

双原子分子晶体振动弛豫过程的 分子动力学研究

陈致英 丁家强

(中国科学院力学研究所)

蔡锡年

(美国国家标准局)

摘要 用分子动力学方法研究瞬时加热振动自由度后的能量弛豫过程。晶元包含 128 个双原子分子,采用周期性边界条件和体心立方结构,对于分子内和分子间原子相互作用采用双莫尔斯势。发现平衡时间的对数与因子 τ_1 之间存在线性关系,而 τ_1 正比于分子内振动与格波振动的频率比。

关键词 分子动力学,振动弛豫,计算机模拟

一、引言

分子传能过程或者叫做能量弛豫过程,它普遍存在于流体的流动、声波的传播、激波、爆震等一系列力学现象之中。这是因为能量在分子各自由度(平动、转动和振动)间的传递是以有限速率进行的。由于这种有限性,当系统受扰动后,各自由度之间能量的平衡不能立即到达,而是需要一定的弛豫时间。当一个宏观过程的特征时间短到可以和能量弛豫时间相比时,对这种宏观过程的研究就不能不顾及能量弛豫过程的影响。一般说来,不同物质具有不同的能量弛豫过程,这是因为能量弛豫过程与分子内的原子相互作用和分子间的相互作用有密切关系。因此,对于能量弛豫过程的研究不能限于宏观的范畴,而必须从微观的方面,即从原子分子的运动及其相互作用出发来揭示弛豫过程的规律,特别是它与原子相互作用势的关系。这正是物理力学的一个重要课题。

对于能量弛豫过程,过去几十年进行了广泛的研究^[1]。著名的 SSH 理论在特定分子碰撞机制和相互作用条件下给出了解析形式结果。实验上,采用多种方法对气体中的能量弛豫速率进行了广泛的测量,积累了大量的数据。然而,由于分子传能过程的复杂性,无论是实验数据的分析以及理论研究都要对过程中涉及的传能机制作出假定和推断,对相互作用也要进行各种简化,因此关于弛豫过程的研究仍然是一个发展中的领域。特别对于稠密态物质,实验技术上更加困难,并由于涉及多粒子非线性相互作用而在理论上也不易进行,因此,这方面的工作刚刚开始。

本文的思想是用分子动力学方法来对分子能量弛豫过程进行计算机模拟。采用这个方法的好处首先是不需要对碰撞机制和相互作用势的形式作任何简化;其次,对不同自由度的“加热”可以很容易地实现,因此,我们可以任意地调整不同自由度的能量或者温度,

本文于 1986 年 8 月 12 日收到来稿。

进行试验;第三,对于分子传能过程的许多细节都可以观测到,这对了解过程的机制是非常重要的.当然,分子动力学只处理经典的情况,而且对多体问题目前仍只采用对加合性(pair additivity)近似.因此,应用分子动力学来研究振动弛豫问题是对于经典性和对加合性假定的一个检验.

本文采用一种模型的双原子分子晶体系统,考察它在振动自由度受到瞬时加热后的能量弛豫过程,目的是了解分子动力学方法对研究能量弛豫过程是否有效,为今后进一步研究分子传能过程探索一条新的途径.

二、物理模型和计算步骤

1. 计算机实验的方案

第一步建立一个热平衡的双原子分子系统.然后,在某一瞬间对振动自由度加入一定量的动能,最后,记录各时刻的振动,转动和平动自由度的动能值.

2. 初始条件

我们所采用模型的基本特征类似文献[2],以 128 个双原子分子组成的立方体作为基本单元,在构成体心立方结构的每一个格点附近放置一个分子,它的初始位置和方向是随机给定的,分子的两个原子间距离在它的平衡值附近.原子的初始速度也是随机给定的,并使整个系统具有足够低的动能值,以至于加热之后分子不会产生解离.此外,采用三维周期性边界条件将此基本单元向三个方向扩展以模拟整个宏观系统.

3. 原子相互作用势

与文[2]一样,采用双莫尔斯势,

$$V_1(r) = \varepsilon \left\{ \exp \left[2a_1 \left(1 - \frac{r}{r_m} \right) \right] - 2 \exp \left[a_1 \left(1 - \frac{r}{r_m} \right) \right] \right\}$$

对于分子间的原子 (1a)

$$V_2(r) = b_2 \varepsilon \left\{ \exp \left[2a_2 \left(c_2 - \frac{r}{r_m} \right) \right] - 2 \exp \left[a_2 \left(c_2 - \frac{r}{r_m} \right) \right] \right\} + Q \varepsilon$$

对于分子内的原子 (1b)

其中 V_1 和 V_2 是分子间和分子内的原子对相互作用势能, r 是原子对的距离, ε 是 $V_1(r)$ 的势阱深度而 r_m 是它的位置, a_1 , a_2 , b_2 , c_2 是常数, Q 是放热量.

a_1 和 a_2 与势的陡度有关, b_2 和 c_2 分别是 $V_2(r)$ (图 1) 的无量纲深度和位置.

为了在计算机中实现我们的计算, a_1 和 a_2 不可取值太大^[2].此外,为了观察到单纯的弛豫过程,我们取足够大的 b_2 值,保证分子不产生解离,为了同样的理由,令 $Q = 0$.此外,为方便起见,我们取常数 $c_2 = a_1/a_2$.表 1 列出本文各组计算的上述各参数.

4. 运动方程

我们采用自然单位体系,分别用 ε , r_m 和原子质量 m 作为能量,长度和质量的单位.因此,力的单位是 ε/r_m , 而时间单位是 $r_m \sqrt{m/\varepsilon}$.这样,无量纲形式的势函数变为:

$$U_1(R) = \exp[2a_1(1-R)] - 2\exp[a_1(1-R)]$$

对于分子间的原子 (2a)

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

对于分子内的原子 (2b)

其中, $R = r/r_m$ 是无量纲原子距离, $U_1 = V_1/\varepsilon$, $U_2 = V_2/\varepsilon$ 是无量纲势能.

由此, 第 i 个原子受到的总外力为

$$\mathbf{F}_i = -\text{grad}_i \sum_{j \neq i} U(R_{ij}), \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3)$$

运动方程是

$$\frac{d^2 \mathbf{R}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (4)$$

其中, \mathbf{R}_i 是第 i 个原子的无量纲位置, R_{ij} 是它与第 j 个原子间的无量纲距离, t 是无量纲时间. 式 (3) 中的 U 表示 U_1 或 U_2 , 它决定于有关的原子对是属于同一个分子或不同分子. n 是基本单元中的原子个数. 本文取 256.

对方程 (4) 采用 Cauchy-Newton 法求解, 时间步长为 0.01. 在每个时间步内按照 (6) 式计算每个原子的振动、转动和平动各自由度的动能. 然后, 对全部原子在一定时间步内求其平均值, 并把它作为时间的函数记录下来. 无论在下面介绍的建立初始平衡态还是在观测弛豫过程时都是利用这三种自由度的动能与时间的关系.

5. 初始平衡态

因为“1”中给出的初始条件一般来说并非一个宏观上的热平衡态, 所以, 在加热之前, 令系统按照方程 (4) 进行一段时间的运动, 直至达到一个初始平衡态.

我们规定, 当振动、转动和平动能的平均值与系统总动能平均值之差小于 0.01 时, 作为平衡态的到达. 下面讨论振动弛豫过程中, 重新到达平衡态时也是按照这个规定. 在本文所用的条件下, 获得一个平衡态通常需要 5—25 个时间单位.

在我们的模拟中, 平衡态是由 256 个原子的一组坐标和速度分量来描述的. 这样一个平衡态不仅与宏观条件 (温度和密度) 有关, 而且还决定于势参数 a_1 , a_2 , b_2 和 c_2 , 因此, 当采用一组新的势参数时, 平衡态必需重新建立.

6. 加热

现在, 我们介绍单独加热振动自由度的方法. 令一个分子中两个原子的速度分量为 (u_{x1}, u_{y1}, u_{z1}) 和 (u_{x2}, u_{y2}, u_{z2}) . 采用 Euler 角变换, 将实验室坐标的速度分量变到分子坐标上, 则成为:

$$\left. \begin{aligned} v_{x1} &= u_{x1} \cos \theta \cos \varphi + u_{y1} \cos \theta \sin \varphi - u_{z1} \sin \theta \\ v_{y1} &= -u_{x1} \sin \varphi + u_{y1} \cos \varphi \\ v_{z1} &= u_{x1} \sin \theta \cos \varphi + u_{y1} \sin \theta \sin \varphi + u_{z1} \cos \theta \\ v_{x2} &= u_{x2} \cos \theta \cos \varphi + u_{y2} \cos \theta \sin \varphi - u_{z2} \sin \theta \\ v_{y2} &= -u_{x2} \sin \varphi + u_{y2} \cos \varphi \\ v_{z2} &= u_{x2} \sin \theta \cos \varphi + u_{y2} \sin \theta \sin \varphi + u_{z2} \cos \theta \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

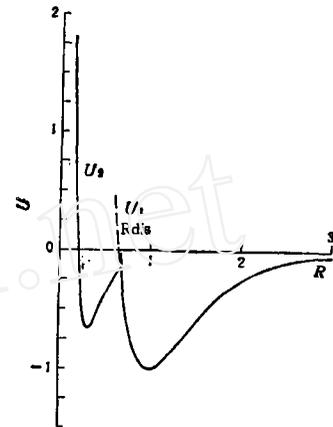


图 1 双莫尔斯势
Rdis 为分子的解离距离

在新坐标中,我们取原子连线为 z^1 轴, x^1 和 y^1 轴是任意的, θ 和 φ 为两个 Euler 角。那么,用新坐标中速度分量表示的每个原子每个自由度的平动、振动和转动能分别为:

$$\left. \begin{aligned} E_t &= [(v_{x1} + v_{x2})^2 + (v_{y1} + v_{y2})^2 + (v_{z1} + v_{z2})^2]/12 \\ E_r &= [(v_{x1} - v_{x2})^2 + (v_{y1} - v_{y2})^2]/8 \\ E_v &= (v_{z1} - v_{z2})^2/4 \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

由式中可以看出,如果令速度分量 v_{x1} 和 v_{z2} 变为 v'_{x1} 和 v'_{z2} , 并满足:

$$\left. \begin{aligned} v'_{x2} + v'_{z1} &= v_{x2} + v_{z1} \\ v'_{x2} - v'_{z1} &= \alpha_v (v_{x2} - v_{z1}) \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

同时令 v_{x1} , v_{x2} , v_{y1} , v_{y2} 保持不变, 那么就可使振动能增加到原来的 α_v^2 倍。

实际上,我们采用了一步加热的方法。在到达初态平衡之后,选定某一步内,根据预先要求的 α_v 值,应用(5)式和(7)式计算每个原子的新速度坐标 v'_{x1} 和 v'_{z2} , 然后将它们的值代替(5)式左边的 v_{x1} 和 v_{z2} , 并解出右边的 u_{x1} , u_{y1} , u_{z1} , u_{x2} , u_{y2} 和 u_{z2} , 用这些新的速度值作为下一步计算的初始条件,这时,系统的振动能就比原先增加到了 α_v^2 倍。

三、结果和讨论

本文报告了用六组势参数计算的结果。图 2 至图 7 画出了各组的动能——时间曲线。图中纵坐标表示每个原子平均的 E_t , E_r 和 E_v , 横坐标表示时间步数; A 点的左边是

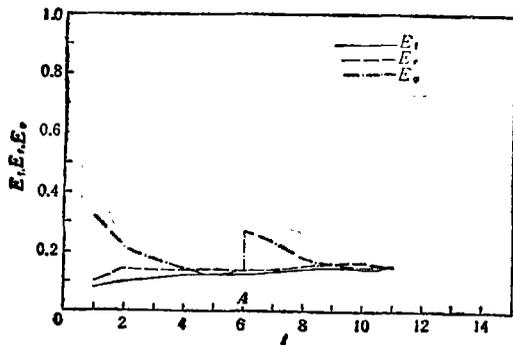


图 2 No. 1

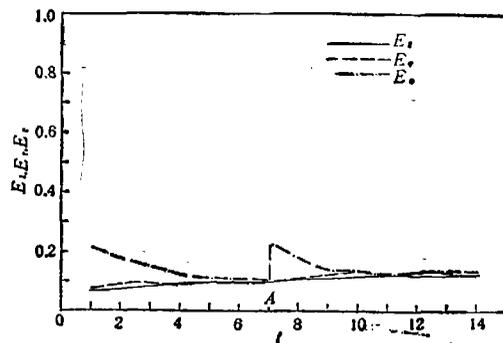


图 3 No. 2

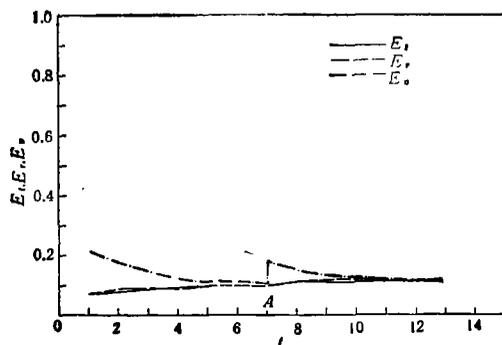


图 4 No. 3

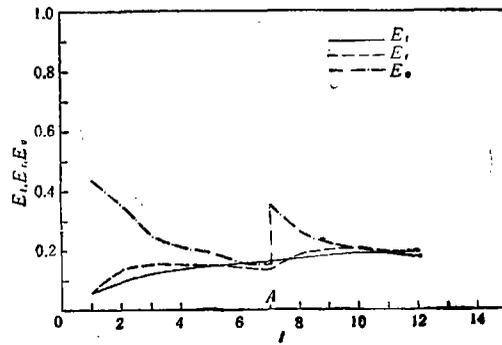


图 5 No. 4

预平衡过程,右边表示振动加热后的弛豫过程。从曲线 E_v-t 看来,能量由振动自由度加入后,经过一段时间,其值下降了,传给了平动和转动,而使后者的平均值提高,经过长时间后,三者又趋于平衡。它说明振动自由度的能量向其它自由度传递确实需要一个弛豫过程。平衡时,能量按自由度均分。

从各图的弛豫过程看来,趋向平衡的快慢不同,这是因为势参数不同。表 1 中最后一

表 1 六次模拟的条件和结果

No.	a_1	a_2	b_2	c_2	α_v	f_{21}	T
1	1.9804	6.0331	0.66	0.3283	1.7321	2.475	2.8
2	1.9804	6.8950	0.66	0.2872	2.0000	2.828	3.0
3	1.9804	6.8950	0.66	0.2872	1.7321	2.828	3.0
4	1.9804	5.6015	1.00	0.3536	2.2500	2.828	3.0
5	1.9804	9.7509	0.66	0.2031	1.4142	4.000	8.5
6	1.9804	9.7509	1.32	0.2031	3.0000	5.657	29.0

列给出六组模拟条件下的平衡时间。从表 1 可以看到,第 5 组的平衡时间是 8.5, 它比第 2 组长得多,这是由于前者的 a_2 比后者的大,这说明势阱 2 的陡度越大,从振动到转动和平动的传能更困难。比较第 5 组和第 6 组,它们的 a_1 和 a_2 相同,只是 b_2 不同。 b_2 越大,即势阱 2 越深,能量传递更困难,因而平衡时间较长。有趣的是, b_2 和 a_2 对平衡时间的效应可以互相补偿。例如,比较第 3 组和第 4 组,它们的平衡时间相同,但 b_2 和 a_2 则完全不同。然而,在这两组中, $a_2\sqrt{b_2}$ 却是一个常数。我们注意到,分子内和分子间振动频率比在分子传能过程中是一个重要的参数^[2]。由量纲分析可以知道,这个参数正比于因子 f_{21} :

$$\begin{aligned} f_{21} &= (\sqrt{\varepsilon_2/r_{m2}}) / (\sqrt{\varepsilon_1/r_{m1}}) \\ &= \sqrt{\varepsilon_2/\varepsilon_1} (r_{m1}/r_{m2}) \\ &= \sqrt{b_2/c_2} = (a_2/a_1)\sqrt{b_2} \quad [\text{注}] \end{aligned} \quad (8)$$

因此,平衡时间和频率因子 f_{21} 肯定存在某些函数关系。我们将 $\ln T$ 和 f_{21} 的关系画在图 8 中。由此可以看出 $\ln T$ 与 f_{21} 的关系近似为一直线, T 是平衡时间。

此外,从第 2 组和第 3 组的结果可以看到,对于相同的 f_{21} 值,不同的 α_v 给出相同的

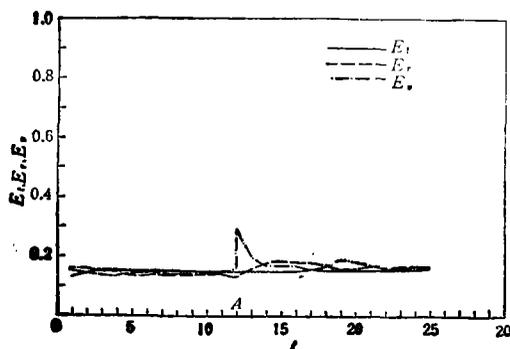


图 6 No. 5

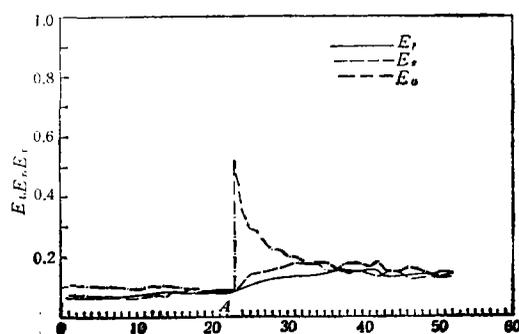


图 7 No. 6

平衡时间,这就是说,平衡时间与加热量的大小无关。从图 2 到图 7 中可以看到,加热后, E_r 比 E_i 上升得快一些,这意味着, E_e 向 E_r 的传能速率比 E_e 向 E_i 的快一点。关于这一点将在进一步的工作中加以探讨。

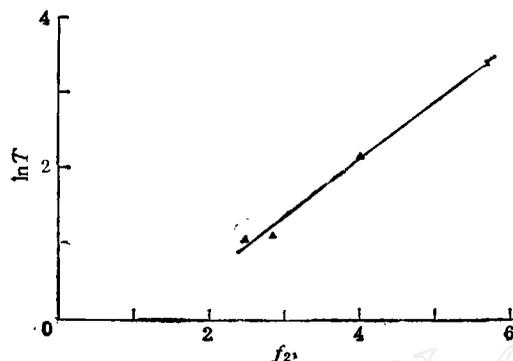


图 8

总之,本文模拟计算证明了用分子动力学方法对分子能量弛豫过程可以给出合理的描述。因为我们所用的双原子分子系统是一个模型系统,所以,这些结果还只能是定性的。此外,我们了解到振动弛豫过程的快慢与一个由某些势常数组成的频率因子 f_{21} 有密切关系。它对进一步研究传能机制与相互作用势的关系是有意义的。

[注] 为分析分子内和晶格振动的频率比,可以把 (1b) 式改写如下:

$$v_2(r) = b_2 \left\{ \exp \left[2a_1 \left(\frac{a_2 c_2}{a_1} - \frac{r}{a_1 r_m} \right) \right] - 2 \exp \left[a_1 \left(\frac{a_2 c_2}{a_1} - \frac{r}{a_1 r_m} \right) \right] \right\} + Q\varepsilon \quad (1c)$$

令 $a_2 c_2 / a_1 = 1$, $Q = 0$, $\varepsilon_2 = b_2 \varepsilon$, $r_{m2} = a_1 r_m / a_2$, 则 (1c) 式与 (1a) 形式相同。

在由 (1c) 与 (1a) 作用的两个系统中,其振动频率应各具有 $\sqrt{\varepsilon_2 / m_2 / r_{m2}}$ 和 $\sqrt{\varepsilon_1 / m_1 / r_{m1}}$ 的量纲,现在我们令它们分别代表我们系统中的分子内和分子间振动运动,于是它们的频率比应正比于 $(\sqrt{\varepsilon_2 / m_2 / r_{m2}}) / (\sqrt{\varepsilon_1 / m_1 / r_{m1}})$ 。又考虑到我们的系统 m_1 和 m_2 的比是固定的,故可消掉,于是最终得到 (8) 式表示的频率因子 f_{21} 。

我们对周富信和崔季平的有益讨论表示感谢。

参 考 文 献

- [1] James T. yardley, Introduction to Molecular Energy Transfer, Academic Press, New York, (1980).
 [2] Tsai, D. H. and Trevino, S. F., J. Chem. Phys., 79, 4 (1983), 1684; 81, 1 (1984), 248.

MOLECULAR DYNAMICAL STUDY OF THE VIBRATIONAL RELAXATION PROCESS IN A DIATOMIC MOLECULAR SOLID

Chen Zhiying, Ding Jiaqiang

(Institute of Mechanics, Academia Sinica)

D. H. Tsai

(10400 Lloyd Road, Potomac, MD 20854, USA)

Abstract

Energy relaxation processes initiated by suddenly heating of the vibrational degrees of freedom were studied with molecular dynamical method. A unit cell of bcc structure containing 128 diatomic molecules with periodic boundary conditions was considered. Compound Morse potential was assumed as the interactions of intra- and intermolecular atoms. It was found that the logarithm of equilibration time depends linearly upon a factor f_{11} , which is proportional to the frequency ratio of the intra- and intermolecular vibrations.

Key words molecular dynamics, vibrational relaxation computer simulation