

文章编号: 1004-3918(2005)06-0801-03

CO₂ 分子的屈曲

李四平¹, 聂建国², 张 益³

(1. 上海交通大学工程力学系, 上海 200030; 2. 清华大学土木工程系, 北京 100084;
3. 上海应用物理研究所, 上海 201800)

摘 要: 用分子动力学方法模拟了 CO₂ 线形分子在纵向压力作用下的屈曲, 与连续介质弹性稳定理论得到的计算结果一致。

关键词: CO₂ 线形分子; 分子动力学; 屈曲

中图分类号: O 369; O 631 文献标识码: A

细长杆件在压力作用下产生屈曲的现象, 由 Euler 稳定理论给出了合理的解释。本文探讨线形模型分子的屈曲问题, 应用分子动力学 (MD) 方法^[1], 模拟 CO₂ 分子在纵向压力作用下的失稳过程, 并与弹性稳定理论得到的结果进行比较。

1 分子构形的动力学描述

分子的构形由其内部原子间的相互作用所决定, 这些相互作用主要有化学键力 (bond)、键角力 (angle)、两面角力 (dihedral) 以及非成键原子间的短程分子间作用力 (van der Waals) 和长程静电力 (electrostatic) 等 (图 1), 它们构成了微观系统的力场

$$E = \frac{1}{2} \sum_{bonds} K_b (b - b_0)^2 + \frac{1}{2} \sum_{angles} K_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \frac{1}{2} \sum_{dihedrals} K_\phi [1 + \cos(n\phi - \phi_0)] + \sum_{vdw} 4\epsilon [(\frac{\sigma}{r})^{12} - (\frac{\sigma}{r})^6] + \sum_{elec} \frac{q_1 q_2}{Dr} \quad (1)$$

其中, $K_b, K_\theta, K_\phi, \epsilon, D$ 等为力场参数, $b_0, \theta_0, \phi_0, \sigma$ 等为结构平衡时的几何参数和 van der Waals 半径。系统的力场参数和几何参数, 一般从实验数据拟合或者量子力学计算得到。目前可用的力场参数有 CHARMM, AMBER 等。

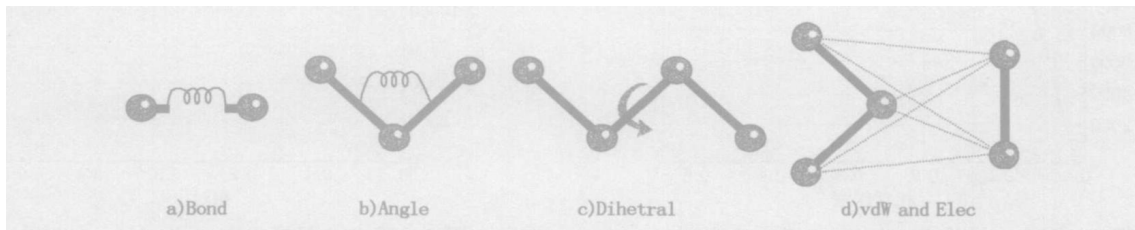


图 1 分子系统的力场示意图
Fig. 1 Force field for molecular dynamics

由于每个原子都在其平衡位置随机振动 (原子的平均动能构成了系统的温度), 因此分子系统一直处于运动状态。对确定的分子系统, 分子动力学认为系统中每个原子的运动都遵从牛顿运动定律, 系统瞬时的构形由其总能量最小的条件来决定。在分子动力学模拟中, 如果系统的温度无限接近绝对零度 (每个原子的振动趋近于零), 分子系统将会达到一个准静态的构形。

2 CO₂ 的屈曲—分子动力学模拟与经典力学结果比较

CO₂ 是一个已知的线形分子^[2], 两个 O 原子分别与 C 原子形成 O=C 共价键, 其平衡状态的键长为 $b_0 = 1.208$, 两键之间的夹角 O=C=O 为 $\theta_0 = 180^\circ$ (图 2a)。

收稿日期: 2005-07-11

作者简介: 李四平 (1965-), 男, 河南沁阳人, 上海交通大学工程力学系副教授, 博士。研究方向: 固体力学。

对于只有三个原子的 CO₂ 分子, 其力场可表示为

$$E = \frac{1}{2}K_b^{CO_2}[(b_1 - b_0)^2 + (b_2 - b_0)^2] + \frac{1}{2}K_\theta^{CO_2}(\theta - \theta_0)^2 \quad (2)$$

其中, b_1, b_2, θ 为 CO₂ 分子的两个键长和键角。

从 CHARM_m 力场^[3] 提取的 CO₂ 力场参数值偏大, 为了分析的需要, 使 CO₂ 分子更容易屈曲, 参考 X-PLOR^[4] 生成的结果, 力场参数取值如下

$$\begin{cases} K_b^{CO_2} = 2000 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-2} \\ K_\theta^{CO_2} = 100 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{rad}^{-2} \end{cases} \quad (3)$$

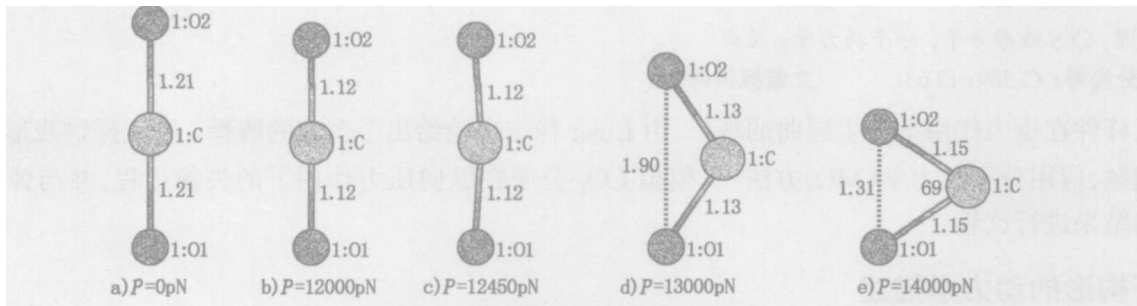


图 2 不同压力下的 CO₂ 分子构形

Fig. 2 Configurations of CO₂ under different pressures

对 CO₂ 分子进行轴向受压分子动力学模拟时, 固定其中一个 O 原子, 在另一个 O 原子上沿分子的轴向施加缓慢增加的压力(2.5 pN/ps), 并限制其垂直于轴向的位移, 模拟温度取 $T = 0.0001 \text{ K}$ 。图 2b- e 所示为 CO₂ 分子在不同受力下的屈曲构形图。

根据分子动力学模拟的输出结果, 绘制出 CO₂ 分子压曲过程中轴向压力与轴向位移的关系曲线如图 3 所示, 可以看出, 这是分支点的屈曲, 并且后屈曲的平衡也是稳定的。

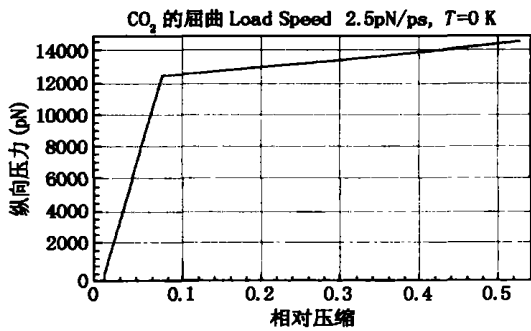


图 3 压力- 压缩曲线(2.5 pN/ps, 0 K)

Fig. 3 Curve of load vs. compression (2.5 pN/ps, 0 K)

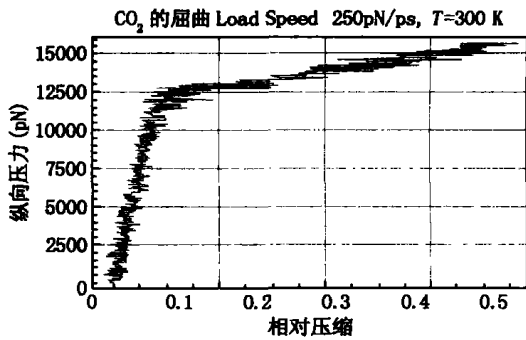


图 4 压力- 压缩曲线(250 pN/ps, 300 K)

Fig. 4 Curve of load vs. compression (250 pN/ps, 300 K)

图 4 表明, 加载速度和模拟温度对屈曲载荷和性质影响不大。从图 3 中确定的分支点对应的载荷与轴向相对位移为

$$P_{cr} = 12430 \text{ pN}, \quad \varepsilon_{cr} = 0.0740 \quad (4)$$

CO₂ 分子压曲的连续介质力学模型如图 5, 根据弹性稳定理论的能量变分法^[5] 求解的临界载荷为

$$P_{cr} = \frac{K_b^{CO_2} l}{2} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{8K_\theta^{CO_2}}{K_b^{CO_2} l^2}} \right) \quad (5)$$

当 $P > P_{cr}$ 时, $P - \Delta$ 关系由如下的参数方程给出

$$\begin{cases} P = \frac{K_b^{CO_2} l}{2} \left(\frac{1}{\cos\theta} - \sqrt{\frac{1}{\cos^2\theta} - \frac{16K_\theta^{CO_2}\theta}{K_b^{CO_2} l^2 \sin 2\theta}} \right) \\ \Delta = 2 \frac{P_{cr}}{K_b^{CO_2}} + \left(1 - \frac{P \cos\theta}{K_b^{CO_2}} \right) (1 - \cos\theta) \end{cases} \quad (6)$$

图6所示为根据式(5)和(6)绘制的轴向压力与轴向位移的关系曲线。比较图3和图6可知,分子动力学模拟的结果与弹性稳定理论的结果完全一致。事实上,它们的研究对象都遵循经典力学的运动规律。

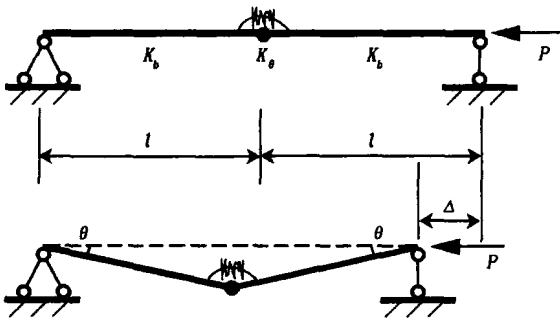


图5 CO₂屈曲的连续介质力学模型

Fig. 5 Continuum model for CO₂ buckling

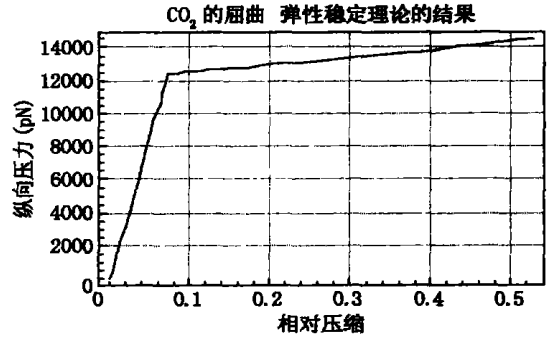


图6 压力-压缩曲线(弹性稳定理论结果)

Fig. 6 Curve of load vs. compression (from formulas (5) and (6))

参考文献:

- [1] D W Heermann(秦克诚译). 理论物理学中的计算机模拟方法[M]. 北京: 北京大学出版社, 1996.
- [2] 周公度. 结构和物性(化学原理的应用)[M]. 北京: 高等教育出版社, 1993.
- [3] MacKerell A D, Jr Feig M, Brooks C L. III, Extending the treatment of backbone energetics in protein force fields: limitations of gas-phase quantum mechanics in reproducing protein conformational distributions in molecular dynamics simulations[J]. Journal of Computational Chemistry, 2004, 25: 1400-1415.
- [4] A. T. Brünger. X-PLOR, Version 3.1, A System for X-ray Crystallography and NMR. The Howard Hughes Medical Institute and Department of Molecular Biophysics and Biochemistry[M]. Yale University, 1992.
- [5] 吴明德. 弹性杆件稳定理论[M]. 北京: 高等教育出版社, 1988.

Buckling of CO₂ linear molecule

LI Si-ping¹, NIE Jian-guo², ZHANG Yi³

(1. Department of Engineering Mechanics, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China;

2. Department of Civil Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

3. Shanghai Institute of Applied Physics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract: The buckling of CO₂ linear molecule under axial pressure is studied by molecular dynamics simulation. The result is in good agreement with the one from stability theory of elasticity.

Key words: CO₂ linear molecule; molecular dynamics; buckling