

双原子分子体系传能机制 的分子动力学模拟

丁家强 陈致英

(中国科学院 力学研究所)

摘 要

本文应用分子动力学计算机模拟方法研究同核双原子分子晶体体系的内部传能机制。计算了不同势参数下分子内部的振动频率；验证了振动势能项将与平动、振动、转动各自由度一样的权重分配分子能量的理论；计算了不同振动频率下的弛豫速率。

I、引 言

分子体系的能量交换是一个复杂的过程，即使对最简单的双原子分子传能过程的研究也存在很多困难。在理论上，必需考虑到多体的非线性相互作用；实验上，由于态态之间能量跃迁相互掺杂，很难分辨出单一的微观信息。分子动力学的计算机模拟方法被认为是一个获得传能过程微观信息的极好途径^{[1][2]}。在(1)中，我们研究了单独加热振动自由度条件下，分子各自由度能量平衡时间与相互作用势参数的关系。本文将对同核双原子分子晶体体系的内部传能机制作进一步的探讨。我们的计算证明了用分子动力学计算机模拟的方法可以测出不同势参数下分子内部的振动频率；验证了关于分子内部势能项将与分子的平动、振动、转动各自由度一样分配到部分能量的理论；关于不同振动频率下的弛豫速率，我们也得到了有益的结果。第Ⅰ部分我们叙述计算的理论模型以及关于单独加热某一自由度的方法；关于分子振动频率的理论计算以及弛豫速率的计算方法。第Ⅱ部分将给出计算的结果和讨论。

II、理论模型与计算方法

(1) 物理模型

本文计算采用的物理模型类似于^{[1][2]}。晶元包含128个同核双原子分子，在一个体心立方的体系中，每一个格点附近放置一个双原子分子。为了计算整个宏观系统的性质，我们用三维周期性边界条件把这个晶元拓展到全空间。原子间的相互作用采用双莫

• 本文曾在“全国第二国物理力学学术会议”（1986年）宣读，

尔斯势。以原子质量 m ，分子间原子相互作用势的势阱深度 ϵ 和位置 r_m 为单位，无量纲相互作用势由两部分组成，对于分子间的原子对是：

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

对于分子内的原子对是：

$$U_2(R) = b_2 \{ \exp(2a_2(C_2 - R)) - 2 \exp(a_2(C_2 - R)) \} \quad (2)$$

其中 R 是原子间距； b_2 是 U_2 势阱的深度； $C_2 = a_1/a_2$ ， a_1 、 a_2 是常数。它们决定了 U_1 和 U_2 的陡度。式(2)中，我们假定了分子解离热为零的理想条件。图1是双莫尔斯势的示意图，图中 R_{dis} 是分子的解离距离，我们假定，当某一个原子与另一个已组成分子的原子间距离小于 R_{dis} 时，原子间的相互作用将沿着 U_2 的虚线部分进行。

假定原子间总的作用力是对式加合，那么第 i 个原子受到周围原子的总作用力是：

$$\vec{F}_i = -\nabla_i \left[\sum_{j \neq i} U(R_{ij}) \right] \quad (3)$$

其中 U 可以是 U_1 或 U_2 ，它决定于有关原子是属于同一分子或不同分子，其运动方程是：

$$\frac{d^2 \vec{R}_i}{dt^2} = \vec{F}_i \quad (4)$$

(2) 加热

当体系达到初始态平衡之后，可对某一自由度单独进行加热。如果在分子坐标系中分子内两个原子的速度分量分别为 V_{x1} 、 V_{y1} 、 V_{z1} 、 V_{x2} 、 V_{y2} 和 V_{z2} ，那么，每个原子每个自由度的平动、转动和振动能分别为：

$$\left. \begin{aligned} E_t &= ((V_{x1} + V_{x2})^2 + (V_{y1} + V_{y2})^2 + (V_{z1} + V_{z2})^2) / 12 \\ E_r &= ((V_{x1} - V_{x2})^2 + (V_{y1} - V_{y2})^2) / 8 \\ E_v &= (V_{z1} - V_{z2})^2 / 4 \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

我们只需控制各原子的速度分量，便可以达到单独加热某一自由度的目的，以加热转动自由度为例，令

$$\left. \begin{aligned} V'_{x1} + V'_{x2} &= V_{x1} + V_{x2} \\ V'_{y1} + V'_{y2} &= V_{y1} + V_{y2} \\ V'_{x1} - V'_{x2} &= \alpha_r (V_{x1} - V_{x2}) \\ V'_{y1} - V'_{y2} &= \alpha_r (V_{y1} - V_{y2}) \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

当我们带“'”的各量来代替原来各速度分量时，就可使体系在平动能 E_t 和振动能 E_v

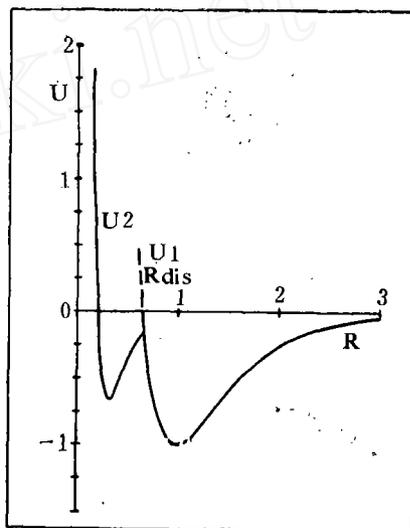


图1 R 为原子间距； U_1 、 U_2 分别为分子间和分子内原子的相互作用势； R_{dis} 为分子的解离距离。

保持不变的情况下将转动能 E_r 提高到原来的 α_r^2 倍。这里,把 α_r^2 及相应于振动自由度加热的 α_v^2 叫做转动加热因子和振动加热因子。

(3) 分子的振动频率

双原子分子的两个原子好象用一个弹簧连在一起,两个原子不断地进行着振动。当体系的温度较低时,两个原子的距离 R 与平衡距离偏离不大,接近于简谐振子,其振动频率 ν_v 与弹性常数 k 和折合质量 μ 有熟知的关系:

$$\nu_v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (7)$$

其中 $k = \frac{\alpha_v^2 U_2}{\alpha R^2} \approx \alpha_2$,由(2)式可以求出:

$$k = \alpha a_2^2 b_2 \quad (8)$$

对于同核双原子分子,无量纲折合质量 $\mu = \frac{1}{2}$,所以其振动频率为:

$$\nu_v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2a_2^2 b_2}{\frac{1}{2}}} = \frac{a_2}{\pi} \sqrt{b_2} \quad (9)$$

(4) 弛豫速率

当加热某一自由度后,体系的能量平衡受到破坏,为了再次达到平衡,需要一定的时间,把第 p 个自由度某一时刻的能量叫做 E_p ,重新达到平衡时的能量为 $E^{(e)}$,假定 E_p 随时间的变化率与 $(E_p - E^{(e)})$ 成正比,这样,我们有:

$$\frac{dE_p}{dt} = -C(E_p - E^{(e)}) \quad (10)$$

C 为弛豫速率,由(10)式可以看到, E_p 逼近平衡是指数式的,而且 $(E_p - E^{(e)})$ 值变成 $1/e$ 时 $\tau = 1/C$ 称为第 p 个自由度的弛豫时间。

表 1:

N_p	a_1	a_2	b_2	α_v^2	α_r^2	R_{m01}^0	$R_{m01}^{(e)}$	E^0	$E^{(e)}$	τ
1	1.9804	6.0331	0.66	3		0.2802	0.2846	0.1320	0.1543	1.82
2	1.9804	5.6015	1.00	5.063		0.3123	0.3258	0.1513	0.1865	1.36
3	1.9304	6.8950	0.66		4	0.2473	0.2582	0.0989	0.1503	1.40
4	1.9804	6.8950	0.66		3	0.2473	0.2547	0.0989	0.1322	1.68
5	1.9804	6.8950	0.66	4		0.2473	0.2521	0.0989	0.1242	1.24
6	1.9804	6.8950	0.66	3		0.2473	0.2509	0.0989	0.1171	1.71
7	1.9804	9.7509	0.66		4	0.2029	0.2223	0.1459	0.2035	3.21
8	1.9804	9.7509	0.66		3	0.2029	0.2164	0.1459	0.1874	4.20
9	1.9804	9.7509	0.66	2		0.2029	0.2086	0.1459	0.1591	2.00
10	1.9804	9.7509	1.32	9		0.1909	0.2038	0.0842	0.1393	2.51

表一中, a_1, a_2, b_2 为势参数; α^2 为振动加热因子, α_t^2 为转动加热因子; $R_{m,0}^0$ 为初始态平均分子内原子间距; $R_{m,0}^{(e)}$ 为加热后再达平衡时平均分子内原子间距; E^0 为初始态平均每个原子每个自由度动能; $E^{(e)}$ 为加热后再达平衡时平均每个原子每个自由度动能; τ 为弛豫时间。

表 2:

N_0	v_e (无量纲)	v_e (无量纲)
1	1.56	2.99
3	1.79	3.06
7	2.52	3.54
10	3.57	4.55

表 2 中: N_0 序号与表 1 相同; v_e 为按 (9) 式计算结果; v_e 为模拟实验的结果。

III、结 果 及 讨 论

(1) 原子的振动

表 1 中列出了用不同势参数计算的十组结果, $R_{m,0}^0$ 和 $R_{m,0}^{(e)}$ 分别表示初始平衡和加热后重新达到平衡时分子内原子间距的平均值。由表可以看到, 不论是对振动自由度加热或对转动自由度加热, 加热后, 原子间距都比初始态增大了。

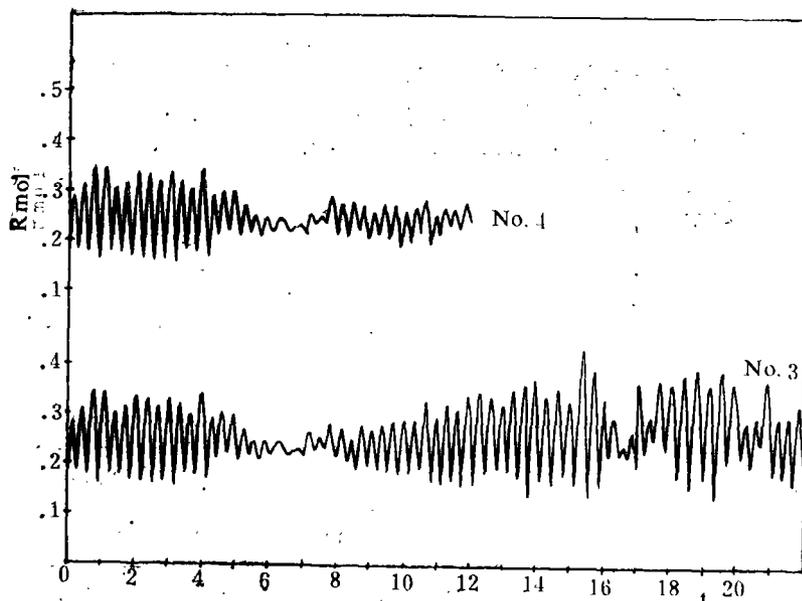
图 2 t 为时间; $R_{m,0}^t$ 为分子内的原子间距。

图 2 给出了 No. 3 和 No. 4 两组中各随机选取某个分子的原子间距 $R_{m,0}^t$ 的结果, No. 3 比 No. 4 的 α^2 大, 其振幅相应变大, 在同样的势参数组中加热量越大, $R_{m,0}^t$ 增

长越大,可以想象,体系达到初始平衡态时,振子处于某一稳定的振动态上,振子的振幅将有相应的值,而当体系升温之后,各自由度都提高了能量,振子被激发到较高的振动态上,振幅也相应增大,加热量越大,被激发的振子所处的振动能态越高,其振幅 $R_{mol}^{(0)}$ 也就越大。按照 (9) 式,我们可以计算出不同参数组的振动频率 ν_e ,另外,我们由模拟实验的结果图 2、5、6 和 7 的 R_{mol} 与 t 的关系计算出相应的振动频率 ν_e ,结果列在表 2 中, ν_e 与 ν_e 的符合程度是相当满意的。

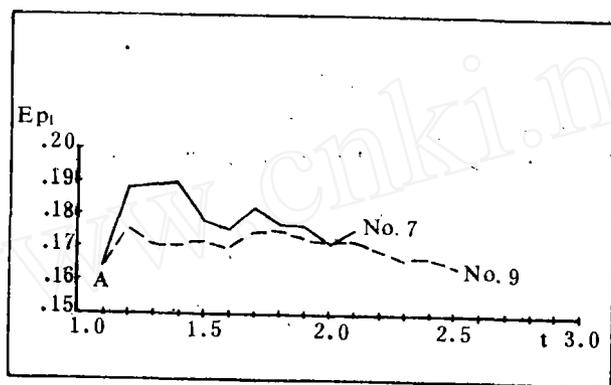


图 3, t 为时间; E_{p1} 为每个原子的平均势能; A 为初始态。

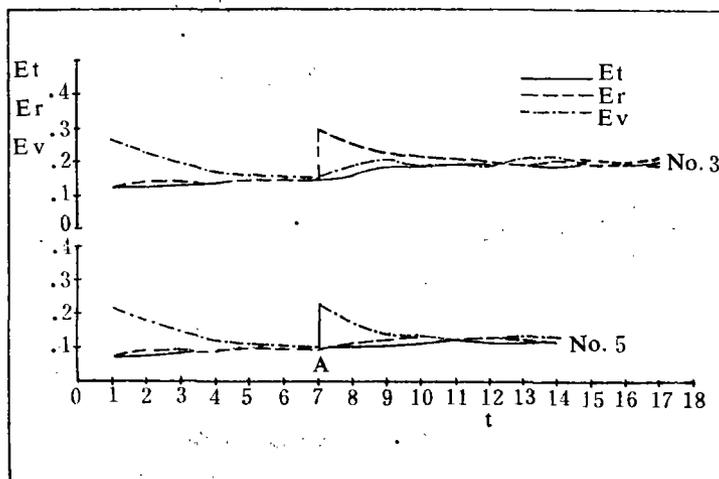


图 4, t 为时间; E_t , E_r , E_v 分别为每个原子每个自由度的平均平动,转动和振动能。

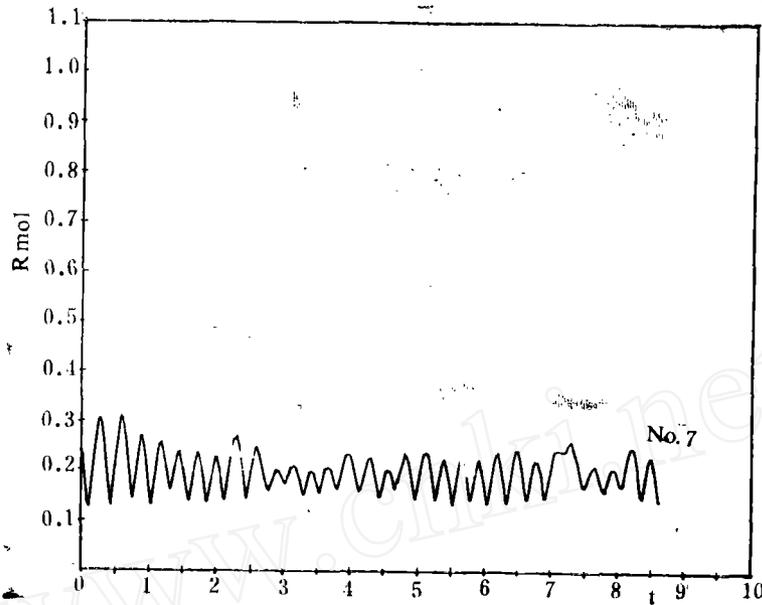


图5、 t 为时间； R_{mol} 为分子内的原子间距。

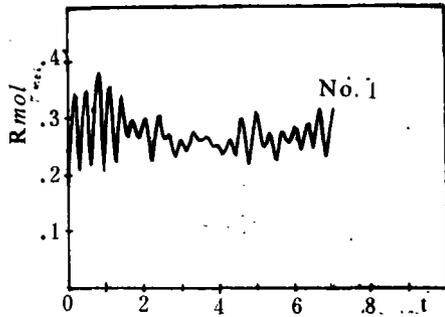


图6、 t 为时间； R_{mol} 为分子内的原子间距。

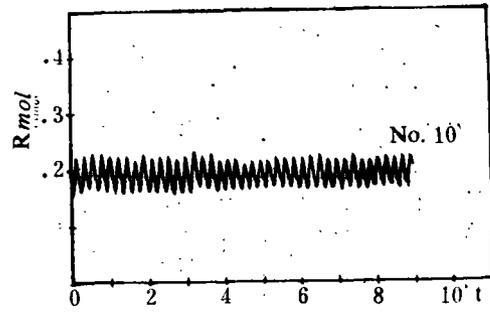


图7、 t 为时间； R_{mol} 为分子内的原子间距。

(2) 能量分配

在量子效应不显著的经典场合下，双原子分子的能量将均匀地分配给它的三个平动自由度，两个转动自由度，一个振动自由度和一个振动势能自由度^[3]。表1中 E^0 和 $E^{(e)}$ 表示初始平衡态和加热后重新达到平衡时每个原子每个自由度的平均动能值，可以看到，加热后 $E^{(e)}$ 的确是变大了，而且加热因子越大， $(E^{(e)} - E^0)$ 越大。从图4中也可以看到，重新达到平衡后各动能自由度的能量值提高了，并以相同权重分配到各自的能量。为了验证振动势能自由度的存在，我们记录了加热前后每个原子的内部势能平均值 E_{p1} 。图3给出了No. 7和No. 9加热前后 E_{p1} 与 t 的典型曲线，从同一个初始态A出发，No. 7对转动自由度加热 $\alpha^2=4$ ，而No. 9对振动自由度加热的 $\alpha^2=2$ 。开始， E_{p1} 都明显地升高，而且加热因子越大， E_{p1} 增长越多。这证明了振子内部势能项的存

在, 它以一定的权重分配所加入的能量。我们也注意到, E_{p1} 的增量小于 $(E^{(e)} - E^0)$, 这是由于随着原子的振动, 振子的势能几乎同步地将部分得到的能量转移到平动势能上去。 E_{p1} 值随时间很快降低证明了这一点。

(3) 能量的弛豫速率

在(1)中, 我们曾经指出, 在加热振动自由度时, 振动能传递到转动自由度的速率比到平动自由度稍快一些。为了证明振—转传能速率比振—平, 转—平传能速率快, 我们应用第Ⅱ部分(2)的方法, 单独加热转动自由度。图4比较了No.3和No.5两组实验的(E_t , E_r , E_v)与 t 的变化规律, No.3加热了转动自由度, 而No.5则加热了振动自由度, 从两组曲线中可以看到, 平动自由度能量 E_t 增长速度是最慢的, 也就是说, 在有振动、转动和平动三种自由度并存的体系中, 各自由度之间的能量交换速率取决于最慢的一步—与平动自由度之间能量的交换速率。因此, 应用(10)式计算的能量弛豫速率 C 或弛豫时间 τ 是属于振—平或转—平的弛豫过程。

表1中最后一列给出应用(10)式计算的各组条件下的弛豫时间值。关于这些结果, 我们可以作如下的讨论、首先, 不同势参数得到的弛豫时间值变化不大, 即弛豫时间与原子势参数关系不敏感, 而不同势参数相应于不同的振动频率, 可见, 弛豫时间与振动频率只有很弱的依赖关系, 这与Yardley^[4]的分析是一致的。其次, 我们从表1可以看到, 对于同一组势参数, 实际上是对于某一分子, 加热因子变大, 即当体系温度升高时(不管是对振动自由度加热, 或对转动自由度加热)其弛豫时间变小, 这可能是由于温度上升, 提高了分子的动能, 加速了能量的交换速率, 这与Diestler^[5]的理论结果是吻合的。另外, 目前实验上测得的弛豫数据十分分散。本文的计算结果也只是初步的, 更严密的计算还必须考虑到多体相互作用。同时, 为了更详细地了解平、转、振各自由度间的能量转换关系, 有必要对单原子分子和刚性线状分子进行模拟, 这将是我们的下一步的工作。

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
(“力学未来15年国际学术讨论会”报告, 北京, 1986年; 将在“力学学报”发表)。
- (2) D.H.Tsai and S.F.Trevino
J. Chem. Phys. 79, 4(1983), 1684;
S.F.Trevino and D.H. Tsai
J.Chem. Phys. 81, 1(1984), 248
- (3) 唐有祺 统计力学及其在物理化学中的应用 第四章(1974)
- (4) James T.Yardley Introduction to Molecular Energy Transfer 179(1980)
- (5) D.J.Diestler, J. Chem. Phys.60, 2692(1974);
S.H.Lin ibid.65, 1053(1976)

MOLECULAR DYNAMICAL SIMULATION IN
THE MECHANISM OF ENERGY TRANSFER
FOR DIATOMIC MOLECULAR SYSTEM

Ding Jia-Qiang Chen Zhi-Ying

(Institute of Mechanics, Academia Sinica)

ABSTRACT

We investigate in this paper the mechanism of energy transfer in homonuclear diatomic molecular solid system by the computer simulation with molecular dynamical method. It gave the intra-molecular vibrational frequencies for various parameters of interatomic potential. We verify the theory of same weight for distribution in molecular energy about the term of vibrational potential as well as various degrees of freedom of the molecules. The relaxation rate for various vibrational frequencies are calculated also.