

硝基甲烷振动能量弛豫的集体模型

赵 波, 崔季平, 樊 菁

(中国科学院力学研究所高温气体动力学重点实验室, 北京 100190)

摘 要: 用分子动力学方法结合 Dlott 等人提出的“门槛模”理论研究集体相互作用下硝基甲烷振动能量弛豫过程. 其中振动冷却过程与实验符合的很好. 在振动激发过程的分子动力学模拟中观测到与实验一致的基频频移现象. 用分子动力学方法从微观上详细地描述出分子“门槛模”振动激发过程. 研究表明, 在高温高压作用下, 集体作用效应对多原子振动激发具有不可忽视的作用, 能量传递过程中除了基频的作用外, 强烈的非线性相互作用引起的振动模泛频也携带有大量的振动能, 这些泛频也对分子振动能量传递产生重要影响.

关键词: 振动能量弛豫; 硝基甲烷; 集体作用; 分子动力学

中图分类号: O552

文献标识码: A

0 引言

在含能材料冲击起爆与持续爆轰的传播过程中, 冲击波激发声子浴, 声子浴能量向分子内部传递, 是含能分子开始起始反应的重要前提. 目前研究表明, 这一过程的特征时间是标志炸药感度的一个重要特征量^[1]. 这一过程的控制步是被称为“门槛振动模”的激发速率^[2-3], 一旦“门槛振动模”的激发形成, 分子内部不同模之间的平衡会在很短的时间内完成^[4]. 这一阶段(ps 级)完成的后果是含能材料的分子内态被高度激发, 导致分子失稳发生化学反应^[5-6]. 因此研究“门槛模”振动激发过程极其重要, 它的弛豫过程决定了整个分子振动能量弛豫过程, 确定“门槛模”的能量传输几率即可以确定整个分子振动能量传输几率.

在凝聚态介质中, 振动能量传递过程即分子振动能弛豫过程的理论共有两类: ①二体碰撞模型; ②声子浴模型. 二体碰撞模型是由气体分子振动弛豫理论引伸出来, 探讨向凝聚相的推广方法^[7,8]. 对于简单分子液体, 二体碰撞模型可以成功解释相关液态含氢双原子分子振动能量弛豫实验现象^[9-13], 但是对于多原子分子已经不合适^[14], 其原因在于多体相互作用. 声子浴模型是基于晶格动力学中格波的非线性相互作用的多体作用理论^[15], 振动传能过程涉及到格波声学支与光学支之间的能量传输, 只在小的非线性相互作用下有理论解, 直接移用于多原子分子振动能量弛豫研究有困难.

由于皮秒激光的发展, 最近十多年对多原子分子振动能量弛豫(VER)的实验研究逐渐丰富起来, 这些实验主要由 Dlott 及其合作者完成^[2,16-19]. 将实验测定的结果与格波动力学理论模型拟和, 二者结合使得声子浴模型定量描述多原子分子振动能量弛豫过程研究出现光明前景^[2-3]. 对于复杂含能材料分子而言, 振动能量弛豫过程实验和理论研究都比较少. Dlott 等人^[18]用红外 Ramann 光谱测量了硝基甲烷振动能量冷却过程, 这是目前唯一的详细含能材料分子振动能量弛豫实验研究. 本文也选硝基甲烷为对象, 定量研究其“门槛模”振动能量弛豫过程.

1 方法

1.1 理论模型

本文将用分子动力学方法研究集体相互作用下分子振动冷却过程和激发过程, 前者为振动-平动(V-

T) 过程, 该过程可以与 Dlott 等人的实验结果进行对比, 以检验我们理论方法的正确性; 后者是平动 - 振动 (T - V) 过程, 是冲击导致分子失稳并发生化学反应的必经之路, 该过程实验上观察困难, 但可以采用分子动力学方法进行研究.

基于“门槛模”理论的揭示, 我们在研究振动冷却和振动激发时都只考虑硝基甲烷的三个“门槛”振动模与周围声子的能量传递过程, 至于内部振动模间的能量传递效率, 与“门槛”模的 T - V 或者 V - T 过程比, 其过程是快过程, 已在实验中得到证实^[18], 因此“门槛”模的能量传输效率可以近似看作分子整个内部振动与外界能量传输效率.

在振动冷却 (Vibrational Cooling) 研究中, 是将一个含内部自由度的热分子置于一个相当冷的平衡系统中, 观测热分子“门槛模”的振动弛豫过程, 确定振动弛豫时间, 将其结果与 Dlott 等人的实验进行对比以检验物理模型及程序的正确性. 在振动激发 (Vibrational Pumping) 研究中, 是将一个含内部自由度的冷分子置于一个高温高压平衡系统中, 观察冷分子“门槛模”的激发过程, 确定其振动激发时间及高温高压下的振动激发速率常数.

1.2 模拟细节

分子动力学系统是 1 000 个硝基甲烷分子形成的立方体模型, 所有分子初始位置排列为面心立方结构, 系统中有一个分子为含内部自由度的分子, 其它都为无内部自由度的“质点分子”. 系统采用周期性边界条件, 质点分子间作用势为 Lennard-Jones (L-J) 势

$$u = 4\varepsilon \left[\left(\frac{D}{r} \right)^{12} - \left(\frac{D}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

其中 D , ε 为势参数, r 为距离, u 为分子间作用势. 含内部自由度的分子中原子间化学键作用能及此分子中原子与其它质点分子间作用势在下节中进行说明. 本文由等温压缩实验推定, 硝基甲烷分子间 L-J 势参数取 $D = 4.4 \times 10^{-10}$ m, $\varepsilon/k = 300$ K 是合适的, 模拟中势参数截断距离为 $4.0D$, 时间步长为 $\Delta t = 2 \times 10^{-17}$ s, 系统算法为速度 Verlet 算法.

系统中考虑内部自由度的分子为如图 1 所示的模型分子, 该模型分子将甲基作为一个“原子”考虑, 则硝基甲烷分子可以看成 4 个“原子”构成的一平面分子. 此模型已完全包括硝基甲烷三个“门槛”模, 即硝基的剪切运动 δ_{sci} (Scissor)、摇摆运动 ρ_{wag} (Wagging) 及滚动运动 ρ_{roc} (Rocking). 模型分子中各原子与真实分子中原子参数相同, 各键长及键角与真实分子一样, 即 $r_{\text{C-N}} = 1.48 \text{ \AA}$, $r_{\text{N-O}} = 1.22 \text{ \AA}$, $\alpha = 125.3^\circ$, $\beta_1 = \beta_2 = 117.4^\circ$. 在用分子动力学模拟“门槛模”振动激发时, 需要用经典力学方法将振动模表征出来, 根据美国国家标准局的推荐, 三个振动模的经典表示方法为

$$\delta_{\text{sci}} = \frac{(2\Delta\alpha - \Delta\beta_1 - \Delta\beta_2)}{\sqrt{6}}, \quad (2)$$

$$\rho_{\text{wag}} = \frac{(\Delta\beta_1 - \Delta\beta_2)}{\sqrt{2}}, \quad (3)$$

$$\rho_{\text{roc}} = \Delta\theta \sin\alpha, \quad (4)$$

其中 θ 为硝基摇摆运动时与平面的夹角.

1.3 原子分子间作用势

在物理上粒子间作用势决定了粒子的作用力, 也决定了粒子运动轨迹, 且在分子动力学模拟中最耗时的部分为计算作用于每一粒子上的力. 因此分子动力学中正确的粒子间作用势极为重要. 在研究单次

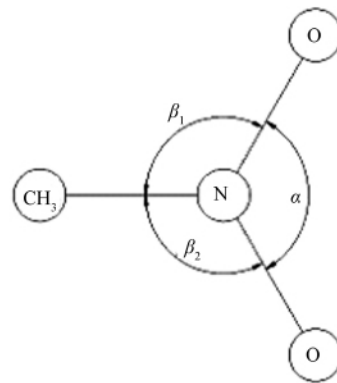


图 1 硝基甲烷模型分子示意图

Fig. 1 Schematic of a nitromethane molecule

碰撞能量弛豫几率时,必须考虑硝基甲烷分子内部自由度,因此在分子动力学研究中,既要考虑非键相互作用(分子-分子间,分子-原子间),又要考虑分子内的化学键相互作用.本文要考虑的化学键相互作用为硝基甲烷的三个“门槛模”,它们都为分子内键角弯曲能,最常用地描写这种作用能的函数形式是谐振子函数

$$E_{\theta} = \frac{1}{2}k_{\theta}(\Delta\theta)^2, \quad (5)$$

式中 k_{θ} 为键伸缩力常数, $\Delta\theta$ 为键角形变量.以上键常数可以通过对应振动模的光谱数据计算获得.

在研究振动能量弛豫时,除了需要确定分子-分子间作用势及分子内化学键作用能外,还需要确定有内部自由度的分子中原子与其它质点分子的相互作用.如果知道粒子 i 间 L-J 势参数为 D_i, ε_i , 则不同种类粒子 i, j 间 L-J 势参数可以根据 Lorentz-Berthelot 原则确定,

$$D_{ij} = \frac{1}{2}(D_{ii} + D_{jj}), \quad (6)$$

$$\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj})^{1/2}. \quad (7)$$

本文振动能量弛豫研究的物质是硝基甲烷,其分子-分子间 L-J 势参数已经有相关数据,但是不同分子间的原子-原子间势参数并没有确定数据.量子力学从头计算是确定原子-原子间势参数的一种方法,但计算过程复杂,本文采用了一种简洁而不失一般物理原则的一种近似方法来确定硝基甲烷不同分子间原子-原子势参数.

设置一个硝基甲烷分子的比例模型,其中把甲基视为一个“原子”,则硝基甲烷可以看成由 4 个“原子”组成的分子.从比例模型来看,4 个“原子”大小基本相同,质量上 4 个“原子”也是基本一样,可以近似认为硝基甲烷电子云是平均分配在 4 个“原子”上. London, Heitler^[20] 已经用量子理论阐明了粒子间非键相互作用主要是由电子云相互极化产生的吸引势及电子云相互重叠产生的排斥势所组成,即 L-J 势中 ε 为势阱,主要表征电子云相互极化的影响; D 为粒子间作用空间尺度,主要表征空间距离影响.在近似认为硝基甲烷电子云平均分布在 4 个原子(原子团)的前提下,硝基甲烷不同分子的原子-原子间相互作用势参数近似取

$$D_a = D, \quad (8)$$

$$\varepsilon_a = \frac{1}{4}\varepsilon, \quad (9)$$

式中下标 a 代表原子-原子间作用, D, ε 为硝基甲烷分子间 L-J 势参数.由上面列出的 Lorentz-Berthelot 原则可以得一个硝基甲烷分子内原子与其它质点分子间势参数为

$$D_{ij} = D, \quad (10)$$

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}\varepsilon, \quad (11)$$

其中 i 为硝基甲烷分子内的原子, j 为硝基甲烷质点分子.

2 结果及讨论

在分子动力学模拟过程中,所记录的原始信号为硝基甲烷三个“门槛模”角度变化的时域信号,采用谱分析方法研究时域信号,可以直接确定其振动能量弛豫过程.

各振动模的频谱图横轴为归一化频率,纵轴为对应频率的能量,该能量用温度量纲(T)表征,即 $T = E/k$ (k 为 Boltzmann 常数).硝基甲烷三个“门槛”模的波数分别为 $k_{\text{sci}} = 657 \text{ cm}^{-1}$, $k_{\text{roc}} = 480 \text{ cm}^{-1}$, $k_{\text{wag}} = 607 \text{ cm}^{-1}$, 故其基频大小分别为 $1.97 \times 10^{13} \text{ Hz}$, $1.44 \times 10^{13} \text{ Hz}$, $1.82 \times 10^{13} \text{ Hz}$.作谱分析时,采样频率 f_{sam} 为 $5.0 \times 10^{16} \text{ Hz}$,每个数据段的采样长度为 32 768 个数据点.

2.1 振动冷却过程

用分子动力学方法模拟“门槛模”的振动冷却过程时系统环境分别为常温常压(300 K, 101 325 Pa)和低温常压(100 K, 101 325 Pa),在这两个不同环境中分别观察了具有不同初始能量的“门槛模”弛豫过程.

下面以常温常压下滚动模(Rocking)的弛豫过程为例,对“门槛模”的能量弛豫进行详细描述,设置初始时刻滚动模能量大小为 3 000 K,观测时间长度为 45 ps,同时对不同时刻的时域信号进行谱分析,结果如图 2 ~ 图 5 所示.

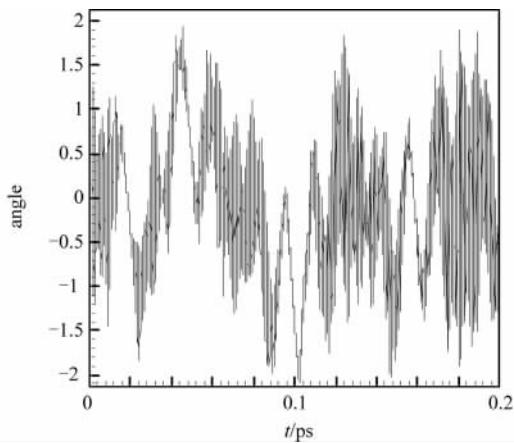


图 2 滚动模在 $t = 6$ ps 时刻时域信号图

Fig. 2 Time signal of “Rocking model” at $t = 6$ ps in vibrational cooling process

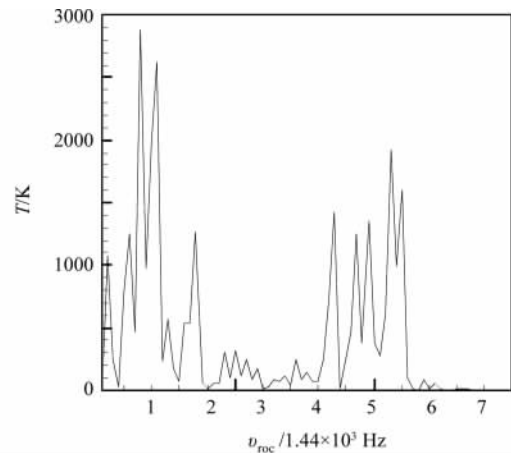


图 3 滚动模在 $t = 6$ ps 时刻频谱图

Fig. 3 Frequency signal of “Rocking model” at $t = 6$ ps in vibrational cooling process

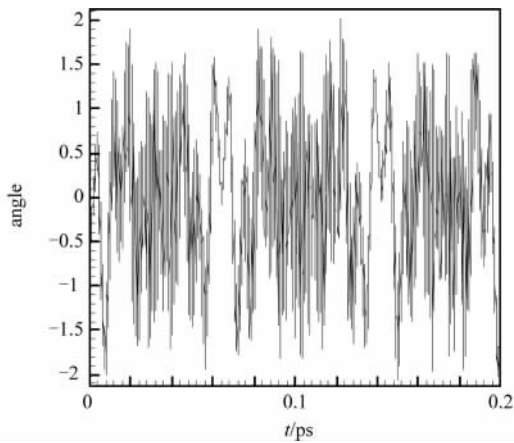


图 4 滚动模在 $t = 35$ ps 时刻时域信号图

Fig. 4 Time signal of “Rocking model” at $t = 35$ ps in vibrational cooling process

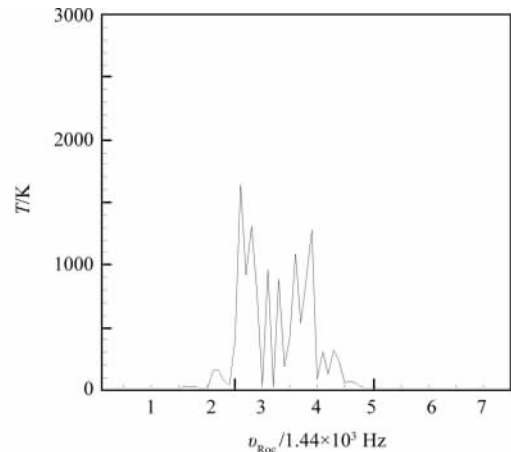


图 5 滚动模在 $t = 35$ ps 时刻频谱图

Fig. 5 Frequency signal of “Rocking model” at $t = 35$ ps in vibrational cooling process

图 2 为滚动模在 $t = 6$ ps 时刻记录的时域信号图. 从该时域图中可以看到,原始信号中除了有一个较长周期信号外,还在此基础上叠加一些高频信号. 对此信号进行频谱分析,结果如图 3 所示. 从频谱图中可以清晰看到,滚动模在归一化频率 10 附近有很高的谱峰,其峰值约为 2 900 K,除此之外在五倍频附近还有一些谱峰,这些谱峰高度相对较小,即由频谱分析可知,滚动模在 $t = 6$ ps 时刻时能量大小约为 2 900 K,与其初始状态基本相同,但是有少量的泛频产生,这些泛频也携带有相对较小的能量.

图 4 为滚动模在 $t = 35$ ps 时刻记录的时域信号图. 与 $t = 6$ ps 的时域图比较可以看出,原来所具有的较长周期信号消失,而主要出现一些周期较短的高频信号. 对其进行频谱分析,结果如图 5 所示. 从频谱图中可以看到,滚动模在归一化频率 10 附近的基频信号已经基本消失,而在归一化频率 20 ~ 50 之间产生了大量的泛频,即此时振动模的主要能量集中在这些泛频上. 但与初始状态相比,这些泛频携带的能量较少,大部分能量已经通过与周围分子的作用传递出去,即发生了振动能量 V - T 过程.

分析不同时刻滚动模基频能量大小,观察随时间的变化规律,即可得到滚动模的振动弛豫时间. 此外对

硝基甲烷另外两个“门槛模”进行类似分析,也可以得到其振动弛豫时间,其中剪切模(Scissor)的初始能量为 3 000 K,摇滚模(Wagging)的初始能量为 300 K.三者结果如图 6 所示,从图中可以看出,摇滚模的振动能量衰减很快,其弛豫时间只有不到 10 ps,剪切模和滚动模基本具有相同的能量衰减过程,两者的弛豫时间都大致为 30~40 ps 左右.在低温常压环境中得到的振动弛豫规律与此基本相同.

从模拟硝基甲烷“门槛”振动模的冷却过程(VC)来看,模拟得到的硝基甲烷“门槛模”弛豫时间与实验符合很好,因此我们的物理模型及 MD 程序是适用的,可以有效地应用于分子激发(VP)的研究.

2.2 振动激发过程

为了模拟冲击起爆过程中分子振动激发过程,我们将一个包含了内部自由度的模型分子放入一个质点分子热浴中,该热浴为一高温高压系统.研究对象是硝基甲烷模型分子三个“门槛”模在能量 T-V 传递过程中的振动激发过程.具体模拟系统环境为温度 1 000 K,压力 1.19 GPa.在 $t < 0$ 时刻系统处于平衡过程,模型分子内自由度为冻结状态,在 $t = 0$ 时刻松开模型分子内自由度,该分子在周围质点分子的作用下内振动被逐渐激发.图 7~图 10 详细给出了在此高温高压状态下滚动模的激发规律.

图 7 是滚动模在 $t = 6$ ps 时刻的时域信号图,从图中可以看出,此时滚动模的运动状态基本为简谐振动.对该时域信号进行频谱分析得图 8.从频谱图中可以看到,滚动模此时只具有归一化频率约为 11 的唯一谱峰,谱峰高度为 100 K.

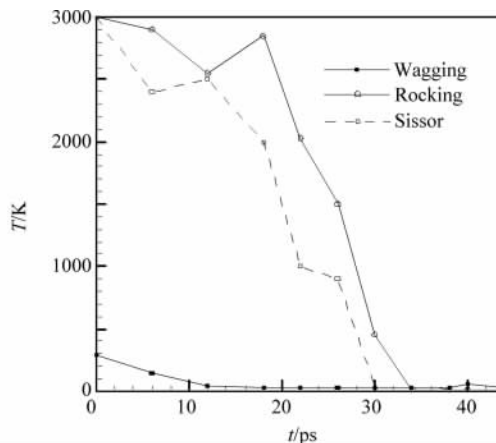


图 6 硝基甲烷“门槛”模振动弛豫时间
Fig. 6 Vibrational cooling process of fundamental frequency of “doorway model” for nitromethane

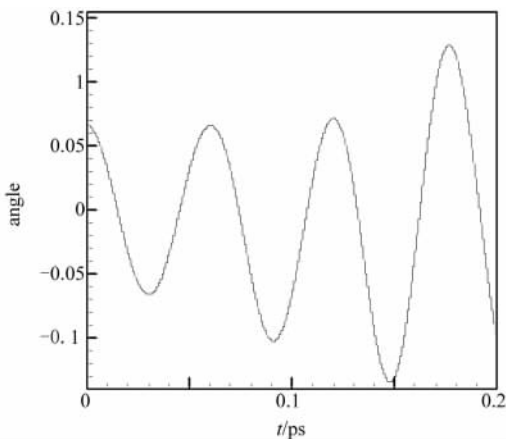


图 7 滚动模在 $t = 6$ ps 时刻时域信号图
Fig. 7 Time signal of “Rocking model” at $t = 6$ ps in vibrational pumping process

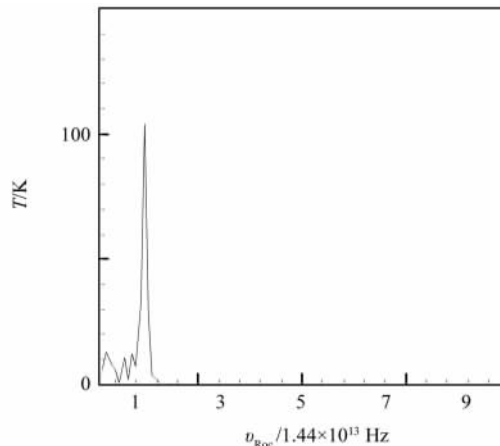


图 8 滚动模在 $t = 6$ ps 时刻频谱图
Fig. 8 Frequency signal of “Rocking model” at $t = 6$ ps in vibrational pumping process

图 9 为滚动模在 $t = 20$ ps 时刻记录的时域信号图.与 $t = 6$ ps 的时域图比较可以看出,此时出现了很多周期较短的高频信号.对其进行频谱分析,结果如图 10 所示.从频谱图中更可以清晰看到,滚动模在归一化频率 11 附近的基频信号谱峰高度约为 800 K,但在归一化频率 20~50 之间产生了大量的泛频,且这些泛频携带能量很高.这些泛频的出现是由于分子受到外场强烈的非线性作用,它们的出现可能会对传能过程产生重要的影响.

从上述分析可知,硝基甲烷滚动模在高温高压下基频发生了频移,频移大小为向高频方向增加约 10%.研究不同时刻滚动模(Rocking)基频能量大小,观察随时间的变化规律,即可得到滚动模基频振动激发规律.对硝基甲烷另外两个“门槛模”也进行类似分析,同样发现也有约 10%左右的频移现象,同时也可得到其振

动激发随时间的变化规律,三者结果如图 11 所示.从图中可以看出,摇摆模(Wagging)在此过程中基本未被激发,其能量大小与另外两个“门槛模”相比很小.剪切模和滚动模基本具有相同的能量激发过程,两者的激发弛豫时间都大致为 10 ps 左右.此外在系统温度为 2 100 K,压力为 2.20 GPa 下进行的模拟也得到与上述基本相同的振动激发规律.

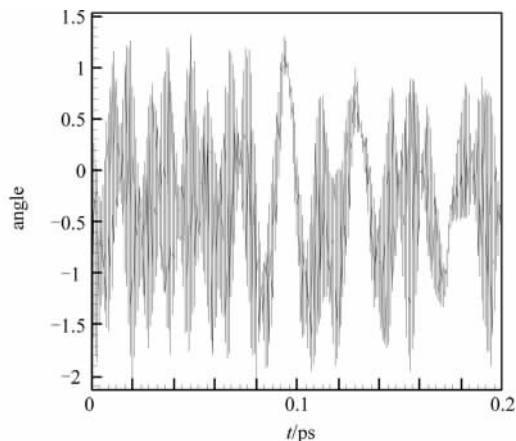


图 9 滚动模在 $t = 20$ ps 时刻时域信号图
Fig. 9 Time signal of "Rocking model" at $t = 20$ ps
in vibrational pumping process

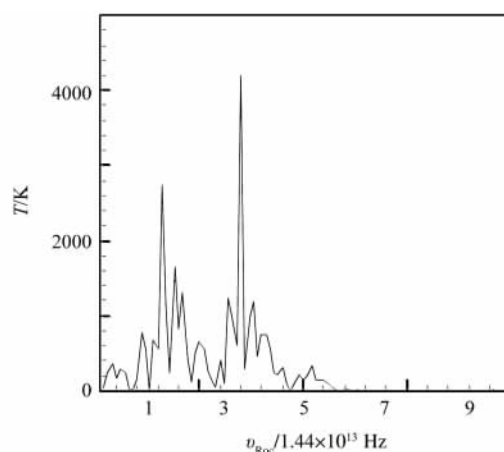


图 10 滚动模在 $t = 20$ ps 时刻频谱图
Fig. 10 Frequency signal of "Rocking model"
at $t = 20$ ps in vibrational pumping process

3 总结

本文用分子动力学方法研究了集体相互作用下硝基甲烷 3 个“门槛模”的振动弛豫过程,包括振动冷却和振动激发两个方面.其中振动冷却弛豫时间和 Dlott 等人的实验^[18]符合的很好.高压下硝基甲烷振动模基频频移实验^[21-22]测量温度约为 500 K,压力约为 1.0 ~ 14 GPa,得振动模平均频移约为 5%.本文分子动力学模拟温度为 1 000 ~ 2 100 K,压力为 1.19 ~ 2.20 GPa,得到硝基甲烷“门槛模”基频频移约为 10%,两者反映出一致物理规律.

除此之外,本文还观察到分子“门槛模”除了基频被激发外,还有大量的泛频产生,且泛频也携带有相当基频所具有的能量.在分子内部振动能量传递过程中,这些能量也将由低振动模向高振动模进行传输,其对分子失稳的影响不可忽视.因此在冲击导致分子失稳过程中,集体相互作用下分子间强烈的非谐性相互作用对振动能量传输机理可能至为重要.同时分子振动频移和泛频激发在含能材料冲击波后的比热计算中将有巨大的影响,因此必须予以重视.

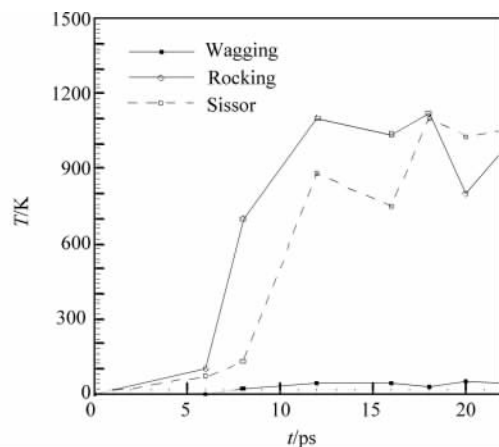


图 11 硝基甲烷“门槛”模基频振动激发规律
Fig. 11 Vibrational pumping process of
fundamental frequency of "doorway model"
for nitromethane

参 考 文 献:

- [1] Fried L E, Ruggiero A J. Energy transfer rates in primary, secondary, and insensitive explosives [J]. J Phys Chem, 1994, **98**: 9786 - 9791.
- [2] Dlott D D, Fayer M D. Shocked molecular solids: Vibrational up pumping, defect hot spot formation, and the onset of chemistry [J]. The Journal of Chemical Physics, 1990, **92**: 3798 - 3812.
- [3] Holian B L. Molecular dynamics comes of age for shockwave research [J]. Shock Waves, 2004, **13**: 489 - 495.

- [4] Bondybey V E. Relaxation and vibrational energy redistribution processes in polyatomic molecules [J]. Annual Review of Physical Chemistry, 1984, **35**: 22.
- [5] 何宇中, 崔季平. 三硝基甲苯起爆机理实验研究 [J]. 高压物理学报, 1999, **13**: 184 – 186.
- [6] He Y Z, Cui J P, Mallard W G, Tsang W. Homogeneous gas-phase formation and destruction of anthranil from o-nitrotoluene decomposition [J]. J Am Chem Soc, 1988, **110**: 3754 – 3759.
- [7] Oxtoby D W. Vibrational relaxation in liquids [J]. Annual Review of Physical Chemistry, 1981, **32**: 77 – 101.
- [8] 崔季平, 何宇中. 第四届全国爆轰学术会议论文集(下集) [C]. 山海关, 1994: 12.
- [9] Delalande C, Gale G M. Low-temperature vibrational-relaxation of H-N₂ gas, liquid and solid [J]. Chemical Physics Letters, 1977, **50**: 339 – 343.
- [10] Gale G M, Delalande C. Vibrational energy-transfer in hydrogen liquid and its isotopes [J]. Chemical Physics, 1978, **34**: 205 – 217.
- [11] Chateau M, Delalande C, Frey R, Gale G M, Pradere F. Vibrational population relaxation of compressed [sup n]H[sub 2] fluid in the 15 – 110 K range [J]. The Journal of Chemical Physics, 1979, **71**: 4799 – 4803.
- [12] Delalande C, Gale G M. Vibrational energy relaxation in fluid mixtures: Hydrogen in argon [J]. The Journal of Chemical Physics, 1980, **73**: 1918 – 1922.
- [13] Delalande C, Gale G M. Vibrational-relaxation of compressed D₂ fluid [J]. Chemical Physics Letters, 1980, **71**: 264 – 268.
- [14] Chesnoy J, Ricard D. Experimental-study of vibrational-relaxation in liquid-hydrogen chloride [J]. Chemical Physics Letters, 1980, **73**: 433 – 437.
- [15] Califano S, Schettino V, Neto N. Lattice dynamics of molecular crystal [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1981.
- [16] Dlott D D, Fayer M D. Applications of infrared free-electron lasers-basic research on the dynamics of molecular-systems [J]. IEEE Journal of Quantum Electronics, 1991, **27**: 2697 – 2713.
- [17] Deak J C, Iwaki L K, Dlott D D. Vibrational energy redistribution in polyatomic liquids: Ultrafast IR-Raman spectroscopy of acetonitrile [J]. Journal of Physical Chemistry A, 1998, **102**: 8193 – 8201.
- [18] Deak J C, Iwaki L K, Dlott D D. Vibrational energy redistribution in polyatomic liquids: Ultrafast IR-Raman spectroscopy of nitromethane [J]. Journal of Physical Chemistry A, 1999, **103**: 971 – 979.
- [19] Iwaki L K, Deak J C, Rhea S T, Dlott D D. Vibrational energy redistribution in liquid benzene [J]. Chemical Physics Letters, 1999, **303**: 176 – 182.
- [20] 钱学森. 物理力学讲义 [M]. 北京: 科学出版社, 1962.
- [21] Pangilinan G I, Gupta Y M. Time-resolved raman measurements in nitromethane shocked to 140Kbar [J]. Journal of Physical Chemistry, 1994, **98**: 4522 – 4529.
- [22] Winey J M, Duvall G E, Knudson M D, Gupta Y M. Equation of state and temperature measurements for shocked nitromethane [J]. Journal of Chemical Physics 2000, **113**: 7492 – 7501.

Vibrational Energy Relaxation of Nitromethane in Collective Model

ZHAO Bo, CUI Jiping, FAN Jing

(Key Laboratory of High Temperature Gas Dynamics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: We study vibrational energy relaxation of a “doorway model” (including the scissor, wagging and rocking mode) for nitromethane by molecular dynamics in collective interaction model. Relaxation time in vibrational cooling (VC) process agrees with experimental results. Frequency shifts for modes are consistent with experimental measurements at high-pressure in vibrational pumping (VP) process. VP process of nitromethane is observed in MD simulation in detail. It is shown that collective effects are important in vibrational energy relaxation at high-pressure and high-temperature, and energy of overtone-frequency as well as fundamental frequency of the modes must be taken into account in translational-vibrational energy transfer.

Key words: vibrational energy relaxation; nitromethane; collective model; molecular dynamics