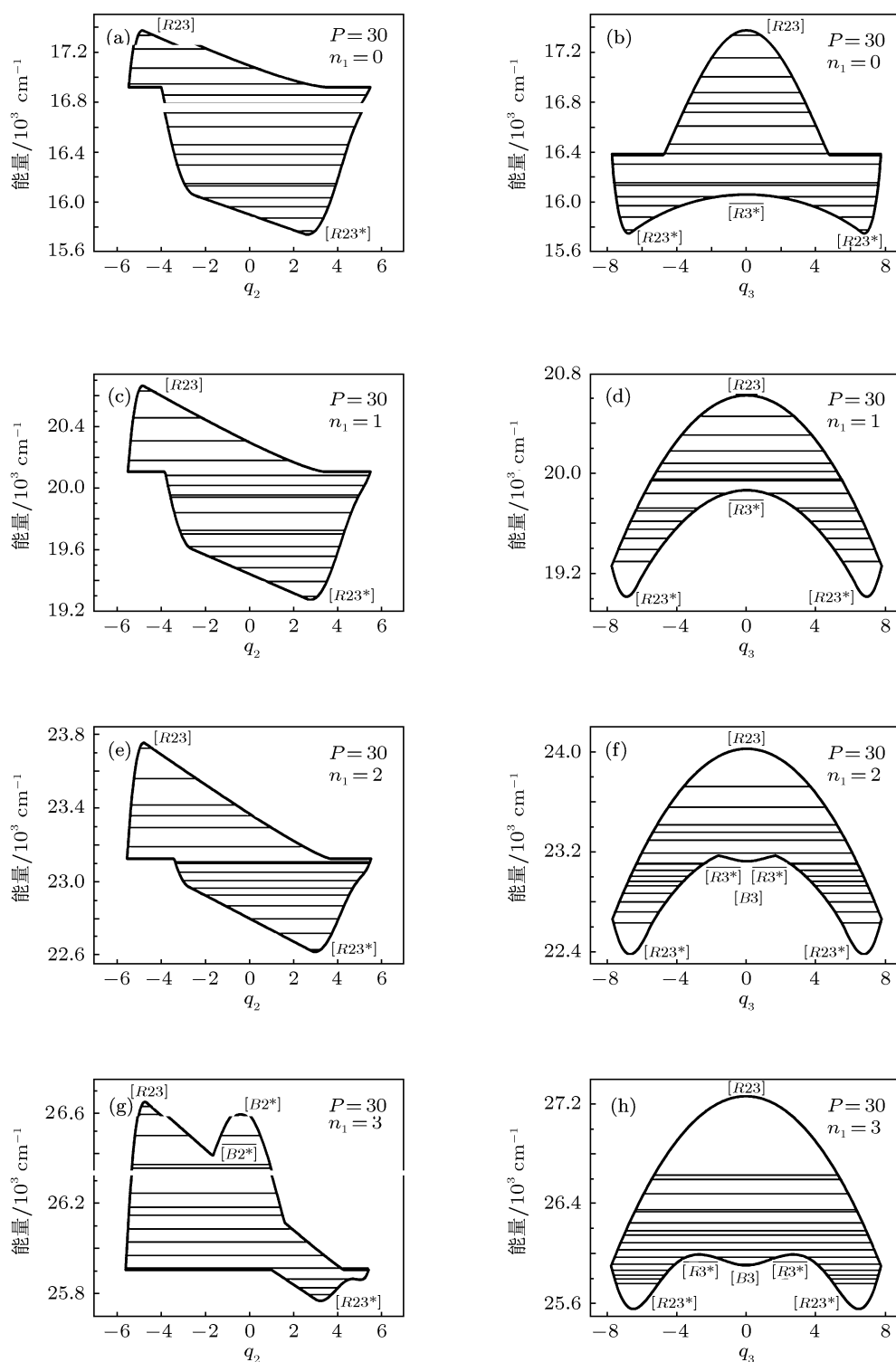


图3 HOCl ( $P = 30$ ) 在  $n_1$  分别取 0, 1, 2, 3 时的动力学势,  $P$  数中包含的能级用横线表示 (左图是  $q_2$  坐标表示的动力学势, 右图是  $q_3$  坐标表示的动力学势)

再来考虑  $P$  数非常大的情形. 以  $P = 30$  为例, 其动力学势如图 3.

图 3 显示,  $n_1 = 3$  时  $q_2$  的动力学势相比  $n_1 = 0, 1, 2$  的复杂了, 增加了  $[B2^*]$ ,  $[\overline{B2^*}]$  两个不动点. 这两个不动点的出现使  $n_1 = 0, 1, 2$  时的动力学

势中最高三个能级对应的振动模式, 在  $n_1 = 3$  时变成了局域振动 (分别在两个倒 Morse 势中振动). 另外,  $q_3$  的动力学势随着  $n_1$  量子数不断的增大也更加复杂, 但整体形状并没有较大改变. 通过与  $P = 22$  的动力学势相对比可以发现,  $n_1$  对

于  $n_2, n_3$  共振耦合的影响与  $P$  数的大小有密切关系. 总的趋势是: 在  $P$  数较小时,  $n_1$  对于  $q_2, q_3$  的动力学势形状影响不大, 而  $P$  数大时这种影响就变得较大.

通过上述研究, 我们发现虽然 H—O 伸缩模式与 H—O—Cl 弯曲模式, O—Cl 伸缩模式不耦合, 但依然会影响两种模式共振耦合的情况, 进而影响了体系的动力学性质. 通过研究相应的动力学势的形状以及相应的不动点, 我们可以很清楚地从几何上分辨这种影响的效果, 做出定性分析. 以往的文献都认为 H—O 伸缩模式对于体系的动力学性质影响不大 [2,3], 通过我们的研究发现, 这一影响对于某些  $P$  数还是很明显的.

### 3.2 特定 $P$ 数的动力学势及其能级性质与量子环境

上节我们定性地讨论了 HOCl 体系不同量子数  $n_1$  对应的各典型  $P$  数的动力学势及其特点, 下面将定量地讨论特定  $P$  数的动力学势, 并分析其各能级的相空间轨迹与作用量积分. 我们选择动力学内涵比较丰富的  $P = 24$  为研究对象. 其动力学势如图 4(以下结果均在  $n_1 = 0$  的条件下得到).

首先进行不动点分析. 图 4 显示, 无论  $q_2$  表示或是  $q_3$  表示, HOCl 的动力学势的上部(高能量区)都是“倒势”, 这就意味着  $[R23]$  是个稳定的不动点; 底部(低能量区)都是“正势”, 说明  $[R23^*]$  也是个稳定的不动点. 因为倒势的顶部和正势的底部对应的不动点均是稳定的. 同理, 在图 4(a) 中,  $[B2^*]$  是稳定的不动点, 而  $\overline{[B2^*]}$  是不稳定的不动点; 在

图 4(b) 中,  $[B3^*]$  是稳定的不动点,  $\overline{[B3^*]}$  是不稳定的不动点. 我们看到图 4(a), (b) 中的不动点数量不同, 一般而言, 只有把动力学势的两种坐标表示都考虑后, 才能找到全部的不动点. 通过动力学势方法, 我们可以很容易地从直观的几何图形上找到不动点, 这为研究体系的动力学性质提供了方便.

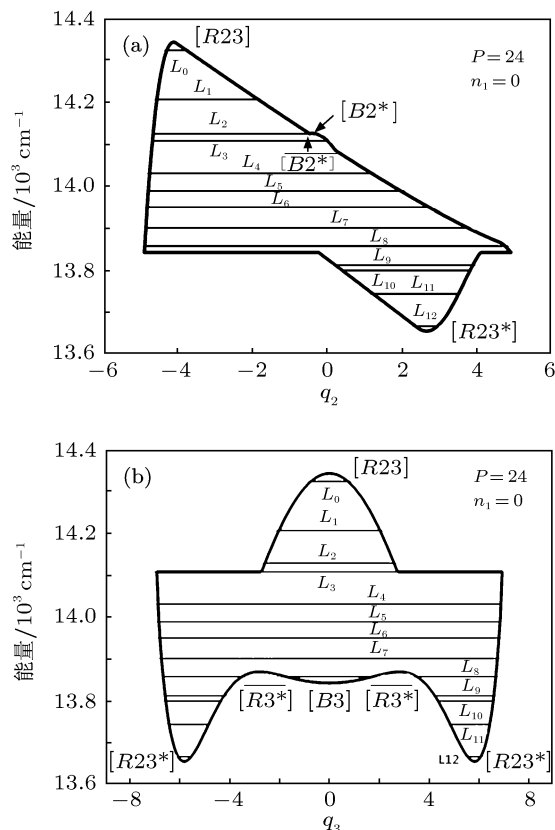


图 4 HOCl ( $P = 24$ ) 的动力学势, 其中  $L_0$  到  $L_{12}$  表示该  $P$  数下的能级 (左图是  $q_2$  坐标表示的动力学势, 右图是  $q_3$  坐标表示的动力学势)

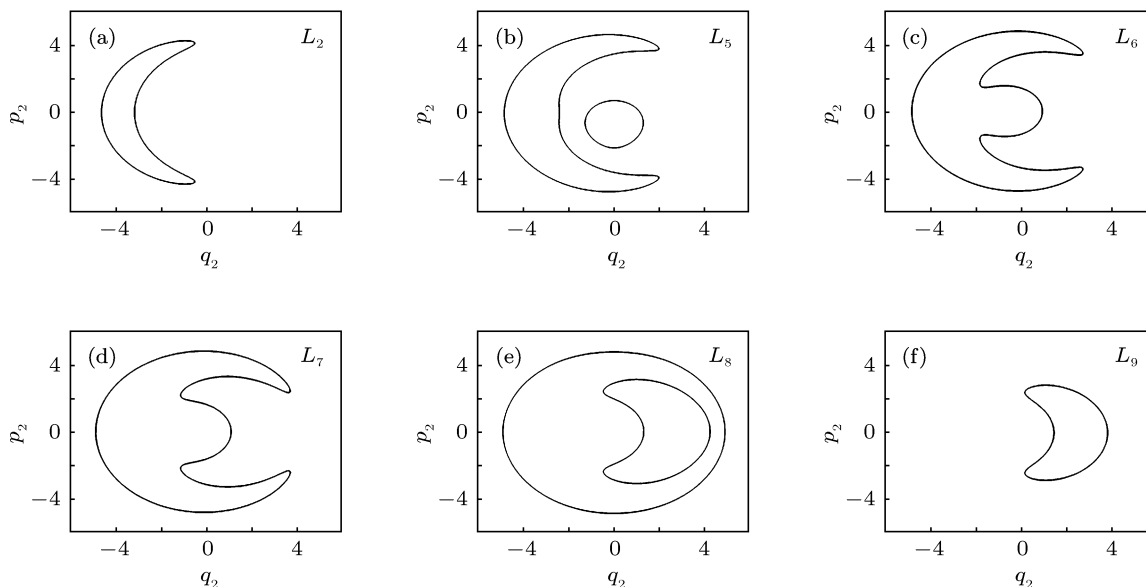


图 5 HOCl 分子 ( $P = 24$ ) 中  $L_2, L_5, L_6, L_7, L_8, L_9$  各能级的相空间图



为了进一步定量地说明体系各能级振动的特点, 我们画出每个能级的  $p_i$ - $q_i$  相图来进行分析. 从图形的几何性质来看, 在  $q_2$  坐标表示的动力学势图中,  $L_0$ - $L_2$ ,  $L_3$ - $L_5$ ,  $L_6$ - $L_7$ ,  $L_8$ ,  $L_9$ - $L_{12}$  能级的相图

分别构成一类, 而在  $q_3$  坐标表示的动力学势图中,  $L_0$ - $L_3$ ,  $L_4$ - $L_5$ ,  $L_6$ - $L_7$ ,  $L_8$ ,  $L_9$ - $L_{12}$  能级的相图分别构成一类. 以下分别用各类中典型的相空间轨迹, 如图 5, 图 6.

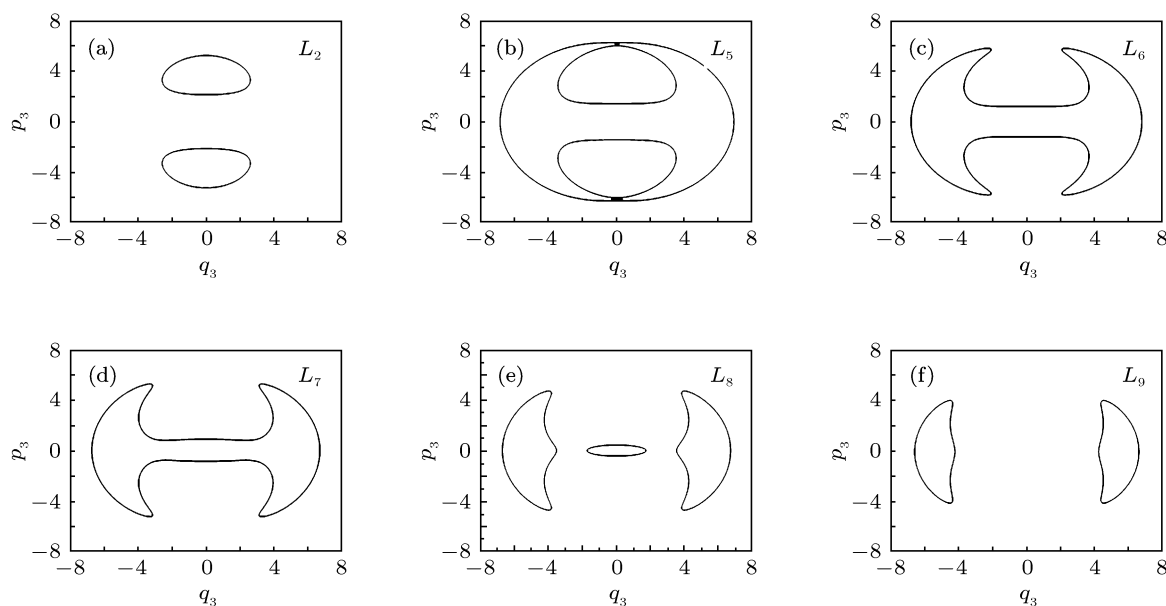


图 6 HOCl 分子 ( $P = 24$ ) 中  $L_2, L_5, L_6, L_7, L_8, L_9$  各能级的相空间图

表 2 HOCl 分子 ( $P = 24$ ) 各能级的作用量积分及其相邻能级的作用量积分差比较

能级	$(q_2, p_2)$ 空间的 作用量积分	相邻能级的作用量积分差 积分差	能级	$(q_3, p_3)$ 空间的 作用量积分	相邻能级的作用量积分差 积分差
$L_0$	0.16	/	$L_0$	0.32	/
$L_1$	1.22	1.06	$L_1$	2.44	2.12
$L_2$	2.05	0.83	$L_2$	4.09	1.65
$L_3$	2.37	0.32	$L_3$	4.57	0.48
$L_4$	3.86	1.49	$L_4$	16.27	/
$L_5$	4.92	1.06	$L_5$	14.15	-2.12
$L_6$	6.05	1.13	$L_6$	11.88	-2.27
$L_7$	7.35	1.30	$L_7$	9.29	-2.59
$L_8$	8.86	1.51	$L_8$	6.27	-3.05
$L_9$	2.13	/	$L_9$	4.26	-2.01
$L_{10}$	1.93	-0.2	$L_{10}$	3.86	-0.40
$L_{11}$	1.12	-0.81	$L_{11}$	2.24	-1.62
$L_{12}$	0.14	-0.98	$L_{12}$	0.27	-1.97

图 5 中,  $L_0$ - $L_8$  处倒 Morse 势中, 相图面积是随着能级降低而增大,  $L_9$ - $L_{12}$  处正 Morse 势中, 相图面积是随着能级降低而减小, 其中,  $L_3$ - $L_5$  相图中, 除了具有非线性振动轨迹之外, 还有另外一个近似谐振动的相图轨迹, 这表现为在动力学势图 4 中  $L_3$ - $L_5$  能级处于双势阱中. 图 6 中,  $L_0$ - $L_2$  处倒 Morse 势中, 相图面积随着能级降低而增大,

$L_3$ - $L_{12}$  处正 Morse 势中, 相图面积随着能级降低而减小, 其中,  $L_0$ - $L_2$  能级相图中, 具有上下两个对称的非线性振动轨迹, 是因为动量有正反两个方向; 而  $L_8$  能级由三个相轨迹图组成, 是因为该能级振动处在三个势阱中, 除了具有两个对称非线性振动轨迹之外, 也还有一个近似谐振动的相图轨迹; 同理,  $L_9$ - $L_{12}$  能级由两个相轨迹图组成, 也是因为该

能级振动处在两个势阱中. 通过以上分析, 我们发现, 相空间轨迹图可以更加直观地反映振动模式的特点.

为了研究各能级所处的量子环境, 需要求取相空间轨迹的作用量积分 (即量子数), 经典的作用量积分定义如下:

$$\text{作用量} = \frac{1}{2\pi} \int p_i dq_i = \frac{1}{2\pi} \times \text{相图面积}. \quad (6)$$

按照上述公式, 我们可以得到表 2 的结果.

表 2 中, 从  $(q_2, p_2)$  空间来看,  $L_0-L_8$  能级的量子数是不断增加的, 表明在倒 Morse 型<sup>[15]</sup> 的动力学势里面, 能级越低量子数越大, 表现为作用量积分随着能量的降低而增大; 相反,  $L_9-L_{12}$  则不同, 它们处于正 Morse 动力学势中, 随着能量的降低作用量积分在不断减小, 同理,  $(q_3, p_3)$  空间里,  $L_0-L_3$  能级的作用量积分是随能量降低而增加的, 而  $L_4-L_{12}$  能级的作用量积分随着能量的降低在不断减小, 这与图 4 中动力学势形状是完全一致的. 另外, 在正、倒 Morse 势的交界处, 我们发现这里的能级间距相对比较窄, 如图 4(a) 中  $L_2$  与  $L_3$  能级作用量积分差为 0.32,  $L_9$  与  $L_{10}$  能级作用量积分为 0.2; 同样, 如图 4(b) 中  $L_2$  与  $L_3$  能级作用量积分差为 0.48,  $L_9$  与  $L_{10}$  能级作用量积分为 0.4, 这正好对应此处出现的不稳定不动点  $[B2^*]$ ,  $[B3^*]$ .

此外, 表 2 中可得出一个非常重要的结论, 即  $(q_3, p_3)$  空间的相邻能级作用量积分差近似为  $(q_2, p_2)$  空间的相邻能级作用量积分差的 2 倍, 这与体系的 2:1 Fermi 共振正好对应. 值得注意的是, 同一种类型的 Morse 势中相邻能级的作用量积分差值并不严格相等, 这与文献 [9—12] 报道的情况有所不同. 从 HOCl 分子  $P = 24$  的结论来看, 相邻能级的作用量积分差值相等并不是普适结论, 这个结论成立与否同动力学势的复杂程度有关

对于  $P = 24$  的 13 个能级, 它们所处的“量子环境”不同 (即所处的正、倒 Morse 势中), 因此能级之间满足的规律并不相同, 这些差异的动力学本质是因为它们靠近不同的动力学不动点. 动力学势实际上是连接各个不动点的轨迹, 它描绘了各个能级之间是通过何种限制条件联系起来的.

## 4 总结

本文通过研究 HOCl 分子高激发振动态的动力学势, 明确了在该体系下, 同一  $P$  值不同  $n_1$  量子态的大范围能级动力学特性. 研究表明, 在 O-Cl 伸缩模式和 H-O-Cl 弯曲模式有 2:1 Fermi 共振的动力学模型下, H-O 伸缩振动模式对于上述两种振动模式的动力学势有显著影响, 这种影响与  $P$  数的大小密切相关. 总的趋势是: 在  $P$  数较小时,  $n_1$  对于  $q_2, q_3$  的动力学势形状影响不大, 而随着  $P$  数的增大这种影响就变得越来越, 这一结果表明了  $n_1$  的量子数增大削弱了  $n_2, n_3$  之间的共振作用. 作为定量研究, 本文还研究了  $P$  数为 24 时, 该分子体系的动力学势与各能级的相空间轨迹. 分析表明, 相空间轨迹与动力学势中的动力学不动点有很好的对应关系, 每个能级对应相图可以更加直观地反映振动模式的特点. 另外, 还对该  $P$  数下的动力学势中的能级按照相空间轨迹的作用量积分进行分类, 明确了这些能级所处的量子环境, 即该能级所处在正、倒的势能里. 最后, 我们还对两种空间作用量积分差进行比较, 得出  $(q_3, p_3)$  空间的相邻能级作用量积分差近似为  $(q_2, p_2)$  空间的相邻能级作用量积分差的 2 倍, 这与体系的 2:1 Fermi 共振正好对应, 并且同一种类型的 Morse 势中相邻能级的作用量积分差值并不严格相等.

- [1] Leu M T 1988 *Geophys. Res. Lett.* **15** 17
- [2] Jost R, Joyeux M, Skokov S, Bowman J 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 6807
- [3] Peterson K A, Skokov S, Bowman J M 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 7446
- [4] Joyeux M, Sugny D, Lombardi M, Jost R, Schinke R, Skokov S, Bowman J 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 9610
- [5] Weiss J, Hauschildt J, Grebenschikov S Y, Duren R, Schinke R, Koput J, Stamatiadis S, Farantos S C 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 77
- [6] Joyeux M, Grebenschikov S Y, Bredenbeck J, Schinke R, Farantos S C 2005 *Geometric Structures of Phase Space in Multidimensional Chaos: a special volume of advances in Chemical Physics*, part A, 130 chapter 5
- [7] Zheng D S, Wu G Z 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2229 (in Chinese) [郑敦胜, 吴国祯 2002 物理学报 **51** 2229]
- [8] Zheng D S, Guo X K 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3347 (in Chinese) [郑敦胜, 郭锡坤 2004 物理学报 **53** 3347]
- [9] Fang C, Wu G Z 2009 *J. Mol. Struct.: Theo. Chem.* **910** 147
- [10] Fang C, Wu G Z 2009 *Chin. Phys. B* **18** 0130
- [11] Fang C, Wu G Z 2010 *Chin. Phys. B* **19** 010509
- [12] Fang C, Wu G Z 2010 *Chin. Phys. B* **19** 110513
- [13] Zhang W M, Feng D H, Gilmore, R 1990 *Rev. Modern Phys.* **62** 867
- [14] Gilmore R 1974 *Lie Algebras and Some of Their Applications* (New York: Wiley)
- [15] Biczysko M, Tarroni R 2002 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** 708

# The study of dynamical potentials of highly excited vibrational states of HOCl\*

Wang Ai-Xing<sup>1)2)4)</sup> Liu Yi-Bao<sup>1)2)</sup> Fang Chao<sup>3)†</sup>

1) (*Engineering Research Center of Nuclear Technology Application, East China Institute of Technology, Ministry of Education, Nanchang 330013, China*)

2) (*College of Nuclear Engineering Technology, East China Institute of Technology, Nanchang 330013, China*)

3) (*Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

4) (*Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

(Received 9 June 2011; revised manuscript received 5 July 2011)

## Abstract

The dynamical potentials of highly excited vibrational states of HOCl in the bending and O—Cl stretching coordinates with anharmonicity and Fermi coupling are studied. The result shows that H—O stretching vibration mode has significantly different effects on O—Cl stretching mode and H—O—Cl bending mode under different polyad numbers. The dynamical potentials and the corresponding phase space trajectories are studied in the case that the polyad number is 24 and it is found that the quantal vibrational energy levels could be classified by the fixed points of dynamical potentials and the quantum environments could be identified by the numerical values of action integrals.

**Keywords:** HOCl, highly excited vibrational state, dynamical potential, phase space trajectory

**PACS:** 31.15.—p, 31.50.Df, 05.10.Ln

---

\* Project supported by the Funding for Ministry of Education, Science and Technology Research Key Project, China (Grant No. 208067), Jiangxi Province Natural Science Foundation of China (Grant No. 2009GZW0001), and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11104156).

† E-mail: fangchao@tsinghua.edu.cn