

高压气体振动弛豫过程的微观研究*

丁家强 陈致英

中国科学院 力学研究所 北京 100080

摘 要

此文利用分子动力学计算机模拟方法,研究温度达到一千度,压力为几十万大气压下气体的振动弛豫速率与双原子分子的非谐性及温度的关系,发现振动弛豫速率随双原子分子的非谐性增大而迅速加快,却与温度几乎无关。

关键词: 高压气体 振动弛豫 分子动力学

决定化学反应速度的本质是化学键的断裂和重新组合。而化学键的断裂则取决于分子内部振动能与平动能之间的传递速率。应用分子动力学计算机模拟的方法,可以从微观角度获得一系列信息。从一九八六年开始,我们研究了晶体和稠密流体的振动弛豫速率与温度、压力、双原子分子的非谐性及质量效应等关系^[1-5]。本文将利用同样的方法研究温度达到一千度,压力达到几十万大气压状态下双原子分子的振动弛豫速率与其非谐性及温度的关系。我们发现在上述状态下双原子分子的振动弛豫速率敏感地依赖其非谐性而与温度几乎无关。这种与温度的关系同物质在常温常压下的弛豫速率明显地不同。

1 物理模型及相互作用势

与[4]相同,我们将 343 个双原子分子搁置于一个具有三维周期性边界条件的模块中,则 $N=686$ 为总的原子数,调节模块的尺寸,可以达到所需的密度,给定每个原子的初速度,可以使体系达到适当的温度,图 1 是高压下气体初始位置的俯视图。原子的运动服从经典的牛顿方程,其相互作用仍采用复合的莫尔斯势

$$V_1(R) = e^{2A(1-R)} - 2e^{A(1-R)} \quad \text{分子间的原子}$$

$$V_2(R) = B \left\{ e^{2C(\frac{A}{C}-R)} - 2e^{C(\frac{A}{C}-R)} \right\} \quad \text{分子内的原子}$$

A, B, C 为可调参数, R 为原子间距离,我们把分子间相互作用势的势阱深度 ϵ 和距离 r_m 作

* 本项目得到自然科学基金资助

收稿日期:1994年9月11日

为能量和距离的单位。当质量单位为 m 时,我们可知道体系的时间单位是 $r_m \sqrt{m/\epsilon}$, 温度单位是 $-\epsilon/k$, k 为波尔兹曼常数, 体积的单位为 Nr_m^3 , 而压力的单位为 $-\epsilon/rm^3$, 速度的单位则为 $1/\sqrt{r_m/\epsilon}$ 。

图 2 给出的 $A=3, B=10, C$ 为 5、13 以及 21 时的典型双莫尔斯势。我们可以看到, 随着 C 的变大, 势曲线的非谐性将逐渐变小。

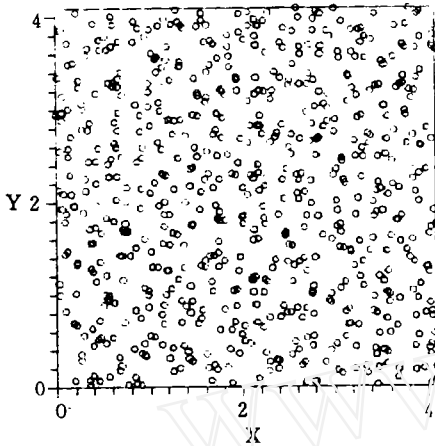


图 1 模块的俯视图, $D=5, X, Y$ 均为无量纲单位

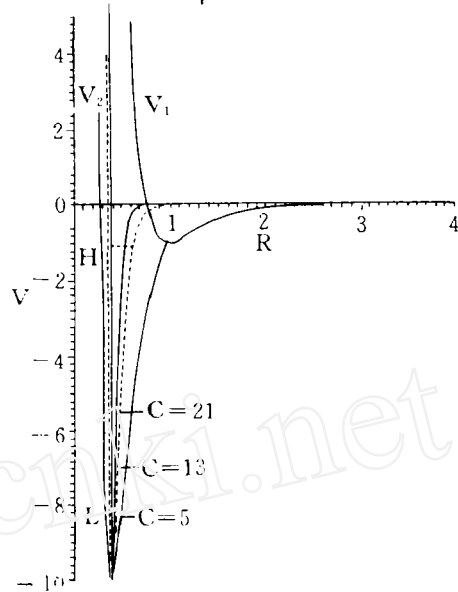


图 2 典型的莫尔斯势 $A=3, B=10$

2 计算结果及讨论

为了更真实地反映分子的情况, 我们把势阱的深度加大到 $B=10$, 另外, 由于模拟分子非谐性的变小, 从图 2 可以看到, 势曲线的陡度变得非常大, 特别是排斥势的硬度变得更加大, 为了保证计算的精度, 我们将原来的单精度计算改为双精度计算, 计算的时间步长 Δt 变小到 $0.0001t.u.$ 。计算的温度范围是 $T=3.50 \sim 11.54$, 密度 $D=5$ 。作为一个例子, 我们取氧分子的 $\epsilon=162.15 \times 10^{-16} \cdot \text{erg.}$, $r_m=4.02 \times 10^{-8} \text{cm}$, 当 $A=3, B=10, C=21, D=5$ 时, 其温度为 881K 压力为 39 万个大气压。

图 3 是一个振动弛豫过程中分子内振动能级跃迁的典型例子。纵坐标是某一个随机分子原子间的距离, 横坐标是运动的时间。图中 H 点的左边是平衡前的原子间距的起伏状态, 可以看到, 此时分子是处在其平衡位置附近振动, 若对振动自由度加热, 原子间距随即大幅度地摆动, 振动能将处于较高的状态, 经过一段弛豫时间之后, 所增加部份的能量将平均分配给包括分子的势能在内的七个自由度^[3]。原子间距的起伏也将降低, 但比加热以前的起伏略为增大。图 2 中 H 和 L 表示了这种振动能态的跃迁。

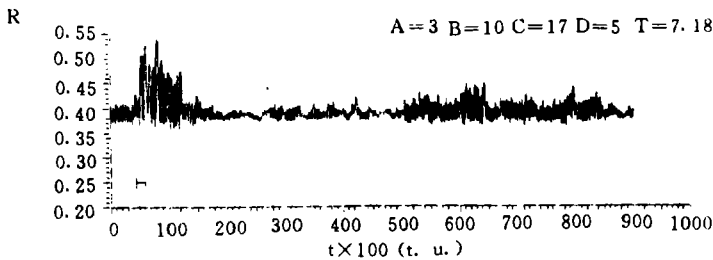


图3 高压气体中,某一随机分子的原子间距在弛豫过程中随时间的变化曲线

在[5]中我们已经论证了势函数中 C 是一个决定分子非谐性的参数, C 值的降低, 将增大其非谐性。图4 我们给在 $A=3, B=10, D=5$ 时, C 值分别为 5, 13, 21 时的弛豫曲线, 可以看到, 随着 C 值的降低, 也就是双原子分子非谐性的增大, 其振动弛豫速率将明显加快, 它与稠密流体的结果^[6]是类似的。当然, 总的说来, 不论 C 值是多少, 其弛豫速率都是极快的, 这种快速的弛豫过程, 我们可以归结为原子处在几十万大气压下, 其碰撞频率是极快的原因, 这时短程力将是起决定作用的。

图5中, 我们给出在 $A=3, B=5, D=5$ 温度 T 从 3.50 到 11.54 的七组不同温度下振动弛豫速率的平滑曲线, 按照[3]的方法, 我们可以求出各种温度下的弛豫时间, 图6 给出这个结果。可以看出, 弛豫时间与温度 T 几乎是无关的, 而且其弛豫时间也是极短的。它与文献[6]对液体估计的弛豫时间大约快了二个数量级。这是由于我们的模块密度是常温下的密度五倍, 压力是几十万大气压。因此, 原子间的碰撞频率大大地高于液体的相应值之故。

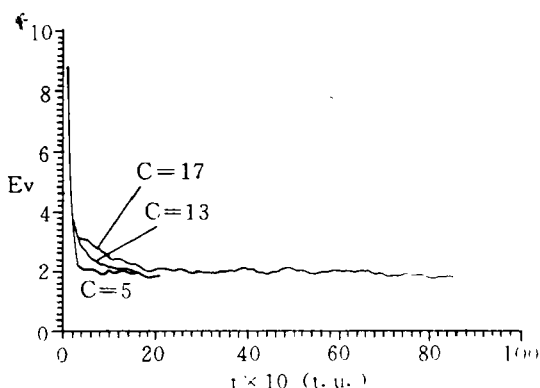


图4 高压气体中, 双原子分子振动弛豫的非谐性效应曲线, $A=3, B=10, D=5$

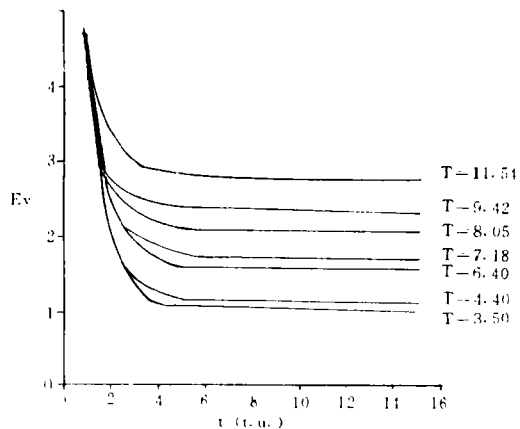


图5 高压气体中, 双原子分子振动弛豫温度效应的平滑曲线, $A=3, B=10, D=5$

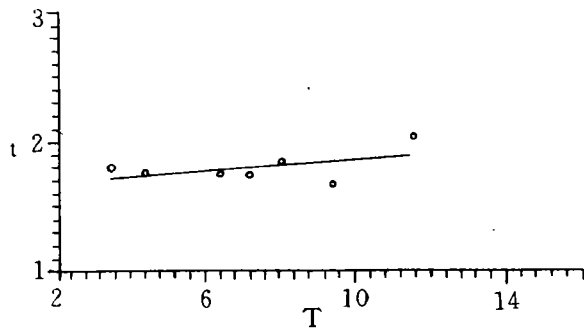


图 6 高压气体中,双原子分子振动弛豫速率与温度的关系曲线, $A=3, B=10, D=5$

参 考 文 献

- 1 Chen zhiying, Ding Jiaqiang, D. H. Tsai, Molecular Dynamical Study of Energy Relaxation Processes After Heating the Vibrational Degree of Freedom in a Diatomic Molecular Crystal, *ACTA Mechanica Sinica*, Vol. 4, No. 4, 372 (1988)
- 2 丁家强,陈致英,双原子分子晶体体系振动弛豫的温度效应,原子与分子物理学报,第七卷,第二期,1533(1990)
- 3 丁家强,陈致英,双原子分子体系传能机制的分子动力学模拟,原子与分子物理学报,第二卷,第二期,431(1987)
- 4 丁家强,陈致英,凝聚态物质振动-平动能量弛豫过程的分子动力学模拟,力学学报,1993年,第二十五卷,第五期,623(1993)
- 5 丁家强,陈致英,稠密流体中双原子分子振动弛豫的非谐性及质量效应,(力学学报,1994年,待发表)
- 6 James T. Yardley, Introduction to Molecular Energy Transfer 196(1980)

THE MICROSCOPIC STUDY FOR VIBRATIONAL RELAXATION IN THE HIGH PRESSURE GAS

Ding Jiaqiang Chen Zhiying

Institute of Mechanics, Academy Sciences Beijing 100080

ABSTRACT

In this paper, we study the relations of vibrational relaxational rates with anharmonic and temperature by computer simulation with the molecular dynamics method for the high pressure gas, which the temperature up to 1000 K and pressures is $30\sim 40\times 10^4\text{atm}$. about, we shown that the rates of vibrational relaxation increase with the increase of anharmonic rapidly, but ignore with temperature almost.

Key Words: High pressure gas Vibrational relaxation Molecular dynamics

www.cnki.net