

稠密流体中双原子分子振动弛豫的非谐性及质量效应¹⁾

丁家强 陈致英

(中国科学院力学研究所, 北京 100080)

摘要 利用分子动力学计算机模拟方法研究了稠密流体中双原子分子的振动弛豫问题. 证实了双原子分子的振动弛豫速率随着其非谐性的增大而加快, 同时, 其速率也随其质量因子的变大而加速.

关键词 分子动力学, 稠密态, 非谐性效应, 质量因子

几年来, 我们利用分子动力学方法进行了一系列关于晶体及稠密流体振动弛豫过程和机理的研究^[1-4]. 本文将在文 [4] 所给出模型的基础上研究稠密状态下双原子分子振动弛豫过程的非谐性及双原子分子与基底单原子的质量效应. 在模块中, 我们考虑了双原子分子的每个原子质量与基底单原子分子质量的不同, 使原子的运动方程变成

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

其中质量因子 A_{md} 是双原子分子的原子质量与基底单原子质量的比, 因此 $A_{md} = 1$ 表示双原子分子的原子质量与基底原子质量相等的特殊情况, 当 $A_{md} \neq 1$ 时, 将会出现一次碰撞过程, 每个原子受到相同的力, 得到不同加速度的结果.

如果把双原子分子内原子间相互作用的莫尔斯势写成

$$V_2 = B(1 - e^{-CR})^2$$

展开之后, 可以得到

$$\frac{V_2}{B} = C^2 R^2 + C^3 R^3 + \dots$$

我们看到, 双原子分子的非谐性部分是与指数 c 有关的量, 事实上, 振子的弛豫过程在很大程度上决定于非谐性部分. 图 1 中, 我们给出密度 $D = 3$, $A = 4$, 势阱深度 $B = 30$, 温度 $T = 0.5$ 时, 不同 C 值时的双莫尔斯势, 随着 c 值的变小, 非谐性变得越来越大. 从理论上来说, 它们的振动弛豫速率也会越来越快, 我们的结果恰好证明了这一点. 图 2 给出 C 值分别为 7, 9 和 11 时振动能量变化的曲线. 从图中可以看

¹⁾ 国家自然科学基金资助项目.

1993-10-29 收到第一稿, 1994-01-17 收到修改稿.

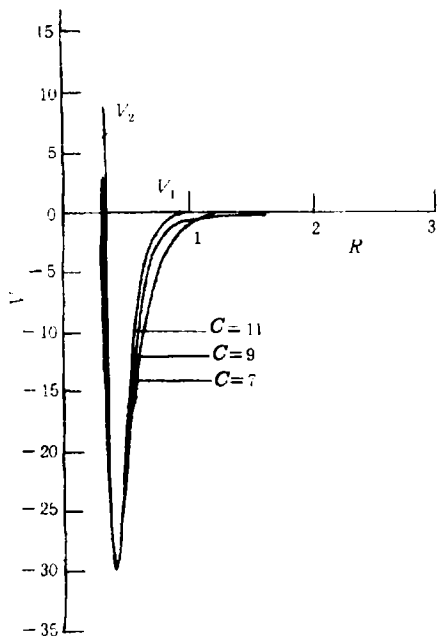


图 1 典型的双莫尔斯势
Fig.1 Typical compound Morse potential

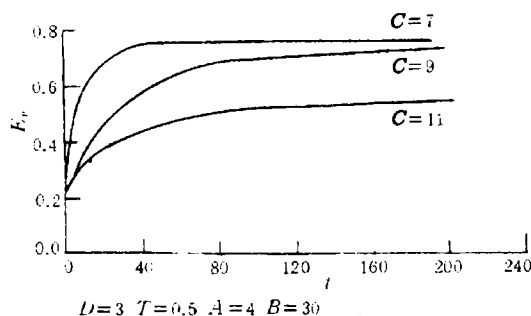


图 2 振动弛豫速率与双原子分子非谐性的关系
Fig.2 Relation between the rate of vibrational relaxation and anharmonicity of diatomic molecule

出， $C=11$ 比 $C=7$ 时 E_v 随时间 t 的变化缓慢得多。在 J.T. Yardley^[5] 所给出的实验结果可以证明我们的结果是正确的。

表 1 是从文 [5] 收集的数据，我们看出，由于双原子分子中两个原子质量比的不同，可以预测它们在相同的电子态，基底及能级跃迁中其非谐性不同，其振动频率也有所不同。如我们在文 [4] 中所述，振动频率的加快将加速其跃迁速率，因而，其振动弛豫速率也必然加快，这也是非谐性影响振动弛豫速率的本质。这一结果对于解释不同分子键的断裂速率，从而估计反应速度是很有参考价值的。

表 1
Table 1

	Electronic state	Matrix	Vibrational transition	Vibrational frequency (cm^{-1})	Transitional frequency (s^{-1})
NO	Ground	Ar	1→0	1841	< 20
HCL	Ground	Ar	1→0	2871	8.0×10^2

关于质量效应，图 3 给出了我们的计算结果。质量因子 A_{md} 是一个敏感的因素，在相同的参数 $A = 4, C = 9, B = 5, T = 0.5, D = 3$ 的条件下， A_{md} 的加大，使弛豫速率大大地加快。也就是说，相对于基底原子较重的分子参与碰撞，使得能量之间的交换速率加速了。这一点与高温气体状态下，电子与原子、分子等重粒子碰撞时难以进行能量交换恰恰相反。

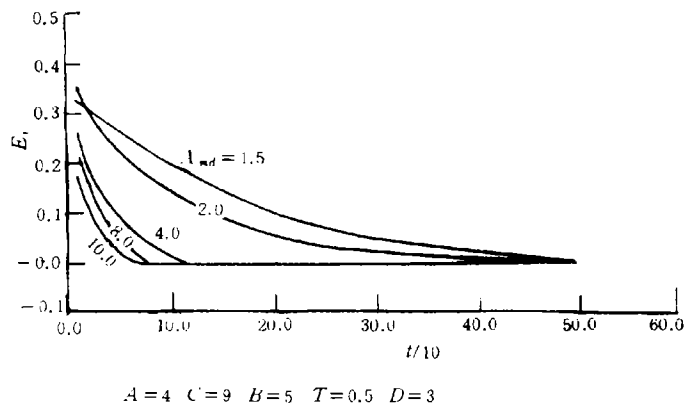


图 3 振动弛豫速率与质量因子的关系

Fig.3 Relation between the rate of vibrational relaxation and mass factor

作者对解伯民教授关于非谐性问题的有益讨论表示感谢。

参 考 文 献

- 1 Chen Zhiying, Ding Jiaqiang, Tsai DH. Molecular dynamical study of energy relaxation processes after heating the vibrational degree of freedom in a diatomic molecular crystal. *ACTA Mechanica Sinica*, 1988, 4(4): 372
- 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*, 1990, 7(2): 1533
- 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*, 1987, 2(2): 431
- 4 丁家强, 陈致英. 凝聚态物质振动-平动能弛豫过程的分子动力学模拟. *力学学报*, 1993, 25(5): 623
- 5 Yardley JT. *Introduction to Molecular Energy Transfer*. 1980

EFFECTS OF ANHARMONICITY AND MASS FACTOR ON MOLECULAR VIBRATIONAL RELAXATION OF DIATOMICS IN CONDENSED STATE

Ding Jiaqiang Chen Zhiying

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

Abstract In this note, we investigate the effects of anharmonicity and mass for diatomic molecular vibrational relaxation in condensed fluid by computer simulation. We have shown that the rates of vibrational relaxation increase with the increase of anharmonicity and mass factor. This is in agreement with the data from experiment.

Key words molecular dynamics, condensed state, nonharmonic effect, mass factor