

碱金属团簇碰撞动力学研究^{*}

徐秀莲^{a**}, 陈红霞^{a,b}, 周朋霞^a, 曾祥华^a

(a. 扬州大学物理科学与技术学院, 复杂性科学中心, 扬州 225002;

b. 盐城师范学院物理系, 盐城 224002)

摘要: 采用距离相关紧密束缚的分子动力学模型, 研究了钠原子团簇的碰撞动力学行为. 研究得出, 对 $\text{Na}_6(3\text{D}) + \text{Na}_8$ 系统, 碰撞参数为 $b=9a_0$ 时, 对应于深度非弹性碰撞过程(DIC), 在 $b=13a_0$ 时, 则对应于准弹性碰撞过程. 另外, 得到碰撞过程中存在转动, 其能量大小与碰撞能量 E_{proj}/n 以及碰撞参数 b 均有关系. 随着 E_{proj}/n 的增大, 相对转动减小; 随着 b 的变化, 转动能量先增大后减小. 在 $b=7a_0$ 时转动最大, 最大转动能量可达总能量的十分之一.

关键词: 钠原子团簇; 紧密束缚分子动力学模型; 相对转动; 深度非弹性碰撞

中图分类号: O456 文献标识码: A

Study on the Dynamics of Sodium Cluster Collisions^{*}

Xu Xiulian^{a**}, Chen Hongxia^{a,b}, Zhou Pengxia^a, Zeng Xianghua^a

(a. College of Physics Science and Technology, Complexity Science Center of Yangzhou University, Yangzhou 225002;

b. Department of Physics, Yancheng Teacher's College, Yancheng 224002)

Abstract Within the framework of distance dependent tight-binding molecular dynamics (DDTB-MD), the collision dynamics of sodium cluster Na_n has been studied systematically. Some phenomena have been observed at different impact parameters b , such as fusion reaction, deep inelastic collision (DIC) and quasi-elastic collision, which are similar to the nuclear heavy-ion collisions (HIC). For the system of $\text{Na}_6(3\text{D}) + \text{Na}_8$, the reaction mechanism at $b=9a_0$ is DIC, but when b is equal to $13a_0$, it corresponds to quasi-elastic collision. Furthermore the rotation processes during the collisions, are related to the collision energy and parameter. The larger collision energy is, the earlier relative rotation will occur, and the relaxation time becomes shorter and the relative rotation energy is much smaller. There exists maximal relative rotation energy which corresponding to $b=7a_0$. When b is smaller than $7a_0$, the rotation energy increases with b increasing, otherwise the energy decreases. And the maximal relative rotation energy is corresponding to DIC process. The maximal rotation energy can reach one tenth of total energy, which is much less than that in HIC.

Keywords Na_n , DDTB-MD, Relative rotation, DIC

1 引言

金属团簇因为具有许多新奇特异的物理、化学性质, 一直是人们关注的热点^[1-9]. 最近, 人们发现碱金属团簇表现出典型的集体运动模式, 这是因为

由中子和质子组成的原子核体系与由价电子和离子组成的碱金属团簇体系很类似, 它们都是典型的多体费米子系统. 但由于团簇体系中电磁相互作用的长程性, 使得团簇的动力学行为有别于原子和原子核体系, 如不同几何构型的碱金属团簇碰撞表现出

* Supported by the National Natural Science Foundation of China (60072032) and Foundation of the Education Commission of Jiangsu Province of China (03KJB140152).

** Corresponding author, E-mail: xuxiulian@sina.com Received 19 June 2003; in final form 5 December 2003.

来了与重离子碰撞不同的现象^[1\]. 原子团簇碰撞的研究为人们认识原子团簇的动力学性质提供了可能^[2]. 目前, 包括了原子核自由度的典型理论方法有两种: 一种是量子化学类型的计算^[3], 如采用局域密度近似(Local Density Approximation)LDA 的 Car-Parinello 技术^[4\], 但只能用于处理很小数目的原子团簇; 第二种, 如考虑了原子核自由度的 Jellium 模型和经验的 Nilsson 势模型等, 往往需预先考虑一些对称性. 近年来, 分子束、团簇束技术的发展已经能够进行原子团簇之间的碰撞, 于是迫切需要理论方法对团簇碰撞中出现的现象给予解释^[5]. 在 Born-Oppenheimer 近似下, 人们发展了一个距离相关的紧束缚分子动力学模型(Tight-binding Molecular Dynamics) DDTB-MD^[6-9]. 它是一个简化的 Born-Oppenheimer 势能面上的从头算法(*ab initio*) MD. 采用 DDTB-MD 系统研究钠原子团簇 Na_n 的结构、热力学和碰撞动力学性质^[10-15], 计算结果能够很好地符合 *ab initio* 的计算结果和实验结果.

在以往的团簇研究中^[10,11], 我们得到大分子团簇的形成与初始团簇的几何构型有关, 与入射道参数(能量、不同的体系以及不同的碰撞参数等)相关. 并且在碰撞过程中也观察到了与重离子碰撞相似的反应机制. 本工作将继续研究团簇碰撞过程的动力学行为, 通过跟踪各体系碰撞过程中的空间结构, 讨论碰撞过程中转动的行为, 以及由转动引起的能量耗散现象. 这方面深入的讨论并不多见. 对 Na_6 存在平面结构的 $D_{3h}(2D)$, 势能为 -3.311 eV, 和空间结构的 $C_{5v}(3D)$, 势能为 -3.349 eV. 我们讨论的是结构较为稳定的 $\text{Na}_6(3D)$ 、 Na_8 两团簇之间的碰撞.

2 模 型

在计算团簇的动力学过程中, 要确定团簇的 Born-Oppenheimer 势能面, 它是通过距离相关的紧束缚的单电子哈密顿量本征值的和来确定的, 即

$$\begin{aligned} \hat{h} &= \sum_{i,j} h_{ij} a_i^+ a_j \\ h_{ii} &= h_{ii}^{(0)} + h_{ii}^{(2)} \\ &= \sum_{k \neq i} \left[\rho_{ss}(R_{ik}) - \frac{t_{ss}^2(R_{ik})}{\epsilon_{3p} - \epsilon_{3s}} \right] \\ h_{ij} &= h_{ij}^{(0)} + h_{ij}^{(2)} \\ &= t_{ss}(R_{ij}) - \sum_{k \neq i,j} \frac{t_{ss}(R_{ik}) t_{ss}(R_{jk})}{\epsilon_{3p} - \epsilon_{3s}} \times \frac{\mathbf{R}_{ik} \mathbf{R}_{jk}}{|\mathbf{R}_{ik}| |\mathbf{R}_{jk}|} \end{aligned}$$

其中, a_i^+ 和 a_j 分别为 s 轨道上 i 基和 j 基的产生

和湮灭算符; 矩阵元 h_{ij} 为通过用 3s 轨道做基并包括 3p 轨道微扰的距离相关的量; $\rho_{ss}(R)$ 、 $t_{ss}(R)$ 和 $t_{ss}(R)$ 分别对应原子间距离为 R 时的离子-离子斥力、s-s 和 s- p_s 的转换积分, 所用参数见文献^[12].

在 DDTB-MD 计算中, 对初态团簇中的每一个原子, 坐标空间的位置和其具有最低能量的基态位置相同. 初始时, 入射弹团簇和碰撞靶团簇相距大约 $40a_0$ (此处 $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$, 是 Bohr 半径), 使两者之间无相互作用. 在动量空间, 初始时给团簇一个的热激发, 原子随时间演化满足牛顿方程:

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = -\nabla_{\mathbf{r}_i} E_p$$

其中 E_p 为 Born-Oppenheimer 势能面; m_i 和 \mathbf{r}_i 分别为第 i 原子的质量和坐标. 作用到每个原子上的力由 Hellmann-Feynman 定理给出, 即

$$\nabla_{\mathbf{r}_i} E_p = \sum \langle \phi_i | \nabla_{\mathbf{r}_i} \hat{h} | \phi_i \rangle$$

在碰撞过程中, 时间步长为 1 fs, 热化时间取为 2 ps. 体系的总能量 E_t 、势能 E_p 和动能 E_k 关系为:

$$E_t = E_p + E_k, \quad E_k = \sum_{1 \leq i \leq (n_1 + n_2)} \frac{p_i^2}{2m}$$

n_1 、 n_2 分别为弹、靶团簇的原子数目. 动能 E_k 由相对动能 E_{rel} 和热能 E_{th} 组成:

$$E_k = E_{\text{rel}} + E_{\text{th}}$$

$$E_{\text{rel}} = \frac{1}{4m} \left(\sum_{i \in \text{弹}} p_i - \sum_{j \in \text{靶}} p_j \right)^2$$

定义团簇之间相对转动能量为:

$$E_{\text{rot}} = E_{\text{rot弹}} + E_{\text{rot靶}} = \frac{J_{\text{弹}}^2}{2I_{\text{弹}}} + \frac{J_{\text{靶}}^2}{2I_{\text{靶}}}$$

这里 $J_{\text{弹}}$ 、 $J_{\text{靶}}$ 、 $I_{\text{弹}}$ 、 $I_{\text{靶}}$ 分别是弹、靶团簇的角动量和转动惯量, 它们分别定义为:

$$J_{\text{弹}} = \mathbf{r}_{\text{弹}} \times \mathbf{p}_{\text{弹}}, \quad J_{\text{靶}} = \mathbf{r}_{\text{靶}} \times \mathbf{p}_{\text{靶}}$$

$$I_{\text{弹}} = \sum_{i=1}^{N_{\text{弹}}} m r_i^2, \quad I_{\text{靶}} = \sum_{i=1}^{N_{\text{靶}}} m r_i^2$$

3 结果与分析

3.1 反应机制对碰撞参数的依赖关系

初始时, 入射弹团簇中单原子碰撞能量 $E_{\text{proj}}/n = 1$ eV, 碰撞参数 $b = 9a_0$, 结果表明, 团簇间发生相互作用的时间为 2.7 ps, 相互作用使弹、靶团簇体系发生形变, 该形变能使团簇发生转动, 体系激发能增大. 在转动过程中不同的原子所获得的能量不同, 部分转动能量高的原子处于较高的激发态很容易被发

射,使体系的能量降低并被束缚在团簇的位垒中,成为一个稳定的复合体系.这种将初始动能转变成复合体系的内部激发能,高激发的复合体系通过发射单聚体(或二聚体)而衰变的能量耗散过程,与重离子碰撞中的 DIC 反应机制相似.图 1a 是相对动能、动能以及热能随时间的变化关系.可以看出初始的集体能量大部分转化为系统的内部激发能,这种过程说明了 DIC 的存在.当 $b=13a_0$ 时,由于碰撞参数增大,弹、靶团簇中的原子几乎没有参与直接相互作用,而且由于初始的能量较大,这种相互作用只改变了团簇的形状,随着时间的弛豫各自成为独立的团簇,碰撞为准弹性碰撞.如图 1b 所示,热激发能改变很小,团簇主要以初始的集体速度运动.

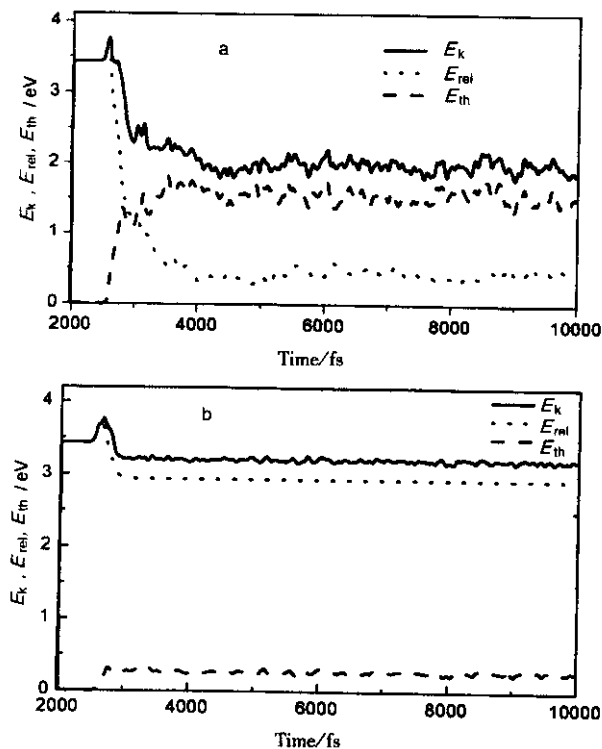


图 1 动能、相对动能、热能随时间的变化

Fig. 1 Changes of E_k , E_{rel} , E_{th} with the time

a. $b=9a_0$, b. $b=13a_0$

3.2 团簇碰撞过程中的转动

在碰撞的初始时刻,我们给靶团簇随机地扭转一个角度以保证其碰撞的随机性,同时去除弹、靶团簇的转动能量,这样保证弹、靶团簇在没有转动的情况下碰撞,但是随着碰撞的进一步深入,弹、靶团簇间发生了相对转动,该转动在深度非弹性碰撞中尤为突出.图 2a 是碰撞体系 $Na_6(3D) + Na_8$ 在 $b=9a_0$, E_{proj}/n 分别为 2、1.5、1.0 eV 时相对转动能

随时间的变化关系图.在此,我们用 E_{rot}/E_{proj} 来描述相对转动.图 2b 描述的是该体系在 $E_{proj}/n=1$ eV, b 分别为 $0a_0$ 、 $9a_0$ 、 $13a_0$ 时转动能量 E_{rot} 随时间的变化.从图 2 可以看出转动主要发生在碰撞阶段,碰撞前及平衡后转动均很小几乎可以忽略,且 E_{proj}/n 越大转动发生得越早,但持续的时间以及相对转动却越小.由此,我们可以知道转动主要是由弹、靶团簇间的相互作用引起的,碰撞过程中弹、靶团簇靠得较近,相互作用较大,团簇的各原子所受作用力不均等,且弹、靶团簇所受作用力不在一直线上,从而产

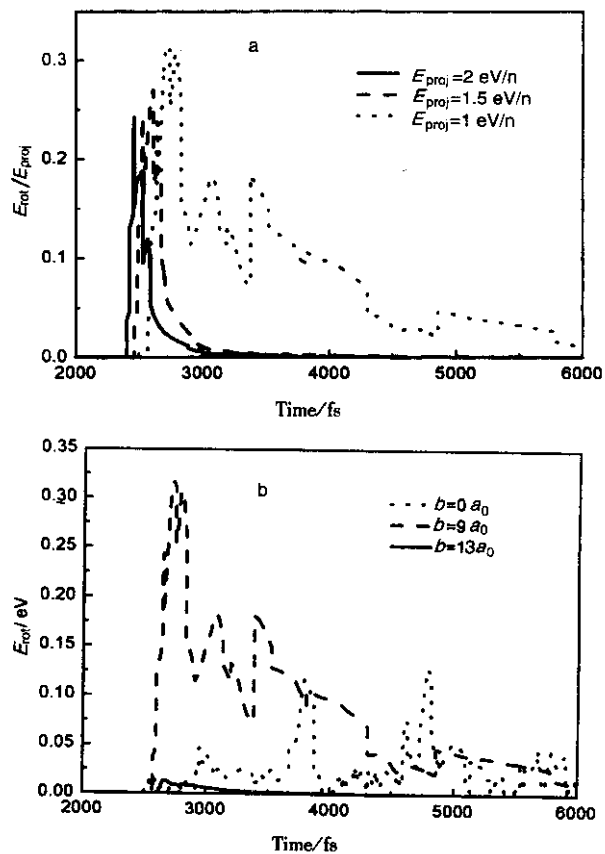


图 2 a. E_{rot}/E_{proj} 随时间的变化; b. E_{rot} 随时间的变化

Fig. 2 a. Changes of E_{rot}/E_{proj} with the time;

b. Changes of E_{rot} with the time

生了力矩,最终引起了转动.碰撞前、碰撞后,弹、靶团簇相距较远,势场作用很小,几乎不会引起转动. E_{proj}/n 越大转动发生得越早,可以解释为 E_{proj}/n 越大,相对运动速度越快,开始时弹、靶团簇相互靠近得越快,势场作用得越早,同时相对运动速度越快,弹、靶团簇靠近过后背离得也越快,所以持续的时间反而短.至于 E_{proj}/n 越大相对转动却越小,这是因为, E_{proj}/n 越大,越过势垒的能力越强,势场的相对影响就越小,势场引起的相对转动也就越小.

从图 2b 我们看出, b 对转动能量 E_{rot} 的大小也有很大的影响. 为进一步讨论 E_{rot} 对 b 的依赖关系, 图 3 给出了碰撞体系 $\text{Na}_6(3\text{D}) + \text{Na}_8$ 在不同碰撞参数 b 下最大转动能量的结果. 中心碰撞时, 弹、靶体系的相互作用较强, 初始运动的能量大部分转化为热能, 转动很小. 随着 b 的增大, 参与直接相互作用的 Na 原子数减小, 弹、靶团簇中原子受力不均匀, 参与作用的区域产生很大的集体流, 为保持体系的平衡, 出现较大的转动. 在 $b=7a_0$ 时, 转动达最大, 最大转动能可达总动能的十分之一. 而随着的继续增大, 两者之间的重叠部分逐渐变小, 参与作用的粒子数减少, 相互作用时间变短且作用强度减弱, 集体流也减小, 弹、靶主要以各自的初始速度运动, 导致转动越来越弱. 由此得到, 转动集体流从近中心到周边碰撞先增大后减小, 最后在非常周边碰撞处消失. 也就是说, 中心碰撞时相对转动能量并不是最大; 存在一个极值碰撞参数 ($b_m=7a_0$); 小于 b_m 时, 随着 b 增加, 相对转动变强, 转动能量也增大; 大于 b_m 时, 转动能量随 b 的增加迅速地减小, 到最后几乎没有相对转动, 因为在 b 很大时, 弹、靶团簇间的相互作用已经很微弱了.

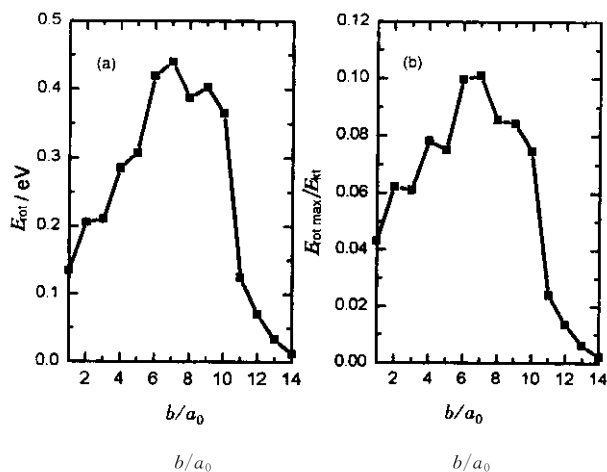


图 3 (a)、(b)图分别是最大转动能量以及最大转动能量与对应时刻总动能的比值随 b 的变化

Fig. 3 The changes with the collision parameter b
(a) Maximal rotational energy; (b) The ratio of maximal rotational energy to total kinetic energy

4 结 论

采用距离相关紧密束缚的分子动力学模型, 研究钠原子团簇的碰撞动力学一些性质. 我们发现, 碰撞反应机制与碰撞参数有关, 对 $\text{Na}_6(3\text{D}) + \text{Na}_8$ 系

统, 碰撞参数 b 为 $9a_0$ 对应 DIC(深度非弹性碰撞), 为 $13a_0$ 则对应准弹性碰撞; 在碰撞过程会产生较大的转动, 该转动与碰撞能量 E_{proj}/n 以及碰撞参数 b 有关. 随着 E_{proj}/n 的增大, 相对转动发生得越早但是持续时间以及相对转动能量越来越小. 随着 b 的变化, 转动能量先增大后又减小, 在 $b=7a_0$ 的 DIC 中转动能量达到最大值, 称 $b=7a_0$ 为极值碰撞参数. 此时, 转动能量大约为总能量的十分之一, 这要比 HIC 过程中的转动小得多.

参 考 文 献

- [1] Zhang Wenxian (张文献), Liu Lei (刘磊), Li Yufen (李郁芬), *et al. Chin. J. Atom. Mol. Phys.* (原子分子物理学报), 1999, **4**: 592
- [2] Zhang Fengshou (张丰收), Ge Lingxiao (葛凌霄), *Nuclear Physics Review*, 1998, **15**: 38
- [3] Zhang Fengshou (张丰收), Ge Lingxiao (葛凌霄), *Nuclear Multi-fragmentation (原子核多重碎裂)*, Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 1998. 10
- [4] Hortig G, Müller M. *Z. Phys.*, 1969, **221**: 119
- [5] Li Quan (李权), Lu Hong (卢红), Wang Hongyan (王红艳), *et al. Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2003, **16**: 99
- [6] Kroto H W, Heath J R, O'Brien SC, Curl R F, Smalley R E. *Nature*, 1985, **318**: 162
- [7] Iijima S. *Nature*, 1991, **354**: 56
- [8] Tenne R, Margulis L, Genut M, Hodes G. *Nature*, 1992, **360**: 444
- [9] Margulis L, Salitra G, Tenne R, Talianker M. *Nature*, 1993, **365**: 113
- [10] Xu Xiulian (徐秀莲), Zeng Xianghua (曾祥华), Wang Feng (王锋), *et al. Acta Phys. Sin.* (物理学报), 2002, **51**: 31.
- [11] Zeng Xianghua (曾祥华), Xu Xiulian (徐秀莲), Wang Feng (王锋), *et al. Acta Phys. -Chim. Sin.* (物理化学学报), 2002, **18**: 26.
- [12] Zhang F S, Suraud E, Spiegelmann F, *et al. Z. Phys.*, 1995, **D35**: 131
- [13] Zhang F S, Spiegelmann F, Suraud E, *et al. Phys. Lett.*, 1994, **A193**: 75
- [14] Zhang F S, Suraud E, Calvo F, *et al. Chem. Phys. Lett.*, 1999, **300**: 595
- [15] Zhang Fengshou (张丰收), Ge Lingxiao (葛凌霄), *Chin. J. Atom. Mol. Phys.* (原子分子物理学报), 1997, **14**: 583