

УДК 539.2

Хаотические уровни энергии трехатомной молекулы

А. Угулава¹, З. Токликишвили¹, С. Чхаидзе¹, Л. Чоторлишвили², Р. Абрамишвили¹¹1. Факультет точных и естественных наук тбилисского государственного университета им.И. Джавахишвили.²Institute für Physik, Universität Augsburg, 86135 Augsburg, Germany.

Аннотация

Внутреннее движение в молекулах, в которых осуществляются процессы изомеризации, характеризуется двумя существенно различающимися режимами движения – колебательными и вращательным. Квантовое уравнение движения описывающий процесс изомеризации, сводится к уравнению Матье и Хилла. Как известно, это уравнение обладает возможностью описать оба этих режима. В работе показано, что хаотическая область энергетического спектра характеризующего процесс изомеризации, соответствует области “сшивания” двух режимов движения.

Ключевые слова: Реакция изомеризации, динамическая стохастичность, нелинейная динамика, квантовый хаос

1. Введение

Динамическая стохастичность [1,2,3] возникает в той области значений параметров, где друг с другом граничат топологически различающиеся траектории. Траектории у границы выделяются большой чувствительностью к малым возмущениям. При малых возмущениях эти траектории принимают очень сложную форму, что является одним из выражений стохастичности.

Простейшим примером таких систем является маятник, который может совершать два различных типа движений – колебательные и вращательные. В большинстве своем, этим объясняется возрастающий интерес к тем физическим процессам, движение в которых сводится к движениям типа маятника.

Квантовый аналог динамической стохастичности – квантовый хаос [4,5] возникает в той же области значений параметров, что и динамическая стохастичность. В этом случае друг с другом граничат квантовые состояния двух разных симметрий. В граничной области происходит сложнейший процесс – энергетический спектр соответствующий симметрии одного вида преобразуется в энергетический спектр другого вида, что в свою очередь требует снятие вырождения соответствующего симметрии одного типа и возникновение вырождения, соответствующего симметрии второго вида. На графике отражающем энергетический спектр, этот процесс должен отобразиться общностью точек ветвления и слитых энергетических уровней. При преодолении этих точек возможна потеря системой информации о начальных условиях и ее переход из чистого состояния в смешанное. Смешанное состояние возникшее таким путем, будет состоянием выражающим квантовый хаос. С этого момента состояние системы уже не описывается волновой функцией и становится необходимым ее описание матрицей плотности [6,7,8].

Часто объектами реализации квантового хаоса являются многоатомные молекулы [9-12]. Например, квантовый хаос может осуществиться в такой многоатомной молекуле, одна из обобщенных координат которой выполняет крутильные колебания, которые переходят во вращающиеся движения [12] при увеличении амплитуды. Квантовый хаос характерен для такой переходной области.

С точки зрения квантового хаоса особый интерес представляют т.н. упругие молекулы, которые характеризуются способностью изомеризации [9,10]. Примером таких молекул служит цианид лития LiNC. Эта молекула содержит твердый фрагмент $C \equiv N$, связанный тройной связью и относительно легкий атом лития (Li), который способен выполнять угловые колебания относительно оси молекулы. Когда амплитуда колебаний достигает

порогового значения, атом лития отрывается от атома азота и переходит к атому углерода (рис.1а). При бо́льших энергиях он опять возвращается к атому азота и начинается процесс поочередного перескока, т.е. вращательное движение атома лития вокруг фрагмента $C \equiv N$.

При помощи численных методов был изучен энергетический спектр движения атома лития [9,10]. Было показано, что энергетический спектр состоит из эквидистантных и неэквидистантных областей. Энергетические уровни расположенные неэквидистантно соответствуют таким состояниям атома лития, при которых происходит переход от колебательного режима к вращательному режиму.

Целью нашей работы также является изучение энергетического спектра движения атома лития относительно твердого фрагмента $C \equiv N$. Но в отличие от работ [9,10], которые в основном опираются на численные методы, наш подход к проблеме будет более физическим: на основе численных данных мы аппроксимируем потенциальную энергию атома лития и с его помощью изучаем энергетический спектр на основе анализа уравнения Шредингера.

2. Потенциал изомеризации

Движение атома лития относительно твердого фрагмента $C \equiv N$, можно описать при помощи только двух координат R и θ (рис.1в). $\theta = 0^\circ$ и $\theta = 180^\circ$ соответствуют равновесным состояниям $Li-CN$ и $NC-Li$, соответственно. R - это расстояние между атомом лития и центром масс фрагмента $C \equiv N$.

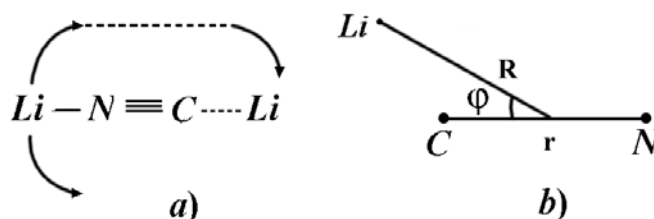


Рис.1. Реакция изомеризации в цианиде лития. а) движение атома лития относительно твердого фрагмента $C \equiv N$. в) координаты R и θ , описывающие атом лития.

Потенциальная энергия V движения атома лития относительно твердого фрагмента $C \equiv N$, было изучено в работе [9] (рис.2). Было показано, что потенциальная энергия имеет два отличающиеся друг от друга минимума при $\theta = 0^\circ$ и $\theta = 180^\circ$. Энергетическое расстояние между этими минимумами есть $V(180^\circ) - V(0^\circ) \approx 6.21 \text{ kcal/mol}$, а расстояние от минимума при $\theta = 0^\circ$ до максимума составляет $\approx 3.42 \text{ kcal/mol}$. В итоге, энергия изомеризации, т.е. расстояние от $V(180^\circ)$ до $V_{\max}$ составляет $\approx 9.63 \text{ kcal/mol}$ (рис.2).

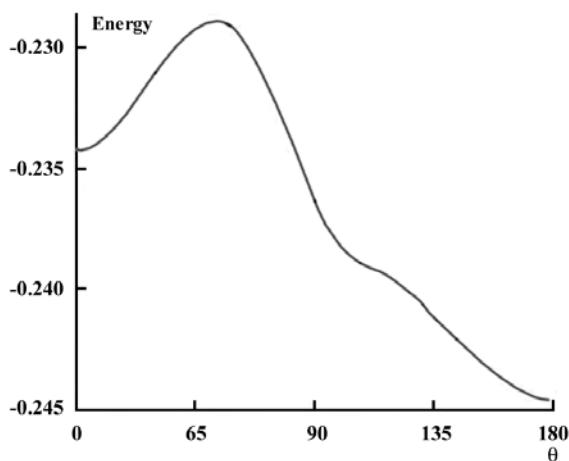


Рис.2. График потенциальной энергии $V(\theta)$, полученный численным методом [9]. По оси абсцисс отложен угол θ , а по оси ординат потенциальная энергия в атомных единицах ($1 \text{ a.m.u.} = 627.52 \text{ kcal/mol}$, $1 \text{ kcal/mol} = 7 \cdot 10^{-21} \text{ J}$).

Легко проверить, что потенциальная энергия изомеризации аппроксимируется формулой

$$V(\theta) = C + \alpha_1 \cos \theta - \alpha_2 \cos^2 \theta,$$

где $\alpha_1 < 2\alpha_2$. Действительно, точки минимума потенциальной энергии $V(\theta)$ есть $\theta = \pi n$, а точки максимума $\theta_{\pm} = \pm \arccos \frac{\alpha_1}{2\alpha_2} + 2\pi n$. Если $\alpha_1 \rightarrow 2\alpha_2$, то $\theta_+ \rightarrow \theta_- \rightarrow 2\pi n$. Это означает, что минимумы в точках $2\pi n$ исчезают, а смежные с ними максимумы сливаются друг с другом. Поэтому $\alpha_1 < 2\alpha_2$ представляет собой условие существования двух ям разных глубин.

Отчет потенциальной энергии $V(\theta)$ начнем с более глубокого минимума $V[(2n+1)\pi]$. Тогда $C = \alpha_1 + \alpha_2$, а для определения численных значений α_1 и α_2 получим уравнения $V(\theta) = 2\alpha_1$, $V(\pi) = 0$, $V_{\max} = V(\theta_{\pm}) = \frac{(2\alpha_2 + \alpha_1)^2}{4\alpha_2^2}$, откуда для вышеприведенных численных значений получим $\alpha_1 = 3.245 \text{ kcal/mol}$ и $\alpha_2 = 6.243 \text{ kcal/mol}$.

График аппроксимированной потенциальной энергии показан на рис.3. Следует отметить, что существование разновысотных минимумов потенциала характерно для таких процессов изомеризации, твердый фрагмент которых несимметричен [13].

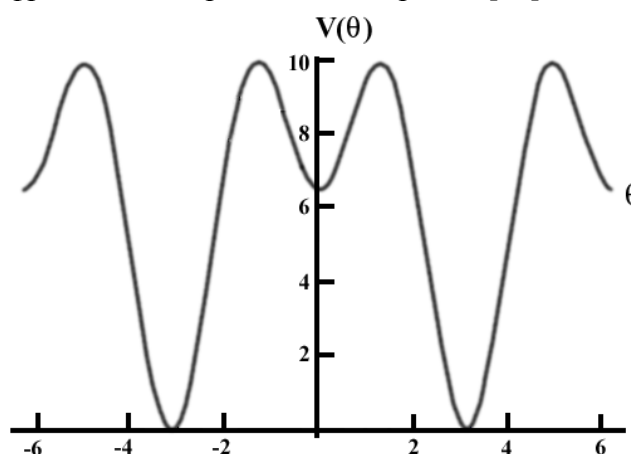


Рис.3. Потенциальная энергия атома лития, отображающая процесс изомеризации. График построен для потенциальной энергии $V(\theta) = \alpha_2 + \alpha_1 + \alpha_1 \cos \theta - \alpha_2 \cos^2 \theta$, когда $\alpha_1 < 2\alpha_2$.

Функция Гамильтона, описывающая движение атома лития по отношению твердого фрагмента $C \equiv N$, будет иметь вид

$$H = \frac{P_\theta^2}{2I} + V(\theta), \quad (1)$$

где $I = M_1 R^2 + M_2 r^2$ - момент инерции, а P_θ - обобщенный импульс, соответствующий циклической переменной θ .

$$\frac{1}{M_1} = \frac{1}{m_{Li}} + \frac{1}{m_N + m_C}, \quad \frac{1}{M_2} = \frac{1}{m_N} + \frac{1}{m_C}, \quad (2)$$

$$V(\theta) = \alpha_2 + \alpha_1 + \alpha_1 \cos \theta - \alpha_2 \cos^2 \theta. \quad (3)$$

m_{Li} , m_N и m_C - есть соответственно массы атомов лития, азота и углерода. В выражении (1) не принято во внимание радиальное движение атома лития и подразумевается, что он находится на каком то среднем расстоянии от фрагмента $C \equiv N$.

3. Классическое рассмотрение. Фазовый портрет

Рассмотрим сперва движение атома лития относительно твердого фрагмента классически. Для простоты изучим это движение для энергии $E > 2\alpha$. Как будет видно, эти значения энергий включают в себя интересные для нас режимы колебания и вращения.

Для получения уравнения движения напомним интеграл энергии

$$\frac{I\dot{\theta}^2}{2} + \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_1 \cos \theta - \alpha_2 \cos^2 \theta = E, \quad (4)$$

При помощи этого интеграла движения можно получить период вращения атома лития вокруг фрагмента $C \equiv N$

$$T_+ = 2\sqrt{\frac{I}{2}} \int_0^\pi \frac{d\theta}{\sqrt{E - U(\theta)}} = 2\sqrt{\frac{I}{2}} \sum_{\pm} F(\gamma_{\pm}, r),$$

$$\text{где } \gamma_{\pm} = \arcsin \left(\left(1 \pm \frac{\alpha_1}{2\alpha_2} \right) \sqrt{\frac{a^2 + 1}{a^2 + \left(1 \pm \frac{\alpha_1}{2\alpha_2} \right)^2}} \right), \quad a^2 = \frac{E}{\alpha_2} - \left(1 + \frac{\alpha_1}{2\alpha_2} \right)^2, \quad r = \sqrt{\frac{(1-b)(c+1)}{(1-c)(b+1)}},$$

$$b = \frac{\alpha_1}{2\alpha_2} + \sqrt{\left(1 + \frac{\alpha_1}{2\alpha_2} \right)^2 - \frac{E}{\alpha_2}}, \quad c = \frac{\alpha_1}{2\alpha_2} - \sqrt{\left(1 + \frac{\alpha_1}{2\alpha_2} \right)^2 - \frac{E}{\alpha_2}}, \quad \text{Здесь } F(\alpha, k) = \int_0^\alpha \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - k^2 \sin^2 \varphi}}$$

- эллиптическая функция первого рода.

В пределе сверху, когда $E \rightarrow +E_c = \frac{(2\alpha_2 + \alpha_1)^2}{4\alpha_2}$, тогда $a \rightarrow 0$, $\gamma_{\pm} \rightarrow \frac{\pi}{2}$, $r \rightarrow 1$, а

период вращения

$$T_+ \rightarrow +T_c = 4\sqrt{\frac{I}{2\alpha_2}} F\left(\frac{\pi}{2}, r \rightarrow 1\right) = 4\sqrt{\frac{I}{2\alpha_2}} \ln \frac{4}{\sqrt{1-r^2}} \rightarrow \infty.$$

Следовательно, когда $E \rightarrow +E_c$, период вращения логарифмически стремится к бесконечности. Аналогично можно вычислить период T_- колебательных движений. Эти вычисления мы не приводим здесь. Отметим только, что в пределе логарифмически расходится и период колебательных движений, когда $E \rightarrow -E_c$, т.е. если $E \rightarrow -E_c$, то $T_- \rightarrow -T_c \rightarrow \infty$.

Как правило, существование логарифмически расходящегося периода указывает на наличие двух различных режимов движения и существование между ними граничной траектории – сепаратрисы. То есть сепаратриса достигается на энергиях $E = E_c$.

При помощи выражения (4) можно построить фазовый портрет на плоскости $(\dot{\theta}, \theta)$. Как видно из рисунка 4, фазовый портрет состоит из замкнутых (эллиптических) траекторий, которые соответствуют колебательному процессу и волновых траекторий, описывающих вращательное движение. Чередование по оси θ эллиптических траекторий двух различных размеров, вызвано наличием двух различных минимумов потенциальной энергии. Таким образом, как видно, для атомов лития возможны два типа движения – колебательные, когда

$E < \frac{(2\alpha_2 + \alpha_1)^2}{4\alpha_2}$ и вращательные, когда $E > \frac{(2\alpha_2 + \alpha_1)^2}{4\alpha_2}$. Из рисунка видно, что эти два типа

движения отделены сепаратрисой.

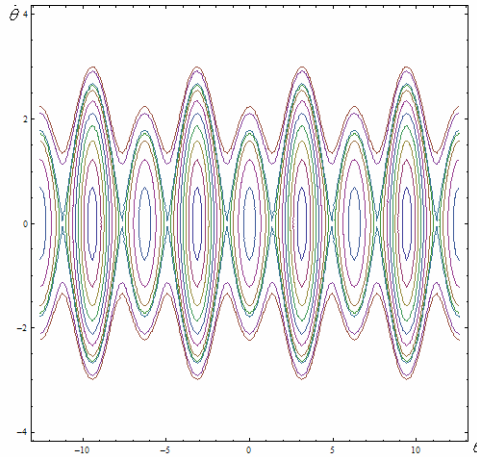


Рис.4. Фазовый портрет соответствующий процессу изомеризации, построенный при помощи уравнения (4).

4. Квантовомеханическое рассмотрение движения. Уравнение Матье-Хилла-Шредингера.

Сейчас рассмотрим движение атома лития относительно фрагмента $C \equiv N$ квантовомеханически. Функцию Гамильтона (1) заменим оператором Гамильтона

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2I} + V(\theta), \quad (5)$$

где $\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \theta}$ - оператор импульса. Тогда уравнение Шредингера будет иметь вид

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2} + (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_1 \cos \theta - \alpha_2 \cos^2 \theta) \psi = \varepsilon \psi. \quad (6)$$

Произведем замену $\theta \rightarrow 2\theta$ и введем обозначения

$$E = \frac{8I}{\hbar^2} \left(\varepsilon - \alpha_1 - \alpha_2 + \frac{\alpha_2}{2} \right), \quad q_1 = \frac{8I}{\hbar^2} \alpha_1, \quad q_2 = -\frac{8I}{2\hbar^2} \alpha_2.$$

Тогда, простыми преобразованиями, из уравнения (6) получим

$$\frac{d^2 \psi}{d\theta^2} + (E - 2\lambda(q_1 \cos 2\theta + q_2 \cos 4\theta)) \psi = 0. \quad (7)$$

Для простоты мы ограничимся исследованием зависимости энергетических уровней от одного (а не от двух) параметра и с этой целью в (7) ввели параметр λ . Эту зависимость мы исследуем при заданных значениях q_1 и q_2 . Энергетический спектр исходной задачи получим при $\lambda = 0.5$. Уравнение Шредингера приняло вид, известный под названием уравнения Хилла, из которого в свою очередь при $q_1 \rightarrow 0$ получается уравнение Матье. По известной методике [13] решения этого уравнения будем искать в виде рядов Фурье

$$\begin{aligned} Ce_{2n}(z; \lambda; q_1, q_2) &= \sum_{r=0}^{\infty} A_{2r}^{(2n)}(\lambda) \cos 2rz, \\ Ce_{2n+1}(z; \lambda; q_1, q_2) &= \sum_{r=0}^{\infty} A_{2r+1}^{(2n+1)}(\lambda) \cos(2r+1)z, \\ Se_{2n+1}(z; \lambda; q_1, q_2) &= \sum_{r=0}^{\infty} B_{2r+1}^{(2n+1)}(\lambda) \sin(2r+1)z, \\ Se_{2n+2}(z; \lambda; q_1, q_2) &= \sum_{r=0}^{\infty} B_{2r+2}^{(2n+2)}(\lambda) \sin(2r+2)z. \end{aligned} \quad (8)$$

Подставляя эти значения в уравнение (7) и приравнявая коэффициенты при одинаковых гармониках, получим рекуррентные соотношения для коэффициентов A_{2r} , A_{2r+1} , B_{2r} , B_{2r+1}

(верхние индексы опущены). Например, для первого ряда уравнений (8) эти соотношения имеют вид:

$$\begin{aligned} r=0 \quad & aA_0 - \lambda q_1 A_2 - \lambda q_2 A_4 = 0, \\ r=1 \quad & (a-4)A_2 - 2\lambda q_1 A_0 - \lambda q_1 A_4 - \lambda q_2 A_2 - \lambda q_2 A_6 = 0, \\ r=2 \quad & (a-16)A_4 - \lambda q_1 A_2 - \lambda q_1 A_6 - 2\lambda q_2 A_0 - \lambda q_2 A_8 = 0, \\ r=3 \quad & (a-36)A_6 - \lambda q_1 A_4 - \lambda q_1 A_8 - \lambda q_2 A_2 - \lambda q_2 A_{10} = 0 \\ r \geq 4 \quad & (a-4r^2)A_{2r} - \lambda q_1 A_{2(r-1)} - \lambda q_1 A_{2(r+1)} - \lambda q_2 A_{2(r-2)} - \lambda q_2 A_{2(r+2)} = 0. \end{aligned} \quad (9)$$

Это – бесконечная система уравнений, которая устанавливает связь между коэффициентами A_{2r} . Для того, чтобы она имела нетривиальное решение, необходимо чтобы $\text{Det}(A_{ij}) = 0$, где

$$\begin{aligned} A_{ij} = & (a-4(i-1)^2)\delta_{ij} - \lambda q_1 \delta_{i+1,j} - \lambda q_2 \delta_{i+2,j} - \lambda q_1 \delta_{i,j+1} - \lambda q_2 \delta_{i,j+2} - \\ & - \lambda q_1 \delta_{i;2} \delta_{j;1} - \lambda q_2 \delta_{i;3} \delta_{j;1} - \lambda q_2 \delta_{i;2} \delta_{j;2} \quad i=1 \dots \infty, \quad j=1 \dots \infty, \end{aligned} \quad (10)$$

есть элементы матрицы, составленной из коэффициентов системы уравнений (9) и записанные с помощью символа Кронекера. Аналогично получаются рекуррентные соотношения для коэффициентов A_{2r+1} , B_{2r} и B_{2r+1} , детерминанты матриц и характеристические уравнения, численное решение которых дают энергетический спектр.

5. Количественная оценка энергетического спектра

Для количественной оценки энергетического спектра вычислим сперва численные значения параметров q_1 и q_2 , входящих в уравнение Матье-Хилла (7).

Применяя полученные значения α_1 и α_2 , принимая во внимание массы атомов углерода, азота и лития ($m_C = 19.92 \cdot 10^{-27}$ kg, $m_N = 23.24 \cdot 10^{-27}$ kg, $m_{Li} = 11.62 \cdot 10^{-27}$ kg) и значения линейных параметров r и R из работы [9] ($r = 2.186a_0 = 11.57 \cdot 10^{-11}$ m, $R = 4.05a_0 = 21.43 \cdot 10^{-11}$), при помощи уравнений (2), получим $q_1 = \frac{8I}{\hbar^2} \alpha_1 \approx 9300$ и

$q_2 = -\frac{8I}{2\hbar^2} \alpha_2 \approx -8942$. Опираясь на полученные значения q_1 и q_2 и численные решения характеристического уравнения, возможно построение энергетического спектра функций Матье-характеристик $E(\lambda)$ (рис.5).

Как видно из рис.5а, при низких энергиях имеем уровни, расположенные эквидистантно, что соответствует колебаниям атома лития вблизи молекулы азота, т.е. колебательным движениям в глубокой ($\theta = 0^\circ$) яме (рис.3). Когда энергия атома лития $\varepsilon \geq 6$ kcal/mol, начинается поочередной переход из одной ямы в другую и обратно, которому на рис.5а соответствуют неэквидистантно расположенные уровни.

Спектр полученный нами качественно совпадает с картиной, полученной в работе [10]. В обоих случаях неэквидистантные уровни появляются в одном и том же интервале энергий.

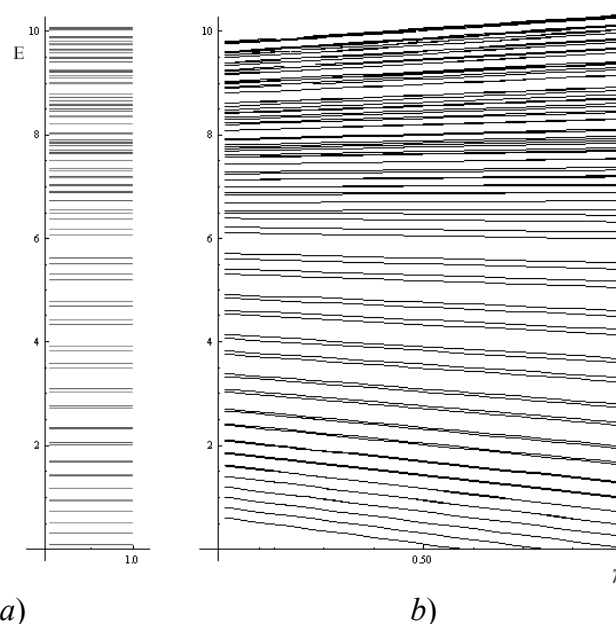


Рис.5. Спектр движения атома лития вокруг фрагмента $C \equiv N$. Спектр представленный на рис.5a получается из рис.5b с помощью проектирования на энергетическую ось значений энергий при $\lambda = 0.5$.

а) видна неэквиливантность энергетических уровней атома лития на энергиях $\varepsilon \geq 6$ kcal/mol. В этой области осуществляется переход от колебательного режима к вращательному.

б) энергетический спектр зависящий от параметра λ .

Заключение

Нахождение энергетического спектра состояний, соответствующий процессу изомеризации, сводится к нахождению собственных значений уравнения Матье-Хилла.

Энергетический спектр движения атома лития включает область $\varepsilon < 4$ kcal/mol, где уровни расположены эквидистантно. Эти уровни соответствуют малым колебаниям атома лития около изомерных состояний. При относительно высоких энергиях, когда уровень энергии достигает половины высоты барьера и превышает $\varepsilon_k \geq 6$ kcal/mol, начинаются уровни расположенные не эквидистантно.

Следует отметить, что система рассмотренная нами интегрируема. Поэтому общность не эквидистантных (хаотических) уровней не является проявлением квантового хаоса, хотя он может появиться при возмущении этих состояний периодической силой, как это показано на примере квантового маятника [7,8].

Литература

- [1] Lichtenberg A.J and. Liberman M.A. Regular and Stochastic Motion. New York, Springer-Verlag, 1983.
- [2] Sagdeev R.Z., Usikov D. A. and Zaslavsky G.M.. Nonlinear Physics Harwood, New York, Acad. Publ., 1988
- [3] Alligood K.T., Sauer T.D., York J. Chaos and Introduction to Dynamical Systems New York, Springer, 1996.
- [4] St ckmann H.J. Quantum Chaos. An Introduction Cambridge, Cambridge Univ. Press, 1993.
- [5] Haake F. Quantum Signatures of chaos Berlin: Springer, 2001.
- [6] Chotorlishvili L., Ugulava A. Physica D, 2010., 239, 103.
- [7] Ugulava A., Chotorlishvili L. and Nickoladze K.. Phys. Rev. 2004, E70, 026219.
- [8] Ugulava A., Chotorlishvili L. and Nickoladze K. Phys. Rev. E71, 2005, 056211.
- [9] Esser R., Tennyson J. and Wormer P.E.S. Chemical Physics Letters. 1982, Vol. 89, №3, pp.223-227.
- [10] Arranz F.J., Borondo F., Benito R.M. Eur. Phys. J. Ser. D, 1998, Vol. 4, p 181-187.
- [11] Eryomin V.V., Umanskii I.M., Kuz'menko N.E. Chem. Phys. Lett. 2000, 316,

No.3-4, 303.

- [12] Ugulava A., Chotorlishvili L., Gvardgaladze T., and Chkhaidze S. Modern Physics Letters, 2007, Vol. 21, No.7, pp. 415-430.
- [13] Herzberg G. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, New-York, 1945.
- [14] McLachlan N.W. Theory and Application of Mathieu Functions. Oxford, 1947.

Article received: 2011-01-31