

# 期末大作业

陈硕航

2021 年 12 月 31 日

## 1 第一题代码以及思路讲解

代码参见文件 ‘calculation\_1.py’ . 运行后得到大部分数值结果以及得到水分子的三个振动模式的 gif 图。大致思路为通过数值优化得到平衡位置处水分子的 Cartesian 坐标, (这是助教, 助教帮你完成了此部分。说: “谢谢助教”) 然后得到 Hessian 矩阵, 对角化后处理一下得到本征频率。

可以通过简正坐标变换使得原体系转化为多自由度小振动。然后采用 Monte Carlo 方法在简正坐标 (位置坐标) 下取样, 然后反推回位置空间下的坐标, 根据给出的势能面文件 ‘h2opes.f’ 得出  $p = -\partial_{\mathbf{x}} V$  从而得到动量, 然后取平均值以及方差计算键长, 键角等各种物理量。

画图采用 matplotlib 函数库。由于水分子是个二维分子, 故可以忽略  $z$  轴上的变化。(才不是因为我不会用 VMD)

## 2 第一题计算结果

### 2.1 水分子的振动频率

```
frequency in Hz  
[1.18244238e+14+0.j 1.14917558e+14+0.j 4.94361580e+13+0.j]  
frequency in cm-1  
[3944.20322019+0.j 3833.23711134+0.j 1649.01273026+0.j]
```

## 2.2 配分函数

由于 0K 下 (此处取  $T \rightarrow 0^+$ , 不考虑负温度的情况),  $\beta = \frac{1}{k_B T} \rightarrow \infty$ ,  $e^{-\beta H(\mathbf{x}, \mathbf{p})} \rightarrow 0$ , 因此配分函数为 0 (经典量子均为 0) .

根据谐振子配分函数  $Z_{CM} = \frac{1}{\beta \hbar \omega}$  以及  $Z_{QM} = \frac{1}{2 \sinh \frac{\beta \hbar \omega}{2}}$ , 300K 下

得到结果

```
Vibrational type: 1 , Z_CM: 0.05286593212378743 , Z_QM:
7.80714001397819e-05
Vibrational type: 2 , Z_CM: 0.05439631665465365 , Z_QM:
0.00010187145102039963
Vibrational type: 3 , Z_CM: 0.12644776834903504 , Z_QM:
0.019181017802465915
```

## 2.3 计算键长键角以及涨落

300K 下, 根据简正坐标下哈密顿量  $H(\mathbf{P}, \mathbf{Q}) = \frac{1}{2}(\mathbf{P}^2 + \omega^2 \mathbf{Q}^2)$ , 在简正坐标的位置空间中用 Monte Carlo 方法取样。

0K 下用谐振子基态波函数的平方去计算简正坐标下的密度。得到结果如下:

```
rOH1 in meter
9.578363625652003e-11
rOH2 in meter
9.578363625652004e-11
angle-HOH in degree
104.50776611591948
Fluctuation of rOH1 in meter at 300K
2.2069636247162764e-12
Fluctuation of rOH2 in meter at 300K
2.2360952767295404e-12
Fluctuation of AngHOH in degree at 300K
4.478001600148447
Fluctuation of rOH1 in meter at 0K
1.1990242617631312e-13
Fluctuation of rOH2 in meter at 0K
1.196217122624477e-13
Fluctuation of AngHOH in degree at 0K
```

```
0.06674837094942233
```

## 2.4 计算原子的平均动能

通过简正空间中取样,得简正坐标,反推回 Cartesian 坐标,通过'h2opot.f' 计算得到  $\mathbf{p} = -\frac{\partial V}{\partial \mathbf{x}}$ , 从而得到每个原子的动能。计算结果如下:

```
Average kinetic energy of hydrogen atom1 at 300K in a.u.  
1.3269161836307492e-05  
Average kinetic energy of oxygen atom at 300K in a.u.  
6.437901775516444e-06  
Average kinetic energy of hydrogen atom2 at 300K in a.u.  
1.3571620208584459e-05  
Average kinetic energy of hydrogen atom1 at 0K in a.u.  
3.5702889559076215e-08  
Average kinetic energy of oxygen atom at 0K in a.u.  
1.7083144565008647e-08  
Average kinetic energy of hydrogen atom2 at 0K in a.u.  
3.554959076279042e-08
```

## 2.5 Wigner 分布

根据 Wigner 空间的分布

$$\langle \rho \rangle = \frac{1}{2\pi\hbar} \int dy \langle x + \frac{y}{2} | \hat{\rho} | x - \frac{y}{2} \rangle \exp[-\frac{iyp}{\hbar}]$$

转换到简正坐标以及原子单位制

$$\langle \rho_j \rangle = \frac{1}{2\pi} \int dy \langle Q_j + \frac{y}{2} | \hat{\rho} | Q_j - \frac{y}{2} \rangle \exp[-iyP_j]$$

用谐振子下  $\rho_j = \exp[-\frac{\beta}{2}(P_j^2 + \omega_j^2 Q_j^2)]$  然后就得到了  $\rho(P, Q) = \frac{1}{2\pi \cosh u/2} \exp[-\frac{\beta}{2Q}(P^2 + \omega^2 Q^2)]$ , 其中  $u = \beta\omega$ ,  $Q = \frac{u/2}{\tanh(u/2)}$

## 2.6 如果谐振子近似不成立该如何计算?

谐振子近似不成立的情况下可以在笛卡尔坐标空间内去取样, 然后进行计算。(应该是这样……?)

### 3 关于第二题

这是一个利用 RPMD 简单地计算不同体系下（谐振子，对称双势井，Morse 势）的 H 原子的运动情况。代码参见“RPMD in a 1D Harmonic Oscillator.py”。这是一个让 H 原子在 300K 下位于对称双势井的 0 点处观察多久它会发生明显偏移的文件。我随机画了十条轨线如下（因为 H 原子的复制品（即 RPMD 里的‘珠子’）服从正态分布，所以程序运行得到的轨线是随机的）：

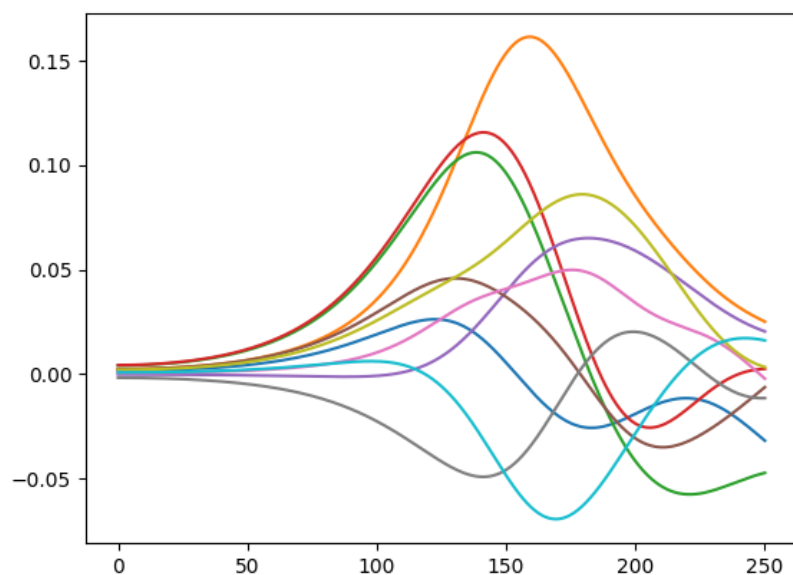


图 1: 将氢原子位于对称双势井的零点得到的平均位置的运动轨迹（十条）

从图 1 中可以看出，经过一段时间后，会发生一定程度的大小幅度不一的偏移。由于不同的珠子的运动方向不同，彼此之间相互牵制，导致了这样的结果。

同样的，我们可以计算当起始位置为 1，势能面为一维谐振子的时候其运动轨迹，得到如下结果，和预计结果出入还是很大的（主要问题处在频率上，目前还不知道该如何解释。）

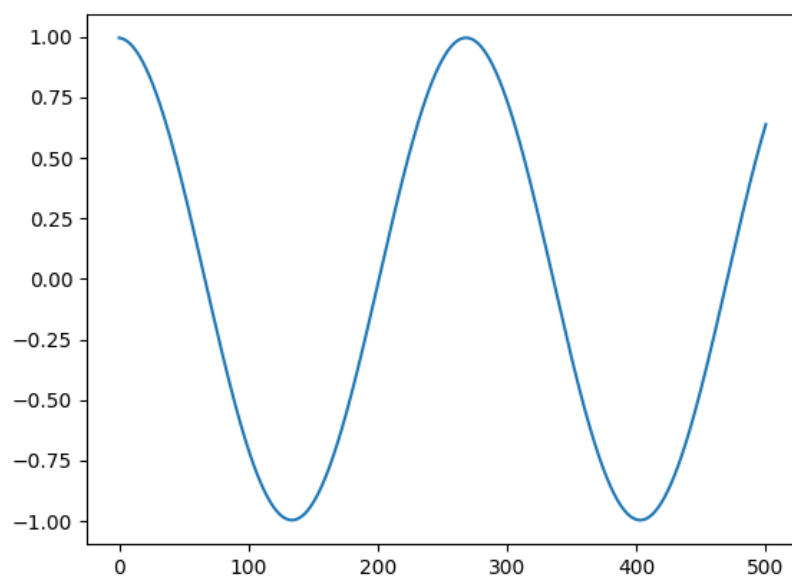


图 2: 粒子在谐振子体系下的运动轨迹

大致就是这样。至于对于多个粒子该如何操作目前还没有好的想法，先把 One-Dimensional 的做好了，再处理 Multi-Dimensional 的事情吧。嘻嘻。