



分子高激发振动态的经典非线性性质

吴国祯*

清华大学物理系, 北京 100084

*E-mail: wgz-dmp@tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2011-01-13; 接受日期: 2011-01-25

摘要 该文阐述如何运用经典非线性力学的概念, 来理解分子高激发振动态的谱学性质. 内容包括: 莫尔斯振子, 单摆的动力学和共振的关系, 力学体系的构成单元是单摆, 一个共振对应于一个守恒量, 混沌, 共振的重叠导致混沌的产生等. 我们的出发点是运用二次量子化算子构成的代数哈密顿量, 经由海森伯对应而得到的陪集空间上的动力学体系. 从此哈密顿量, 可以得到动力学势. 而动力学势和经典的不动点关系密切, 并且量子态就处在由动力学势所包围, 分成的几个量子环境中. 从动力学势, 可以依据它的对称性, 方便推得局域模式的存在, 最后我们利用这些非线性力学的概念, 来分析 DCO 分子高激发振动态的解离问题.

关键词 高激发振动, 非线性, 动力学势

PACS: 05.45.-a, 05.45.Mt, 05.45.Pq, 45.10.-b

1 引言

分子高激发振动态^[1]是个多体、非线性的量子体系. 它的能级固然是量子化的, 然而, 它也必然带有多体、非线性的力学特征. 这些特征, 从谱学的角度言, 也必然会表现在能级的间距上. 因此, 问题的核心就变为: 我们如何从它的量子能级的间距上(这也是可观测的实验数据), 萃取出它的非线性的性质和特征, 包括非线性所具有的混沌的现象! 我们介绍的过程, 会在介绍非线性力学的基本概念时, 逐步联系到这些概念和谱学的关系.

2 莫尔斯振子

我们知道莫尔斯(Morse)振子是个能够体现分子中化学键解离现象的模型. 此模型表示了非线性体

系的几个基本特征: 束缚态、解离态和它们的分界线(separatrix). 莫尔斯振子的势能为

$$D[1 - \exp(-ar)]^2.$$

它的本征能级为

$$E = \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) + X \left(n + \frac{1}{2} \right)^2,$$

其中 n 为量子数. 我们了解到这是一个从简谐振子能级, 带上二次修正项的表达式. 可见莫尔斯振子是仅次于(从相对复杂的程度言)简谐振子的非线性体系, 我们也注意到, 接近于分界线时, 束缚态中量子化能级的间距会变小的, 见图 1.

3 单摆的动力学

单摆的动力学特征是我们所熟悉的, 它包含了

引用格式: 吴国祯. 分子高激发振动态的经典非线性性质. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2011, 41: 410-420

Wu G Z. The classical nonlinear properties of molecular highly excited vibration (in Chinese). Sci Sin Phys Mech Astron, 2011, 41: 410-420, doi: 10.1360/132011-55

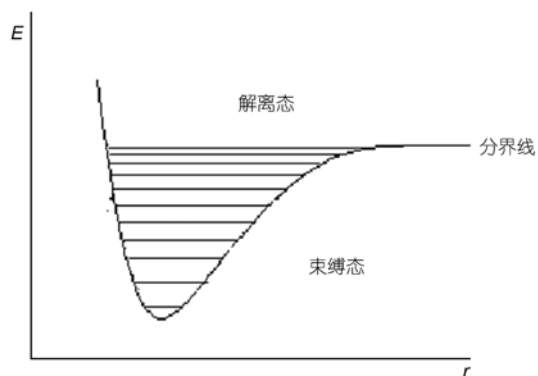


图1 莫尔斯势能(它包含了非线性体系的几个核心概念: 束缚态、解离态和它们的分界线)

横线表示量子化的能级, 接近分界线时的能级间距变小

Figure 1 The Morse potential. It contains the basic concepts of a nonlinear system: the bound and the dissociative states and the separatrix between them. We note that close to the separatrix, the nearest energy spacing becomes smaller.

稳定的和不稳定的不动点, 当振幅很小时, 它基本上是个简谐的运动, 而当振幅逐步大时, 就成为非线性的运动, 这时, 它的角速度 ω 就和作用量 n 有关了. 单摆的力学包涵着两个运动的范畴: 束缚的和非束缚的(即越过不稳定不动点的旋转)以及它们之间的分界线. 这个特征类似莫尔斯振子的束缚态和解离态以及分界线. 值得注意的是, 在高维空间中运动的单摆, 混沌运动如果发生的话, 会首先发生在不稳定不动点的临近. 这个现象是好理解的: 我们看杂技的表演者, 一个人站在一个大球上时(相当于处在不稳定不动点), 他必须不停地‘瞻前顾后’, 垫着脚步, 才能平稳地站在球上, 他的脚步不就是一个不带周期

的、混沌的轨迹, 在此, 我们也注意到这个不稳定的不动点就在分界线上, 单摆和莫尔斯振子的束缚态的量子化能级有一个共性, 就是在接近分界线时, 能级的间距变得最小. 总之, 我们看到, 单摆包含着非线性力学的主要核心要素, 见图2.

4 一个共振等同于一个单摆的力学

当两个振子(化学键)振动频率相近时, 能量便容易从一个振子转移到另一个振子上, 这就是共振. 例如, 水分子中的两个 O—H 键之间(标号为 s, t), 能量可以相互转移, 不仅如此, 它们还和弯曲运动(标号为 b)可以有着称为费米共振(弯曲振动的频率为伸缩振动的一半)的相互作用. 这两种共振用量子力学的产生、消灭算子来表示, 分别为

$$H_{st} = K_{st}(a_s^+ a_t + h.c.)$$

和

$$H_F = K_{sb}(a_s^+ a_b a_b + a_t^+ a_b a_b + h.c.).$$

前者称为 1:1 共振, 后者也称为 1:2 共振, 这是因为前者相当于一个振动的量子在两个 O—H 键之间移动, 而后者为将两个弯曲的量子(相当于一个 O—H 的振子能量)搬移到 O—H 键上, 或反之.

我们说, 一个共振(相互作用)等同于一个单摆的力学. 关于这个命题的说明, 我们将之放在附录中. 因此, 一个共振就包含了非线性力学的诸多要素: 稳定、不稳定不动点, 分隔两种动力学范畴的分界线以及规则和混沌的运动.

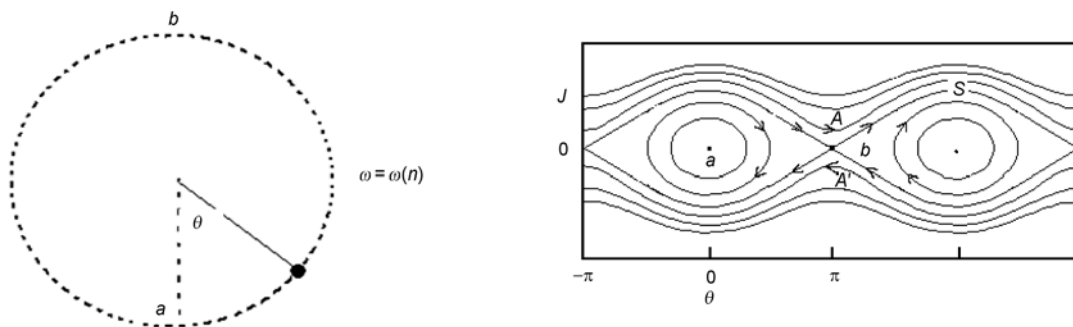


图2 单摆的运动和它的动力学相图

a, b, S 为稳定、不稳定的不动点以及分界线

Figure 2 The motion and the dynamical phase space of the pendulum. a, b, S are the stable, unstable fixed points and the separatrix, respectively.

5 力学体系的构成单元是单摆

我们以日常生活中的荡秋千(或说是受力转子)为例^[2], 见图 3. 它的运动哈密顿量可以写为

$$H(p_\theta, \theta, t) = \frac{p_\theta^2}{2I} + k \cos \theta \sum_m \delta(t - m\tau).$$

此处 p_θ 为角动量, δ 为狄拉克函数. I 为转动惯量, τ 为驱动的外力周期.

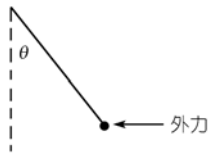


图 3 受力转子
Figure 3 The kicked rotor.

对应的运动方程为

$$\begin{aligned} \dot{p}_\theta &= k \sin \theta \sum_m \delta(t - m\tau), \\ \dot{\theta} &= p_\theta / I. \end{aligned}$$

在两次外力驱动之间, p_θ 是个常数, θ 则均匀增加. 每次外力驱动之后, p_θ 的变化为

$$\int_{t=n\tau+0^+}^{t=(n+1)\tau+0^+} dp_\theta = \int k \sin \theta \sum_m \delta(t - m\tau) dt = k \sin \theta_{n+1}.$$

因此, 我们有

$$\begin{aligned} p_{n+1} &= p_n + k \sin \theta_{n+1}, \\ \theta_{n+1} &= \theta_n + p_n \tau / I \text{ (为方便计, 可令 } \tau / I = 1). \end{aligned}$$

这是一个很简单的映射关系, 它也被称为标准映射(Standard Mapping), 这是因为它是力学的一个基础模型, 体现了非线性力学的核心特征. 我们看到, 它具有非常复杂的结构. 图 4 显示 $k = 1$ 时的情形, x 轴为 θ , y 轴为 p_θ . 图 4 中的圈圈为周期, 准周期的轨迹. 随着耦合系数 k 的增加, 这些周期, 准周期轨迹会逐渐受到破坏, 产生更多的混沌区(位于不稳定不动点附近)以及新的周期, 准周期的轨迹. 当 k 很大时, 体系基本上就只余混沌区了. 展现这些现象的, 就是有名的 KAM 定理.

图 4 中所示的周期, 准周期轨迹, 事实上和单摆的相图非常相近. 这意味着, 相空间的局部(即图 4 中的许多小圈圈)类比于单摆的动力学. 所以, 我们说: 力学体系的构成单元是单摆的运动. 如果将图的局

部放大, 我们也会看到许多小的圈圈和混沌区, 这体现着相图的自相似性.

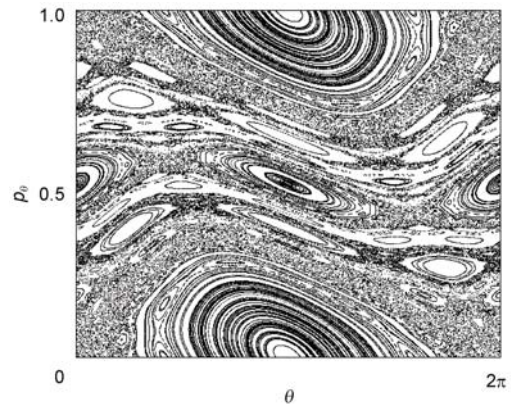


图 4 受力转子的动力学结构
Figure 4 The dynamical structure of a kicked rotor.

6 一个共振对应于一个守恒量

我们以水分子的 1:1 共振为例. 对应于这个相互作用, 作用量 $P = n_s + n_t$ 是个守恒量, 称为 polyad 数. 对于 1:2 的费米共振, polyad 数为 $P = n_s + n_t + n_b / 2$. 两个共振并存时的守恒 polyad 数, 仍为 $P = n_s + n_t + n_b / 2$. 因此, 我们可以将体系的能态用这个守恒的作用量(当体系量子化时, 它就是量子数了)来归类(具体的方法见文献[1], 第 15 章). 因为, 一个共振等同于一个单摆的力学, 因此, 对应于一个 polyad 数的一系列能态, 就相当于一个单摆的量子化能级, 而越过分界线附近的能级间距也会是极小的(见第 2 和 3 节). 这个观察称为 Dixon 凹陷^[3].

7 混沌

简单地说, 混沌就是无规则的混乱运动. 所谓的无规则其实受限于我们的认识. 一个体系看似混沌无序, 但是, 如果我们的认识足够的深, 或许我们还是可以看出其中的有序结构. 我们后面会介绍到, 分子高激发振动态的数目非常地多, 从它们的能级看, 似乎(显然)是无序的, 但是经过仔细的分析, 其中其实蕴含着规则. 目前, 我们对于所谓的混沌有一个普遍的定义: (i) 体系的运动方程是确定的; (ii) 体系的轨迹高度敏感于初始的条件(状态), 就是俗话说的,

失之毫厘、差以千里. 体现这个概念的参数是李雅普诺夫(Lyapunov)指数. 设有两个初始点, 它们间之距离为 $\Delta X(0)$. 当时间为 t 时, 从这两个初始点所衍生的轨迹之间距为 $\Delta X(t)$. $\Delta X(t)$ 与 $\Delta X(0)$ 会有(如果)如下之关系为

$$\Delta X(t) \approx e^{\lambda t} \Delta X(0),$$

参数 λ 就称李雅普诺夫指数. $\lambda < 0$ 表示两条轨迹处于‘收敛’的状态, $\lambda = 0$ 表示两条轨迹处于‘平行’的状态, 而 $\lambda > 0$ 则表示两条轨迹处于‘发散’的状态. $\lambda > 0$ 对应于‘失之毫厘, 差以千里’的情况. 因此, 目前多以 $\lambda > 0$ 作为体系混沌的定义. 一个 N 维体系会具有 N 个李雅普诺夫指数, 通常, 我们只需要最大的李雅普诺夫指数, 因为它主要决定了体系混沌的程度.

8 代数哈密顿量

如前所言, 分子的高激发振动态是个多体的非线性体系, 它的非线性性质会表现在能级的间距上. 因此, 我们的著手哈密顿量, 不从传统的薛定谔方程入手, 而是采用二次量子化算符的表达形式, 称作代数哈密顿量. 如以水分子为例, 考虑到莫尔斯振子的特性, 以及其间 $1:1, 1:2$ 共振, 我们有

$$\begin{aligned} H &= H_0 + H_{st} + H_F, \\ H_0 &= \omega_s(n_s + n_t + 1) + \omega_b\left(n_b + \frac{1}{2}\right) \\ &+ X_{ss}\left[\left(n_s + \frac{1}{2}\right)^2 + \left(n_t + \frac{1}{2}\right)^2\right] \\ &+ X_{bb}\left(n_b + \frac{1}{2}\right)^2 + X_{st}\left(n_s + \frac{1}{2}\right)\left(n_t + \frac{1}{2}\right) \\ &+ X_{sb}(n_s + n_t + 1)\left(n_b + \frac{1}{2}\right), \\ H_{st} &= K_{st}(a_s^+ a_t + h.c.), \\ H_F &= K_{sb}(a_s^+ a_b a_b + a_t^+ a_b a_b + h.c.), \end{aligned}$$

此处 ω 和 X 表示振动模的频率和非线性系数. K 为共振耦合系数. 这个体系的本征能级可以从对角化此代数哈密顿量的矩阵(以 H_0 的本征态 $|n_s, n_t, n_b\rangle$ 为基, n_s, n_t, n_b 就是莫尔斯振子的量子数, 即为 $0, 1, 2, \dots$ 等正整数, 注意就此体系, 我们有守恒量子数 $P = n_s + n_t + n_b/2$.) 求得, 条件是它的系数均为已知. 事实上, 这些系数可以由 H 的本征能级与实验所得的能

级相拟合而确定下来. 它们为^[4]

$$\begin{aligned} \omega_s &= 3890.6 \text{ cm}^{-1}; \quad \omega_t = 3890.6 \text{ cm}^{-1}; \\ \omega_b &= 1645.2 \text{ cm}^{-1}; \quad X_{ss} = -82.1 \text{ cm}^{-1}; \\ X_{tt} &= -82.1 \text{ cm}^{-1}; \quad X_{bb} = -16.2 \text{ cm}^{-1}; \\ X_{st} &= -13.2 \text{ cm}^{-1}; \quad X_{sb} = -21.0 \text{ cm}^{-1}; \\ K_{st} &= -42.7 \text{ cm}^{-1}; \quad K_{sb} = -14.5 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

9 海森伯对应(Heisenberg correspondence)

海森伯认为二次量子化的产生和湮灭算符可以对应于一组作用——相角(action-angle)的力学量^[5]. 例如, 对于 s 和 t 两个振子的 $1:1$ 相互作用, 可以用它们的产生和湮灭算符来表示, 而这些算符又对应于一组作用 n 和相角 ϕ 的量, 即在经典情况下有

$$\begin{aligned} a_s^+ &\approx \sqrt{n_s} e^{i\phi_s}, \quad a_s \approx \sqrt{n_s} e^{-i\phi_s}, \\ a_t^+ &\approx \sqrt{n_t} e^{i\phi_t}, \quad a_t \approx \sqrt{n_t} e^{-i\phi_t}, \end{aligned}$$

广义坐标可以取为

$$q_\alpha = \sqrt{2n_\alpha} \cos \phi_\alpha, \quad p_\alpha = -\sqrt{2n_\alpha} \sin \phi_\alpha \quad (\alpha = s, t),$$

则

$$a_s^+ a_t + a_t^+ a_s \approx q_s q_t + p_s p_t.$$

因为总的作用量 $n_s + n_t$ 是守恒的, 因此我们也可以取

$$a_s^+ \approx \sqrt{n_s}, \quad a_t^+ \approx \sqrt{n_t} e^{i\phi_t},$$

此处的 ϕ_t 应指 s 和 t 两个作用量的‘相差’. 如此便得:

$$a_s^+ a_t + a_t^+ a_s \approx \sqrt{2n_s} q_t,$$

另外, 我们也会有 $n_s = P - n_t - n_b/2$, $n_t = (q_t^2 + p_t^2)/2$, $n_b = (q_b^2 + p_b^2)/2$, 耦合为

$$\begin{aligned} &K_{st}(2n_s)^{\frac{1}{2}} q_t, \quad K_{DD} n_s (q_t^2 - p_t^2), \\ &K_F \left\{ \sqrt{n_s} (q_b^2 - p_b^2) + [q_t (q_b^2 - p_b^2) + 2p_t q_b p_b] / \sqrt{2} \right\}. \end{aligned}$$

这样, 我们就有了 $H = H(q_t, p_t, q_b, p_b)$, 对应的哈密顿运动方程则为

$$\begin{aligned} \partial H / \partial q_\alpha &= -dp_\alpha / dt, \\ \partial H / \partial p_\alpha &= dq_\alpha / dt \quad (\alpha = t, b). \end{aligned}$$

如此, 体系的动力学就变为 4 维空间里(从数学上言, 它是体系李群的陪集空间)的一个 3 维流形(因为体系的能量是守恒的). 给定了初始的 $(q_t, p_t, q_b, p_b)_0$, 运动的轨迹就按哈密顿运动方程确定了. 至此,

我们可以展示一个例子, 来说明我们的方法.

DCN 的 D-C 和 C-N 两个键的频率各为 2681.4 和 1948.9 cm^{-1} , 其比值为 1.37. 因此, 它们之间可以有 1:1 和 2:3 的共振, 对应的 polyad 数分别为 $P_1 = n_s + n_t$ 和 $P_2 = n_s/2 + n_t/3$. 因为, 这两个共振是同时存在的, 所以, 这两个 polyad 数不是严格的守恒, 它们只能是近似的守恒量. 然而, 我们将看到, 这两个近似的守恒量还是很有用的. 图 5 是用这两个量子数来归类此体系的高激发振动能级^[6].

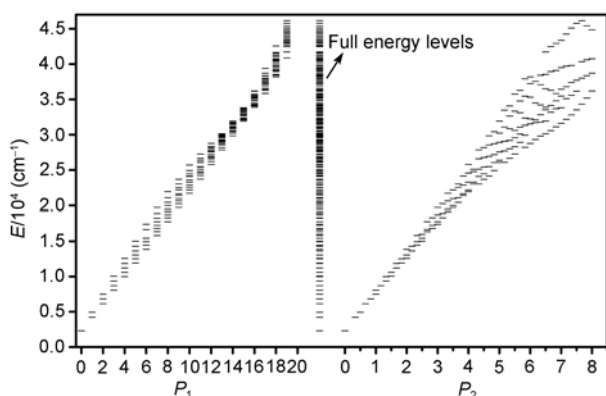


图 5 DCN 分子两个伸缩振动 45000 cm^{-1} 以下的能级以及用 $P_1 = n_s + n_t$ 和 $P_2 = n_s/2 + n_t/3$ 的划分归类

Figure 5 The classifications of the vibrational levels of the two stretching modes of DCN below 45000 cm^{-1} by the two polyad numbers $P_1 = n_s + n_t$ and $P_2 = n_s/2 + n_t/3$.

我们可以系统地来分析各个 P_1, P_2 时的 Dixon 凹陷, 结果是对应于 $P_1 < 7$ (能量 $< 20000 \text{ cm}^{-1}$), 最邻近能级间距显示凹陷, 如图 6(a)所示. 对于更高的能级 ($P_1 > 7$), 凹陷就不明显了, 并且显示起伏的特征. 这显示

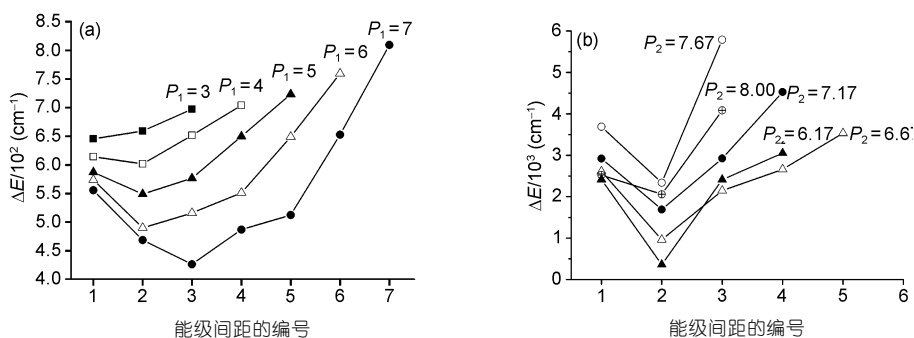


图 6 DCN 体系, 对应于(a) $P_1 < 7$ 和(b) $P_2 > 5$ 的最邻近能级间距

Figure 6 The Dixon dips for the levels corresponding to (a) $P_1 < 7$ and (b) $P_2 > 5$ of DCN.

1:1 的共振受到 2:3 共振的扰动. 对于 $P_2 < 5$ (能级 $< 30000 \text{ cm}^{-1}$), 凹陷的现象并不明显, 然而对于更大的 P_2 (能级大至 45000 cm^{-1}), Dixon 凹陷就又出现了, 如图 6(b)所示. 这个对比, 使我们知道介于 20000 cm^{-1} 和 30000 cm^{-1} 的能级, 共振间的相互干扰是很严重的, 从而导致它们的分界线受到严重的扭曲, 以致 Dixon 凹陷不明显. 在这个能量区间, 1:1 和 2:3 共振是重叠的. 下面我们将看到在这个共振重叠的区域, 体系的动力学最为混沌.

10 共振的重叠导致混沌的产生

Chirikov 提及一个著名的观点^[7]: 共振的重叠将导致混沌的产生. 如上节所述, DCN 介于 20000 和 30000 cm^{-1} 的能级, 1:1 和 2:3 共振是重叠的. 我们可以来验证 Chirikov 的观点. 为此, 我们将代数哈密顿量表述为陪集空间的力学量, 从而来理解它的本征态的动力学行为. 对于我们工作的目的, 所需的是平均的(最大)李雅普诺夫指数. 为此, 对应于一个态, 我们在相空间中, 随机选取 200 个初始点以计算其平均李雅普诺夫指数, $\langle \lambda \rangle$ 结果如图 7 所示^[6]. 从图 7 中很明显地看到, 当能级为 10000 cm^{-1} , 态的动力学开始出现混沌. 在这个能量范围附近, 动力学主要是 1:1 的共振耦合(固然也受到 2:3 共振的微扰). 当能量达到 25000 cm^{-1} 时, 动力学混沌达到最大的程度 ($\langle \lambda \rangle$ 最大). 在 20000~30000 cm^{-1} 之间时, 1:1 和 2:3 共振均起作用. 一如 Chirikov 所指出的, 它们的重叠导致混沌. 当能量高于 30000 cm^{-1} 时, 则 2:3 共振起到了主导的作用. 此时, 共振的重叠和李雅普

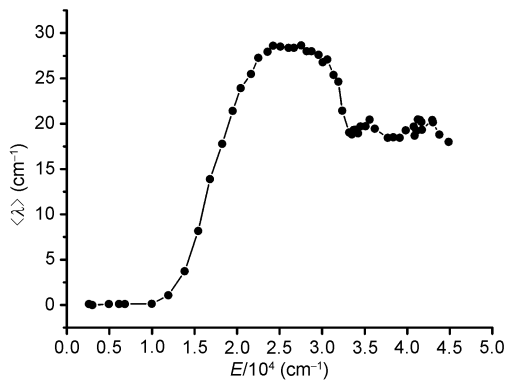


图 7 DCN 体系平均最大李雅普诺夫指数 $\langle \lambda \rangle$ 随能量的关系

Figure 7 The average Lyapunov exponent $\langle \lambda \rangle$ as a function of energy.

诺夫指数也均降了下来. 因此, 随着能级的升高, 体系混沌的程度反而下降了.

至此, 我们了解到除了不稳定不动点附近会产生混沌外, 共振的重叠也会导致混沌. 前者是局限性的混沌, 而后者则会导致大范围的混沌.

11 动力学势

11.1 不动点

有了 $H(P, q_\alpha, p_\alpha)$, 则它的动力学势是很容易求得的: 就是对于每个 q_α , 变化 p_α , 在 $P \geq n_\alpha \geq 0$ 的条件下, 求得最大和最小的能量 E_+ , E_- . 由 (q_α, E_+) , (q_α, E_-) 所构成的封闭曲线就是动力学势. 动力学势是那些共有 n_α 个 polyad 数的能级所处的‘环境’. 动力学势上的每个点对应于 $\partial H / \partial p_\alpha = 0$, 而其上满足 $\partial H / \partial q_\alpha = 0$ 的点(即对应于水平的点), 则为体系的不动点(对应于 P).

HCP 分子中, H 绕 C-P 内旋转的运动可以近似为旋转(标号为 2)和 C-P 伸缩(标号为 3)的 1:2 共振. 它的对应于 polyad 数 ($P = n_2 + 2n_3$) 为 22 的动力学势, 如图 8 所示. 此体系的 12 个能级也如图 8 中所示. 图 8 中所示的稳定、不稳定不动点为 $[B]$, $[r]$, $[SN]$ 和 $[\overline{SN}]$. 我们看到量子化能级是由动力学势所规范, 而动力学势则由这些经典的不动点所定义. 这就是说, 给定了不动点的结构也就(差不多)确定了动力学势和其量子态的特征了. 于此, 可见量子化能级和经

典的不动点之间是紧密相关的. 我们也看到, 这些量子能级就处在不动点所规范的几个量子环境中(详见下节).

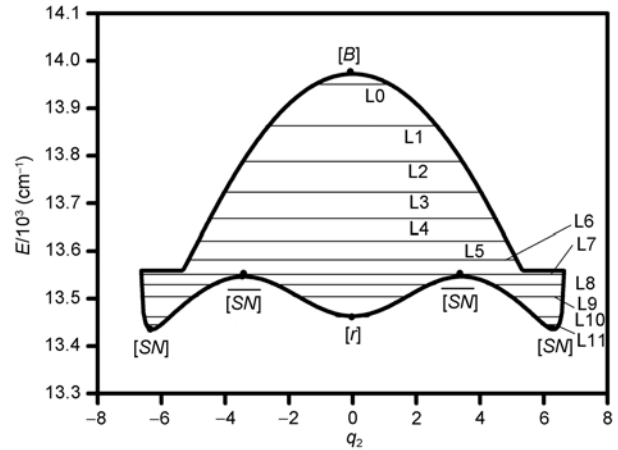


图 8 HCP 分子 $P=22$ 时的动力学势

横线表示量子能级 $[B]$, $[r]$, $[SN]$ 和 $[\overline{SN}]$ 为稳定和不安定的不动点
Figure 8 The dynamical potential of HCP for $P=22$. The horizontal lines are the quantized levels. $[B]$, $[r]$, $[SN]$ and $[\overline{SN}]$ are the stable and unstable fixed points.

这些能级的轨迹 ($p_\alpha = p_\alpha(q_\alpha)$, ($\alpha=2, 3$)) 特征可以从方程: 本征能量 = $H(P, q_\alpha, p_\alpha)$ 中求解得到(这个体系是可积的, 这些轨迹都是封闭的曲线. 在下面的讨论中, 所用公式对应于 $\alpha=2$ 或 3 的结论是相同的). 固然, 这些轨迹都是经典的, 但是它们所揭示的能级的特征则和用量子力学方法求得的波函数的结果是一致的^[8,9]. 可见, 在这个领域, 传统的解薛定谔方程波函数的方法不是绝然的.

11.2 量子环境

从能态的轨迹, 我们可以求得它们的作用量积分为

$$1/2\pi \oint p_\alpha dq_\alpha \quad (\alpha=2, 3),$$

如表 1 所示. 从 (q_2, p_2) 空间所得的结果, 我们可见, 这些能级可以分为三类, L0~L7, L8~L10 和 L11. 这些类中, 相邻能级的作用量积分的差值都是一样的, 约为 2(如果取 $P = n_2 / 2 + n_3$, 则这个值就是 1). L0~L7 的作用量积分是增加的. 这是可以理解的, 因为它们处在“倒”的莫尔斯势能里, 所以能级低者, 作用量积分(量子数)反而是大的. L8~L10 的作用量积分是

表 1 HCP 分子, $P=22$ 时不同能级的作用量积分和其间的差值

Table 1 The action integrals and their difference between consecutive levels for the levels with $P=22$ for HCP See text for details

能级编号	作用量积分(q_2p_2)空间	相邻能级的作用量积分差	作用量积分(q_3p_3)空间	相邻能级的作用量积分差
L0	0.5	/	0.2	/
L1	2.5	2.0	1.3	1.0
L2	4.5	2.0	2.3	1.0
L3	6.6	2.1	3.3	1.0
L4	8.7	2.1	4.3	1.0
L5	10.8	2.1	5.4	1.1
L6	12.9	2.1	6.5	1.1
L7	15.4	2.5	7.6	1.1
L8	4.6	/	8.7	/
L9	2.8	1.8	9.6	0.9
L10	0.6	2.2	10.8	1.2
L11	0.2	/	0.1	/

减小的, 因为它们处在“正”的势能(莫尔斯势)里, 所以能级低者, 作用量积分(量子数)也小. L1 自成一类. 我们认识到: 属于同一个环境(势能)的量子能级, 其间的的作用量积分(量子数)差是一个定值(可以归一为 1), 一如在简谐, 莫尔斯以及(电子的)库仑势里. 因此, 我们说, L0~L7, L8~L10 和 L11, 分别属于 3 种量子“环境”中的态. 这样的量子态分类, 和波函数的结果是一致的: L0~L7, L8~L10 和 L11 的波函数也分属 3 种不同的图形类别^[9]. 表 1 中还显示从(q_3, p_3)空间所得的作用量积分的结果, 它们和从(q_2, p_2)空间所得的结果是一致的.

11.3 局域模

对于每个能级, 从其轨迹, 我们可以求得 $n_\alpha = n_\alpha(q_\alpha)$ 的关系, 再从对 q_α 的积分, 就得到一个能级中, H 绕 C-P 内旋转和 C-P 伸缩的作用量的百分比分布.

我们发现, 最低的能级(对应于一个 polyad 数的一组能级), 具有非常高的旋转局域模式. 这个靠近不动点 [SN] 的模式能级虽然不是最高的, 但是因为具有最多的局域旋转(弯曲)运动内涵(即旋转作用量的百分比最大), 就负担着经由 HCP 的弯曲, 逾越至 HPC 的重要角色. 其他的能级, 固然有着更多的能量, 但因为分子内振动模式间的弛豫(intramolecular vibrational relaxation, IVR) 作用, 使得能量在不同的模式间分散开来, 就起不到逾越至 HPC 的角色作用. 对应于每个 P 的最高能级, 它们所具有的弯曲模式的作用量比率(对比于 C-P 伸缩)也比这个 [SN] 模式, 来得少, 如图 9 所示. 并且, 最高能级能用于弯曲的

能量也比 [SN] 模式的少. 从图 9 中, 我们可见最高能级能量的 $n_2/2$ 百分比率随着 P 的增高而减少, 这是 IVR 作用随之变强的结果. 反而 [SN] 模式的 IVR 并不随 P 的增高而增强.

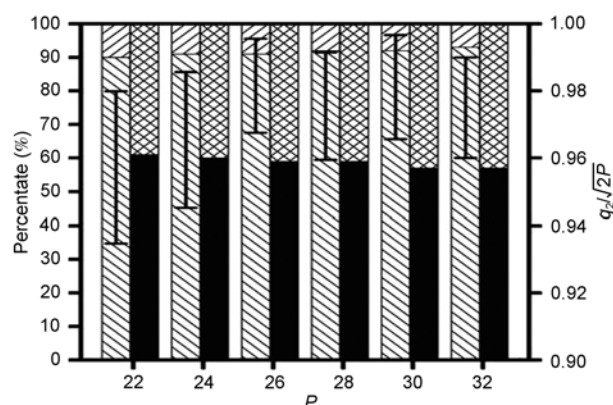


图 9 [SN]模式随 P 的 $n_2/2$ (右下斜线)和 n_3 (左下斜线)的百分比率

工字形为其 q_2 的范围. 这些均显示 [SN] 模式的局域性. 黑柱和网状部分为最高能级的 $n_2/2$ 和 n_3 组成百分比

Figure 9 The action percentages of $n_2/2$ (left-up shadow) and n_3 (right-up shadow) for the [SN] mode as the functions of P . Bar I shows the allowed range of q_2 coordinate. This shows the localization of the [SN] mode. Black and cross bars are for $n_2/2$ and n_3 , respectively, of the highest states for various P , showing evident IVR.

11.4 动力学势的对称性

DCP 的 D-C 和 C-P 伸缩具有 1:2 的共振, 但是和弯曲运动的耦合不大. 这个体系的动力学势和 HCP 的动力学势具有对称性(相似性), 如图 10 所示. 对比 HCP 的动力学势, 我们立刻知道, DCP 也具有

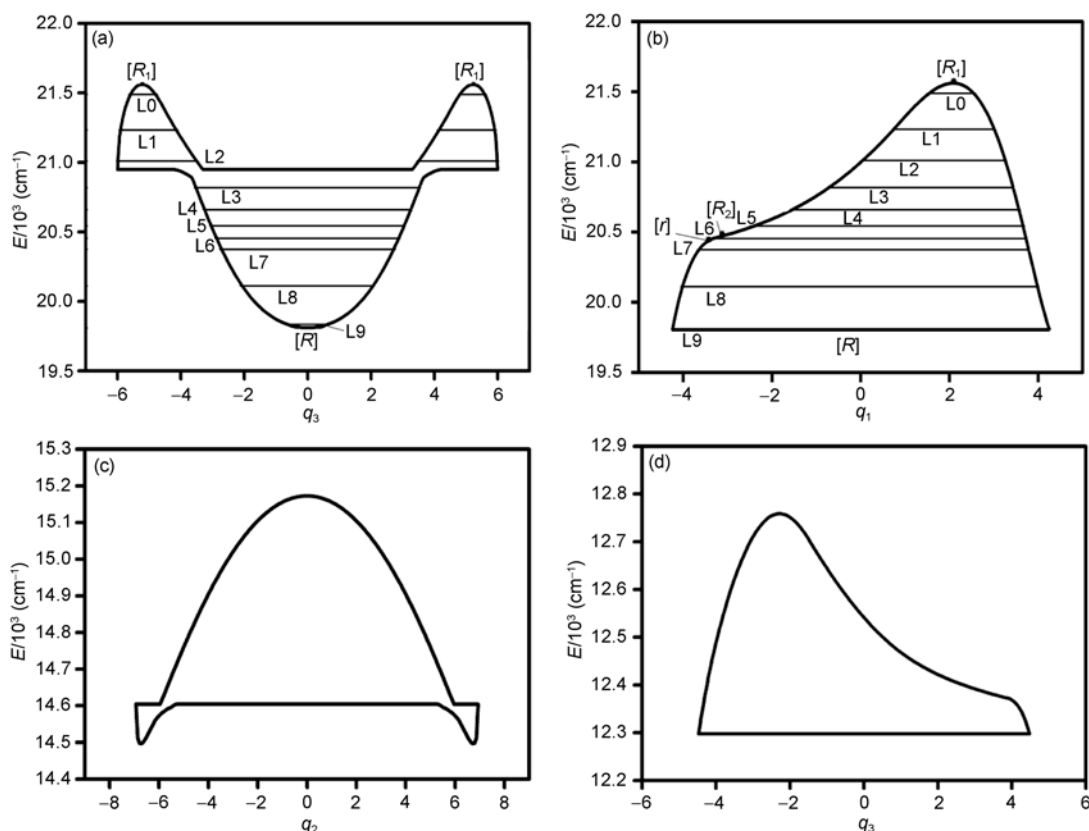


图 10 DCP 的动力学势(a)和(b) $P=18$ 和 HCP 在 q_2 ($P=24$) (c)和 q_3 ($P=20$) (d)的动力学势

DCP 在 q_3 的动力学势类似于 HCP 在 q_2 的动力学势, 但上下颠倒. DCP 在 q_1 的动力学势也类似于 HCP 在 $-q_3$ 的动力学势. $[R_1]$, $[R_2]$, $[R]$ 和 $[r]$ 是不动点. 横线表示量子化能级

Figure 10 The dynamical potentials (a), (b) of DCP with $P=18$ as contrasted with those of HCP in q_2 ($P=24$) (c) and q_3 ($P=20$) coordinates (d). It is seen that the dynamical potential of DCP in q_3 coordinate is similar to the inverse of that of HCP in q_2 coordinate and that the dynamical potential of DCP in q_1 coordinate is similar to that of HCP in $-q_3$ coordinate. This shows dynamical similarity. $[R_1]$, $[R_2]$, $[R]$ and $[r]$ are fixed points. The horizontal lines show the quantal states. See text for details.

局域模式, 它是靠近不动点 $[R_1]$ 处的最高能级. 同时, 它具有两个量子环境. 这些结果告诉我们, 只要能知道一个体系的动力学势(强调一下, 这是个经典的物理量), 则其他具有相似动力学势的体系的量子化能级的特性也就清楚了.

12 DCO 解离动力学的分析

激光技术的发展, 使得人们可以了解到许多高激发振动态的动力学行为, DCO 自由基(deuterated formyl radical) 就是一个例子. 在它的高激发态中, 存在着 1:2:1(DC 伸缩-弯曲-CO 伸缩)的共振, 同时, D—C 会有解离的情况发生. 图 11 显示我们应用以上概念, 所得到的结果. 图 11 中(a)是实验的观察,

显示高激发态中, D—C 键是稳定的共振态, 还是解离的散射态. 图 11(b)是模拟的这些能级的不解离事例的百分比. 模拟的方法就是对一个能级的相空间, 随机选取 200 个初始点并观察它们在 10 ps 时间内, 轨迹所显示的 D—C 键的作用量的变化. 如果在这段时间内, $n_{D-C} < 4$ 则 D—C 被认为是稳定, 不解离的. 否则, 就视为解离的. 我们选择 $n_{D-C} > 4$ 作为解离的条件是因为这个条件对应于 D 的解离阈值. 在这个作用量时, D—C 离开它的平衡键长有 72%, 这就足够它的解离了. 这个计算的结果, 定量地说, 和实验的结果并不是很符合, 然而所展示的一般规律: 低的能级是散射(解离的)态, 而高能级是共振(稳定的)态, 则是很明确的. 量子的隧道效应会对 D—C 键的解离有影响是可期待的. 这就说明了我们经典的方

法, 在这个范畴内, 不能准确地重复实验的观察是不足为奇的. 然而, 这不是全部的事情^[10].

图 11(c)所示为弯曲坐标的动力学势. 弯曲坐标达极大值处(约为 9500 cm^{-1})正好对应于态的停止解离. 图 11(d)为这些能级的平均(最大)李雅普诺夫指数. 从中可见, 非零指数的出现处和动力学势能中,

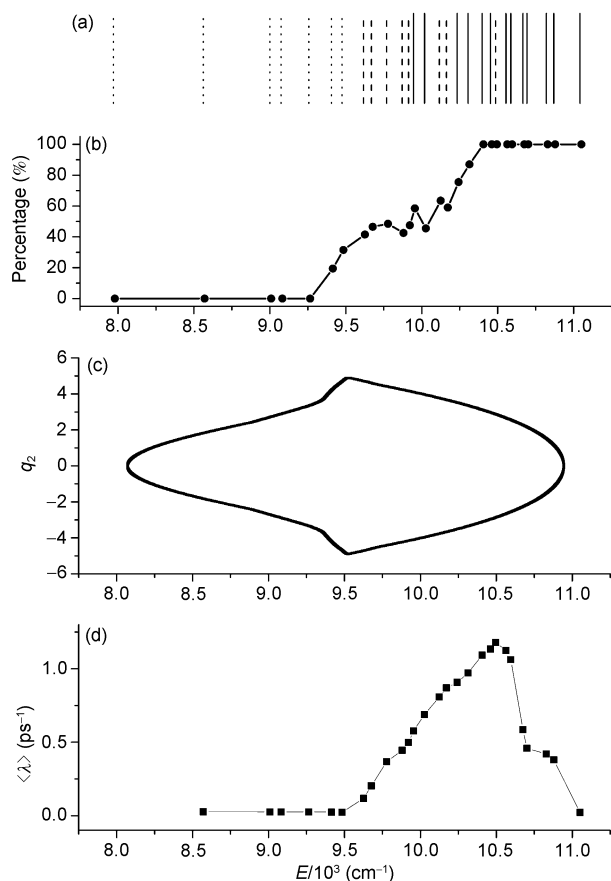


图 11 (a) DCO 自由基, $P=6$ 的 28 个能级中的共振(稳定的, 以——表示)态和散射(解离的, 以.....表示)态. 破折线表示经过我们计算(非解离的事例百分比超过 50%)是稳定的态. 实验上, 这些态, 因为它们太大的共振谱宽而没有报道; (b) 计算所得这些能级的不解离事例的百分比; (c) 弯曲坐标的动力学势; (d) 这些能级的平均最大李雅普诺夫指数 $\langle \lambda \rangle$

Figure 11 (a) The 28 levels with $P = 6$ for DCO. Solid (—) and dotted (.....) lines show the resonant and scattering states, respectively. The broken (-----) lines show those that are resonant (by our simulation that over 50% cases are non-dissociative), but not reported in the experiment due to their too wide spectral widths; (b) The simulated percentages of non-dissociation cases for these levels; (c) The dynamical potential along the bending coordinate. (d) The average Lyapunov exponents, $\langle \lambda \rangle$, for these levels. See text for details.

弯曲坐标的极大值处是很一致的. 这表示共振态的形成和非零的(平均)李雅普诺夫指数以及弯曲振动的调制是紧密相关的. 这是符合逻辑的, 因为在这个三体动力学体系中, 弯曲振动扮演着两个伸缩运动间能量传递的泵浦作用. 由弯曲振动所调制的 D-C 和 C-O 伸缩振动有助于弛豫聚集在 D—C 键上的能量, 从而减低了 D—C 键解离的机率(即有助于共振态的形成). 弯曲运动的这个调制机理既然有助于分子内振动的弛豫, 也就会增长体系动力学混沌的程度(李雅普诺夫指数不为 0). 对于更高的能级, 我们可以预见, 也如图所示, 由于 3 个振动模式间的更强耦合, 动力学会显得较为稳定和规则, 这就导致平均李雅普诺夫指数的减小. 这个观察也符合 SEP 谱图的数据^[11], 即对应于一个 P 的很高的能级具有很窄的峰宽(约为 1 cm^{-1} , 对比于邻近峰的宽度约为 10 cm^{-1} , 峰宽狭窄表示体系稳定, 不容易解离.).

以上的分析令人印象深刻的是: DCO 的高激发振动所引致的解离动力学能够用经典的方法来描述和理解.

13 结论

以上所述的方法结合了经典力学——哈密顿方法, 非线性力学的概念——李雅普诺夫指数、混沌, 李代数的陪集空间等领域, 而数据则来自实验的观察——量子化能级的间距. 分子高激发振动态虽然具有量子化的能级, 然而它仍然保存着大量的经典性质, 如图 12 所示意. 经典力学、非线性力学及其概念对于了解这样的体系不仅是有用的, 而且还是必需

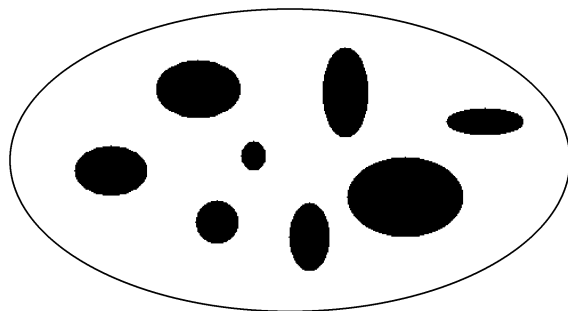


图 12 量子体系中仍然蕴含着经典的信息和性质
黑色部分示意经典性质的范畴

Figure 12 In a quantum system there are still many classical properties which are depicted by the black portions.

的. 推而广之, 我们也可以期待, 很多量子体系其实仍然包含着诸多经典的性质, 非线性经典力学对于了解这些量子体系仍然是有用的, 它可以让我们很

容易地获得体系的‘整体性质’(global properties), 而这是用波函数的概念很难得到的, 一些为波函数所掩盖的性质, 也可以因之而得到显现.

参考文献

- 1 吴国祯. 分子高激发振动—非线性和混沌的理论. 第二版. 北京: 科学出版社, 2008
- 2 Ott E. Chaos in Dynamical Systems. Cambridge: Cambridge University Press, 1994
- 3 Dixon R N. Higher vibrational levels of a bent triatomic molecule. Trans Farad Soc, 1964, 60: 1363–1368
- 4 Iachello F, Oss S. Overtone frequencies and intensities of bent XY_2 molecules in the vibron model. J Mol Spectrosc, 1990, 142: 85–107
- 5 Heisenberg W. Über quantentheoretische Umdeutung kinematischer und mechanischer Beziehungen. Z Phys, 1925, 33: 879–893
- 6 Wang H, Wang P, Wu G. Dixon dip in the highly excited vibrational levels sharing a common approximate quantum number and its destruction under multiple resonances. Chem Phys Lett, 2004, 399: 78–83
- 7 Chirikov B V. A universal instability of many-dimensional oscillator systems. Phys Rep, 1979, 52: 263–379
- 8 Fang C, Wu G. Dynamical similarity in the highly excited vibrations of HCP and DCP: The dynamical approach. J Mol Struct-Theochem 2009, 910: 141–147
- 9 Joyeux M, Sugny D, Tyng V, et al. Semiclassical study of the isomerization states of HCP. J Chem Phys, 2000, 112: 4162–4160
- 10 Huang J, Wu G. Dynamical potential approach to DCO highly excited vibration. Chem Phys Lett, 2007, 439: 231–235
- 11 Keller H M, Stumpf M, Schroder T, et al. Unimolecular dissociation dynamics of highly vibrationally excited DCO. II. Calculation of resonance energies and widths and comparison with high-resolution spectroscopic data. J Chem Phys, 1997, 106: 5359–5378

附录: 一个共振等同于一个单摆的力学

我们以 1 : 1 共振来说明这个观点. 设体系的可积哈密顿量为 $H_0(J_1, J_2)$, 其角速度为

$$\omega_1^0 = \partial H_0 / \partial J_1, \quad \omega_2^0 = \partial H_0 / \partial J_2,$$

并且

$$\omega_1^0 \cong \omega_2^0 \quad \text{或} \quad \omega_1^0 - \omega_2^0 = 0.$$

共振条件下的哈密顿量为

$$H = H_0(J_1, J_2) + C_0(J_1 J_2) \sin(\theta_1 - \theta_2).$$

我们做如下的坐标变换:

$$I_1 = J_1 - J_2, \quad \phi_1 = \theta_1 - \theta_2,$$

$$I_2 = J_1 + J_2, \quad \phi_2 = \theta_1 + \theta_2.$$

则

$$H = H_0(I_1, I_2) + C_0(I_1 I_2) \sin \phi_1.$$

因为 H 和 ϕ_2 无关, 从 $\partial H / \partial \phi_2 = -\dot{I}_2 = 0$, 可知 I_2 为守恒量. 这时

$$H \cong (\partial H_0 / \partial I_1)_0 (I_1 - I_1^0) + \frac{1}{2} (\partial^2 H_0 / \partial I_1^2)_0 (I_1 - I_1^0)^2 + C_0(I_1^0, I_2^0) \sin \phi_1,$$

但是

$$(\partial H_0 / \partial I_1)_0 = \frac{\partial H_0}{\partial J_1} \frac{\partial J_1}{\partial I_1} + \frac{\partial H_0}{\partial J_2} \frac{\partial J_2}{\partial I_1} = \omega_1^0 - \omega_2^0 = 0,$$

因此

$$H \approx \frac{1}{2} \alpha I_1^2 + C_0 \sin \phi_1 \quad (\alpha, C_0 \text{ 为常量}).$$

上式正好等同于一个在势能为 $C_0 \sin \phi_1$ 中, 动能为 $\frac{1}{2} \alpha I_1^2$ 的单摆哈密顿量. 因此, 我们说: 共振下, 相空间中的局部总是近似于一个单摆的运动.

The classical nonlinear properties of molecular highly excited vibration

WU GuoZhen *

Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China

The concepts of classical nonlinear dynamics are employed to interpret the spectroscopic properties of the molecular highly excited vibration. These concepts include the Morse oscillator, the pendulum dynamics, chaos and the overlapping of resonances leading to chaos. The relations of resonance, constant of motion and the basic dynamical unit to the pendulum dynamics are stressed. An algebraic Hamiltonian in the coset space is employed for the dynamical analysis from which the dynamical potential can be easily obtained. The dynamical potential is closely related to the classical fixed points in which the quantized levels are embedded in various quantal environments. Localized modes are easily identified in various systems which share similar dynamical potentials. The dissociation of DCO radical is finally interpreted by these concepts from the classical nonlinear dynamics.

highly excited vibration, nonlinearity, dynamical potential

PACS: 05.45.-a , 05.45.Mt, 05.45.Pq, 45.10.-b

doi: 10.1360/132011-55