

凝聚态物质振动-平动能量弛豫过程的分子动力学模拟¹⁾

丁家强 陈致英

(中国科学院力学研究所, 北京 100080)

摘要 本文利用分子动力学计算机模拟方法, 研究了稠密态双原子分子振动-平动弛豫速率与分子离解能、密度和温度的关系. 发现振动弛豫速率随着分子离解能的增高而下降. 这一现象与由光谱数据得到的结果是一致的. 它可以用振动频率的下降来解释; 分子振动弛豫速率随密度增大而加快, 在我们所作的范围内, 似乎看不到弛豫速率与温度有关.

关键词 稠密态, 振动弛豫, 分子动力学

一、引 言

在研究强激波通过流体或固体以及爆轰和其它化学反应过程时, 需要了解化学键的断裂条件, 因而对平动能向分子内部自由度, 特别是振动自由度激发速率的信息是必不可少的. 我们曾用分子动力学计算机模拟的方法进行过这类问题的研究^[1], 由于采用了较小的势阱, 使得模型分子与实际分子离解能的数量级有较大的差别. 为了更好地描述实际情况, 本文将势阱的深度提高了 1—2 个数量级, 研究了振动-平动弛豫过程与体系的温度、密度以及双原子分子离解能的关系. 在半定量上, 得到了令人满意的结果.

二、物 理 模 型

模块是由一个边长为 $X_p = Y_p = Z_p$ 的正立方体组成. 随机地搁置 N_s 个单原子分子, 取出其中 N_d 个原子代替以 N_d 个双原子分子, 使双原子分子之间保持尽可能大的距离. 对模块大小与 N_s 及 N_d 数目的调节使我们有可能改变其密度并使其处在稠密状态. 初始, 我们取 $X_0 = Y_0 = Z_0 = 7$, $N_s = 343$, $N_d = 8$, 总的原子数是 $N = N_s + N_d$. 体系的密度 D 由 $X_p = D^{-1/3} X_0$ 决定, 图 1 是运动初期某个瞬间模块的俯视图, 用实线连接的是上半部的双原子分子, 用虚线连接的是下半部的双原子分子. 采用三维周期性边界条件. 体系的温度 T 由麦氏分布给定. 原子的运动服从经典的牛顿方程^[1]

$$\frac{d^2 \mathbf{R}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i \quad i = 1, 2, \dots, N$$

¹⁾ 中国自然科学基金资助项目.

本文于 1992 年 4 月 10 日收到.

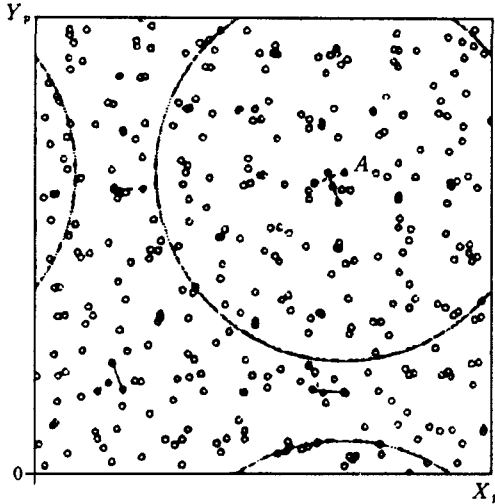


图 1 运动初期模块俯视图
Fig.1 Plane view at initial stage

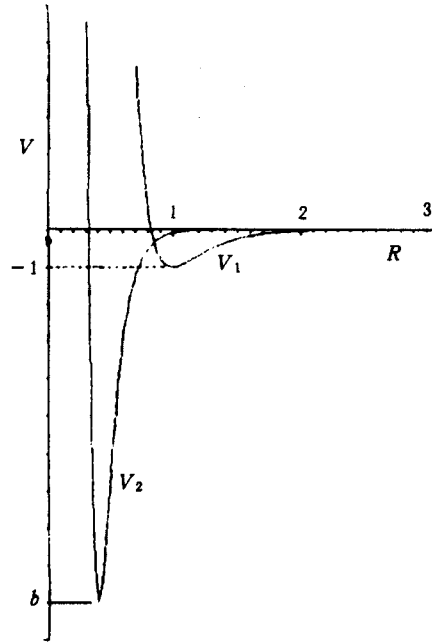


图 2 双莫尔斯势
Fig.2 Compound Morse potentials

原子间的总作用力假定为对式加和 F_i

$$F_i = -\nabla_i \left[\sum_{j \neq i} V(R_{ij}) \right]$$

原子间的相互作用 V 仍采用双莫尔斯势, 单个原子间 (包括单原子与双原子分子的每一个原子) 的作用势是

$$V_1(R) = e^{2a(1-R)} - 2e^{a(1-R)}$$

而分子内部的原子作用势是

$$V_2(R) = b \left\{ e^{2c(\frac{a}{c}-R)} - 2e^{c(\frac{a}{c}-R)} \right\}$$

其中, 原子质量 m , 分子间相互作用势的势阱深度 ϵ 和距离 r_m 分别作为质量、势能和距离的单位, 因而, 时间单位是 $r_m \sqrt{m/\epsilon}$, a , c 是决定势函数宽度的常数, b 则是双原子分子的势阱深度, 它相当于双原子分子的离解能, 图 2 是相互作用势的示意图. 双原子分子中振动能 E_v 、转动能 E_r 和平动能 E_t 的计算与 [1] 相同.

三、计算结果及讨论

由于分子内势阱 b 值大, 势的陡度甚大, 为了保证计算的精度, 我们取时间步长为 0.002 个时间单位 (t.u.), 原子运动的联立方程采用差分法求解. 势的截断距离

$R_c = 2$, 从图 1 可以看到, 由于我们置双原子分子于尽可能大的距离, 使 R_c 之内双原子分子之间的作用(能量交换)往往是极小的. 图中的圆是以双原子分子的某个原子 A 为中心, 以 R_c 为半径给出的. 对于氮来说, 其临界点、冷凝点和凝固点的无量纲密度分别为 0.94, 2.45 和 3.11, 而我们计算的密度范围是 3.00—3.50, 它可以作为一个例子, 证明我们的密度计算范围是处在稠密状态.

在给出一定的初始温度 T 及密度 D 之后, 使原子开始运动, 大约在 20000 步的时间内即可达到平衡. 这时, 我们给每个单原子一步加热到某一值, 同时记录体系中双原子分子振动能 E_v 重新达到平衡的过程. 图 3 给出 $T = 0.5$, $D = 3$, $a = 4$, $c = 9$ 相同条件下 b 值分别为 5, 10, 30 和 40 时分子振动能 E_v 与时间的四组曲线. 图中给

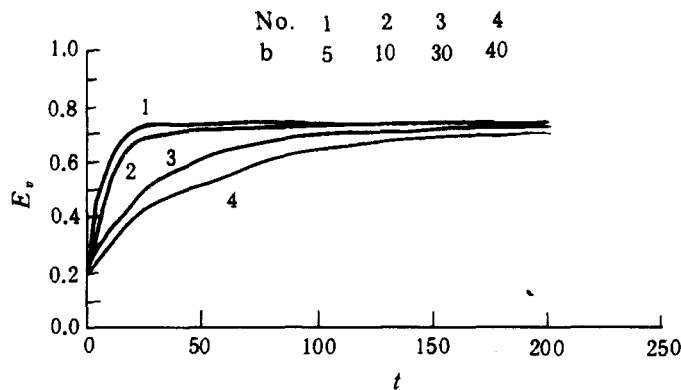


图 3 振动弛豫速率与分子离解能的关系图

Fig.3 Relation between vibrational relaxation rate with molecular dissociative energy

出的 R_0 是初始位型中双原子分子的平均核间距. 可以看出, 分子的势阱越深弛豫速率越慢, 也就是说, 双原子分子的离解能越大, 其振动弛豫时间越长. 这与实验上观察到的结果很相似. 在 J.T.Yardley 的论著^[2]中摘录了 CO, NO, HCl 在基电子态时振动能从 $v = 1 \rightarrow 0$ 弛豫速率分别为 < 10 , < 20 和 $8 \times 10^2/s$, 而它们的离解能则分别为 9.15, 6.48 及 4.43eV. 由于分子内部各自由度能量的弛豫速率以及单原子分子之间的能量弛豫率相对比较快, 因此, 我们可以认为本文模型的弛豫速率是属于振动-平动之间的传能过程. 图 4 是在图 3 相同条件下双原子分子的振动频率, 可以看到, b 越大其振动频率 ω 越高. 振动能级(它正比于 $h\omega$, h 为普朗克常数)随着分子离解能的降低而加密, 能量之间的交换将随之加快, 也即提高了弛豫速率. 另一方面, 也可从图 4 明显地看到, 随着 b 的增大, 双原子分子的振动振幅也明显降低. 振幅变小实际上使原子经常处在平衡位置附近, 它不利于高能级振动态的能量交换. 图 5 给出了 $a = 4$, $b = 10$, $c = 9$, $T = 0.5$, $R_0 = 0.4$ 的相同条件下不同密度时的振动弛豫速率曲线. 尽管它们之间均有较快的弛豫速率, 但是 $D = 3.5$ 时比 3.0 的平衡时间仍呈现加快的趋势. 这当然应归结于体系密度加大时粒子间碰撞频率的加速. 有趣的是温度效应. 我们在相同的势参数及密度下, 做了 $T = 0.425, 0.450, 0.475$ 和 0.500 4 组实验, 结果显示, 它们的弛豫速率几乎可以认为是不变的. 这一结果与气体的情况有所不同.

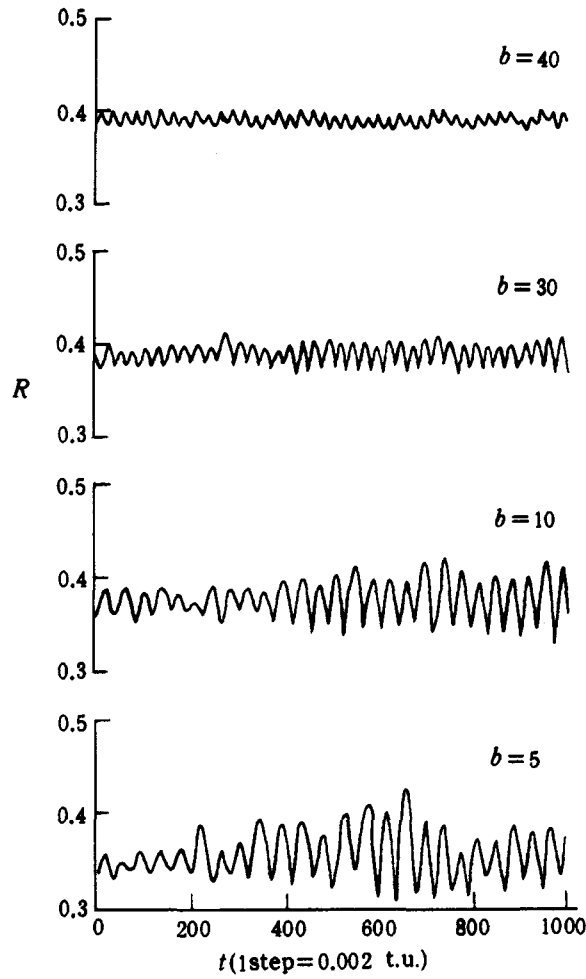


图 4 分子离解能与振动频率的关系图

Fig.4 Relation between molecular dissociative energy with vibrational frequency

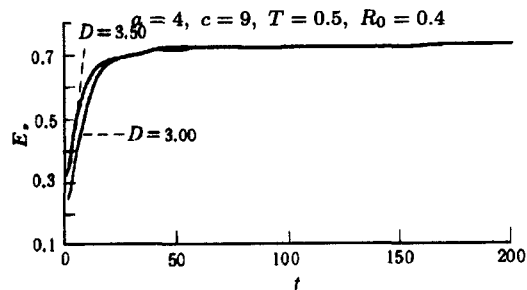


图 5 振动弛豫速率与密度的关系曲线

Fig.5 Relation between vibrational relaxation rate with density

$\alpha = 4, b = 10, c = 9, T = 0.5, R_0 = 0.4$

致谢 本文作者对解伯民教授的有益讨论表示谢意.

参 考 文 献

- [1] 陈致英, 丁家强, 蔡锡年. 双原子分子晶体振动弛豫过程的分子动力学研究. 力学学报, 1989(1):35
[2] Yardley JT. Introduction to Molecular Energy Transfer, 1980

MELECULAR DYNAMICAL SIMULATION FOR VIBRATIONAL-TRANSLATIONAL ENERGY RELAXATION IN CONDENSED STATE

Ding Jiaqiang Chen Zhiying

(*Institute of Mechanics, Chinese Academy Sciences, Beijing 100080, China*)

Abstract In this paper, we investigate the relationships between the rates of vibrational-translational energy relaxation and the molecular dissociation energy, density and temperature for diatomic molecular in condensed state by the computer simulation with molecular dynamical method. We have discovered that the rates of vibrational relaxation decrease with the increase of molecular dissociation energy, which phenomenon is in agreement with those from spectroscopic data. It may be explained by decrease of vibrational frequency; molecular vibrational relaxation rates increase with the increase of its density, but temperature effects are hardly noticeable in our "expreimental" range.

Key words condensed states, vibrational relaxation, molecular dynamics