

# 计算材料学大作业报告

杜竞杉

(材料1102班, 3110000190)

## 摘要

本报告是对浙江大学2013-2014 学年秋学期《计算材料学》历次大作业的解答。第一节有关二维热传导问题, 指出题目所给的对时间采用中心差分的要求在本问题中绝对不稳定。对此利用Fourier 方法给出了证明, 同时给出了前向差分和后向差分的解法。第二节按要求给出了线性规划和多项式拟合结果。其中多项式拟合用最小二乘算法予以解决并修正了课件中的一处错误。第三节给出了硬球模型分子动力学模拟的Matlab 实现。第四节基于动力学Monte Carlo 方法给出了薄膜生长过程的计算机模拟, 其中考虑了周期性边界条件并选用Morse 势描述粒子间作用。

## 1 二维热传导

### 1.1 问题的提出

给定的二维热传导边值问题, 范围尺寸和边值条件如图1所示, 要求运用差分方法求解。其中, 要求对时间采用中心差分。根据题目所给条件, 给出差分格式如下

$$T_{x,y}^{n+1} = 2f(T_{x-1,y}^n + T_{x,y-1}^n + T_{x+1,y}^n + T_{x,y+1}^n - 4T_{x,y}^n) + T_{x,y}^{n-1} \quad (1)$$

其中,  $T$ 为温度, 上标表示时间格子, 下标表示空间格子; 设时间步长 $\Delta t$ , 空间步长 $\Delta x = \Delta y = h$ ,  $f = \frac{\alpha \Delta t}{h^2}$ 。这种差分格式可称为二维Richardson 格式。

编写MATLAB 脚本进行求解, 发现随着时间的推进 ( $n$ 的增大), 方程的解不稳定。尝试改变步长、 $f$ 值、范围尺寸和边值条件, 均无法观察到稳定的收敛行为。由此猜测, 二维热传导边值问题的Richardson 格式是绝对不稳定的。

### 1.2 二维Richardson格式不稳定性的证明

借助矩阵描述的稳定性判别直接法是困难的, 一般只在特殊情况下可

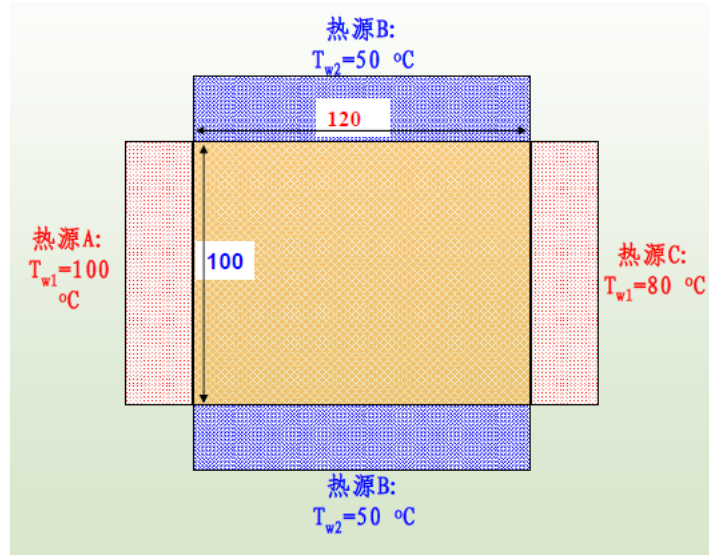


图 1: 二维热传导问题

行。本题所涉及的二维问题无法用直接法进行判定。若用矩阵形式表示

$$U^{n+1} = 2f(SU^n + U^n S - 4U^{n+1}) + U^{n-1} \quad (2)$$

其中  $U^n$  为  $T_{x,y}^n$  组成的矩阵,  $S = \begin{bmatrix} 0 & 1 & & & \\ 1 & 0 & 1 & & \\ & 1 & 0 & 1 & \\ & & \ddots & \ddots & \ddots \\ & & & 1 & 0 & 1 \\ & & & & 1 & 0 \end{bmatrix}_{n \times n}$ 。由于系数矩

阵对  $U$  不仅有左乘, 还有右乘。因此无法将2式转化成  $W^{k+1} = CW^k$  的二维格式矩阵形式, 也就无法运用直接法判据  $\rho(C) \leq 1 + M\Delta t$ 。这里利用Fourier 方法对该问题的不稳定性给出证明。

对所讨论的区域进行周期性延拓, 即延拓至整个  $x - y$  平面。对  $T_{x,y}^n$  作Fourier 展开, 即

$$T_{x,y}^n = \sum \nu^n e^{ik_1 x h} e^{ik_2 y h} \quad (3)$$

对于非周期性边界条件 (纯边值问题), 可以写成积分形式

$$T_{x,y}^n = \iint \nu^n(k_1, k_2) e^{ik_1 x h} e^{ik_2 y h} dk_1 dk_2 \quad (4)$$

对照系数，即取通项代入1式得

$$\begin{aligned} \nu^{n+1} e^{ik_1 x h} e^{ik_2 y h} = \\ 2f \nu^n e^{ik_1 x h} e^{ik_2 y h} (e^{ik_1 h} + e^{-ik_1 h} + e^{ik_2 h} + e^{-ik_2 h} - 4) + \nu^{n-1} e^{ik_1 x h} e^{ik_2 y h} \end{aligned} \quad (5)$$

由于出现了三层格式，设  $\nu_1^n = \nu^n, \nu_2^{n+1} = \nu_1^n$  将其化为二层方程组

$$\begin{cases} \nu_1^{n+1} = 2f \nu_1^n (2 \cos k_1 h + 2 \cos k_2 h - 4) + \nu_2^n \\ \nu_2^{n+1} = \nu_1^n \end{cases} \quad (6)$$

即  $\begin{bmatrix} \nu_1 \\ \nu_2 \end{bmatrix}^{n+1} = G \begin{bmatrix} \nu_1 \\ \nu_2 \end{bmatrix}^n$ ，其中  $G$  为增长矩阵， $G = \begin{bmatrix} 4f(\cos k_1 h + \cos k_2 h - 2) & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$ 。

该矩阵有两个特征值  $2f(\cos k_1 h + \cos k_2 h - 2) \pm \sqrt{4f^2(\cos k_1 h + \cos k_2 h - 2)^2 + 1}$ ，则谱半径（特征值最大模长）

$$\rho(G) = 2f(2 - \cos k_1 h - \cos k_2 h) + \sqrt{4f^2(2 - \cos k_1 h - \cos k_2 h)^2 + 1} \quad (7)$$

显然，恒有  $\rho(G) \geq 1$ 。由差分方程 Fourier 方法的 von Neumann 条件，二维 Richardson 格式绝对不稳定。

得证。

类似地也可以证明，该问题对时间采取前向差分的稳定条件为  $f \leq \frac{1}{4}$ ，采取后向差分及 Crank-Nicolson 格式：

$$T_{x,y}^{n+1} - T_{x,y}^n = \frac{f}{2} (\delta_x^2 u_{x,y}^{n+1} + \delta_x^2 u_{x,y}^n + \delta_y^2 u_{x,y}^{n+1} + \delta_y^2 u_{x,y}^n) \quad (8)$$

均绝对稳定。

### 1.3 重新计算

该问题对时间采取前向差分得到的是显示二层格式，程序简单，计算速度快，无需求解线性方程组，但其缺点是对参数  $f$  有范围要求，即  $f \leq \frac{1}{4}$ 。通过增大空间步长，总可以使差分格式满足稳定性条件。但增大空间步长也意味着空间分辨率的下降。而后向差分和 Crank-Nicolson 格式等均是隐式差分格式，每一步求解都需要求解线性方程组，增加了计算复杂性。因此它们各有利弊。本节首先给出前向差分解法。为了给出一种普遍性的解法，也将采用后向差分解决该问题。

前向差分格式：

$$T_{x,y}^{n+1} = f(T_{x+1,y}^n + T_{x,y-1}^n + T_{x+1,y}^n + T_{x,y+1}^n - 4T_{x,y}^n) + T_{x,y}^n \quad (9)$$

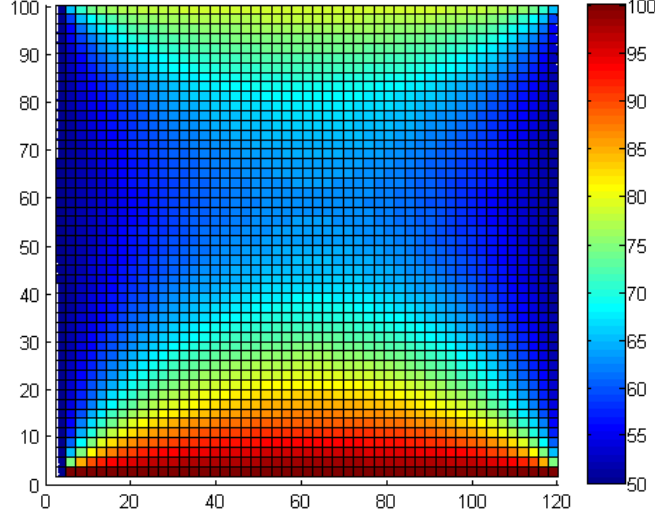


图 2: 前向差分结果。 $f = 0.1$ , 总温度差5, 终止于3525步

对其进行迭代, 直至相邻两代之间温度之和的差小于一个特定的值。结果如图2。

后向差分格式:

$$T_{x,y}^n - f(T_{x-1,y}^n + T_{x,y-1}^n + T_{x+1,y}^n + T_{x,y+1}^n - 4T_{x,y}^n) = T_{x,y}^{n-1} \quad (10)$$

矩阵表示

$$U^n - f(SU^n + U^nS - 4U^n) = U^{n-1} \quad (11)$$

或写为

$$(I + 4fI - fS)U^n - fU^nS - U^{n-1} = 0 \quad (12)$$

这种方程形式在控制论中被称为Sylvester 方程 ( $AX + XB + C = 0$ ), 它是Lyapunov 方程的一般形式, 可以使用Matlab 得到数值解。迭代求解至相邻两代之间温度之和的差小于一个特定的值。和向前差分一样, 取总温度差为5作为终止条件, 结果如图3。从运行结果可以发现, 取相同的误差限制, 两种方法达到终止点的计算步数相近 (前向差分为3525步, 后向差分为3436步), 但是后向差分计算时间显著长于前向差分。其原因是前向差分是显式格式, 每步迭代只涉及基本四则运算; 而后向差分是隐式格式, 没不计算需要用数值方法计算复杂的矩阵方程近似解。因此在实际条件下, 如果所解决的问题可以满足显式差分的稳定性要求, 则尽量试用显式差分格式, 可以大大减小计算复杂性。

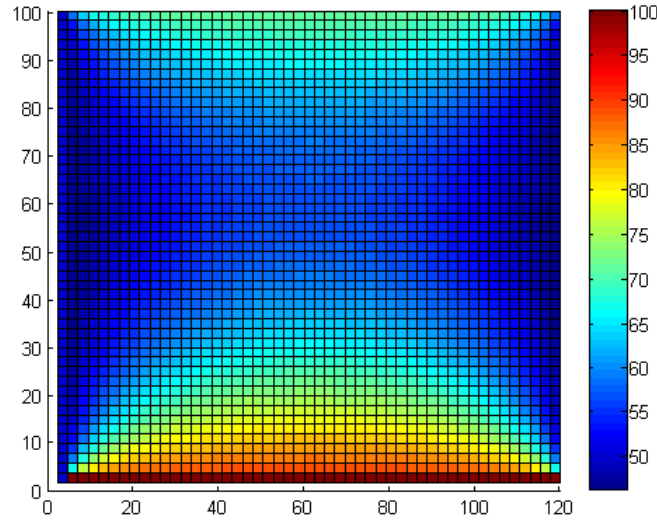


图 3: 后向差分结果。  $f = 0.1$ , 总温度差5, 终止于3436步

## 2 线性规划与函数拟合

### 2.1 利用Matlab内部函数求解线性规划

Matlab 自带函数`linprog`, 用来求解如下标准形式的线性规划 (Linear Programming) 问题。

$$\begin{aligned} & \min f^T x \\ & s.t. \begin{cases} A \cdot x \leq b, \\ A_{eq} \cdot x = b_{eq}, \\ lb \leq x \leq ub. \end{cases} \end{aligned} \quad (13)$$

函数常用的语法为: `x = linprog(f,A,b,Aeq,beq,lb,ub,x0,options)`, 不存在的条件用空矩阵变量代入。

本题要求解如下材料组分和性能背景的线性规划

$$\begin{aligned} & \min CO = 10c_1 + 30c_2 \\ & s.t. \begin{cases} HA = 50c_1 + 50c_2 \geq 100 \\ WO = 7 - c_1 - 2c_2 \geq 3 \\ SF = 7 - 2c_1 - 0.67c_2 \geq 4 \end{cases} \end{aligned} \quad (14)$$

据此，设系数矩阵  $f = \begin{bmatrix} 10 & 30 \end{bmatrix}$ ， $A = \begin{bmatrix} 50 & -50 \\ 1 & 2 \\ 2 & 0.67 \end{bmatrix}$ ， $b = \begin{bmatrix} -100 \\ 4 \\ 3 \end{bmatrix}$ ， $lb = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$ 。代入函数求解得到  $\begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1.2481 \\ 0.7519 \end{bmatrix}$ 。

## 2.2 最小二乘法拟合多项式函数

题目给出一组材料折射率的实测数据，以Excel 97-2003 格式存储。首先调用xlsread()函数读取数据，然后利用最小二乘法的矩阵形式求解拟合方程。按题目要求，采用五次多项式作为拟合函数。使用的算法参考了课件中给出的示例代码，但是注意到课件中存在一处明显错误。课件中的代码是这样定义多项式变量矩阵的：

```
A = [ones(length(t),1) t.^2 t.^3];
B = [ones(length(t),1) t.^2 t.^3 t.^4];
C = [ones(length(t),1) t.^2 t.^3 t.^4 t.^5];
```

显然，这三行代码定义的变量矩阵都少了t的一次项。

利用人工编程最小二乘法得到拟合函数

$$0.8784 + 5.776 \times 10^3 t - 1.809 \times 10^{-5} t^2 + 2.847 \times 10^{-8} t^3 - 2.242 \times 10^{-11} + 7.055 \times 10^{-15}$$

同时，利用内建函数polyfit拟合，得到的结果完全一致。拟合结果见图4。

# 3 硬球模型分子动力学模拟

本程序完成了基于硬球模型的分子动力学模拟，考虑周期性边界条件，并以随机均匀分布为位置和速度的初始状态。搜索算法采用遍历，即不采用邻域法。

## 3.1 算法和数据结构

本程序基于Matlab完成，因此基本变量单元是矩阵。定义  $n \times n$  矩阵CollideMap（碰撞表），其中元素（坐标*i, j*）记录第*i*个粒子和第*j*个粒子下一次碰撞的时间。该矩阵是角对称的。定义  $n \times 2$  矩阵TheNext（下次碰撞表），存放每个粒子下次发生碰撞的对象编号和时间。每一次循环寻找TheNext 中最近一次碰撞事件，并更新碰撞表。其中只重新计算和发生

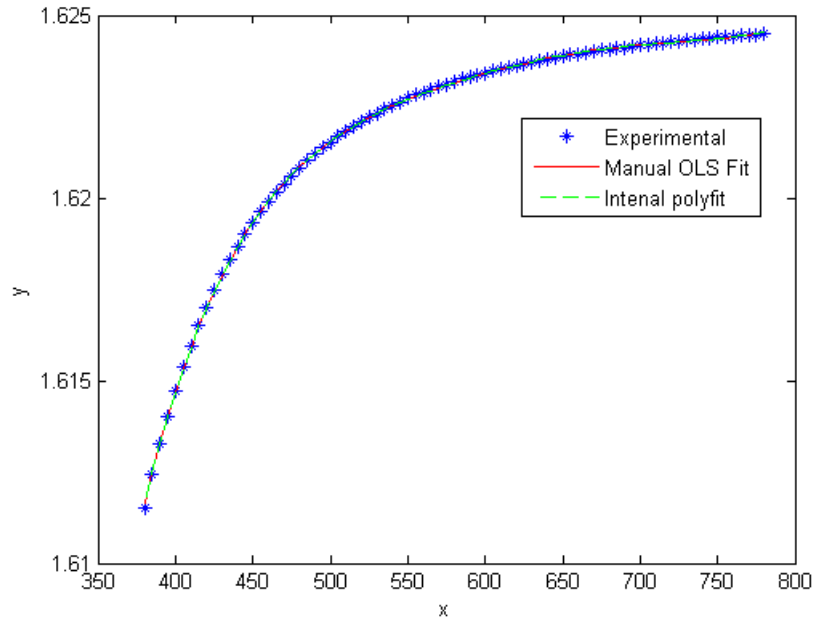


图 4: 实验数据拟合结果

碰撞的两个粒子相关的碰撞事件，碰撞表中的其余元素直接减去当前碰撞时间。

周期性边界条件的处理采用了最简单的方法，只考虑粒子位置的边界变化，而不考虑镜像作用。即，当粒子到达边界时，它将以相同速度从相对边界重新进入计算范围。在计算碰撞表时，则不考虑跨界后发生的碰撞。考虑到粒子数目大，对少量跨界碰撞的忽略对整体系统的影响不大。

### 3.2 结果与讨论

取初始参数如下：计算范围为边长为10 的立方体，共256 个粒子。每个粒子的初始位置随机均匀分布于计算范围内，初始速度的 $x, y, z$ 三个分量为 $[0, 1]$ 内的均匀分布随机数。每个粒子的直径为 $1 \times 10^{-5}$ 。

程序每次碰撞更新 $x$ 方向速度分布图，每10次碰撞更新粒子位置示意图，程序结束时情况如图5所示。可以看出，在经历了长时间的碰撞后，粒子速度分布明显呈现出慢速多，快速少（中间高，两边少）的峰形特征，越来越接近Maxwell分布的形式。同时，程序每次碰撞结束时计算并记录四种宏观量：速度标准差、能量、速度和H函数。其中H函数是表征速度分布

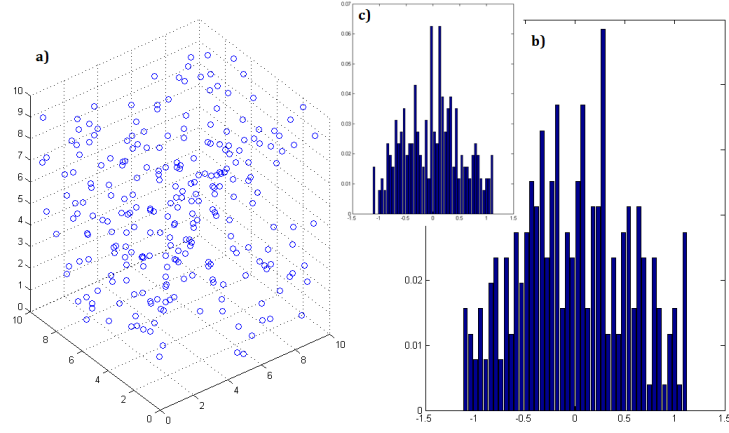


图 5: a) 5000次碰撞时粒子位置示意图; b) 5000次碰撞时x方向速度分布;  
c) 15000次碰撞时x方向速度分布

和Maxwell分布的偏差程度的，其定义为

$$H = \frac{1}{3}(H_x + H_y + H_z) \quad (15)$$

其中

$$H_i = \sum_{\Delta v_i} f(v_i) \cdot \ln f(v_i) \cdot \Delta v_i \quad f(v_i) = \frac{N(v_i)}{N} \cdot \Delta v_i \quad (16)$$

从中可以看出，体系能量严格保持不变，这是由碰撞能量守恒所保证的。体系总速度在极小的范围内（ $10^{-14}$ ）波动，也说明体系的动量是守恒的。

## 4 薄膜生长的动力学Monte Carlo 模拟

本程序基于动力学Monte Carlo 方法（KMC），考虑沉积原子之间Morse势作用，截断距离为2个晶格常数，并引入周期边界条件，对一个 $100 \times 100$ 的正方二维表面进行了薄膜生长的计算机模拟。

### 4.1 模型的建立

本模型考虑在一个完整基底平面上沉积原子的过程，即气相沉积过程。引入的原子在平面上考虑两种运动：吸附和扩散。假设扩散速度远比原子被吸附到表面的速率大，则在引入每一个新的原子后，先考虑该原子充分扩散，待其沉积到二维表面的某一位置固定下来后，再引入下一个原子。



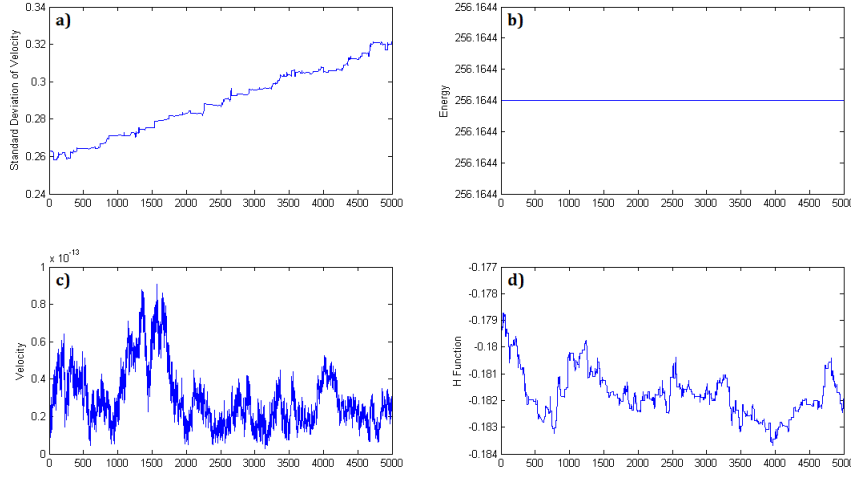


图 6: 1-5000次碰撞宏观性质变化。a) 速度标准差；b) 能量；c) 宏观速度；d) H函数

每次有一个粒子随机落到基底点阵上，并拥有一定的动能。动能以该原子可以执行的迁移步数表征。若原子落下位置以及其近邻四个位置均已被占据，则认为原子没有被吸附到基底上，此时原子在第二层的迁移不消耗能量（迁移步数）。

原子每次扩散行为可以向其最邻近的四个格点之一移动，向某一格点移动的概率取决于两点之间的能量差。势能以Morse 势表征，即

$$\Phi(r_{ij}) = \Phi_0 \exp[-2\alpha(r_{ij}/r_0 - 1)] - 2\exp[-\alpha(r_{ij}/r_0 - 1)] \quad (17)$$

按照Boltzmann 因子

$$\rho_B = e^{-\Delta H/kT} \quad (18)$$

可知，若新位置的能量比原位置低，则可认为一定发生移动，即体系向低能量的方向演变。若所有临近位置的能量大于等于原位置能量，则原子以Boltzmann 因子为概率迁移或停留在相应格点。当原子动能耗尽（达到可执行的迁移步数），则认为该原子在该格点沉积下来，不再运动。

## 4.2 程序实现和结果

程序的总体流程如下：

1. 在随机位置引入一个新的原子，执行（2）。
2. 计算迁移事件的概率，随机抽样决定迁移事件。循环执行直至达到该原子可执行的迁移步数。执行（3）。

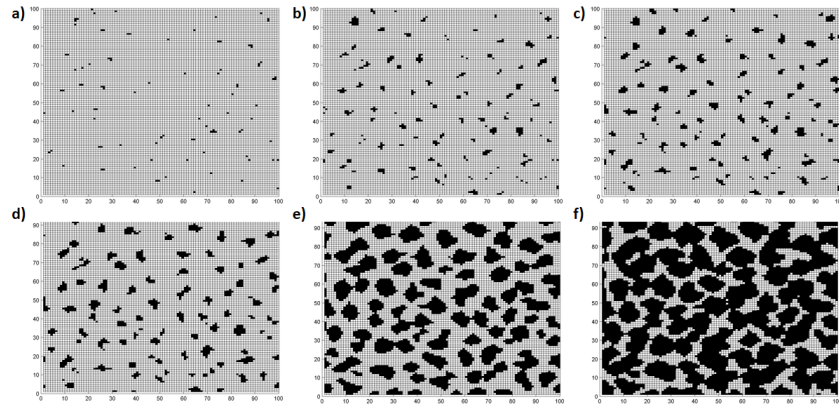


图 7: Kinect Monte Carlo 方法模拟薄膜生长过程。黑点表示沉积的原子, 白格点表示未被占据的基底晶格。沉积原子总数a) 100; b) 400; c) 700; d) 1000; e) 4000; f) 7000。

3. 刷新二维表面的势场。执行 (4)。

4. 可视化。绘制图形。如果未达到预定的最大原子总数, 则返回 (1)。

按以上方法在 $T = 300K$ 下模拟7000步, 平衡能设为0.2 (eV), 基底与沉积原子之间的势能设为-0.2 (eV), 这一条件可以认为是同质外延。原子初始动能(以步数记)为10步, 得到如图7的结果。可以发现, 原子生长具有强烈的团聚效应。生长初期(100步左右)原子随机落在基底表面, 能量耗尽成为晶核, 当原子数增多后, 新落下的原子倾向于在已沉积原子周围聚集, 显示出岛状生长特征。

### 主要参考文献

1. Douglas, J. On the Numerical Integration by Implicit Methods. Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics, 1995, 3(1):42-65.
2. 李荣华, 冯果忱. 微分方程数值解法, 3版. 北京: 高等教育出版社, 1996.
3. 杨宁, 陈光华, 张阳, 等. 薄膜生长的理论模型与Monte Carlo模拟. 物理学报, 2000, 49(11):2225-2229.
4. 于光龙, 朱建国, 朱基亮等. PbTiO<sub>3</sub>薄膜生长的Monte Carlo模拟 I:模型与算法. 功能材料, 2005, 36(10):57-60.

5. 于光龙, 朱建国, 朱基亮, 等. PbTiO<sub>3</sub>薄膜生长的Monte Carlo模拟 II:模拟结果与讨论. 功能材料, 2005, 36(10):61-63.
6. 周雪飞, 吴冲, 唐朝云等. 动力学蒙特卡洛(KMC)模拟薄膜生长. 人工晶体学报, 2012, 41(3):792-797.