

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

分子动力学模拟纳米尺寸限制体系下氩溶液中 I₂ 的振动能量弛豫

毛荣荣 吕洋 周立川 李钦宁 李慎敏*

(大连大学, 辽宁省生物有机重点实验室, 辽宁 大连 116622)

摘要: 利用平衡态分子动力学方法(EMD)模拟了纳米尺寸限制球壳内 I₂ 在 Ar 溶液中的振动能量转移. 计算并讨论了 I₂ 振动能量弛豫时间 T_1 随球壳半径、溶剂密度的变化规律. 通过分子间相互作用分析, 在原子、分子水平上, 揭示了随着球壳半径的减小, T_1 呈逐渐增大趋势的原因. 结果表明, 球壳的几何限制效应和表面作用对受限溶液密度分布的影响较大, 从而导致溶质振动弛豫的显著变化. 此外, 非限制体系模拟显示, 非平衡态分子动力学(NEMD)方法可以得到与平衡态分子动力学方法较一致的振动能量弛豫时间 T_1 .

关键词: 纳米限制溶液; 平衡态分子动力学; 振动能量弛豫时间; 径向密度分布; 非平衡态分子动力学
中图分类号: O641

Molecular Dynamics Simulation of the Vibrational Energy Relaxation of I₂ in Nano-confined Argon Solution

MAO Rong-Rong LÜ Yang ZHOU Li-Chuan LI Qin-Ning LI Shen-Min*

(Liaoning Key Laboratory of Bioorganic Chemistry, Dalian University, Dalian 116622, Liaoning Province, P. R. China)

Abstract: The vibrational energy transfer of I₂ in argon solution confined in a nano-spherical cavity has been simulated by the equilibrium molecular dynamics (EMD) approach. The solute vibrational energy relaxation time T_1 , as a function of the radius of the spherical cavity and the solvent density, is calculated and discussed. According to the analysis of intermolecular interactions at atomic and molecular level, the reason of T_1 increasing with the cavity radius decreasing is explored. The results showed that the geometry confinement and surface effect played an important role in the solvent distribution, which would influence the vibrational relaxation significantly. In addition, the simulations of bulk system indicated the values of T_1 obtained by EMD and non-equilibrium molecular dynamics (NEMD) were in good agreement for I₂/Ar system.

Key Words: Nano-confined solution; Equilibrium molecular dynamics; Vibrational energy relaxation time; Radial density distribution; Non-equilibrium molecular dynamics

近年来, 随着纳米技术的飞速发展, 关于纳米微孔限制体内溶液结构和动力学性质的研究, 引起了许多科学家的兴趣. 纳米尺寸受限溶液广泛存在于溶胶-凝胶玻璃、沸石分子筛、反胶团、无机有机超分子自组装以及动植物体细胞等纳米微孔中. 不同于一般的非限制体相溶液, 纳米微孔内受限溶液具有许多特异的物理和化学性质^[1-12]. 目前, 研究人员普

遍认为纳米微孔特有的小尺寸受限空间, 巨大的比表面积以及微孔表面材料组成、极性等性质是导致受限溶液特异性的根本原因. 而在分子水平上, 这种特异性源自于纳米微孔限制体与受限溶液分子间的弱相互作用.

作为观测溶液中分子间弱相互作用的一个探针, 溶液中分子的振动弛豫时间, 一直是物理和化学

Received: February 26, 2008; Revised: April 30, 2008; Published on Web: June 18, 2008.

*Corresponding author. Email: shenmin@dl.cn; Tel: +86411-87402384.

国家自然科学基金(20573012、20633050)、辽宁省教育厅(05L027)和辽宁省优秀人才培养计划(2007R02)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

工作者所关注的对象^[8,9,13-23]. 目前已有许多实验技术和方法可以用来考察溶液的振动弛豫问题, 如稳态吸收和荧光谱、含时荧光谱、NMR 谱、红外和拉曼光谱以及红外泵浦探针实验^[22,24-29]. 一些关于纳米微孔受限溶液中分子振动弛豫时间的实验, 给出了许多有趣的结果. 例如, Zhong 等^[25,26]指出受限反胶团的溶质, 其振动弛豫时间随着限制体孔径的增大而减小; 而 Jonas 小组^[1,30]却得到了相反的结论, 即振动弛豫时间随孔径的增大而增大. 此外, 一些理论研究小组在考察振动弛豫动力学与限制体几何尺寸的关系时, 也得到了不同的变化规律^[31].

如何对上述实验现象及理论模拟结果给予合理的解释? 由于受到纳米微孔小尺寸空间的限制, 目前受限溶液的动态行为仍是实验难以观测的. 分子模拟作为“计算机实验”, 能够模拟真实体系的性质, 并给出一些满意的结果^[4,12,32,33]. 但是, 纳米微孔几何限制效应和表面作用对受限溶液振动弛豫时间的影响及规律, 至今还不是十分清楚. 可以预期, 通过改变微孔材料表面的组成、形状、尺寸等物理参数, 实现对纳米微孔受限溶液物理化学性质的调控, 不仅具有深刻的理论意义, 而且对于新功能材料的研发也具有重要的应用价值.

本文利用平衡态分子动力学(EMD)模拟方法^[14,34-36], 选择光滑球壳为纳米微孔模型, 简单的 I₂/Ar 无限稀溶液模型为模拟对象, 考察 I₂ 分子的振动弛豫过程, 计算 I₂ 在 Ar 中振动弛豫时间 T₁. 从分子层次探讨 T₁ 随溶液密度、球壳尺寸、表面作用势的变化规律, 进而揭示纳米微孔对 I₂/Ar 振动弛豫的几何限制效应和表面作用. 需要说明的是这种简单溶液体系中, 溶质 I₂ 具有较低的振动频率, 量子效应的贡献小于 10%^[13,15], 弛豫时间 T₁ 可以方便地由经典力学描述; 溶剂氩为单原子惰性气体, 模拟力场中只涉及 I-Ar、溶液与壁的范德华相互作用. 在不影响对孔道几何限制作用、表面作用考察的同时, 极大地提高了计算效率, 同时避免引入不必要的因素, 如静电相互作用, 溶剂转动等的影响. 作为对比, 还利用纯经典的非平衡态分子动力学(NEMD)方法考察非受限 I₂/Ar 体相溶液的振动弛豫问题.

1 理论与计算细节

1.1 平衡态分子动力学模拟

目前, 考察溶液中振动弛豫的常用方法是基于微扰理论的 Fermi 黄金规则^[14,34,37,38]. 在该理论框架

内, 溶质的振动弛豫时间 T₁ 只与溶质的动力摩擦 $\xi(\omega_0)$ 和所谓的量子校正因子 QCF 有关. 这里, $\xi(\omega_0)$ 是溶质振动方向所受力 F 的自相关函数在溶质气相振动频率 ω_0 处的 Fourier 变换,

$$\xi(\omega_0) = \int_0^\infty \cos(\omega_0 t) \langle \delta F(t) \delta F(0) \rangle dt \quad (1)$$

其中 $\delta F = F - \langle F \rangle$, 尖括号表示力 F 的时间平均, 可以通过平衡态分子动力学模拟获得,

$$F = \mu \left[\frac{F_B}{m_A} - \frac{F_A}{m_B} \right] \cdot \hat{r}_{AB} + \frac{L^2}{I r_c} \quad (2)$$

上式中, F_A、F_B 分别是溶质环境, 如溶剂、球壳等作用于溶质原子 A、B 振动方向上的合力, μ 是溶质分子的折合质量, \hat{r}_{AB} 是键 AB 的单位方向向量, 第二项为溶质转动产生的力在键 AB 振动方向上的贡献, 其中 L、I、r_c 分别是键 AB 的角动量、转动惯量和平衡键长.

对于本文所考察的 I₂/Ar 体系, 若忽略量子效应 (QCF=1), 弛豫时间可以表达为^[15,39-41],

$$T_1 = \frac{\mu k_B T}{\xi(\omega_0)} \quad (3)$$

上式中, k_B 是波尔兹曼常数, T 是系统的温度. 值得说明的是, 利用公式(3)计算振动弛豫时间 T₁, 需要计算力-力相关函数的傅立叶变换. 目前被广泛采用的傅立叶变换方法有两种: 一是将相关函数拟合为解析函数形式^[21,41], 这种方法主要用于相关函数衰减较快的体系; 二是快速的傅立叶变换方法(FFT). 然而, 对于弛豫时间较长的体系, 由于计算 $\cos(\omega_0 t)$ 而引入的正负相消, 传统的快速傅立叶变换方法较难准确地计算 $\xi(\omega_0)$. 本文选用改进的 Hurwitz-Zweifel 方法计算动力摩擦 $\xi(\omega_0)$ ^[42,43], 这种方法曾被用于计算 I₂ 在溶剂 Xe 中的振动弛豫时间, 并得到满意的结果^[9].

1.2 非平衡态分子动力学模拟

非平衡态分子动力学模拟法^[44,45]是通过直接计算过剩能量衰减来考察振动弛豫的快慢. 如果振动能量呈 e 指数形式衰减, 则弛豫时间 T₁ 可通过下式拟合得到,

$$\frac{\langle E_v(t) \rangle - \langle E_v(\infty) \rangle}{\langle E_v(0) \rangle - \langle E_v(\infty) \rangle} = e^{-t/T_1} \quad (4)$$

上式中, $\langle E_v(t) \rangle$, $\langle E_v(\infty) \rangle$, $\langle E_v(0) \rangle$ 分别是 t 时刻、平衡时刻及初始时刻溶质分子的平均能量. 溶质 I₂ 在 t 时刻的能量 E_v(t) 由下式给出,

$$E_v(t) = \frac{p_r^2(t)}{2\mu} + V[r(t)] \quad (5)$$

其中 $V[r(t)]$ 为 I₂ 的势能, 它是 t 时刻 I₂ 键长 $r(t)$ 的函数, $p_r(t)$ 为 $r(t)$ 的共轭动量.

1.3 势能模型与模拟细节

本文选用理想光滑球壳作为纳米微孔限制体模型, 这种简化模型计算简便, 参数可控性好, 同时能够提供纳米微孔的几何限制和表面作用的机制信息; 另一方面, 也可为进一步认识和理解真实受限体系, 如反胶团等的微观动力学过程, 打下坚实理论基础^[6]. 模拟中体系的总势能 u 由下式给出,

$$u = \sum_{i < j} u_{LJ}(r_{ij}) + \sum_i u_w(r_i) \quad (6)$$

这里, 第一项 $u_{LJ}(r_{ij})$ 描述溶质与溶剂、溶剂与溶剂的相互作用, 采用 12-6 Lennard-Jones 势能函数形式,

$$u_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (7)$$

第二项 $u_w(r_i)$ 为 Linse 和 Halle 发展的 9-3 作用势, 用以描述球壳与溶液的相互作用^[46,47]. 溶质与溶剂、溶液与光滑球壳的作用参数由 Lorentz-Berthold 混合规则给出. 在微扰理论下, EMD 模拟过程中 I₂ 的键长为气相平衡键长; 而在 NEMD 模拟过程中, 溶质 I₂ 的振动由 Morse 函数描述, 具体参数见表 1.

所有模拟均是在微正则系综下进行的. 体系的初始坐标由常规的蒙特卡罗模拟给出, 初始速度由 298 K 下玻尔兹曼分布随机获得; 轨迹的积分由速度 Verlet 算法数值求解, 积分步长为 2 fs. 为了得到较好的收敛结果, 每条轨迹进行 50 ps 的预热平衡. 在 EMD 模拟中, 数据采集是对 10 条 500 ps 的轨迹进行统计平均的. 在振动弛豫时间的计算过程中, 力-力相关时间选为 3 ps. 在 NEMD 模拟中, 初始激发能为 $\Delta E = 321 \text{ cm}^{-1}$, t 时刻 I₂ 分子振动总能是对 300 条 200 ps 的轨迹进行数据采集的. 作为对比, 我们也考察了相应的非受限体相溶液的振动能量弛豫过程, 该体系由单个 I₂ 溶质分子和 255 个 Ar 原子组成,

表 1 势能参数
Table 1 Potential parameters

Potential	Parameter	Ar	I	Cavity
Lennard-Jones ^[48]	σ/nm	0.345	0.378	0.250 ^a
	$(\epsilon/k_B)/\text{K}$	124.9	472.9	231.6 ^a
Mores ^[49]	D_j/eV		1.54	
	α/nm^{-1}		18.6	
	r_0/nm		0.267	

(a) The 9-3 potential parameters for the cavity are the same as in Ref.[46].

体系密度可通过改变溶剂的立方盒子的大小调控, 模拟中除使用了周期性边界条件和最小映像法外, 其他模拟条件与受限体系一致. 所有的分子动力学模拟均是利用我们改进后的 DLPOLY 软件包^[50]完成的.

2 结果与讨论

2.1 非受限体系的 EMD 和 NEMD 模拟

在讨论受限体系的振动弛豫之前, 利用 EMD 和 NEMD 模拟方法, 分别计算了不同密度下, 非受限无限稀 I₂/Ar 溶液中 I₂ 的振动弛豫时间 T_1 . 我们的目的有两个: 一方面, 对两种计算方法进行比较; 另一方面, 考察溶剂密度变化对于振动弛豫时间 T_1 的影响, 为进一步考察受限体系做准备. 不同氩密度下两种方法计算得到的 T_1 见图 1. 容易看出, 随着溶剂密度的增大, 溶质 I₂ 的振动弛豫时间 T_1 呈近似的线性递减, 且两种方法得到了较一致的结果. 需要指出的是, 对于量子效应较小的经典体系, 在较低的振动激发态下, 纯经典的 NEMD 模拟可以较直观地描述溶质振动能量的衰减过程. 图 2 给出了 NEMD 模拟中, 溶剂氩密度为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 时, I₂ 振动能量随时间变化曲线及其数值拟合. 由图可知, I₂ 振动能量衰减曲线呈现了 e 指数下降, 通过拟合公式(4), 可以获得振动弛豫时间 T_1 . 然而, 我们也注意到能量平衡后, I₂ 具有相对较大的能量涨落. 不难推测, 当被考察体系为粒子数较少的纳米受限体系时, 统计平均收敛将更慢. 此外, 当考察的体系具有较大的 T_1 时, NEMD 方法需要较长的模拟时间以达到振动能量平衡. 另一方面, EMD 模拟中 T_1 的获取是基于微

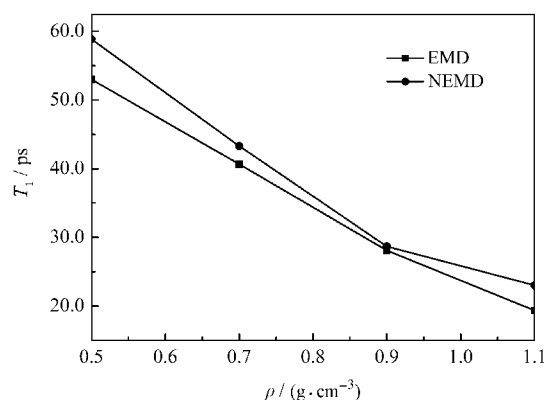


图 1 非限制体系中不同氩密度下, EMD 和 NEMD 方法计算的 I₂ 振动能量弛豫时间 T_1

Fig.1 Vibrational energy relaxation time T_1 of I₂ from EMD and NEMD simulations at different argon densities

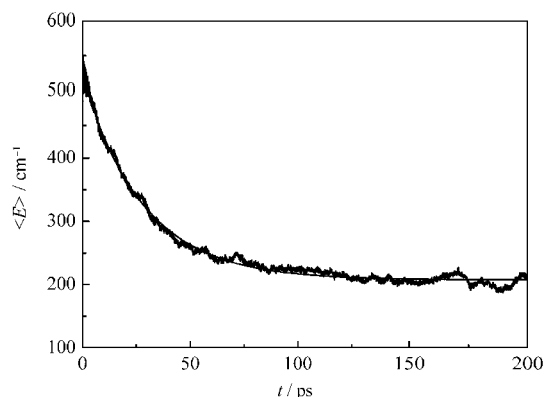


图2 NEMD 模拟中 I_2 振动能量弛豫曲线及其公式(4)数值拟合

Fig.2 Vibrational energy relaxation of I_2 from the NEMD simulation and its exponential fitting based on Eq.(4)

扰理论, 计算效率和准确性由沿溶质分子键振动方向所受力的自相关函数及其 Fourier 变换决定. 对于 I_2/Ar 体系, 力的自相关函数在短时间内迅速衰减(~ 250 fs), 经过 3 ps 相关函数已基本衰减至零. 图 3 所示为 10 条曲线的统计平均, 曲线光滑, 收敛性好. 可见, 对于 I_2/Ar 体系中的 T_1 计算, 相比于 NEMD 模拟方法, EMD 方法效率更高. 因此, 在接下来的受限体系的 T_1 计算过程中, 均选用 EMD 模拟方法.

由我们以前的关于 I_2/Xe 体系的能量弛豫研究^[9,13]可知, 溶质、溶剂间的碰撞传能是影响 I_2 分子振动弛豫的主要原因, 而有效的碰撞主要发生在图 4 阴影部分所示的 I_2 周围两个重要分区, 即 I_2 分子的两端(II 区)以及围绕 I_2 分子轴的中心区域(I 区). 为了更好地理解 T_1 与溶剂密度变化关系, 统计了两个区域内的平均氩原子数, 结果见表 2. 不难理解, 非受限体系中, I_2 周围重要分区中 Ar 原子平均个数随着溶液的密度增大而增加, 使 I-Ar 的有效碰撞次数增多, 从而加速了溶质-溶剂间的能量转移, 使得 T_1

表 2 非受限溶液体系不同密度下 I_2 周围重要分区内平均氩原子个数与 T_1 值

Table 2 Average number of argon atoms in the important regions around I_2 and the T_1 for bulk system with varying solvent densities

$\rho / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	I+II	I	II	T_1 / ps^a
0.5	6.73	3.36	3.37	53.0
0.7	9.11	4.30	4.81	40.7
0.9	11.10	5.17	5.93	28.1
1.1	13.12	6.09	7.02	19.4

(a) T_1 is calculated from the EMD simulation.

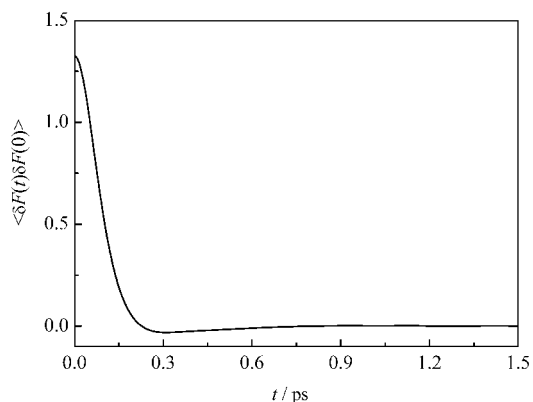


图3 沿溶质分子键振动方向所受力的自相关函数
Fig.3 Autocorrelation function of the force acting on solute along the vibrational bond

随溶剂密度的增大而减小.

2.2 受限溶液体系的 EMD 模拟

为描述几何限制效应对振动弛豫的影响, 利用 EMD 模拟, 基于微扰理论的 Fermi 黄金规则, 计算了不同半径球壳内氩密度为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的受限溶液中 I_2 的振动能量弛豫时间 T_1 (图 5). 可以看出, 在较大半径受限体系中, I_2 的振动能量弛豫较快, T_1 较小; 随着限制球壳半径减小, T_1 逐渐增大. 值得注意的是这种变化并不是线性的. 球壳半径越小, 孔径尺寸的变化对 T_1 影响越大, 例如, 对于半径 1.2 和 1.5 nm 的受限体系, 孔径尺寸相差 0.3 nm, 振动能量弛豫时间相差约 6 ps; 然而, 当半径大于 1.5 nm 后, T_1 值随半径变化却很小, 例如, 半径 1.5 和 2.2 nm 的体系, 半径相差 0.7 nm, 但振动能量弛豫时间相差不到 1 ps.

是什么原因导致受限溶液中 I_2 振动弛豫动力学有上述的几何效应呢? 由 2.1 节非受限体系的动

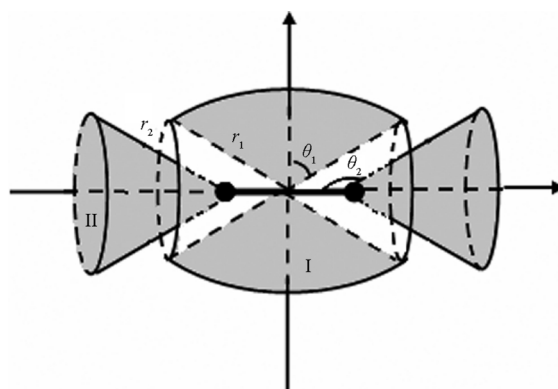


图4 I_2 周围重要的 Ar 原子分区
Fig.4 Important regions of argon atoms surrounding I_2

in this article, $r_1=0.60$ nm, $r_2=0.55$ nm; $\theta_1=60^\circ$, $\theta_2=120^\circ$

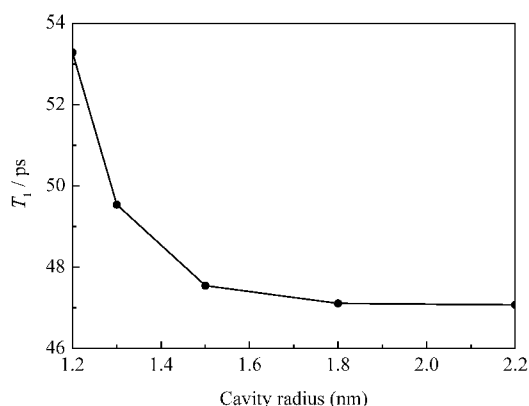


图5 溶剂密度 $0.5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的受限体系中 I₂/Ar 振动弛豫时间 T_1 随球壳半径的变化关系

Fig.5 Vibrational relaxation time T_1 for I₂/Ar as a function of cavity radius at a solvent density of $0.5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

力学模拟可知,溶液的密度是影响振动能量弛豫的重要因素.为此,考察了球壳半径分别为 1.2、1.5、1.8 和 2.2 nm 时,光滑球内受限溶液的径向密度分布(图 6).可以看出,球壳的限制作用导致球壳内的氩溶剂发生了明显的分层.除了最小的受限体系($R=1.2 \text{ nm}$),其溶剂出现了显著的三层结构外,其余半径较大的体系,按溶剂的径向密度分布均可划分为两层结构,即靠近球壳壁的具有较大密度变化的表面层和位于球壳内部溶剂密度变化较小的体相层.有趣的是,不同半径的限制体系,其表面层的宽度均约为 0.25 nm .此外,表面层中溶剂最大局域密度远大于体相层的密度,虽然其峰值伴随球壳半径的增大呈现下降趋势,但对于我们考察的最大半径体系,其最大局域密度仍达到 $0.9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.需要指出的是,由于球壳具有排斥势($\sigma=0.25 \text{ nm}$),溶剂氩的实际运动空间小于理论值,导致限制球壳内的体相层密度约为 $0.6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.因此,尽管伴随球壳的增大,振动弛豫时间逐渐增长并趋于定值,但 T_1 仍小于密度为 $0.5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的非受限体相值.

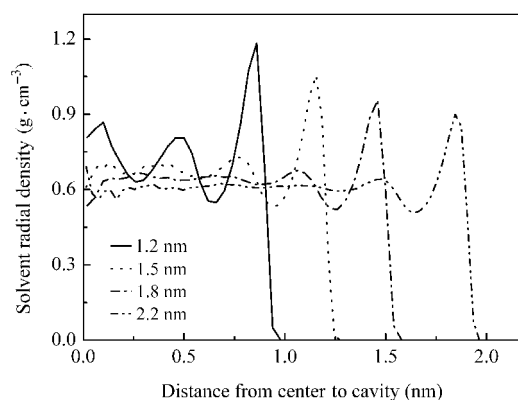


图6 不同半径球壳内溶剂径向分布

Fig.6 Solvent radial distribution for the spherical cavities of varying radii

仿效非受限体系的研究方法,考察了溶质 I₂ 位于表面层和体相层时, I₂ 周围重要分区中 Ar 原子平均个数(见表 3).可以看出,同一半径受限体系中,处于体相层中 I₂ 周围重要分区的 Ar 原子个数明显多于相应的表面层;不同半径受限体系中,随着半径的增大,体相层 Ar 原子个数略有减小,但相比于两个分层中 I₂ 周围 Ar 原子个数差异,半径的变化影响不大.由此,我们可以推测,受限溶液中处于体相层的 I₂ 振动弛豫较快,而处于表面层时弛豫较慢.进一步分析不同半径体系中溶质 I₂ 出现在体相层和表面层的几率(表 3 中括号内数据),不难发现,溶质出现在体相层的几率大于表面层,对于本文研究的两个较大的限制体系,溶质出现在表面层的几率近似相同.然而,随着体系半径的减小,溶质出现在表面层的几率显著增加.事实上,对于本文研究的四个不同半径的限制体系,表面层体积与溶剂总体积比,按由小到大顺序排列,分别为 $V_s:V=0.59、0.48、0.40、0.33$.也就是说,半径越小时,表面层体积占总体积的份额越大,这与计算得到的 I₂ 出现在小半径表面层几率较大相一致.综上所述,在小半径限制体系中,表面层中 I₂ 周围的重要分区内氩原子个数较

表 3 限制球壳中 I₂ 周围重要分区内氩原子平均个数

Table 3 Average number of argon atoms in the important regions surrounding I₂ confined in the spherical cavities

R/nm	V _s /V ^a	I+II		I		II	
		bulk	surface	bulk	surface	bulk	surface
1.2	0.59	8.59(0.67) ^b	5.41(0.33)	4.30	2.87	4.29	2.54
1.5	0.48	8.31(0.71)	5.57(0.29)	4.10	2.91	4.21	2.66
1.8	0.40	8.23(0.82)	5.53(0.18)	4.10	2.93	4.23	2.60
2.2	0.33	8.00(0.81)	5.43(0.19)	3.88	2.68	4.12	2.75

(a) The ratio of the surface volume to the whole solvent volume; (b) The probabilities of mass center of I₂ in the two solvent layers are given in parentheses.

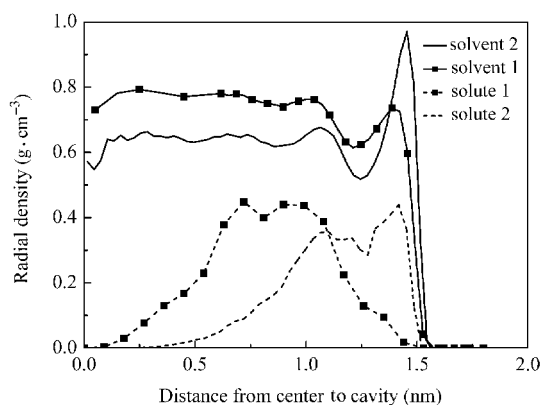


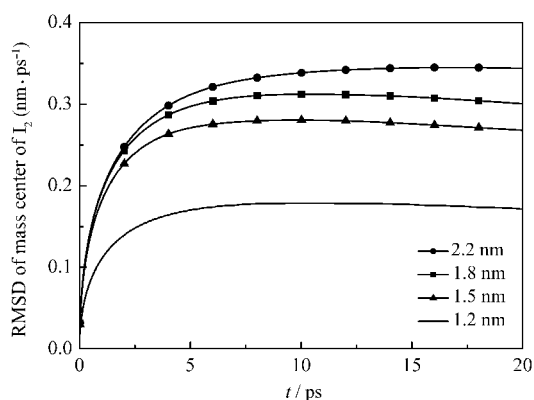
图7 两种球壳作用势下溶液的径向分布

Fig.7 Radial distributions of solution confined in a spherical cavity

(1) Linse and Halle's potential without adsorption term; (2) Linse and Halle's potential. To make the overlap of the two distributions clear, the solute distribution is magnified several times.

少, 而出现的几率较大, 导致 I_2 与 Ar 有效碰撞几率较小, 因此振动弛豫时间明显大于大半径限制体系. 而对于半径为 1.8 和 2.2 nm 的体系, I_2 在表面层出现的几率基本相同, 因而振动弛豫时间相差不到 1 ps.

为了进一步理解限制球壳、溶剂原子对溶质振动弛豫的影响, 对于不同半径的限制体系, 我们分别对公式(2)中力 F 进行如下分解: $F=f_s+f_{tot}$. 其中 f_s, f_{tot} 分别是球壳、所有溶剂原子(也包括溶质 I_2 的转动贡献)作用在溶质键方向上力的绝对值. 表 4 分别列出了上述力及相应的比值. 表中 $f_{sv,max}$ 为所有氩原子中作用在溶质键方向上力的绝对值的最大者. 由于 F 与振动弛豫快慢直接相关, 则 $f_s, f_{tot}, f_{sv,max}$ 大小可以用来衡量球壳、所有溶剂原子、最大的单个溶剂原子对溶质振动弛豫的贡献. 可以看出: 1) 随着半径的增大, f_s, f_{tot} 逐渐减小, 也就是说, 球壳对弛豫的贡献逐渐减小; 2) f_{tot} 远大于 f_s , 即溶剂原子对振动弛豫的贡献远大于球壳的贡献; 3) 最大的单个溶剂原子贡献与限制体系的几何尺寸相关性不大; 另一方面, 除了最小半径体系外, f_{tot} 随半径变化不大, 这是大半径体系($R>1.5$ nm)的振动弛豫时间近似相等的原

图8 不同半径球壳中 I_2 分子的均方差位移Fig.8 Mean square displacements of solute I_2 in the spherical cavities of varying radii

因; 4) 不同半径体系的 $f_{sv,max}/f_{tot}$ 近似为远小于 1 的常数, 说明限制体系中 I_2 的振动弛豫不能用简单的二元碰撞模型描述, 这与我们从前的工作相一致^[13].

为研究限制球壳势函数, 即球壳的表面作用对振动弛豫的影响, 特别地考察了只包含排斥势的受限溶液体系的情况. 作为对比, 给出了溶剂密度为 $0.5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 球壳半径为 1.8 nm 的两种受限体系中溶剂的径向密度分布及溶质的径向几率分布图(图 7). 容易看到, 只含排斥势的体系, 在靠近球壳壁处, 没有出现高密度溶剂峰, 溶剂分层现象不明显, 溶剂径向分布与非受限体系相似; 同时溶剂的体相层密度明显大于相应的包括吸引势的体系. 另一方面, 溶质出现的位置向球心内移. 由此可以断定, 体系中溶剂分布的改变主要是由于球壳的吸引势造成的. 进一步的振动弛豫动力学计算显示, 不含吸引势的球壳限制体系, T_1 等于 34.3 ps, 远小于相应的含有吸引势的体系($T_1=47.1$ ps). 由表 4 力的分解可知, 由于不包含吸引势, 球壳的贡献明显减小, 然而由于相应的体相层密度增加, 导致溶剂的贡献 f_{tot} 明显增加, 加快了振动弛豫过程.

最后考察了不同半径受限体系中 I_2 分子的均方差位移随时间的变化关系. 如图 8 所示, 曲线由下

表 4 溶质键方向所受力($\times 100 \text{ J}\cdot\text{nm}^{-1}$)及其比值Table 4 Forces ($\times 100 \text{ J}\cdot\text{nm}^{-1}$) along the solute bond and their ratios

R/nm	f_s	$f_{sv,max}$	f_{tot}	$f/f_{sv,max}$	f/f_{tot}	$f_{sv,max}/f_{tot}$
1.2	39.28	49.20	282.60	0.80	0.14	0.17
1.5	32.06	49.15	298.60	0.65	0.11	0.16
1.8	22.89	48.77	290.14	0.47	0.079	0.17
2.0	16.68	48.66	292.48	0.34	0.057	0.17
1.8 ^a	3.19	51.85	331.42	0.062	0.01	0.01

(a) The potential for the spherical cavity is without abstraction term.

至上依次表示半径为 1.2、1.5、1.8、2.2 nm 的体系。显然,均方差位移随着半径增大而增大,而半径最小的 1.2 nm 体系,其均方差位移明显小于其他三个体系。由于均方差位移描述了 I₂ 分子的运动快慢,因此,在相同密度的溶剂中,均方差位移越小,表明溶质与溶剂氩的碰撞几率越小,这与 R=1.2 nm 的小半径限制体系具有相对较长的振动弛豫时间结论相一致。

3 结 论

对于一系列不同半径的纳米球壳限制溶液体系,利用平衡态分子动力学方法,模拟研究了受限溶液 I₂/Ar 的振动弛豫。结果显示,当限制球壳的半径较大时(R>1.5 nm),受限溶液中 I₂ 的振动弛豫较快,但弛豫时间 T₁ 随半径变化不大,对于我们考察的最大半径的限制体系(R=2.2 nm),弛豫时间 T₁ 仍明显小于相同密度的体相值,这可能与球壳的表面作用相关;然而,随着球壳半径的减小, T₁ 快速减小,小半径时尤为明显。这与 Zhong 等人^[25,26]得到的结论相一致。

为了更好地理解受限体系的这一性质,首先讨论了不同密度溶剂下非受限体系中振动弛豫。研究发现 I₂ 周围重要分区内平均氩原子个数,即 I₂ 周围给定分区的 Ar 原子局域密度与振动弛豫时间密切相关。对于不同半径的受限体系,根据受限溶液径向密度分布,可将其划分为密度变化较大的表面层和密度近似不变的体相层。结果表明,在表面层中 I₂ 周围重要分区内氩原子平均个数明显少于体相层,导致表面层中 I-Ar 碰撞有效次数较小,因而处于表面层时 I₂ 振动弛豫较慢,而处于体相层时弛豫较快。另一方面,同一表面作用势下,表面层的密度及宽度随球壳尺寸变化相关性不大,导致半径越小表面层体积占总体积的比越大,即具有所谓的大比表面积。计算显示,在小半径体系(R=1.2 nm)中, I₂ 在表面层中出现的几率明显大于较大半径的体系。因此,不难理解为什么在较小的限制体系中具有较长的振动弛豫时间。

进一步的分子间相互作用的分析表明,在给定的表面势作用下,球壳对溶质振动弛豫的贡献小于溶剂原子,但随着半径的减小而增加。小半径体系(R=1.2 nm)中,球壳贡献已接近贡献最大的溶剂原子。然而,贡献最大的溶剂原子只占溶剂总贡献的 17%,因此溶剂对溶质 I₂ 的振动弛豫不能用简单的二元碰撞模型描述。此外,通过改变表面作用势的方

法,考察了只含排斥势受限体系的振动弛豫情况。结果表明,球壳的表面作用对受限溶液分布的影响较大,因而对 I₂ 能量弛豫产生较大影响。这也预示着在真实的限制体系中,由于表面作用的多样性,振动弛豫可能出现与本文不同的几何依赖关系。

最后,对于非受限体相,利用两种模拟方法——非平衡态动力学(NEMD)方法和平衡态动力学(EMD)方法,考察了不同密度下, I₂/Ar 的振动弛豫,得到了较一致的振动能量弛豫时间 T₁。相比于 NEMD 模拟方法,EMD 模拟效率更高。

References

- 1 Czeslik, C.; Kim, Y. J.; Jonas, J. J. *Raman Spectrosc.*, **2000**, **31**: 571
- 2 Korb, J. P.; Xu, S.; Jonas, J. J. *J. Chem. Phys.*, **1993**, **98**: 2411
- 3 Wallen, S. L.; Nikiel, L.; Yi, J.; Jonas, J. J. *J. Phys. Chem.*, **1995**, **99**: 15421
- 4 Chen, H.; Sholl, D. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**: 7778
- 5 Zhong, Q.; Owrutsky, J. C. *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, **383**: 176
- 6 Huang, L.; Zhang, L.; Shao, Q.; Lu, L.; Lu, X.; Jiang, S.; Shen, W. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**: 11912
- 7 Sonoda, M. T.; Skaf, M. S. *J. Phys. Chem. B*, **2007**, **111**: 11948
- 8 Li, S.; Thompson, W. H. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**: 4941
- 9 Li, S.; Thompson, W. H. *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, **383**: 326
- 10 Shao, Q.; Huang, L.; Zhou, J.; Lu, L.; Zhang, L.; Lu, X.; Jiang, S.; Gubbins, K. E.; Zhu, Y.; Shen, W. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**: 15677
- 11 Devanathan, R.; Venkatnathan, A.; Dupuis, M. *J. Phys. Chem. B*, **2007**, **111**: 13006
- 12 Chen, H.; Johnson, J. K.; Sholl, D. S. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**: 1971
- 13 Li, S.; Thompson, W. H. *J. Phys. Chem. A*, **2003**, **107**: 8696
- 14 Oxtoby, D. W. *Adv. Chem. Phys.*, **1981**, **47**: 487
- 15 Bader, J. S.; Berne, B. J. *J. Chem. Phys.*, **1994**, **100**: 8359
- 16 Berne, B. J.; Gordon, R. G.; Sears, V. F. *J. Chem. Phys.*, **1968**, **49**: 475
- 17 Egorov, S. A.; Berne, B. J. *J. Chem. Phys.*, **1997**, **107**: 6050
- 18 Tuckerman, M.; Berne, B. J. *J. Chem. Phys.*, **1993**, **98**: 7301
- 19 Rabani, E.; Egorov, S. A.; Berne, B. J. *J. Chem. Phys.*, **1998**, **109**: 6376
- 20 Egorov, S. A.; Rabani, E.; Berne, B. J. *J. Chem. Phys.*, **1999**, **110**: 5238
- 21 Egorov, S. A.; Skinner, J. L. *J. Chem. Phys.*, **1996**, **105**: 7047
- 22 Everitt, K. F.; Skinner, J. L.; Ladanyi, B. M. *J. Chem. Phys.*, **2002**, **116**: 179
- 23 Tian, G. C.; Shao, J. S. *Progress in Chemistry*, **2004**, **16**: 159 [田国才, 邵久书. 化学进展, **2004**, **16**: 159]
- 24 Zhang, J.; Jonas, J. J. *J. Phys. Chem.*, **1993**, **97**: 8812
- 25 Zhong, Q.; Baronavski, A. P.; Owrutsky, J. C. *J. Chem. Phys.*,

- 2003, **118**: 7074
- 26 Zhong, Q.; Steinhurst, D. A.; Carpenter, E. E.; Owrutsky, J. C. *Langmuir*, **2002**, **18**: 7401
- 27 Fourkas, J. T. Liquid dynamics: experiment, simulation, and theory. Washington, DC: The American Chemical Society, 2002: 160
- 28 Baumann, R.; Ferrante, C.; Kneuper, E.; Deeg, F. W.; Braeuchle, C. *J. Phys. Chem. A*, **2003**, **107**: 2422
- 29 Farrer, R. A.; Fourkas, J. T. *Acc. Chem. Res.*, **2003**, **36**: 605
- 30 Yi, J.; Jonas, J. *J. Phys. Chem.*, **1996**, **100**: 16789
- 31 Scheidler, P.; Kob, W.; Binder, K. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**: 6673
- 32 Smirnov, K. S.; Bougeard, D. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, **103**: 5266
- 33 Senapati, S.; Berkowitz, M. L. *J. Chem. Phys.*, **2003**, **118**: 1937
- 34 Thompson, W. H. *J. Chem. Phys.*, **2003**, **118**: 1059
- 35 Sun, J.; He, Y. L.; Li, Y. S.; Tao, W. Q. *Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, **2007**, **39**: 320 [孙杰, 何雅玲, 李印实, 陶文铨. *力学学报*, **2007**, **39**: 320]
- 36 Yang, J. K.; Chen, Y. F.; Zhuang, P.; Jiang, K.; Yan, J. P. *Journal of Engineering Thermophysics*, **2004**, **25**: 454 [杨决宽, 陈云飞, 庄苹, 蒋开, 颜景平. *工程热物理学报*, **2004**, **25**: 454]
- 37 Landau, L.; Teller, E. Z. *Sovjetunion*, **1936**, **10**: 34
- 38 Owrutsky, J. C.; Raftery, D.; Hochstrasser, R. M. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1994**, **45**: 519
- 39 Miller, D. W.; Adelman, S. A. *International Reviews in Physical Chemistry*, **1994**, **13**: 359
- 40 Miller, D. W.; Adelman, S. A. *J. Chem. Phys.*, **2002**, **117**: 2688
- 41 Miller, D. W.; Adelman, S. A. *J. Chem. Phys.*, **2002**, **117**: 2672
- 42 Hurwitz, Jr. H.; Zweifel, P. F. *Mathematical Tables and Other Aids to Computation*, **1956**, **10**: 140
- 43 Thakkar, A. J.; Smith, Jr. V. H. *Computer Physics Communications*, **1975**, **10**: 73
- 44 Whitnell, R. M.; Wilson, K. R.; Hynes, J. T. *J. Phys. Chem.*, **1990**, **94**: 8625
- 45 Whitnell, R. M.; Wilson, K. R.; Hynes, J. T. *J. Chem. Phys.*, **1992**, **96**: 5354
- 46 Faeder, J.; Ladanyi, B. M. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, **104**: 1033
- 47 Linse, P.; Halle, B. *Mol. Phys.*, **1989**, **67**: 537
- 48 Li, S.; Thompson, W. H. *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, **405**: 304
- 49 Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer simulation of liquids*. Oxford: Oxford Science Publications, 1987
- 50 Smith, W.; Forester, T. R. *DLPOLY*; 2.13 ed. Daresbury Laboratory: CCLRC, 2002