ПРИРОДА

№ 2, 2004 г.

Еремин В.В.

Квантовый хаос в химии

04-02.qxd 23.01.03 12:40 Page 20

Квантовый хаос в химии

В.В.Еремин

Многие события в нашей жизни определяются движением, которое в широком смысле понимают как изменение каких-либо свойств систем во времени. Наибольший интерес для исследователей всегда представляют именно меняющиеся системы. Их поведение можно описать с помощью дифференциальных или разностных уравнений. Многие из тех, что используются в химии, например уравнения химической кинетики или уравнения классической механики, можно представить в общем виде [1]:

$$\frac{dX}{dt} = F(X, \lambda, t), \qquad (1)$$

где t — время; $X(t)$ — переменные, характеризующие систему (скажем, концентрации веществ или координаты и импульсы ядер в химической реакции); λ — набор управляющих параметров, которые зависят от условий эксперимента, таких как температура реакции или общая энергия ядер.

Если следить за поведением системы не постоянно, а через некоторые промежутки времени, то можно применить не дифференциальное уравнение (1), а эквивалентное разностное:

$$X_{n+1} = F(X_n, \lambda), \qquad (2)$$

где функция $X(t)$ берется в определенные моменты времени: $X_n = X(t_n)$.

Вадим Владимирович Еремин, кандидат физико-математических наук, доцент химического факультета Московского государственного университета им.М.В.Ломоносова. Научные интересы сосредоточены в области квантовой динамики молекул.

Все колоссальное многообразие динамических явлений в системах, описываемых уравнениями (1) и (2), определяется видом функции F. Лишь сравнительно недавно, около 40 лет назад, стало понятно, что даже при достаточно простых функциях F уравнениями движения (1) или (2) можно выразить невероятно сложное поведение динамических систем. Самое интересное и нетривиальное происходит там, где функция F нелинейна, а переменных больше одной. Такие системы способны к качественно разным типам поведения: от строго регулярного, периодического и предсказуемого до полностью хаотического. Переход же от одного типа поведения к другому обеспечивается изменением начальных условий или управляющих параметров.

Мы обсудим источники возникновения хаоса, изменение его свойств при переходе от классических систем к квантовым, рассмотрим некоторые особенности хаоса в химии и проявления в квантовых молекулярных системах.

Что такое классический хаос?

Интуитивно понятие хаоса определить довольно просто. С точки зрения здравого смысла — это полное отсутствие порядка (в мыслях или на рабочем столе) или абсолютно непредсказуемое поведение системы и невозможность сделать какие-либо прогнозы даже на ближайшее будущее. Конкретнее, *хаос — это нерегулярное, апериодическое изменение состояния динамической системы, обладающее свойствами случайного процесса* [2].

В этом определении под словом «динамическая» понимается реальная система (физическая, химическая или биологическая), параметры которой изменяются во времени и, самое главное, ее эволюция *однозначно* определяется начальными условиями. Последнее свойство называют *детерминизмом.* Поведение детерминированной системы подчиняется четким законам, которые выражены в виде дифференциальных или разностных уравнений, причем каждое предшествующее состояние системы строго определяет все последующие. Чтобы в системе появился хаос, необходима (но недостаточна!) нелинейность функции F в дифференциальном (1) или разностном (2) уравнениях, т.е. $F(X) \neq a + bX$.

Слово «апериодическое» означает, что поведение системы не повторяется и поэтому, несмотря на ее детерминированность, нельзя сделать надежных предсказаний о ее будущем.

Наконец, «случайный процесс» — это функция, которая в любой момент времени может принимать значения, подчиняющиеся вероятностным законам.

С учетом этих пояснений, приведенное уже определение хаоса можно сформулировать так: *хаос — это нерегулярное поведение детерминированной системы, которое описывается нелинейными уравнениями движения.*

Такой хаос называют детерминированным [3]. В отличие от бытового, он характеризуется разными количественными показателями и может иметь четкую, хотя и глубоко скрытую внутреннюю структуру. Более того, существует много разных видов хаоса: слабый, сильный, с перемешиванием и др. [4]. Количественные и качественные его характеристики, а также механизмы зарождения и развития зависят от свойств самой системы. Различают два основных типа динамических систем: *консервативные*, в которых энергия остается неизменной во времени, и *диссипативные*, в которых она уменьшается за счет трения или рассеяния. В отсутствие внешних полей молекулы и атомы представляют собой консервативные системы. Примеры диссипативных систем — жидкость или газ, движение которых обусловлено градиентом температуры.

Наиболее наглядно хаос можно определить с помощью классических траекторий в фазовом пространстве, т.е. в совместном пространстве координат и импульсов частиц [1]. Если частица движется под действием некоторых сил в N измерениях, то ее координаты и проекции импульса есть функции времени: $q_i = q_i(t)$, $p_i = p_i(t)$, $i = 1, ..., N$. Состояние системы в заданный момент описывается точкой в фазовом пространстве, а ее движение — траекторией, $x(t)$ (x — совокупность координат и импульсов). Начальные условия для движения могут быть различны: каждой исходной точке соответствует выходящая из нее траектория. Если движение хаотическое, любые две траектории, даже в какой-то момент находящиеся очень близко, начнут с большой скоростью удаляться друг от друга по закону:

$$|x(t) - x'(t)|_{\text{хаотич}} \sim \exp(Lt),$$

где показатель экспоненты L служит количественной характеристикой хаоса и называется показателем Ляпунова. При регулярном (нехаотическом) движении фазовые траектории также разбегаются, но медленнее, по степенному закону:

$$|x(t) - x'(t)|_{\text{рег}} \sim t^{\alpha}.$$

Наглядный пример разбегания траекторий дает движение бильярдных шаров на столе особой формы, так называемом стадионе (рис.1). Он представляет собой две полуокружности одинакового радиуса, соединенные параллельными отрезками. Математики доказали, что при любой энергии движение в такой системе сильно хаотическое. Уже после двух-трех отражений от полукруглых стенок пучок близких траекторий начинает рассеиваться. Математики придумали еще много других бильярдов («гусеницу», «веер», «Африку», «лимон») и исследовали возможность возникновения в них хаоса [5].

Физикам из Англии и Японии удалось экспериментально создать бильярд-«стадион» в полупроводнике, состоящем из тонкого слоя (22 нм) арсенида галлия GaAs, зажатого между слоями AlGaAs. Роль бильярдных шаров в таком устройстве играют электроны. Они свободно двигаются между стенками потенциальной ямы, и при наложении сильного магнитного поля их движение становится хаотическим [6].

Эффект экспоненциального разбегания хаотических траекторий называют чувствительностью

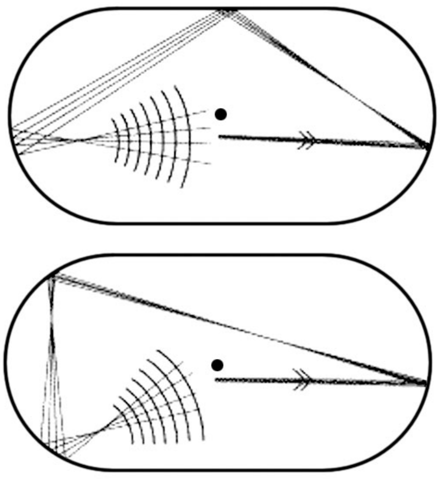

Рис.1. Разбегание соседних шаров на бильярде в форме стадиона. Движение становится хаотическим в результате отражения шаров от круглых стенок [16].

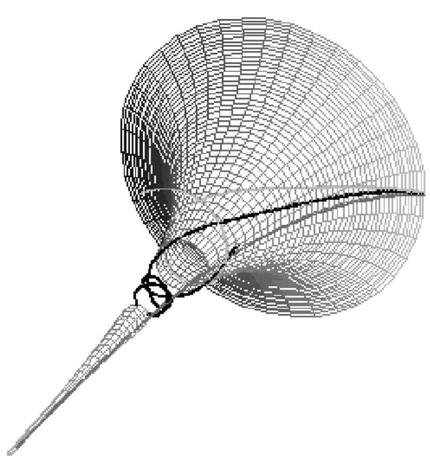

Рис.2. Разбегание и переплетение траекторий при хаотическом движении в ограниченном фазовом пространстве.

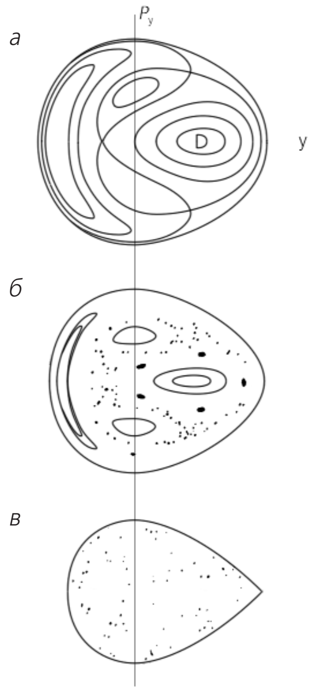

Рис.3. Сечения Пуанкаре для двумерного движения в потенциальном поле $U(x,y) = {}^1/_2x^2 + {}^1/_2y^2 + x^2y - y^3/3$. При низкой энергии $E = 1/12$ движение регулярно (*а*), если ее повысить до $E = 1/8$, появляются области хаотического движения (*б*); дальнейшее повышение до $E = 1/6$ приведет к полному хаосу [17]. Все точки, расположенные не на замкнутых кривых, принадлежат одной-единственной траектории.

к начальным условиям, или *эффектом бабочки*. Это название было предложено метеорологом Э.Н.Лоренцем, который открыл детерминированный хаос [7]. Уравнения, описывающие динамику воздушных потоков в земной атмосфере, оказались чрезвычайно неустойчивы к изменению начальных условий. Так, взмах крыла бабочки в одной части Земли может, в принципе, через определенное время вызвать ураган на другом конце Земли. Это означает, в частности, что надежно предсказать погоду на сколько-нибудь длительный срок невозможно.

Расстояние между экспоненциально разбегающимися траекториями не может увеличиваться бесконечно, так как энергия любой системы конечна, и поэтому фазовое пространство ограничено. Разбегающиеся траектории отражаются от его границ и быстро переплетаются (рис.2), создавая иллюзию абсолютно случайного движения, которое на самом деле строго детерминировано.

Отличить хаос от периодического движения можно даже по одной-единственной траектории. Для этого строят так называемые *сечения Пуанкаре*: выбирают какую-либо плоскость в фазовом пространстве и рассматривают точки, в которых ее пересекает траектория. Когда движение системы регулярно, сечение Пуанкаре представляет собой несколько замкнутых траекторий или всего несколько точек (рис.3,*а*). Но если увеличить энергию, в системе зарождается хаос: часть периодических траекторий превращаются в хаотические, для которых характерно нерегулярное заполнение сечения, и тогда области регулярного и хаотического движения сосуществуют (рис.3,*б*). Дальнейшее увеличение энергии повлечет за собой превращение всех траекторий в хаотические. При хаотическом движении одна-единственная траектория со временем равномерно заполнит всю плоскость сечения, пересекая ее в разных местах случайным образом (рис.3,*в*).

Хаотическое поведение выражается не только непрерывными, но и дискретными, разностными уравнениями (2). Ярким примером служит отображение Арнольда [8], в котором динамика точки с начальными координатами (x_0, y_0) описывается следующими разностными уравнениями:

$$x_{n+1} = x_n + y_n \ (\mathrm{mod}\ 1)$$
$$y_{n+1} = x_n + 2y_n \ (\mathrm{mod}\ 1),$$

где (mod 1) означает дробную часть суммы. Это двумерное отображение соответствует тому, что при каждой итерации единичный квадрат растягивают определенным образом, разрезают и обратно собирают в единичный квадрат. В результате уже за одну итерацию фотография кота, например, помещенная в квадрат, искажается до неузнаваемости (рис.4). Такого рода сильно хаотические дискретные отображения используются при анализе движения шарика в некоторых типах бильярдов [8].

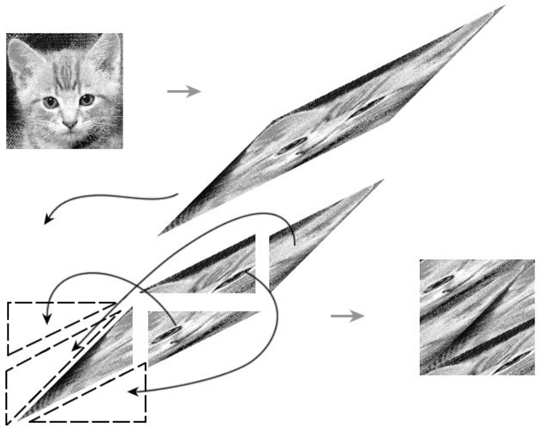

Рис.4. Преобразование фотографии кота под действием отображения Арнольда.

Исследования последних трех десятилетий показали, что хаотические системы в самых разных областях природы и общества не случайны: их не просто много, а подавляющее большинство. Скорее, исключение составляют системы, движение в которых регулярно. Естественно возникает вопрос: если хаоса вокруг так много, почему его обнаружили так недавно? Ответ не сложен: раньше не было компьютеров. Дело в том, что открытие детерминированного хаоса почти совпало с созданием компьютеров, которые численно, с высокой точностью, могут решать классические уравнения движения. Без компьютера, в аналитическом виде решаются только некоторые дифференциальные или разностные уравнения специального вида. Когда точного решения нет, необходим численный анализ. Только подробные компьютерные расчеты могли привести к открытию упомянутого «эффекта бабочки» и многих других проявлений хаоса в динамических системах.

Что такое квантовый хаос?

В квантовой механике в силу принципа неопределенности понятие траектории сильно видоизменяется, хотя отнюдь не пропадает. Принцип неопределенности для координаты и импульса

$$\Delta p \cdot \Delta q \geq \hbar$$

($\hbar = 1.05 \cdot 10^{-34}$ Дж·с — постоянная Планка) требует, чтобы все точки внутри области фазового пространства объемом не более $\hbar$ соответствовали одному и тому же квантовому состоянию. Исходя из этого, две траектории не могут находиться слишком близко друг к другу, а затем разойтись. Тонкие свойства классического хаоса квантовая механика сильно «огрубляет», поэтому он должен обнаруживать себя в ней иначе и иметь другие характеристики, чем в классической механике [9]. Так, например, «эффекта бабочки» в квантовой динамике нет. Вообще, *в квантовых системах хаоса меньше, чем в классических, и он имеет другой характер.* Поэтому для описания квантовых свойств систем, классическое поведение которых хаотично, вместо термина «квантовый хаос» иногда используют более мягкое название «квантовая хаология» [10].

При изучении квантовых систем используют два основных подхода: стационарный и нестационарный. В первом рассматриваются не зависящие от времени свойства: стационарные волновые функции и уровни энергии; во втором изучаются динамические характеристики системы: зависящие от времени волновые функции (*волновые пакеты*) и связанные с ними величины, например средние значения координат, импульсов или энергии. Каждое из этих стационарных или динамических свойств имеет свои особенности в хаотических системах. Мы рассмотрим только стационарные проявления квантового хаоса.

В первую очередь интересно посмотреть, как выглядят волновые функции квантовых систем, для которых классические аналоги полностью хаотичны. При исследовании бильярда типа «стадион» был обнаружен удивительный факт: волновые функции квантовой частицы, свободно движущейся в «стадионе», хаотичны при высокой энергии, но регулярны при низкой [11]. Напомним, что движение классической частицы в «стадионе» полностью хаотично при любой, даже самой низкой энергии. Следовательно, *однозначного соответствия между классическим и квантовым хаосом нет.* Это лишний раз подтверждает, что в квантовом мире хаоса меньше, чем в классическом.

Тем не менее квантовый хаос проявляется в волновых функциях, как показал американский физик Э.Хеллер в 1984 г. [12]. Он обнаружил, что во многих случаях волновые функции высоковозбужденных состояний «стадиона» имеют повышенные значения (т.е. сгущаются) вблизи классической траектории, по которой двигалась бы классическая частица при этой же энергии. Такие области сгущения волновой функции Хеллер назвал «шрамами» (англ. термин — scars). Оказалось, что они характерны не только для «стадиона», но и для других бильярдов, например «лимона» (рис.5). В нем, в отличие от «стадиона», и в классическом случае может проявляться как хаотическое, так и регулярное поведение в зависимости от энергии частицы.

Другая важная характеристика квантовых систем — уровни энергии. В противоположность волновым функциям, здесь существуют строгие

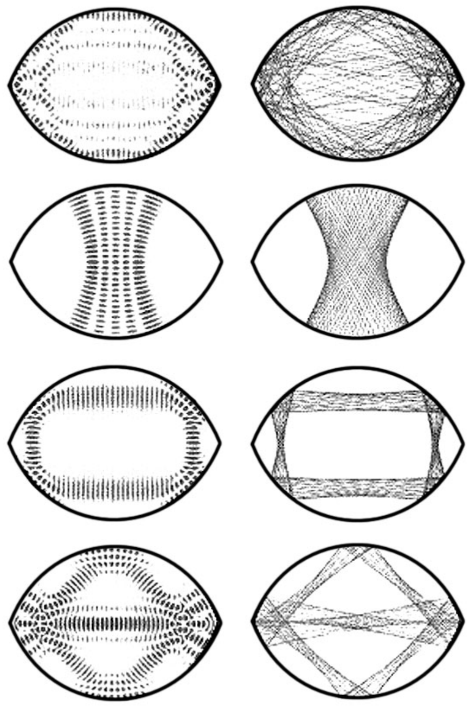

Рис.5. Волновые функции (слева) и классические траектории (справа) частицы, движущейся в бильярде «лимон». Первый ряд соответствует хаотическому движению, три других ряда — регулярному [16].

критерии, которые отличают регулярное поведение от хаотического. В регулярной системе уровни энергии образуют четкие последовательности, которые можно описать с помощью определенных квантовых чисел. В полностью хаотической системе квантовых чисел нет вообще: уровни энергии расположены случайным образом, и их можно только перенумеровать по порядку.

Еще одно отличие имеет статистический характер. Если рассмотреть все возможные расстояния ΔE между соседними уровнями энергии, то получится некоторая функция распределения $f(\Delta E)$. Для квантовой системы с регулярным поведением эта функция имеет вид:

$$f(\Delta E) \sim \exp(-\mathrm{const}\cdot\Delta E).$$

Она максимальна при $\Delta E\to 0$. Это означает, что уровни энергии как бы притягиваются друг к другу. Для систем с хаотическим поведением функция распределения $f(\Delta E)$ сложнее:

$$f(\Delta E) \sim (\Delta E)^n \exp[-\mathrm{const}\cdot(\Delta E)^2],$$

где целое число n зависит от типа системы. Эта функция имеет максимум при $\Delta E\neq 0$ и стремится к 0 при $\Delta E\to 0$. В такой системе уровни энергии отталкиваются друг от друга.

Кроме энергетических уровней и волновых функций, известны и другие проявления квантового хаоса, связанные, в частности, с вероятностями переходов между квантовыми состояниями [13].

Квантовый хаос в химии

Хаос в классическом смысле довольно распространен в химии. Так, даже один из простейших атомов — атом гелия — представляет собой полностью хаотическую систему: классическое движение одного ядра и двух электронов под действием сил электростатического притяжения и отталкивания крайне нерегулярно. Хаос можно наблюдать и в атоме водорода, но для этого его надо поместить в сильное магнитное поле и тогда движение электрона станет хаотическим.

Самый известный случай хаоса в химии — колебательная реакция Белоусова—Жаботинского. Эта очень сложная реакция включает несколько десятков элементарных стадий. Зависимость концентраций промежуточных веществ от времени описывается сильно нелинейными кинетическими уравнениями, которые при определенных начальных условиях имеют хаотические решения. Реакция Белоусова—Жаботинского — это пример классического хаоса с экспоненциальным разбеганием траекторий, под которыми в данном случае понимается зависимость концентраций от времени.

Другие, менее известные проявления хаоса связаны с особенностями строения молекул и движения ядер атомов в ходе химических реакций.

Такие методы, как колебательная спектроскопия или электронография, которыми обычно исследуют строение молекул, позволяют изучать их свойства при не очень высоких энергиях возбуждения. Тогда ядра двигаются в небольшой области вблизи положения равновесия вполне регулярно и периодично, а структура волновых функций и спектров простая и четкая.

Известно, однако, что многие химические реакции могут протекать только при сильном возбуждении молекул исходных веществ. В связи с этим в последние десятилетия в химической физике интенсивно развиваются методы изучения молекул, находящихся в высоковозбужденных электронных и колебательных состояниях. А это как раз та область энергий, в которой обычно возникает хаос.

Рассмотрим движение атомов в молекуле LiNC [14]. Ее относят к так называемым нежестким молекулам (floppy molecules) из-за колебания большой амплитуды, которое может приводить к изменению молекулярной структуры. Эта молекула содержит жесткий фрагмент C≡N с прочной тройной связью и легкий подвижный атом лития, способный за счет угловых колебаний относительно C≡N

Li – N≡C

перескакивать от азота к углероду:

$$Li{-}N{\equiv}C \leftrightarrows N{\equiv}C{-}Li.$$

Изомерные молекулы LiNC и LiCN разделены сравнительно небольшим энергетическим барьером ~ 10 ккал/моль.

Движение атома лития относительно жесткого фрагмента C≡N можно описать, используя всего две координаты: θ — угол LiNC (θ = 0° соответствует LiCN, а θ = 180° — LiNC) и *r* — расстояние между атомом лития и центром масс фрагмента C≡N. Решение как классических, так и квантовых уравнений движения показывает, что при низкой колебательной энергии (меньше половины высоты барьера) атом лития движется по периодическим траекториям вблизи атома азота, т.е. только в молекуле LiNC. В результате энергетический спектр (рис.6) имеет простую структуру и состоит из регулярно расположенных линий (A—E), причем каждой из них соответствуют определенные значения колебательных квантовых чисел. Структура волновых функций также достаточно четка (рис.6): они сконцентрированы вдоль пути наименьшей энергии.

При колебательной энергии, превышающей половину барьера, в системе появится хаотическое движение. Если же энергия атома лития превысит высоту барьера, оно становится преобладающим и атом может мигрировать между атомами азота и углерода. В спектре возникает большое число нерегулярно расположенных линий, которым не соответствуют никакие квантовые числа (см. рис.6; правая часть спектра). Структура волновых функций искажается (см. рис.6; функции *J—L*), и, хотя они по-прежнему сконцентрированы вдоль пути наименьшей энергии, вокруг траектории классического движения образуются «шрамы» — характерные признаки квантового хаоса. Классическое движение в этой области энергий также становится хаотическим, что подтверждается видом сечения Пуанкаре. Классический хаос в системе появляется при более низких энергиях, чем квантовый. В области энергий вблизи половины высоты барьера волновые функции еще регулярны, а на сечении Пуанкаре уже заметны островки хаоса.

Хаотическое колебательное движение характерно не только для нежестких, но и для обычных молекул, если энергия возбуждения высока. В молекуле, содержащей три или более атомов, существует не меньше трех видов колебаний, которые могут взаимодействовать друг с другом. Когда колебательная энергия высока, взаимодействие становится существенным, колебания перемешиваются, что приводит к хаотическому колебательному спектру и сложным волновым функциям. Такого рода взаимодействия наблюдались в молекулах HO_2, CS_2 и др.

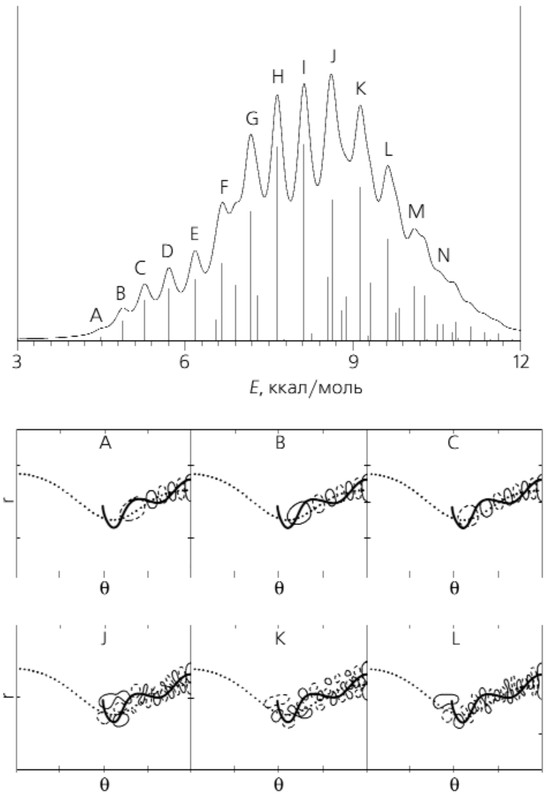

Рис.6. Проявления регулярного движения и квантового хаоса в системе LiNC / LiCN. Вверху — колебательный спектр: высокого разрешения (тонкие линии) и низкого (широкие полосы). При низком разрешении проявления хаоса сглаживаются. Внизу — волновые функции лития, соответствующие некоторым максимумам в спектре: A—C — регулярные, J—L — хаотические. Пунктирными линиями показан путь наименьшей энергии в реакции LiNC = NCLi, жирными — траектории классического движения.

Хаос влияет не только на энергетические, но и на динамические свойства молекул. Если энергия сосредоточена в каком-либо одном колебании, вероятность того, что оно приведет к разрыву соответствующей связи, довольно велика, и скорость разрыва окажется высокой. Но если колебания сильно взаимодействуют друг с другом и происходит быстрое хаотическое перераспределение энергии между ними (т.е. релаксация), то реакция может протекать по нескольким направлениям сразу. Таким образом, хаос в некоторой степени противостоит попыткам вмешаться во внутреннюю жизнь молекул и селективно управлять образованием и разрывом отдельно взятых химических связей [15]. Здесь важна скорость: чтобы управлять химическим процессом, нужно закачать энергию в некоторое колебание быстрее, чем хаос приведет к ее релаксации, в противном случае хаос наступит раньше, чем произойдет реакция, и управление окажется неэффективным.

В принципе хаотическое движение атомов возможно в любой многоатомной молекуле. Вопрос только в том, при каком энергетическом пороге оно начинается: у каждой молекулы он свой, причем у классического и квантового хаоса эти пороги могут быть разными. Квантовый хаос в химии чрезвычайно распространен, но весьма редко наблюдаем, поскольку экспериментальное изучение молекул, находящихся в высоковозбужденных электронно-колебательных состояниях, требует весьма изощренной техники. Но так как она совершенствуется, есть надежда, что число исследований, посвященных хаосу в химии, будет расти очень быстро. Может быть, даже экспоненциально, подобно тому, как растет расстояние между траекториями в хаотической системе.■

Литература

1. *Николис Г., Пригожин И.* Познание сложного. М., 1990. Гл.2, 3.
2. Физическая энциклопедия. М., 1998. Т.5. С.397.
3. *Шустер Г.* Детерминированный хаос. М., 1998. С.13.
4. *Заславский Г.М.* Стохастичность динамических систем. М., 1984. С.27—31.
5. *Заславский Г.М., Сагдеев Р.З.* Введение в нелинейную физику. М., 1988. Гл.4, 14.
6. *Fromhold T. M. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1995. V.75. №6. P.1142—1145.
7. *Лоренц Э.* Детерминированное непериодическое течение // Странные аттракторы / Ред. Я.Г.Синай, Л.И.Шильников. М., 1981. С.88—116.
8. *Арнольд В.И., Авец А.* Эргодические проблемы классической механики. Ижевск, 1999. С.15.
9. *Haake F.* Quantum signatures of chaos. Berlin, 1992.
10. *Berry M.V.* // Phys. Scripta. 1989. V.40. P.335—336.
11. *Shapiro M., Taylor R.D., Brumer P.* // Chem. Phys. Lett. 1984. V.106. №4. P.325—328.
12. *Heller E.* // Phys. Rev. Lett. 1984. V.53. №16. P.1515—1518.
13. *Stechel E.B., Heller E.J.* // Annu. Rev. Phys. Chem. 1984. V.35. P.563—589.
14. *Arranz F.J., Borondo F., Benito R.M.* // Eur. Phys. J. Ser. D. 1998. V.4. P.181—187.
15. *Eryomin V.V., Umanskii I.M., Kuz'menko N.E.* // Chem. Phys. Lett. 2000. V.316. №3—4. P.303—310.
16. *Heller E.J., Tomsovic S.* // Phys. Today. 1993. №7. P.38—46.
17. *Henon M., Heiles C.* // Astron. J. 1964. V.69. №1. P.73—79.

Калейдоскоп

Палеонтология

Нелепый закон — угроза палеонтологической древности

Еще в 2002 г. американский школьник — внук владельца открытых угольных разработок в штате Алабама — рассказал учителю, что в окрестностях разработок встречаются окаменелые следы древних животных. Преподаватель — член любительского Палеонтологического общества Алабамы — довел это известие до Геологического управления штата. Начавшиеся официальные исследования подтвердили, что на мелководье устья некогда существовавшей там реки находится богатейшее скопление следов самых различных организмов каменноугольного периода. За короткое время было выявлено более 1600 каменных плит с довольно четкими отпечатками, свыше 2 тыс. их фотографий были помещены в Интернете.

Владельцы угольной разработки были готовы предоставить местность ученым. Но неожиданно экологическая комиссия штата потребовала начать в течение 30 дней закапывать бульдозером использованный угольный разрез, невзирая на его палеонтологическую ценность: федеральный закон 1977 г. обязывает владельцев истощившихся шахт и открытых угольных разрезов восстанавливать нарушенный ландшафт — поверх разработок должен быть нанесен слой почвы толщиной не менее 10 м.

В Конгрессе США по ходатайству Палеонтологического общества началась длительная процедура принятия поправки к закону, которая привела бы к передаче участка угольного разреза в ведение Министерства внутренних дел: тогда необходимость приводить его в исходное состояние отпала бы и можно было избежать гибели ценного свидетельства эволюции жизни.

Science. 2003. V.301. №5634. P.746 (США).