

# 双原子分子晶体体系振动 弛豫的温度效应\*

丁家强 陈致英  
(中国科学院力学研究所)

## 摘 要

本文用分子动力学模拟方法计算同核双原子分子晶体的振动弛豫速率。结果显示,这种弛豫的速率是极其迅速的,且弛豫时间 $T_v$ 与体系的平均动能 $E$ 的关系是 $\ln T_v = a + bE^{0.3}$ 。

## 一、引 言

应用分子动力学方法研究分子内部各自由度的能量弛豫过程,已被认为是一个有效的途径<sup>[1] [2] [3]</sup>。在低温固态分子中,分子间距离很小,其振动频率很高,通常认为这种分子的振动弛豫是极为迅速的。本文用分子动力学计算机模拟方法,对低温同核双原子分子晶体进行振动弛豫速率的“测量”,并研究其温度效应。发现振动弛豫是极迅速的,且弛豫时间 $T_v$ 与体系的动能 $E$ 具有如下的关系: $\ln T_v = a + bE^{0.3}$ 。

## 二、物理模型及相互作用势

模拟的物理模型类似(1)、(2)。在体心立方结构的每个格点附近,随机地搁置432个双原子分子,并使每个分子处于亚稳态。用三维周期性边界条件将其延伸到整个空间。原子间相互作用采用假想的双Morse势(图1),其无量纲形式是:

$$U_1(R) = \exp\{2a_1(1-R)\} - 2\exp\{a_1(1-R)\} \quad (1)$$

对于分子间的原子对,

$$U_2(R) = b_2 \{ \exp\{2a_2(c_2 - R)\} - 2\exp\{a_2(c_2 - R)\} \} \quad (2)$$

对于分子内的原子对。

质量单位为原子质量 $m$ ,能量单位和长度单位分别为分子间势的势阱深度 $\epsilon$ 和位置 $r_m$ ,因而时间单位是 $r_m \sqrt{m/\epsilon}$ 。其它符号参见(1)。在原子总受力为对加和的假设下,原子

\* 国家自然科学基金资助项目。

的牛顿运动方程组

$$\frac{d^2 \vec{R}_i}{dt^2} = -\nabla_i \left( \sum_{j \neq i} U(R_{ij}) \right), \quad i=1, 2, \dots, 864 \quad (3)$$

可以用 Euler-Cauchy 法和我们提出的半固定近邻法(4)解出每个原子的运动轨迹, 并计算每个时刻各自由度的能量(参见(1))。为了考察分子内及分子间各自由度的传能速率, 我们把全部分子随机地平分成两半, 对于其中一半分子加入振动能(加热及能量计算参见(1)), 记录各自由度的平均动能, 应用(1)所述方法计算振动弛豫时间。

### 三、结果及讨论

取  $a_1=1.9804$ ,  $a_2=6.0331$ ,  $b_2=0.66$ ,  $c_2=a_1/a_2=0.3283$ , 我们做了四组不同初始温度  $T$  (每个原子平均动能  $E$ ) 下的弛豫实验。

以  $TA$ ,  $RA$ ,  $VA$  分别表示被加热部分原子的平动、转动和振动自由度的平均动能值,  $TB$ ,  $RB$ ,  $VB$  分别表示未被加热部分原子的相应值。图 2 给出典型的  $E=0.2559$  时瞬时加热  $VA$  以后各自由度能量随时间  $t$  的变化曲线, 可以看到, 当体系的一部分分子的振动被加热之后, 它的能量迅速地传给分子内及分子间的其它自由度, 也就是说,

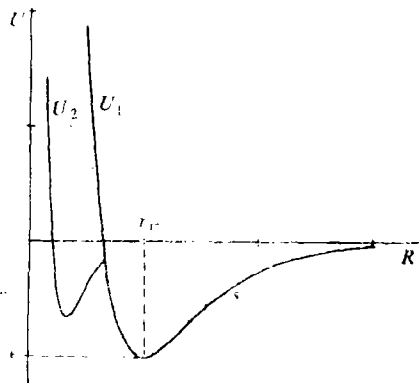


图 1 双 Morse 势

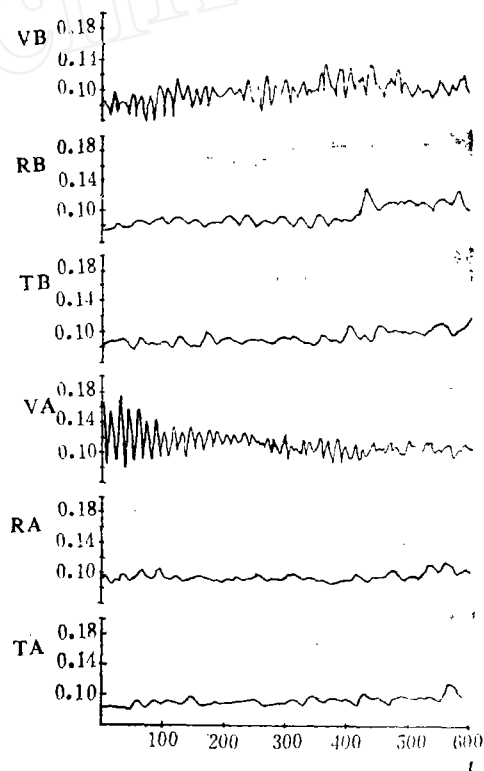


图 2  $E=0.2559$  时各自由度能量随时间的变化

振动弛豫时间是极短的, 图 3 给出各相应自由度能量取大约一个振动周期的平均值随时

间变化的曲线。这种快速的弛豫过程长期以来被认为是低温固体分子振动弛豫的一个特征。图4是随机选取的两个相邻分子的振动曲线。“1”是被加热的分子，“2”是未被加热的分子。当分子1被加热之后，其振幅远大于未被加热的分子2，经过很短一段时间，两者振幅逐渐趋于平衡。从图中可以看到，分子的振动周期大约是30个时间步（0.01个时间单位为步长），以 $N_2$ 分子为例<sup>[3]</sup>，时间单位是 $1.32 \times 10^{-12}$ 秒，因而分子一个振动周期约为 $4 \times 10^{-11}$ 秒，即其振动频率为 $10^{10}$ 的数量级，如此高的振动频率，使增加的振动能有可能快速地向分子内及分子间各自由度传递，以达到新的能量均分，其弛豫速率自然是很快的。

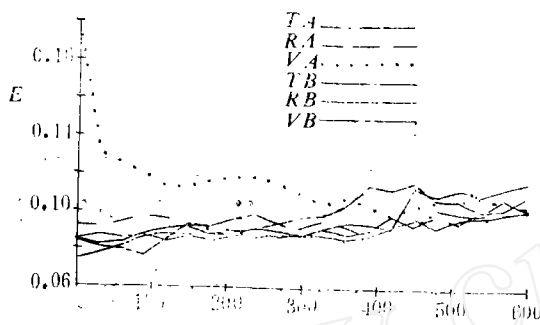


图3  $E=0.2559$  时各自由度平均能量随时间的变化

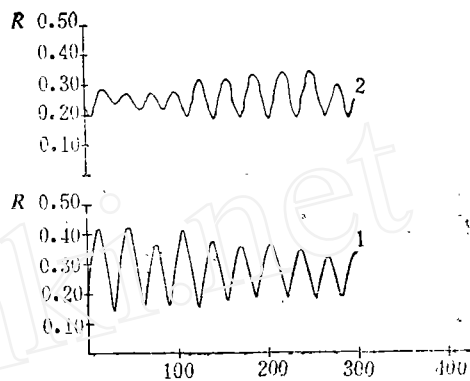


图4 两个相邻分子的振动曲线

图5给出体系在不同初始动能 $E$ （温度）下的振动弛豫时间的半对数坐标曲线，它满足 $\ln T_v = a + bE^{0.3}$ ，研究线型分子 $C-B$ 与原子 $A$ 的振动——平动传能最简单的是SSH理论<sup>[6]</sup>，这个理论指出，在足够低的温度下，振动自由度由基态向最一级能态激发的或然率 $\langle p \rangle$ 与体系的温度 $T$ 有 $\ln \langle p \rangle = a' + b'T^{-1/3}$ 的关系，图6给出从SSH理

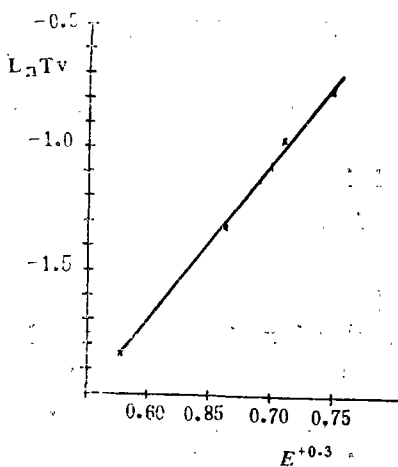


图5 振动弛豫时间与平均动能的半对数关系

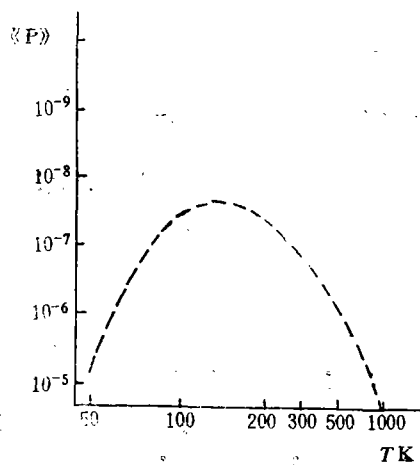


图6 SSH理论的跃迁几率与温度关系

论得到的《 $p$ 》对  $T^{-1/8}$  的曲线, 显然, 《 $p$ 》与  $T_0$  是成反比例关系的, 可见, 我们的模拟结果与 SSH 理论是十分吻合的。对于更高的温度, 由于原子的运动速度太大, 我们体系的原子总数目太少了, 因而不能得出像 SSH 理论一样在某一温度具有极值的结果。事实上, SSH 理论是针对气态体系振—平动能传能过程而推演出来的。在我们的体系中, 除了振动和平动自由度之外, 还存在转动自由度。尽管如此, 正如我们在 [1], [2] 中指出的, 从振动自由度到转动自由度的传能速率远比振动到平动快得多, 因而, 决定振动弛豫过程的速率仍然是由振动—平动之间的传能速率来决定, 所以, 我们的模拟结果与 SSH 理论之间具有如此吻合的程度是合乎情理的。这里也再一次证明, 利用分子动力学的计算机模拟方法可以获得微观过程的若干有益信息。

### 参 考 文 献

- (1) 丁家强, 陈致英, 原子与分子物理学报, 第 4 卷, 第 2 期, 431 (1987)
- (2) Chen Zhiying (陈致英), Ding Jiaqiang (丁家强) and D.H. Tsai (蔡锡年), ACTA Mechanica Sinica Vol 4, No 4, (1988) to be published (in Chinese)
- (3) D.H. Tsai, S.F. Trevino, J. Chem. Phys., 79(4), 1983 (1984)
- (4) Chen Zhiying (陈致英), Ding Jiaqiang (丁家强) et al., Chinese Phys. Lett., Vol.5, No.7, 313 (1988) (in Chinese); 丁家强, 陈致英, 力学与实践 (待发表)
- (5) R.N. Schwartz, Z.I. Slawaky and K.F. Herzfeld, J. Chem. Phys. 20, 1591 (1952); J.T. Yardley, Introduction to Molecular Energy Transfer, Academic Press, New-York, London, Toronto, San Francisco (198)

## TEMPERATURE EFFECT OF VIBRATIONAL RELAXATION FOR DIATOMIC MOLECULAR CRYSTAL

Ding Jiaqiang    Chen Zhiying  
(*Institute of Mechanics, Academia Sinica*)

### ABSTRACT

In this paper we have calculated the vibrational relaxation rate by molecular dynamics simulation for homonuclear diatomic molecular crystal. Our results showed that the rate was quite rapid,  $\ln T_0 = a + bE^{0.8}$ , where  $T_0$  is the vibrational relaxation time,  $E$  is the average kinetic energy of each atom and  $a, b$  are constants,