

弯曲振动引致的过渡态的混沌*

吴国祯**，张晨晖，刘照军

(清华大学物理系, 北京 100084)

摘要: 从单摆运动的特征出发, 指出分子的过渡态(包括解离时的态)如分子内弯曲振动引致结构变化的过渡态, 必然伴随着混沌现象, 而且和 Chirikov 的多重共振会导致混沌的观点有关. 并以从 HCN、HNC 和其非局域态的高激发振动态的能级拟合得到的弯曲模式的性质说明这个观点. 最后, 提出一个处理弯曲振动引致的过渡态的混沌的物理模型.

关键词: 弯曲振动, 过渡态, 混沌

中图分类号: O441 文献标识码: A

Chaos in the Transitional States Induced by the Bending Motion*

Wu Guozhen**, Zhang Chenhui, Liu Zhaojun

(Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Molecular vibration is correlated to the motion of a pendulum and the lowly excited states are corresponding to that of the pendulum around its stable fixed point while the highly excited states are to the unstable fixed point. Specifically, the transitional state due to internal rotation is also corresponding to the unstable fixed point of the pendulum. As for a perturbed pendulum, chaos occurs first around its unstable fixed point, which is a reasonable consequence that the highly excited state and the transitional state are full with intrinsic chaotic motion. With this conjecture, HCN, its isomer HNC and the excited delocalized transitional state due to the internal rotation of H-C around the skeleton of C-N are interpreted with Morse oscillators in resonance. It is stressed that the delocalized transitional state is in multiple resonances between the H-C stretch and the bending due to that the classical bending frequency is lowered as the transitional state is approached. Multiple resonances, or the overlapping of resonances, lead to chaos as noted by Chirikov. Hence, the delocalized transitional state can be in a chaotic state. Besides, the internal rotational state of HCP due to H atom is analyzed by this physical picture. For this purpose, an algebraic Hamiltonian for HCN, its isomer HNC and the delocalized transitional state is proposed with its coefficients elucidated by fitting with the quantal levels adopted from the literature by the quantum mechanical algorithm. The result shows that both the transitional state due to the internal rotation of H atom and the highly excited states of HCN and HNC are full of multiple resonances. Therefore, chaos is expected for these systems. Finally, all these ideas are compounded by a proposed model for unfolding the characteristics of chaos in the molecular system.

Keywords Bending motion, Transitional state, Chaos

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (20373030).

** Corresponding author, Tel: 010-62784531-194, E-mail: wgz-dmp@tsinghua.edu.cn

Received 31 December 2003; in final form 9 April 2004.

1 分子振动的过渡态与单摆的运动

单摆的运动是一个很基本和重要的物理现象. 当单摆的振幅很小时, 其频率是个常数和振幅的大小无关. 这是一个简谐运动. 当单摆的振幅变大时, 它的频率就不再是个常数, 而和振幅或说是能量有关了. 当体系的振动频率和它的能量有关时, 就是非线性运动.

单摆运动可以用如图 1 的方式来表示. 图 1 中的 J 是单摆的角动量. J 和 θ 的关系图也称作相空间图, 简称相图. 当单摆的能量不足以使 θ 超出 π (或 $-\pi$) 时(相角 π 相当于单摆位于最高处), 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, 对应于处于最低能量静止的单摆. 而当单摆运动的能量足够大时, θ 便会超出 $(-\pi, \pi)$ 之范围. 这时的单摆是个圆周运动, 即不停地转动, 相角 θ 便不断地增加. 图 1 中的箭头表示单摆运

动的方向. 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. 说 b 是不动点是指单摆虽然可以停留在该处, 但这是不稳定的. 只要有很小的外力, 单摆便会离开 b 处, 而往下坠落. 我们称它为双曲点 (hyperbolic point), 这是因为在该点附近, 既有稳定的相空间区域也有不稳定的相空间区域. 稳定的相空间区域是指箭头往 b 处的运动, 单摆轨迹这时往 b 处集中, 趋于稳定. 不稳定的相空间区域是指箭头离开 b 处的运动, 单摆轨迹这时远离 b 处而去, 呈现不稳定的运动. 此外, 我们应注意到沿着分界线到达 b 点, 且停留在该点, 所需的时间是无穷长. 这是因为越靠近 b 点时, 运动的速度越小, 直至为零! 此外设想, 从靠近 b 点的某处出发, 其轨迹永远不会回到出发处 (否则就是周期运动了). 因此, 轨迹将在 b 点附近 '纠缠' (tangle) 在一起 (因为有稳定和不稳定的空间区域) 形成一个混沌区域^[1,2]! (这点在多维的情况下会比较显然).

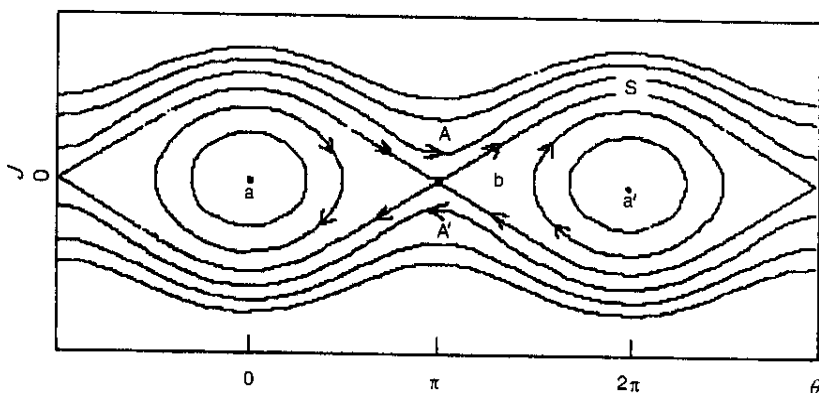


图 1 单摆运动的相图

J 为角动量 θ 为相角. 曲线对应于不同能量的轨迹. 箭头表示轨迹的方向.

A, A' 表示方向相反的转动, S 为分界线, a, a' 可类比于两个构型, b 为其间的过渡态.

Fig. 1 The phase diagram of the motion of the pendulum

J is the action and θ is the angle. Curves correspond to the various energy levels.

Arrows denote the directions of motion. A, A' show the opposite rotations. S is the separatrix.

a, a' can be regarded as two configurations with b as the transitional state.

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, 即具有 N 个守恒的 J . 如果这些周期运动的频率具有整数比的关系, 则体系仍为周期运动. 否则, 体系为 (准) 周期. (此二运动在相空间中统称为 torus). 当这些运动相互作用后, 体系就变为不可积了. 相互作用可以是复杂的, 它会破坏原先守恒的 J , 但我们总可以将相互作用表示为各种级次 (order) 的共振. 即如对于 2 维体系, 它的共振

项可以是 1:1, 1:2, ... 等, 对应的耦合作用量正比于 $\sin(\theta_1 - \theta_2) \sin(\theta_1 - 2\theta_2), \dots$ 等 (即将相互作用项展开为傅立叶级数). 共振导致相空间结构的变化. 然而局部地看, 它总是可以近似于一个单摆的运动. 因此, 单摆是复杂运动的基元. 同时, 我们说共振造成了相空间中局部混沌现象, 而混沌就首先在相当于单摆运动不稳定的 b 点产生^[3,4].

两个因化学键的变化而产生的不同构型的振动

体系, 可以看作是两个具有相互作用单摆的运动, 或是一个单摆运动的延伸, 见图 1. 其中 a 、 a' 为稳定的不动点. 两个构型各自处于 a 、 a' . 而分界线或不稳定的不动点 b 就对应于过渡态. 因此, 过渡态(包括解离时的态)必然伴随着混沌现象是一个合理的推论.

2 共振的重叠与混沌

以上说明共振在相空间中的局部生成了一个单摆, 它包括一个稳定的不动点, 一个不稳定的不动点, 以及在其附近的混沌轨迹. 这些不动点, 事实上可以是周期点. 这个‘破坏’过程首先发生在周期运动上. 显然, 当体系的相互作用逐渐变强时, 更多的周期、亚周期运动受到破坏, 相空间中的混沌区域也逐渐增大, 直至最后淹没了整个相空间. 这就是有名的 KAM(Kolmogorov, Arnold, Moser)定理. 它说明了不可积哈密顿体系的基本特征^[4].

大范围的混沌来源于相空间中不同‘共振区’的相互作用, 这可以从图 2 中了解到. 当轨迹 A 从某个共振区运行至两个共振区的重叠处, 轨迹是可以越入另一个共振区, 即沿着垂直于共振线方向继续向前运行. 因此, 轨迹就如同扩散(diffusion)一般在相空间漫游, 这就产生了大范围的混沌了. 共振区域的重叠会产生混沌是 Chirikov 有名的论断^[5]. 此外, 扩散运动还可以沿着图 2 中的 B 轨迹方向, 即沿着共振线方向前进, 此类运动称作 Arnold 扩散. 因为 Arnold 扩散需经过不稳定的双曲点, 所以它的扩散速率要比 Chirikov 扩散慢.

3 弯曲振动引致的过渡态的混沌

一个非线性体系的基本特性就是它的频率(经典)是体系作用量(能量)的函数. 此频率 ω_c 可写为:

$$\omega_c = \partial E / \partial n$$

此处 E 为体系的能量; n 为作用量. 对于简谐振子 ω_c 为一常数.

分子的振动高激发态是一个非线性体系, 可以用莫尔斯振子来模拟. 莫尔斯振子的能量为

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

因此, 若取 $\partial n = 1$, 则 ∂E 为相邻能级之能量差. 因之, 对于莫尔斯振子之 ω_c 即随 n 增大而变小, 这是因为能级越高, 相邻能级之能量差越小. 当接近解离

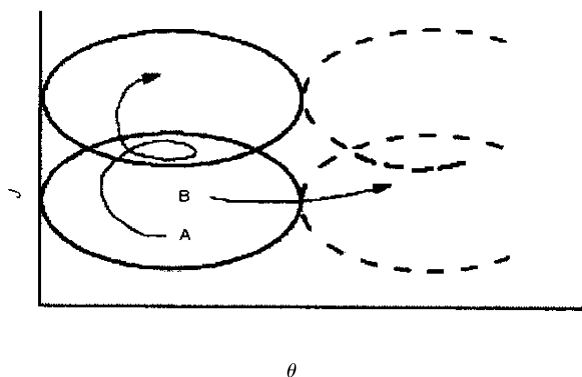


图 2 A 轨迹的‘扩散’沿着垂直于共振线方向(Chirikov 扩散), B 轨迹的‘扩散’沿着共振线方向(Arnold 扩散)

Fig. 2 The diffusion of trajectory A is perpendicular to the resonance line (Chirikov diffusion) while that of trajectory B is along the resonance line (Arnold diffusion).

时, 相邻能级的能量差接近于 0, 莫尔斯振子之 ω_c 也就趋于 0. 莫尔斯振子解离时的作用量(量子数) n_0 为:

$$n_0 = \frac{-\omega}{2X} - 1$$

因此, 可求得解离时之经典振动频率, 记为 ω_c^0 , 为 $-\omega_c$. 因为一般 $-\omega_c \ll \omega$, 所以 ω_c^0 是很小的.

此现象可类比至因振动引致的过渡态的情形. 例如, 乙炔 C-H 弯曲振动若达到极高的激发时, H 原子便会越过势垒而转移至另一个 C 原子上, 从而产生亚乙烯基(vinylidene)^[6]. 势垒的高处便相当于单摆高处的不稳定不动点. HCN 中 C-H 的高激发弯曲振动也会使得 H 越过势垒而转移至 N 原子上来, 从而产生稳定的异构物 HNC. 图 3 表示它们的势能^[7,8].

与此相似的是 HCP 中 C-H 的高激发弯曲振动也会使得 H 越至一个鞍点处(不稳定不动点), 即 HPC 线性结构. 此结构是不稳定的, 当 H 原子绕 C-P 的能量再高, 超过此鞍点时, H 原子便会在系统中呈现类似有阻尼的圆周(近似)运动^[9]. 上述几个体系中, C-H 的高激发弯曲振动均会产生过渡态. 这些过渡态是不稳定的, 非局域的态(delocalized state), 它可类比于单摆的不稳定不动点或莫尔斯振子解离时的情形. 这时, 对应的运动(C-H 的弯曲振动)的频率 ω_c 会趋于 0, 同时也会伴随有混沌运动. 此混沌运动会有何特性, 它与别的振动模的耦合情形会是个关键性的因素.

以 HCN 的情形为例, C-H 的弯曲振动与

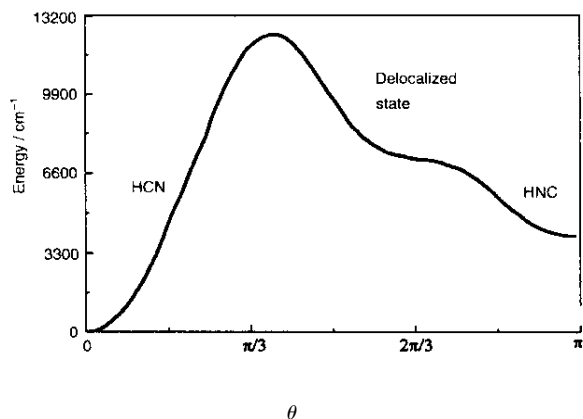


图 3 HCN, HNC 和过渡态 (delocalized state) 的势能^[7]

θ 为 H 绕 C-N 的角度, $\theta=0$ 为 HCN 结构, $\theta=\pi$ 为 HNC 结构.

Fig. 3 Potential curve of HCN, HNC and the delocalized state^[7]

θ is the the angle of H around C-N, $\theta=0$ corresponds to the HCN configuration. $\theta=\pi$ to the HNC configuration.

C-N 键的伸缩振动的耦合很小, 主要是与 C-H 键的伸缩振动共振^[7]. C-H 的伸缩振动的 ω_s 为 3311 cm^{-1} , 弯曲振动的 ω_b 为 713 cm^{-1} . 从能量差的角度估计 (实际的共振级次未必就如此, 因为还有别的因素, 见下节), 二者共振的比例约为 1:4 (能量差 459 cm^{-1}) 和 1:5 (能量差 254 cm^{-1}). HNC 中 N-H 的伸缩振动的 ω_s 为 3653 cm^{-1} , 而弯曲的 ω_b 为 477 cm^{-1} . 因而, 它们之间可以有 1:7 (能量差 314 cm^{-1}) 和 1:8 (能量差 163 cm^{-1}) 的共振. 当 H 原子处在此二异构物之间的过渡态时, 我们可以设想 H 原子绕 C-N 核的弯曲振动的频率 ω_c 会变得低于 400 cm^{-1} , 此时和其仍处于 $3311 \sim 3653 \text{ cm}^{-1}$ 的伸缩振动便会有高次的多重共振耦合 (伸缩振动仍是量子数为 0、1、2 等低激发态, 非线性效应很小). HCP 的情形也类似^[9]. C-H 弯曲振动的 ω_b 为 698 cm^{-1} , 它会和 C-P 的伸缩振动 (ω_s 为 1301 cm^{-1}) 产生 1:2 的共振耦合. 当 C-H 的弯曲振动能量增大到足以到达线形 CPH 鞍点结构时, 其频率也会降低, 从而产生如 1:2 以上的高次共振耦合. 乙炔的情形比较复杂, C-H 的弯曲振动会和 C-H、C-C 的伸缩振动产生共振^[10]. 在过渡态, C-H 弯曲振动的频率也会降低从而与伸缩振动产生多重共振. 此体系牵涉到两个 C-H 弯曲振动, 3 个伸缩振动 (C-H, C-C), 所以它的过渡态的动力学和混沌现象会是很复杂的.

综上所述, 我们了解到, 弯曲振动所引致的过渡态是不稳定的, 它会伴随着多重共振的产生. 此多重

共振是由于弯曲振动频率的降低导致的与其它伸缩振动的多重耦合所致. 过渡态因之而具有的混沌显然与 Chirikov 所提及的多重共振的交叉重叠会导致混沌有关.

4 HCN、HNC 和其过渡态的情形

HCN、HNC 和其过渡态 (delocalized State) 是一个典型的由 H 的弯曲运动导致的异构物体系, 体系的势能曲线 (见图 3) 和其振动能级已有 *ab initio* 量子方法计算得到^[6,7] (完整的实验数据目前尚未得到). 我们将此体系的三个键 (H-C 或 H-N、H 的弯曲、C-N) 考虑为莫尔斯振子, 并以下标 1、2、3 表示, 则有以下能级表达式:

$$\omega_1(n_1 + \frac{1}{2}) + X_{11}(n_1 + \frac{1}{2})^2 + \omega_2(n_2 + 1) + X_{22}(n_2 + 1)^2 + \omega_3(n_3 + \frac{1}{2}) + X_{33}(n_3 + \frac{1}{2})$$

和其间的非谐项:

$$X_{12}(n_1 + \frac{1}{2})(n_2 + 1) + X_{13}(n_1 + \frac{1}{2})(n_3 + \frac{1}{2}) + X_{23}(n_2 + 1)(n_3 + \frac{1}{2})$$

此处 ω 、 X 分别为谐项、非谐项系数 (单位为 cm^{-1}); n 为振子的量子数.

振子之间还有能量的传递, 因而还有共振项:

$$\sum K_{k_1 k_2 k_3} O_1^{|k_1|} O_2^{|k_2|} O_3^{|k_3|}$$

此处 K 为共振的强度; k_1 、 k_2 、 k_3 的确定主要是考虑到 $k_1\omega_1 + k_2\omega_2 + k_3\omega_3$ 必须较小, 并且 $|k_1| + |k_2| + |k_3|$ (此表示共振的级次) 也不能太大. 当 $k_i > 0$ 时, O_i 取为 a_i^+ ; 当 $k_i < 0$ 时, O_i 取为 a_i . a_i^+ 、 a_i 表示二次量子化的产生、湮灭算符.

上述能级表达式为代数哈密顿量. 我们若取合适的基 $|n_1\rangle |n_2\rangle |n_3\rangle$ 空间, 对于过渡态 n_1 、 n_3 取值为 0、1、2, n_2 为 40~70, 这是因为过渡态主要是由 H 的高弯曲振动态引致的. 并假设一组 ω 、 X 、 K 值, 就可以构建相应的哈密顿矩阵, 从而求得能级. 经由和已知的量子能级^[7]相拟合, 则我们可以将 ω 、 X 、 K 系数确定下来. 这些结果列于表 1. 其中, 我们将 HCN 和 CNH 的能级分为两组. 这主要是考虑到能级的升高会导致不同的 ω 、 X 、 K 值 (计算的结果也确定了此点). 拟合能级的平均误差约为 10 cm^{-1} , 对于过渡态此值较小约为 5 cm^{-1} . 拟合时的收敛会引致这些系数的不确定性, 此值对 X 、 K 较敏感, 约

为 10% (对于过渡态此值为 5%) 整个拟合是在 Mathematica 和 MATLAB 软件环境下进行的。

HCN 的能级从 $713 \sim 23047 \text{ cm}^{-1}$ (对应于 HCN 的零点能, 对于 HNC 和过渡态均同)。我们将之分为两个区域, 从 $713 \sim 12328$ 和 $12364 \sim 23047 \text{ cm}^{-1}$ 。

在这两个区域的 ω 、 X 值大体相同, 如表 1 所示。二者较突出的不同在于低能级区域的 K 值很小, 表明共振的机制不突显。而在高能级区域, K 值, 主要是 K_{11-2} 、 K_{1-3-1} 、 K_{1-2-1} 、 K_{04-1} 则比较明显。这显示在 高能级区域, 弯曲振动的多重共振是存在的。

表 1 拟合得到的 HCN、HNC 和其间过渡态的 ω 、 X 、 K 的值 (单位为 cm^{-1}) 均对应于 HCN 零点能)

Table 1 The fitted ω 、 X 、 K (cm^{-1}) of HCN, HNC and the delocalized state (relative to the zero point energy of HCN)

	HCN		HNC		Delocalized state
	713 ~ 12328	12364 ~ 23047	5023 ~ 12703	12708 ~ 15505	15206 ~ 18346
ω_1	3442.1	3494.6	3284.1	3317.1	3342.22
ω_2	728.2	736.4	492.2	498.0	258.35
ω_3	2129.9	2109.4	2069.4	2046.0	2227.00
X_{11}	-51.4	-60.8	-69.4	-86.8	-91.66
X_{22}	-2.6	-3.7	-26.0	-5.3	0.11
X_{33}	-10.7	-7.3	-28.7	-29.1	-5.32
X_{12}	-19.1	-25.2	18.1	-32.7	-23.19
X_{13}	-15.9	-15.3	-93.5	-84.7	-27.41
X_{23}	-3.1	-3.7	-62.4	-36.9	-23.59
K_{03-1}			-9.3	-6.3	
K_{04-1}		-2.1		-5.8	
K_{10-2}	-2.9		-58.2	-46.8	
K_{11-2}		9.1	21.7	8.4	
K_{1-2-1}		3.2	-76.5	-73.9	-0.45
K_{1-3-1}		-5.6	13.6	8.7	-0.79
K_{1-4-1}					-0.13
K_{12-2}					1.09
K_{13-2}					0.17
K_{14-2}					-0.04

对于 HNC, 我们也将能级分为两个区域来拟合。低能级区域为 $5023 \sim 12703 \text{ cm}^{-1}$, 高能级区域为 $12708 \sim 15505 \text{ cm}^{-1}$ 。这两个区域的 ω 值也相近。和 HCN 不同的是弯曲振动的频率从 728、736 cm^{-1} 降至 492、498 cm^{-1} 。高能级区域的弯曲振动的非谐系数 X_{22} 比低能级区域的小。对于低能级区域, K_{10-2} 、 K_{11-2} 、 K_{1-2-1} 、 K_{1-3-1} 均突显。对于高能级区域, 除了这些共振明显外, K_{03-1} 、 K_{04-1} 也不是很小。这些均显示弯曲振动的多重共振现象。

对于过渡的非局域态 (delocalized State) 能级的范围为 $15205 \sim 18346 \text{ cm}^{-1}$ 。这时的 ω_2 显著变小了,

只有 258 cm^{-1} 。由于 n_2 值很大 (40 ~ 70), 所以拟合出来的 K 值就小了, 但这并不意味着共振项的值也小。相反地, 它们应仍很突出。 K_{1k_2-1} ($k_2 = -2, -3, -4$)、 K_{12-2} 、 K_{13-2} 均近乎相近的数量级大小。对于此体系多重共振是明显的。

此外, 值得注意的是 HNC 的高能级区的 X_{12} 、 X_{23} 值比较相近, 接近 (略大) 于过渡态的值。过渡态和 HNC 的高能级区的 X_{22} 也均比 X_{11} 、 X_{33} 小, 这也是值得注意 (虽然 HCN 的情况亦然), 说明了在高激发能级范围, H 的弯曲振动的特征是突显了。

5 模型的考虑

我们考虑一个伸缩振动和一个弯曲振动的耦合. 设它们都为莫尔斯振子, 能量分别为

$$E_s = \omega_s \left(n_s + \frac{1}{2} \right) + X_s \left(n_s + \frac{1}{2} \right)^2$$

$$E_r = \omega_r \left(n_r + \frac{1}{2} \right) + X_r \left(n_r + \frac{1}{2} \right)^2$$

它们的经典频率的比值为:

$$R \equiv \frac{\omega_s^c}{\omega_r^c} = \frac{\omega_s + 2X_s \left(n_s + \frac{1}{2} \right)}{\omega_r + 2X_r \left(n_r + \frac{1}{2} \right)}$$

R 大体可以表示多重共振的情形. 我们设 $\omega_s = 3000 \text{ cm}^{-1}$, $X_s = -100 \text{ cm}^{-1}$; $\omega_r = 1500 \text{ cm}^{-1}$, $X_r = -10 \text{ cm}^{-1}$. 弯曲振动过渡态的作用量(量子数) n_0 约为 74. 体系的基态能量为 2223 cm^{-1} , $R = 2$, 显示简单的 1:2 共振. 但是当能量到达距解离能 (57723 cm^{-1}) 1000 cm^{-1} 以下时, 在能级宽度 100 cm^{-1} 的范围内, R 虽然变大了, 可达 12, 仍为简单的共振. 超过距解离能 1000 cm^{-1} 以上时, 多重共振便开始出现了, 这时, R 可为 13、14. 当能量到达距解离能 500 cm^{-1} 时, R 可为 19~22. 可见, 在接近解离时多重共振是很突出的.

综上所述, 我们了解到, 弯曲振动所引致的过渡态是不稳定的, 它会伴随着多重共振的产生. 此多重共振是由于弯曲振动频率的降低导致的与其它伸缩振动的多重耦合所致. 过渡态因而具有的混沌显然

与 Chirikov 所提及的多重共振的交叉重叠会导致混沌有关. 此混沌运动之结构与特性如何, 人们至今尚了解有限, 这是一个令人感兴趣的涉及到基本物理、化学现象和原理的课题.

参 考 文 献

- [1] Wu Guozhen (吴国祯). *Chaos Theory of Molecular Vibration (分子振动的混沌理论)*, Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 2003.
- [2] Zheng Dunsheng (郑敦胜), Wu Guozhen (吴国祯). *Acta Phys. Sin. (in Chinese) (物理学报)*, 2002, **51**: 2229
- [3] Ott E. *Chaos in Dynamical Systems*, Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1994.
- [4] Lichtenberg A J, Leiberman M A. *Regular and Chaotic Dynamics*, Applied Mathematical Sciences, Vol. 38, New York Springer-Verlag, 1983.
- [5] Chirikov B V. *Phys. Rev.*, 1979, **52**: 263
- [6] Jacobson M P, Silbey R J, Field R W. *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**: 845
- [7] Bowman J M, Gazdy B, Bentley J A, et al. *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**: 308
- [8] Bentley J A, Huang C M, Wyatt R E. *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**: 5207
- [9] Ishikawa H, Field R W, Farantos S C, Joyeux M, Koput J, Beck C, Schinke R. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1999, **50**: 443
- [10] Wu G. *Chem. Phys.*, 2001, **269**: 93