

# 计算物理B 2024秋 第二次习题课

2024.11.30

- 第四章 有限差分方法
- 第五章 有限元素方法
- 第六章 分子动力学

## 四、有限差分方法

有限差分方法（**F**inite **D**ifference **M**ethod）：利用差分代替微分，从而求解微分方程的数值解方法。

利用泰勒展开得到：

一阶微分的差商表示：

$$\text{中心差商: } f'(x_i) \approx \frac{f(x_i+h)-f(x_i-h)}{2h}$$

$$\text{向前差商: } f'(x_i) \approx \frac{f(x_i+h)-f(x_i)}{h}$$

$$\text{向后差商: } f'(x_i) \approx \frac{f(x_i)-f(x_i-h)}{h}$$

$$\text{二阶微分的差商表示: } f''(x_i) \approx \frac{f(x_i+h)-2f(x_i)+f(x_i-h)}{h^2}$$

$$\text{二维Laplace算符的差商表示: } \nabla^2 f \approx \frac{f_1+f_2+f_3+f_4-4f_0}{h^2} - \frac{2h^2}{4!} \left( \frac{\partial^4 f}{\partial x^4} + \frac{\partial^4 f}{\partial y^4} \right)$$

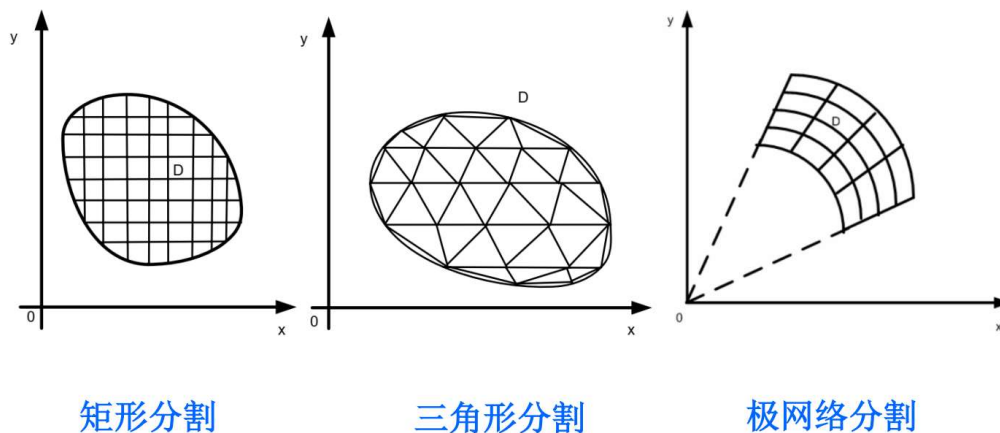
## 四、有限差分方法

以二维区域 $D(\Omega = \partial D)$ 泊松方程  $\nabla^2 \phi = q$  的边值问题为例：

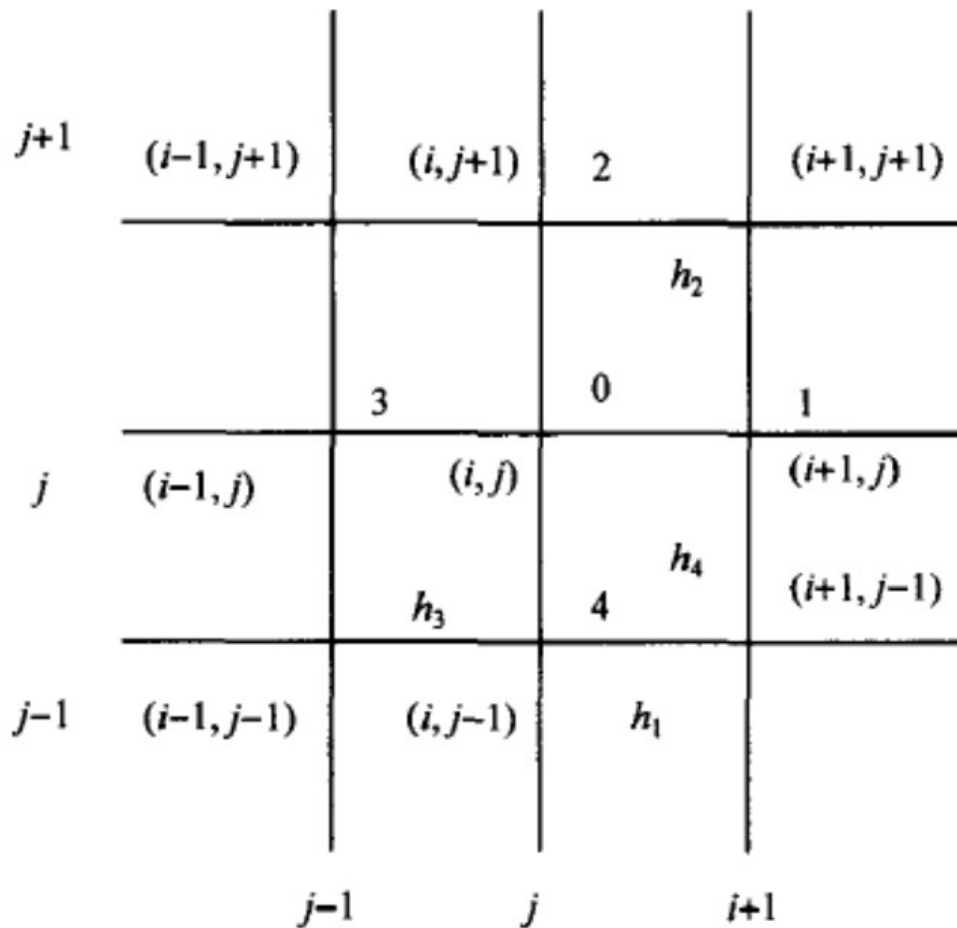
有限差分法步骤一：用差分代替微分，将微分方程离散化为差分方程组的形式。

1. 首先使用**网格划分法**将区域 $D$ 离散为小单元：

### 常用分割方法



## 四、有限差分方法



2.然后写出偏微分的差分表达（正则节点的处理）：

一阶：

写出节点0的单侧差商：

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_0 \approx \frac{\phi_1 - \phi_0}{h_1}, \left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_0 \approx \frac{\phi_0 - \phi_3}{h_3}$$

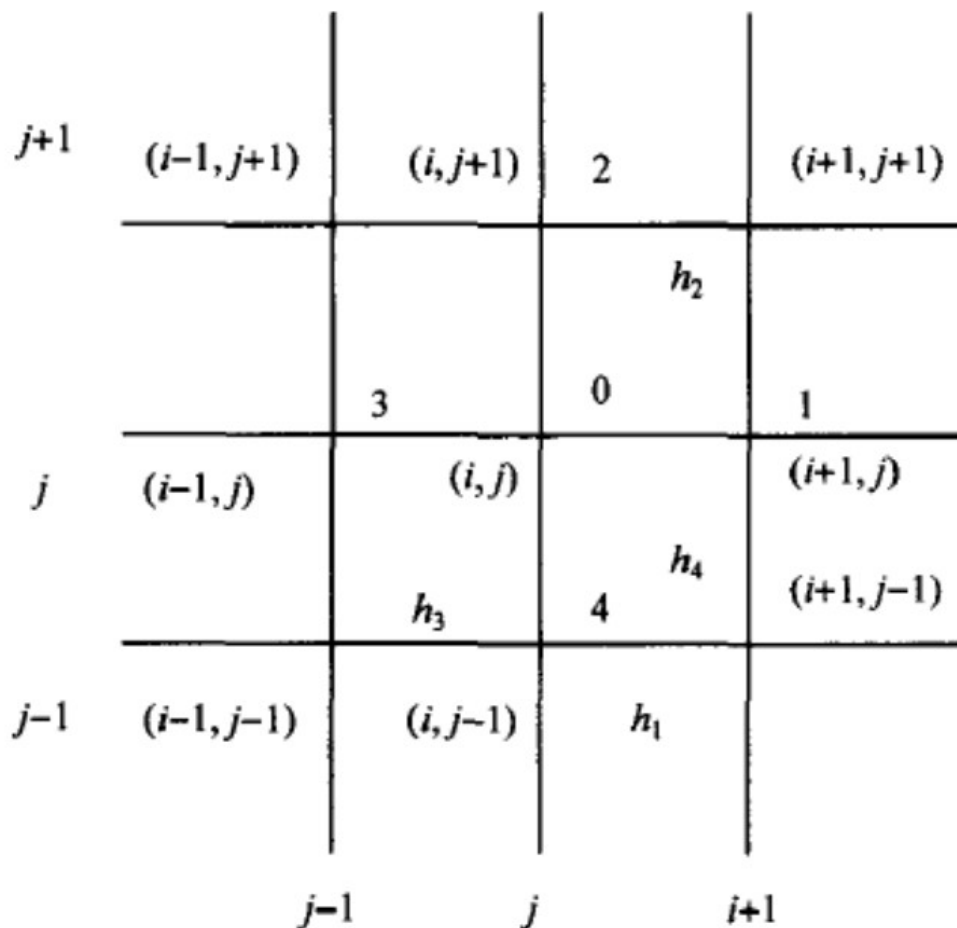
引入待定系数 $\alpha, \beta$ ,由 $\phi_1$ 和 $\phi_3$ 的泰勒展开构造

$$\begin{aligned} & \alpha(\phi_1 - \phi_0) + \beta(\phi_3 - \phi_0) \\ &= \left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_0 (\alpha h_1 - \beta h_3) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2}\right)_0 (\alpha h_1^2 + \beta h_3^2) + \dots \end{aligned}$$

并消去误差的二阶项得到合适的 $\alpha$ 和 $\beta$ ，从而得到 $\left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_0$ 更准确的差分表达式， $h_1 = h_3 = h_x$ 时即为中心差商表达式：

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_0 \approx \frac{\phi_1 - \phi_3}{2h_x}$$

## 四、有限差分方法



2.然后写出偏微分的差分表达（正则节点的处理）：

二阶：

同理，消去前式中一阶项系数，若等步长，得：

$$\left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2}\right)_0 \approx \frac{\phi_1 - 2\phi_0 + \phi_3}{h_x^2}$$

将差分表达带回泊松方程：

$$\frac{\phi_1 - 2\phi_0 + \phi_3}{h_x^2} + \frac{\phi_2 - 2\phi_0 + \phi_4}{h_y^2} = q_0$$

进一步若 $h_x = h_y = h$ 时，得到：

$$\phi_{i+1,j} + \phi_{i-1,j} + \phi_{i,j+1} + \phi_{i,j-1} - 4\phi_{i,j} = h^2 q_{i,j}$$

## 四、有限差分方法

### 3.边界条件的离散化处理（非正则节点的处理）：

第一类边界条件：

直接转移法：取最靠近的边界节点上的函数值作为节点0的取值。

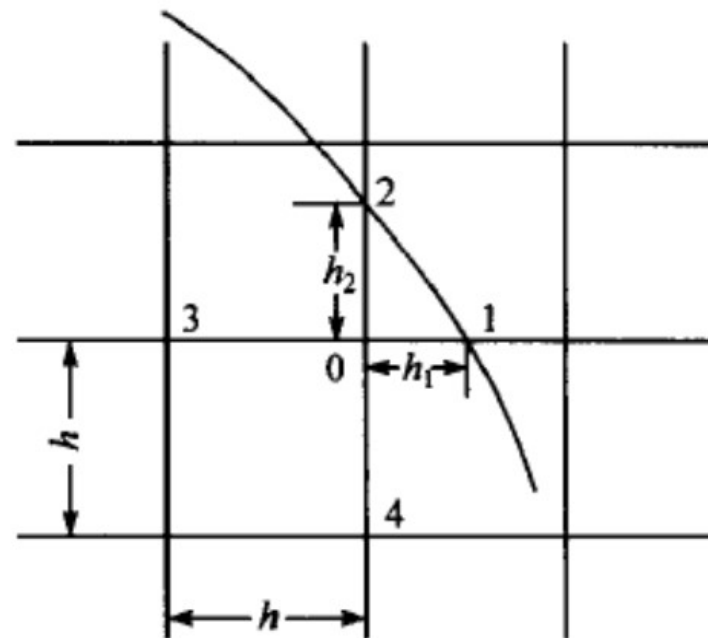
$$\phi_0 = \phi_1 \text{ if } h_1 \leq h_2 \text{ else } \phi_2$$

线性插值法：利用x和y方向更近的一方的线性插值作为节点0的取值。

$$\phi_0 = \frac{h\phi_1 + h_1\phi_3}{h + h_1} \text{ if } h_1 \leq h_2 \text{ else } \frac{h\phi_2 + h_2\phi_4}{h + h_2}$$

双向插值法：类似正则节点的二阶偏导的差分计算方法，利用双向的插值作为节点0的取值。

$$\frac{1}{\alpha(1+\alpha)}\phi_1 + \frac{1}{\beta(1+\beta)}\phi_2 + \frac{1}{1+\alpha}\phi_3 + \frac{1}{1+\beta}\phi_4 - \left(\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\beta}\right)\phi_0 + \frac{h^2}{2}f_0\phi_0 = \frac{h^2}{2}q_0$$



## 四、有限差分方法

### 3.边界条件的离散化处理（非正则节点的处理）：

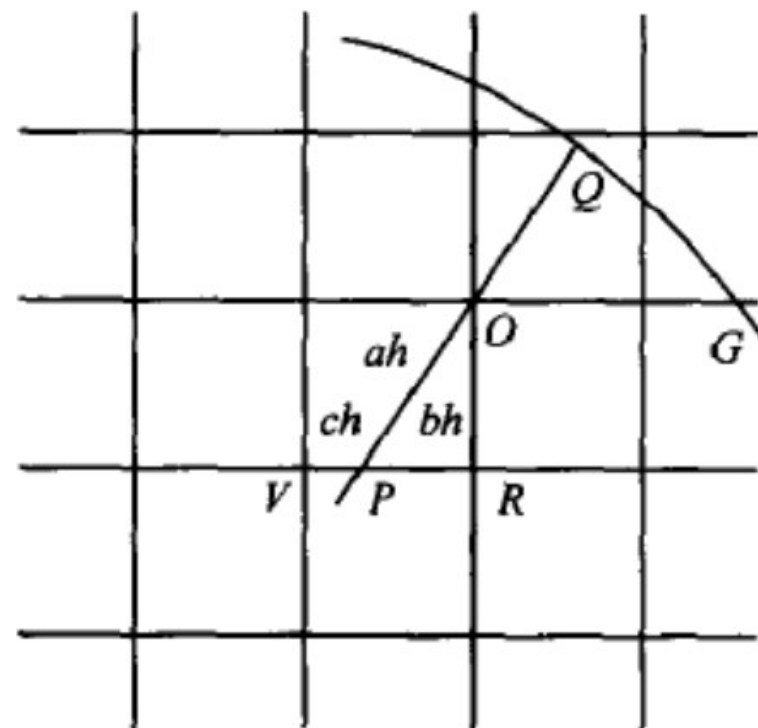
第二、三类边界条件：

对于边条：

$$\left( \frac{\partial \phi}{\partial n} + \alpha \phi \right) \Big|_G = g$$

作垂直于边界的射线QO交于网格线P，再由V和R插值得到P的取值，可得O的取值：

$$\frac{1}{ah}(\phi_O - b\phi_V - c\phi_R) + \alpha(Q)\phi_O = g(Q)$$





## 四、有限差分方法

有限差分法步骤二：差分方程组的求解。

$$\begin{cases} \phi_{i,j} - \frac{1}{4}(\phi_{i+1,j} + \phi_{i-1,j} + \phi_{i,j+1} + \phi_{i,j-1}) = -\frac{h^2}{4}q_{i,j} & \phi_{i,j} \in D, \\ \phi_{i,j} = g_{i,j} & \phi_{i,j} \in \partial D. \end{cases}$$

写为矩阵形式  $K\Phi = b$ ，求解方法：

直接法：  $\Phi = K^{-1}b$

迭代法：

1. 直接迭代法：  $\Phi^{(k)} = (I - K)\Phi^{(k-1)} + b$

2. 高斯-赛德尔迭代法：  $\Phi_{GS}^{(k+1)} = L\Phi^{(k+1)} + U\Phi^{(k)} + b, L + U = I - K$

3. 超松弛迭代法：

$$\overline{\phi_{i,j}^{(k+1)}} = \frac{1}{4}(\phi_{i+1,j}^{(k)} + \phi_{i,j+1}^{(k)} + \phi_{i-1,j}^{(k+1)} + \phi_{i,j-1}^{(k+1)} - h^2 q_{i,j})$$

$$\phi_{i,j}^{(k+1)} = (1 - \omega)\phi_{i,j}^{(k)} + \omega \overline{\phi_{i,j}^{(k+1)}}$$

$$\Phi^{(k)} = (I - \omega L)^{-1}[\omega U + (1 - \omega)I]\Phi^{(k-1)} + \omega(I - \omega L)^{-1}b$$

## 四、有限差分方法

\*迭代法的收敛

**能否收敛?** 要求迭代矩阵 $R^k$ 应当在 $k \rightarrow \infty$ 时收敛到零矩阵, 即要求谱半径 $\rho(R) < 1$ , 其充分条件为至少有一行元素之和小于1。

迭代精度?

$$\frac{\|\Delta^{(k)}\|}{\|\Phi^{(k)}\|} < \epsilon$$

迭代法计算量往往较大, 对于一些特定情况, 直接法求解速度更快: 如泊松方程可以使用循环相消法求解

# 五、有限元素方法

有限元素方法（**F**inite **E**lement **M**ethod）：综合离散化和变分方法，求微分方程边值问题的数值解。

基本思想：

基于变分原理，将微分方程边值问题转化为泛函取极小值的变分问题。

## 有限元素法的特点

1. 对连续体的问题采用有限元素法，是将连续问题离散化的数值求解方法；
2. 求解微分方程的系统化数值计算方法，具有理论完整可靠，物理意义直观明确，解题效能强等优点；
3. 能处理复杂区域和复杂边界条件的求解问题。

## 有限元素法的应用范围

### 1. 适应性强，形式单纯、规范

50年代以来，在计算机的配合下，有限元素法在物理和工程设计计算的许多领域得到了广泛的应用。

### 2. 不仅适用于电磁场问题的求解，也是对其它具有复杂边值问题的数学物理方程求解的高效方法

### 3. 被包含在各类数值模拟软件中

## 五、有限元素方法

以带电金属球（半径 $r_0$ ，电势 $\phi(r)$ ）外的真空静电势为例：

1. 要求电荷平衡时系统能量最小：

$$U(\phi) = 2\epsilon\pi \int_{r_0}^{+\infty} \left(\frac{\partial\phi}{\partial r}\right)^2 r^2 dr$$
$$\delta U(\phi(r)) = 2\epsilon\pi \int_{r_0}^{+\infty} 2\left(\frac{\partial\phi}{\partial r}\right) \frac{\partial(\delta\phi)}{\partial r} r^2 dr = 0$$

2. 要求静电势满足泊松方程的边值问题：

$$\nabla^2\phi = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial\phi}{\partial r} \right) = 0$$

因此**函数微分方程边值问题**可以对应一个**泛函极值问题**，更一般的情况及证明可以参考《有限单元法基本原理和数值方法》（清华大学出版社，王勖成，邵敏）

## 五、有限元素方法

泛函变分问题如何求解？

*Rayleigh-Ritz Method*: 以一维为例，现有泛函 $I[y(x)]$ ，可取试探函数如

$$\phi(x) = \theta_1(x - x^2) + \theta_2(x - x^3) + \cdots + \theta_n(x - x^{n+1})$$

则有： $y(x) \approx \phi(x)$ ， $I[y(x)] \approx I[\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_n]$ ，所以泛函取极值即近似要求 $\frac{\partial I}{\partial \theta_i} = 0, i = 1, 2, \dots, n$ ，得到 $n$ 个方程，求出 $\theta_i$ 即可得到场微分方程的近似解。

Ritz Method不够精确，怎么办？👉有限元素法

## 五、有限元素方法

以满足第一类边界条件的二维平面场泊松方程为例：

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} = -\frac{\rho}{\epsilon} \\ \phi|_L = \phi_0 \end{cases}$$

首先将场域 $D$ 划分为**三角形单元**，并对各个元素节点编号，如元素 $e$ 的三个顶点编号逆时针顺序取为 $i, j, m$ 。场域划分后，总的泛函等于所有三角形单元泛函之和：

$$I(\phi) = \sum_{e=1}^{e_0} I_e(\phi^{(e)}) = I_1(\phi) - I_2(\phi) = \frac{1}{2} \sum_{e=1}^{e_0} (\Phi)_e^T (K)_e (\Phi)_e - \sum_{e=1}^{e_0} (\Phi)_e^T (P)_e$$

泛函取极值：

$$\frac{d}{d\phi_i} (I(\phi)) = 0$$

得：

$$(K)(\Phi) = (P)$$

## 五、有限元素方法

推导过程中引入了辅助矩阵 $(R)_e = \begin{pmatrix} 0 & 0 \dots & 1 \dots & 0 \dots & 0 \dots & \dots & 0 \\ 0 & 0 \dots & 0 \dots & 1 \dots & 0 \dots & \dots & 0 \\ 0 & 0 \dots & 0 \dots & 0 \dots & 1 \dots & \dots & 0 \end{pmatrix}_{3 \times n}$

$$(K) = \sum_{e=1}^{e_0} (R)_e^T (K)_e (R)_e, \quad (P) = \sum_{e=1}^{e_0} (R)_e^T (P)_e$$

其中

$$(K)_e = \begin{pmatrix} k_{ii}^e & k_{ij}^e & k_{im}^e \\ k_{ji}^e & k_{jj}^e & k_{jm}^e \\ k_{mi}^e & k_{mj}^e & k_{mm}^e \end{pmatrix} \quad \left. \begin{array}{l} a_i = x_j y_m - x_m y_j \\ b_i = y_j - y_m \\ c_i = x_m - x_j \end{array} \right\}$$

$$= \frac{\epsilon}{4\Delta} \begin{pmatrix} b_i^2 + c_i^2 & b_i b_j + c_i c_j & b_i b_m + c_i c_m \\ b_j b_i + c_j c_i & b_j^2 + c_j^2 & b_j b_m + c_j c_m \\ b_m b_i + c_m c_i & b_m b_j + c_m c_j & b_m^2 + c_m^2 \end{pmatrix}$$

$$(P)_e = \begin{pmatrix} p_i^{(e)} \\ p_j^{(e)} \\ p_m^{(e)} \end{pmatrix} = \frac{\Delta}{3} \rho_e \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

## 五、有限元素方法

下面引入边界条件:  $\phi|_L = \phi_0$

使 $n$ 个总节点的前 $n_0$ 为内部节点,  $n_0 + 1$ 到 $n$ 为边界节点, 即  $\phi_{n_0+i} = \phi_0 \quad (i = 1, 2, \dots, n - n_0)$

定义  $(\Phi_2) \equiv (\phi_{n_0+1}, \phi_{n_0+2}, \dots, \phi_n)^T = (\Phi_0) \equiv (\phi_{01}, \phi_{02}, \dots, \phi_{0(n-n_0)})^T, (\Phi_1) \equiv (\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{n_0})^T$

$$\text{则有} \begin{pmatrix} (K_{11}) & (K_{12}) \\ (K_{21}) & (K_{22}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (\Phi_1) \\ (\Phi_2) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (P_1) \\ (P_2) \end{pmatrix}$$

第一个方程:  $(K_{11})(\Phi_1) = (P_1) - (K_{12})(\Phi_2) = (P_1) - (K_{12})(\Phi_0) = (P'_1)$

迭代法求解

$$\begin{pmatrix} k_{11} & k_{12} & \cdots & k_{1n_0} \\ k_{21} & k_{22} & \cdots & k_{2n_0} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ k_{n_01} & k_{n_02} & \cdots & k_{n_0n_0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \vdots \\ \varphi_{n_0} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_{(1)} - k_{1(n_0+1)}\varphi_{01} - k_{1(n_0+2)}\varphi_{02} - \cdots - k_{1n}\varphi_{0(n-n_0)} \\ p_{(2)} - k_{2(n_0+1)}\varphi_{01} - k_{2(n_0+2)}\varphi_{02} - \cdots - k_{2n}\varphi_{0(n-n_0)} \\ \vdots \\ p_{(n_0)} - k_{n_0(n_0+1)}\varphi_{01} - k_{n_0(n_0+2)}\varphi_{02} - \cdots - k_{n_0n}\varphi_{0(n-n_0)} \end{pmatrix}$$



# 五、有限元素方法

## FDM vs. FEM

相似性与优缺点比较

## 六、分子动力学

分子动力学 (Molecular Dynamics)：利用经典牛顿力学描述多粒子体系的动力学过程。

1. 将连续的时间离散化为许多步，有一个固定的时间步长 $\Delta t$ ；
2. 在时间 $t$ ，计算每个原子和其它原子的相互作用；
3. 计算每个原子所受到的力；
4. 计算每个原子的加速度；
5. 根据加速度，以及时间 $t$ 的位置和速度，计算时间 $t+\Delta t$ 的位置和速度；（假设在 $\Delta t$ 时间内，力不变）
6. 根据原子新的位置，重新计算力，得到时间 $t+2\Delta t$ 的位置和速度；
7. 重复以上步骤。

# 六、分子动力学

## 1. 模型建立

1.1 系综：微正则系综（NVE）、正则系综（NVT）、等温等压系综（NPT）

1.2 粒子模型：

**Lenard-Jones势**:  $U(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$

1.3 分子力场（定义各种作用的参数）：

$$E_{bonded} = E_{\text{bond-stretch}} + E_{\text{angle-bend}} + E_{\text{rotate-along-bond}}$$

键伸缩能                  键弯曲能                  二面角扭转能

1.4 水模型：

显式（TIP3P等）、隐式  
显示更真实但计算量大

$$E_{non-bonded} = E_{\text{van-der-Waals}} + E_{\text{electrostatic}}$$

范德华作用能                  静电作用能

# 六、分子动力学

## 1. 模型建立

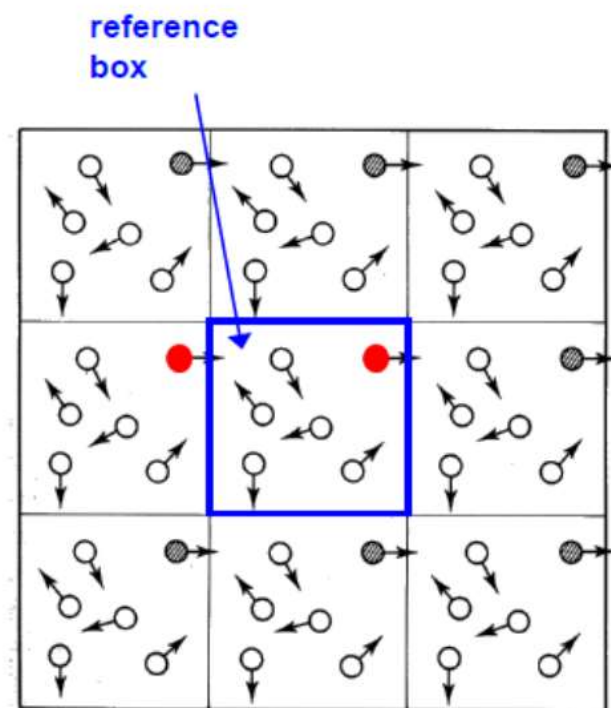
### 1.5 边界条件:

引入**周期性边界条件** (Periodic Boundary Condition) 将分子动力学**元胞**有限体积内的模拟扩展到准无穷大的体积以更准确地代表宏观系统。  
立方体元胞的PBC:

$$A(\vec{x}) = A(\vec{x} + \vec{n}L), \quad \vec{n} = (n_1, n_2, n_3)$$

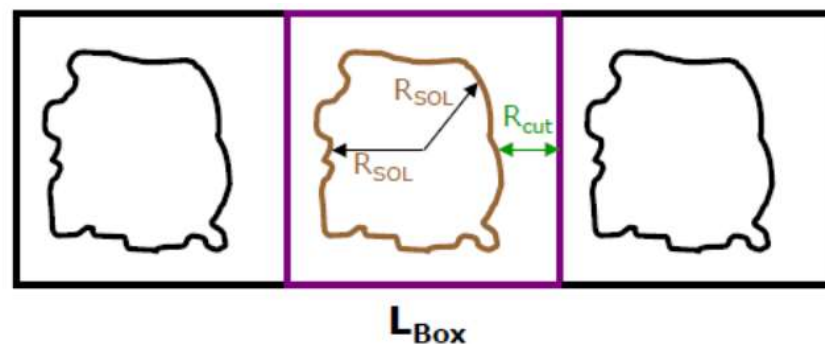
**最小像力约定**: 在无穷重复的基本元胞中, 每一个粒子只同它所在的基本元胞内的另外N-1个粒子或其最邻近的影像粒子发生相互作用。

$$r_{ij} = \min(|\vec{r}_i - \vec{r}_j + \vec{n}L|) \quad \forall \vec{n}$$



### 1.6 non-bonded energies/forces的处理:

a. 计算量太大 ( $N^2$ ), 引入**截断距离** (non-bonded cutoff), 要求截断距离 $r_c$ :  $2R_{sol} + r_c < L_{box}$ 。



# 六、分子动力学

## 1. 模型建立

### 1.6 non-bonded energies/forces的处理:

b. 为了不再计算全部原子两两之间的距离，引入**邻居列表 (non-bonded neighbor list)**（认为较短的模拟时间内原子的邻居关系没有太大变化）， $R_{neighbor} > r_c$ ，neighbor list的更新频率通常取10倍时间步长。邻居搜索使用格点方法：将元胞进一步划分为 $M^3$ 个格子，且格子边长 $> r_c$ ，则邻居搜索只需要在原子周围的27个格子中进行。

c. 考虑到静电相互作用是长程力，Vdw相互作用是短程作用，改进为**双重截断**：lower和upper cutoff。介于lower和upper cutoff之间的粒子只有邻居列表更新时才重新计算。

d. 又由于基于原子截断会造成较大的能量涨落，应当**基于基团**进行截断，两个基团的Marker原子之间的距离小于截断距离即计算整个基团。

e. 引入截断又会导致 $r_c$ 附近势能和力不连续：(1)shifted potential（减去常数）(2)switch function（整段平滑地变形，可以只作用在双重cutoff之间）。

# 六、分子动力学

## 1. 模型建立

1.7 初始条件：合理的选择可以加速系统平衡，选择能量极小点。

1.8 分子运动方程的数值求解：

Euler算法：
$$\begin{aligned}x(t+h) &= x(t) + \frac{hp(t)}{m} \\ p(t+h) &= p(t) - hk(t)\end{aligned}$$

Verlet算法：
$$\begin{aligned}x(t+h) &= 2x(t) - x(t-h) + h^2 \frac{F(t)}{m} \\ v(t) &= \frac{1}{2h}[x(t+h) - x(t-h)]\end{aligned}$$

Velocity Verlet算法：
$$\begin{aligned}v\left(t+\frac{\delta t}{2}\right) &= v(t) + \frac{1}{2}\delta t * \frac{F(t)}{m} \\ r(t+\delta t) &= r(t) + \delta t * v\left(t+\frac{\delta t}{2}\right) \\ v(t+\delta t) &= v\left(t+\frac{\delta t}{2}\right) + \frac{1}{2}\delta t * \frac{F(t+\delta t)}{m}\end{aligned}$$

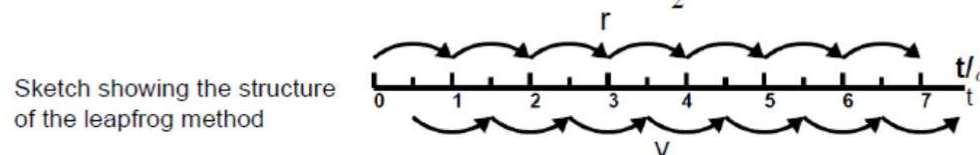
The **leap-frog** method is the variation of Verlet algorithm. It uses the following relations:

$$v\left(t+\frac{1}{2}\delta t\right) = v\left(t-\frac{1}{2}\delta t\right) + \delta ta(t) + O(\delta t^3)$$

$$r(t+\delta t) = r(t) + \delta tv\left(t+\frac{1}{2}\delta t\right)$$

$v(t)$  is 
$$v(t) = \frac{1}{2}\left[v\left(t+\frac{1}{2}\delta t\right) + v\left(t-\frac{1}{2}\delta t\right)\right] + O(\delta t^3)$$

The name of this method comes from its nature, i.e., velocities make 'leap-frog' jumps over the positions to give their values at  $t+\frac{1}{2}\delta t$



高阶算法：如Predictor-Corrector Integration，使用当前时刻的速度和加速度预测下一时刻的位置，使用预测位置计算新的加速度，并使用新计算的加速度修正前面预测的位置和速度。

# 六、分子动力学

## 1. 模型建立

1.9 时间步长：一般取系统中最短运动周期（含有氢原子的化学键的振动）的1/10，1fs

通过约束含有氢原子的化学键的振动以增大时间步长

a. SHAKE算法：假定运动方程需要满足K个约束（ $\sigma_k(t) = 0; k = 1, \dots, K$ ），则SHAKE约束下的力定义为：

$$m_i \frac{\partial^2 \vec{x}_i(t)}{\partial t^2} = - \frac{\partial}{\partial \vec{x}} \left[ V + \sum_{k=1}^K \lambda_k \sigma_k(t) \right], \quad i = 1, \dots, N$$

①先在非约束力的作用下移动到 $\hat{\vec{x}}_i(t + \delta t)$ ，②然后考虑约束力，令 $\vec{x}_i(t + \delta t) = \hat{\vec{x}}_i(t + \delta t) + \sum_{k=1}^K \lambda_k \frac{\partial \sigma_k(t)}{\partial \vec{x}_i} (\delta t)^2 m_i^{-1}$ ， $\vec{x}_i(t + \delta t)$ 仍需要满足 $\sigma_k(t + \delta t) = 0$ ，可列K个方程组解出Lagrange乘子 $\lambda_k$ ，③从而在约束力的作用下更新一段： $\hat{\vec{x}}_i'(t + \delta t) = \hat{\vec{x}}_i(t + \delta t) + \sum_{k=1}^K \lambda_k \frac{\partial \sigma_k(t)}{\partial \vec{x}_i} (\delta t)^2 m_i^{-1}$ 。重复②③，迭代直至 $\sigma_k(t + \delta t) < \sigma$ 。

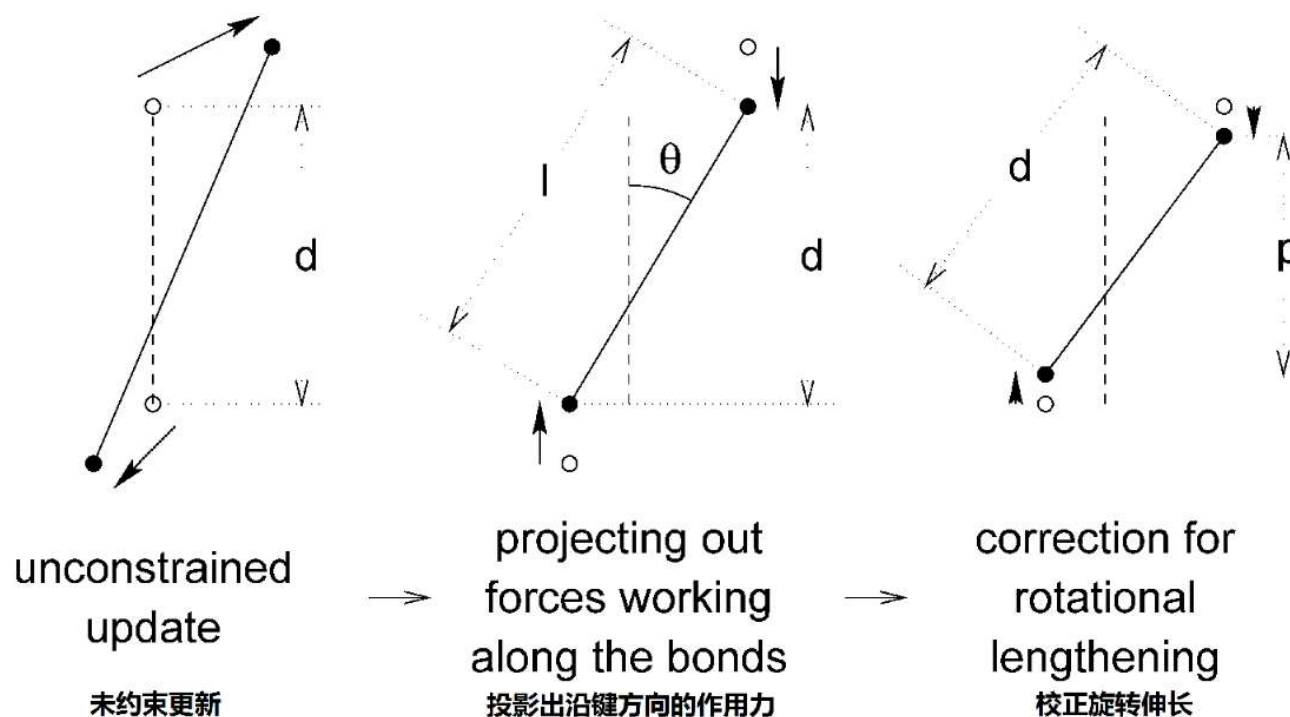
# 六、分子动力学

## 1. 模型建立

1.9 时间步长：一般取系统中最短运动周期（含有氢原子的化学键的振动）的1/10，1fs

通过约束含有氢原子的化学键的振动以增大时间步长

b. LINCS算法：非迭代，速度更快，易于并行，适用于大模拟体系

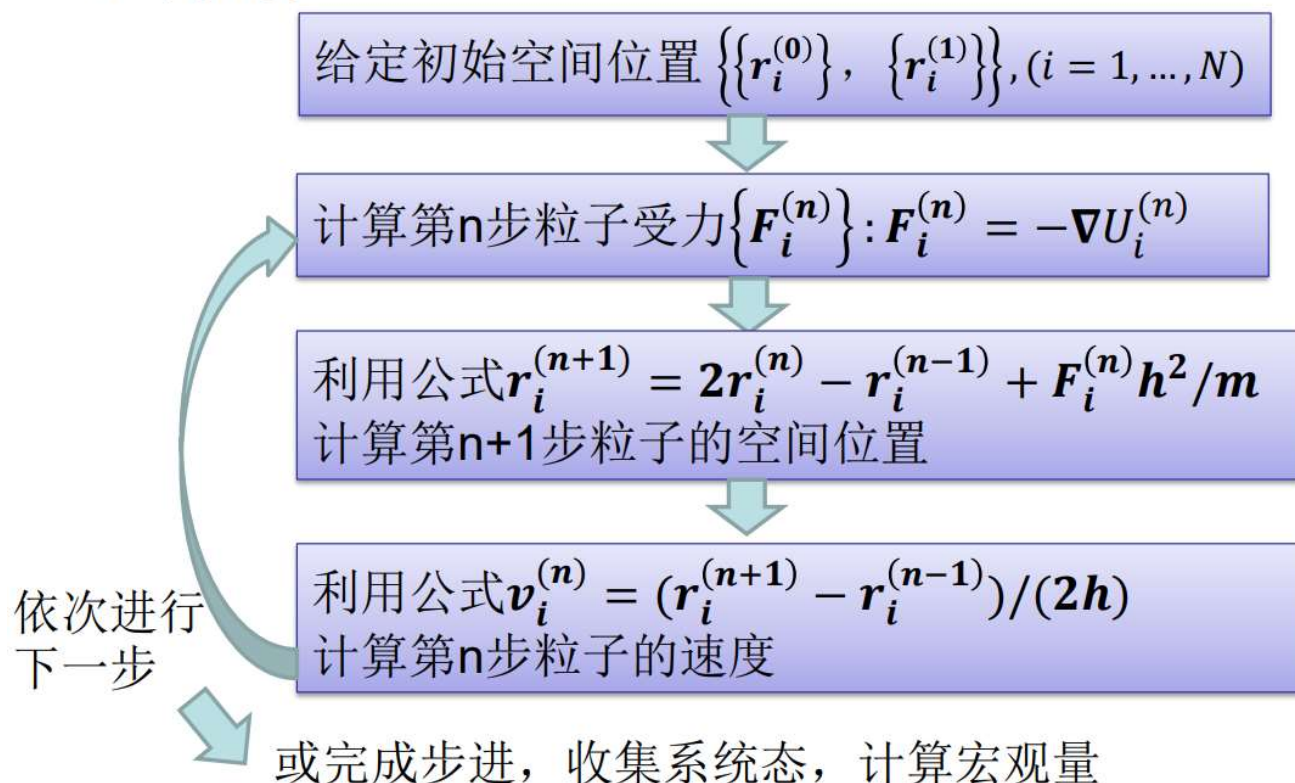




# 六、分子动力学

## 2. 模拟步骤

### ❖ Verlet



# 六、分子动力学

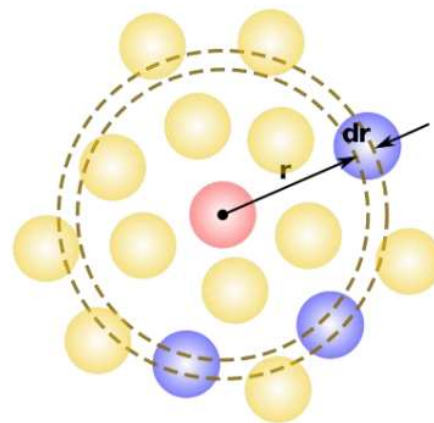
## 3. 宏观物理量的计算

**遍历性假设：**一个分子系统经过足够长时间的演化（保持能量守恒），可遍历（或无限接近）任何微观状态。即**时间平均=系综平均**。

位势能量由于截断存在误差，用对关联函数修正： $g(r) \approx \frac{\Delta N(\vec{r}, \Delta r)}{\rho 4\pi r^2 \Delta r}$   
所有的位能都加到截断距离为止，尾部修正取为：

$$U_c = 2\pi\rho \int_{r_c}^{\infty} u(r)g(r)r^2 dr$$

压强：通过计算在面积元dA的法线方向上净动量转移的时间平均值得到或利用维里状态方程。



距离参照粒子位矢 $r$ 处，局域粒子数密度的随时间平均： $\rho g(r)$

# 六、分子动力学

## 4. 不同系综的处理

NVE:

设定初始条件后的系统并不具有所要求的系统能量（处于非平衡态），需要经过趋横（增减系统能量）直至系统能量等于所要求能量。

方法：不断对**速度**乘以一个scaling因子以调节能量，并模拟足够的时间让系统重新平衡：

$$\beta = \left[ \frac{T^*(N-1)}{16 \sum_i v_i^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

NVT:

通过调节系统**动能（速度）**以调节温度，速度scaling因子：

$$\beta = \left[ \frac{(3N-4)kT}{\sum_i m v_i^2} \right]^{1/2}$$

Berendsen温度耦合：热浴，需要一定时间才能变为参考温度：

$$\Delta T = \frac{\delta t}{\gamma} (T_{bath} - T(t))$$

速度scaling因子：  $\lambda^2 = 1 + \frac{\delta t}{\gamma} \left( \frac{T_{bath}}{T(t)} - 1 \right)$

## 六、分子动力学

### 4. 不同系综的修正

NPT:

通过标度位置调节体系压强

Berendsen算法：“压强浴”

$$\Delta P = \frac{\delta t}{\gamma_p} (P_{bath} - P(t))$$

用  $\lambda = 1 - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \frac{\delta t}{\gamma_p} (P(t) - P_{bath})$  标度元胞体积

# 作业

HW5

一、密闭盒子被隔成 L、R 两体积相等的部分。



开始时，L 中有  $10^4$  个气体分子，而 R 为真空。现打开隔板，气体自由膨胀并充满整个盒子。

请用蒙特卡罗方法直接模拟这一过程，给出左边盒子中气体分子数目随扩散次数的分布。

(提示：气体分子状态用左、右描述，单次扩散即为随机抽取一个气体分子改变它的状态。)

# 作业

HW6

考虑二维平面上如下拉普拉斯问题:

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} = 0 & (x, y) \in [0, \pi] \times [0, \pi] \\ \varphi(x=0, y) = \varphi(x=\pi, y) = \varphi(x, y=0) = 0 \\ \varphi(x, y=\pi) = \sin x \end{cases}$$

采用有限差分法 (取  $h = \frac{\pi}{90}$ ) 并结合代数线性方程组求解的超松弛迭代法 (取  $\omega = \frac{7}{4}$ , 迭代次数自定), 数值求解上述拉普拉斯边值问题。将求得的解  $z = \varphi(x, y)$  作图展示, 并与精确解  $\varphi(x, y) = \frac{\sin x \sinh y}{\sinh \pi}$  对比, 验证数值计算结果的正确性。

# 作业

HW7

用有限元素法数值求解三角形区域 $D \in (0 \leq x \leq 1, y \leq 1 - x)$ 的拉普拉斯方程

$$\begin{cases} \nabla^2 \varphi(x, y) = 0 \\ \varphi(x, 0) = 0, \varphi(0, y) = \varphi(x, y = 1 - x) = 1 \end{cases}$$

# 作业

HW8&9

- (3) 试做总能量固定的单原子系统的分子动力学模拟。元胞为  $L_x = L_y = L_z = 10$ , 划分为  $10 \times 10 \times 10$  的正方形网格。元胞内原子数  $N = 64$ 。原子质量  $m = 1$ 。位势为 Lenard-Jones 势, 其中  $\epsilon = \sigma = 1$ , 边界条件为周期性边界条件, 初始位置是随机分布在正则节点上, 初始速度为按  $[-1, 1]$  随机分布。分子动力学模拟步长取为  $\Delta t = 0.02$ , 模拟 100~200 步后原子的速度分布和位置分布如何?