

计算物理作业 18

刘畅 PB09203226

2013 年 1 月 6 日

[作业 18]: 调研一篇用分子动力学方法进行模拟计算的文献, 综述你对文中采用的原理、算法、初始条件、可能的步骤和结果的理解.

我调研的文献是 Alder, B. J.; T. E. Wainwright (1959), “Studies in Molecular Dynamics. I. General Method”, *J. Chem. Phys.* **31** (2): 459. 原文在 JChemPhys_31_459.pdf. 这篇文章讨论了如何数值地求解运动方程来计算几百个相互作用的经典粒子的运动轨迹, 之后还分析了这种数值方法的局限性, 讨论了影响计算效率的几点因素, 最后讨论了在统计物理学中的应用.

1 原理

分子动力学方法的基本原理是数值地积分牛顿运动方程. 对于一个 N 体问题, N 在 100 的数量级时, 既没有办法解析地求解牛顿方程, 也没有办法直接套用统计力学的规律 (由于 N 不够大), 因此借助计算机数值求解运动方程是唯一可行的办法.

数值积分牛顿方程有一套通用的算法, 首先要给定系统的初始条件, 例如所有分子的初始位形 \mathbf{r}_i 和速度 \mathbf{v}_i , 然后选择一个小的时间间隔 Δt . 在每一个时刻 t , 都计算分子间的相互作用力 $\mathbf{F}_i = -\nabla_i V(\mathbf{r}_i)$, 得到每个分子的加速度 $\mathbf{a}_i = \mathbf{F}_i/m$. 在接下来的 Δt 时间里, 分子按照初速度为 \mathbf{v}_i , 加速度为 \mathbf{a}_i 的匀加速运动运行. 算法重复充分多次直到满意为止.

2 算法 (具体的步骤)

这篇文献中假设的分子间相互作用为方势井 (square-well potential):

$$V = \begin{cases} \infty & r < \sigma_1 \\ V_0 & \sigma_1 < r < \sigma_2 \\ 0 & r > \sigma_2 \end{cases} \quad (1)$$

其中 V_0, σ_1, σ_2 是常数.

算法首先设定初始位形 (在后面一节讨论), 然后计算系统出现首次碰撞的时间 t . 这里碰撞指的是分子间距离达到 σ_1 或 σ_2 , 这样按照上面的势能曲线, 分子间就会有吸引或排斥. 文献中推导了, 对分子 i 和 j , 这个时间 t_{ij} 由

$$t_{ij}^{(\alpha)} = \frac{-b_{ij} \pm \left(b_{ij}^2 - u_{ij}^2 C_{ij}^{(\alpha)}\right)^{1/2}}{u_{ij}^2}$$

给出, 其中

$$\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_{i0} - \mathbf{r}_{j0} \quad b_{ij} = \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{u}_{ij} \quad (2)$$

$$\mathbf{u}_{ij} = \mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j \quad C_{ij}^{(\alpha)} = r_{ij}^2 - \sigma_\alpha^2 \quad (3)$$

$\alpha = 1$ 对应分子距离为 σ_1 , $\alpha = 2$ 对应分子距离为 σ_2 . 上式中的 \pm 号当且仅当 $b_{ij} < 0$ 且 $C_{ij}^{(2)} > 0$ 时为 $-$, 其他情况为 $+$.

对每一个 (i, j) 对, 都计算上面的时间 t_{ij} . 取最小的时间 t , 在这个时间内, 分子按照其当前的速度匀速运动. 这样当 t 时间过完时, (至少) 有一对分子会达到碰撞的条件. 这一对分子的速度需要改变, 改变的算法取决于 (2) 的几个参数的相对大小. 如果 $b_{ij} < 0$, $C_{ij}^{(2)} < 0$, 且 $b_{ij}^2 - u_{ij}^2 C_{ij}^{(1)} > 0$, 那么速度改变为

$$\Delta \mathbf{v}_i = -\Delta \mathbf{v}_j = \frac{-\mathbf{r}_{ij} b_{ij}}{\sigma_1^2}$$

文献中称这种情形为 “core collision”. 除此之外还有 3 种情形, 它们的判别条件与上面类似, 一种是 “capture”:

$$\Delta \mathbf{v}_i = -\Delta \mathbf{v}_j = \frac{-\mathbf{r}_{ij}}{\sigma_2^2} \left[\left(\frac{4\sigma_2^2 V_0}{m} + b_{ij}^2 \right)^{\frac{1}{2}} + b_{ij} \right]$$

另一种是 “dissociation”:

$$\Delta \mathbf{v}_i = -\Delta \mathbf{v}_j = \frac{-\mathbf{r}_{ij}}{\sigma_2^2} \left[- \left(\frac{-4\sigma_2^2 V_0}{m} + b_{ij}^2 \right)^{\frac{1}{2}} + b_{ij} \right]$$

最后一种是 “bounce”:

$$\Delta \mathbf{v}_i = -\Delta \mathbf{v}_j = \frac{-\mathbf{r}_{ij} b_{ij}}{\sigma_2^2}$$

这些速度变化是解析地求解单粒子在上面给定的外场 (1 中的牛顿方程得出的).

在改变了分子速度后, 算法的一个循环就终止了, 算法不断地循环直到给定次数.

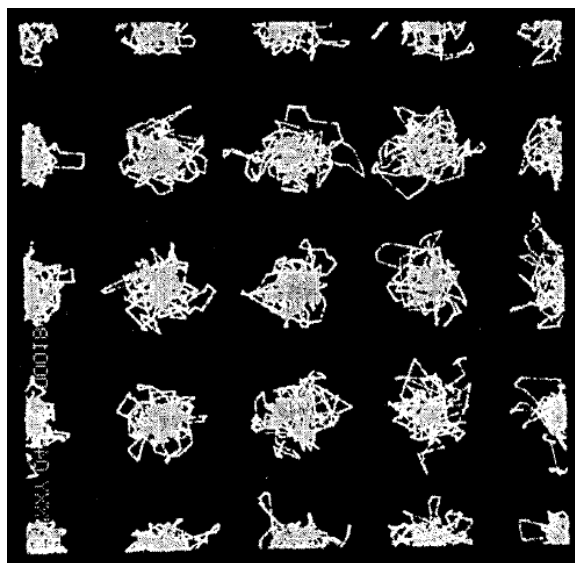
文献接下来还讨论了如何改进上面的算法. 其基本思路是利用每个循环中计算出来的所有 t_{ij} 而不只是最小的 t_{ij} . 按照文献中的说法这样可以很大程度地改进算法.

3 初始条件

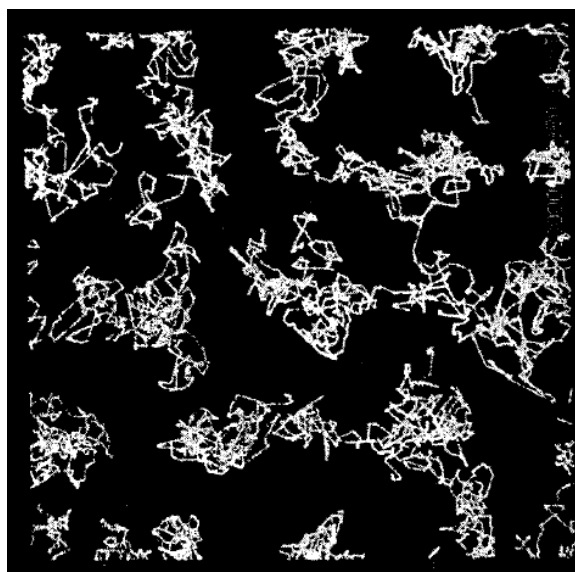
这个问题可以采用多种初始条件. 这个文献中采用的是每个分子的初始动能都是一样的, 但初始速度的方向在 S^2 上随意选取. 初始位置设置在面心立方晶格. 这样总的分子数位 $4n^3$, 其中 $n \in \mathbb{Z}$. 系统的比体积 $v = V/N$ 与紧密堆积的比体积 v_0 的比值可以确定为 $v/v_0 = \sqrt{2}/N\sigma_1^3$, 其中 N 是分子的数目. 前面的 σ_1 就是从这个式子确定的.

4 结果

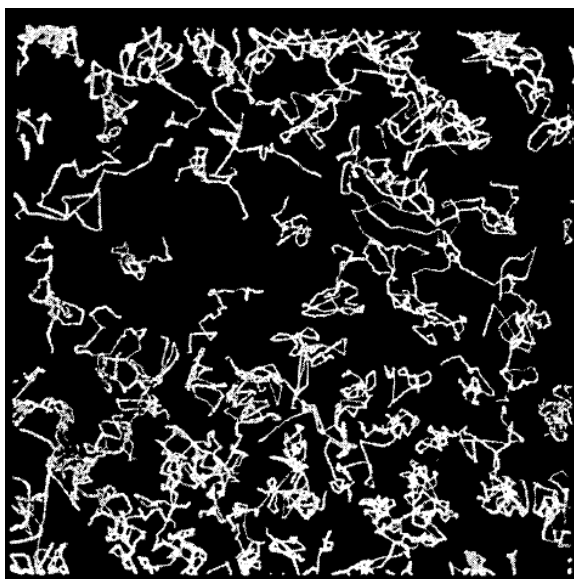
文献接下来报告了计算在当时的 IBM 704 上的结果, 如下图:



这是模拟的固态的情形, 可以看到和我们想象的分子运动轨迹还是比较一致的.



这是液相的结果, 可以看到分子运动的无规则程度变大了.



这是气液混合相的结果, 可以看出这时分子没有一个固定的区域而是到处乱跑.

5 方法的局限性

文献中提出的主要局限是模拟的分子数目过小, 和真实的情况不在一个数量级上. 这是由于当时计算能力的限制导致的. 还有采用的势模型 (1) 与真实的情况有所差距. 一个前面没有提到的细节是在某一步的计算中, 算法采用了周期边界条件, 这在一些系统, 例如发生相变的系统中不一定成立. 最后, 由于分子动力学的核心思想是积分牛顿方程, 因此这完全是一个经典的理论, 一切量子效应都是其不能解释的.

6 应用

文献最后讨论了这一方法的可能应用. 首先, 前面的结果中也可以看出, 分子动力学模拟中可以出现气液固相的区别. 因此这种方法可以用来研究三相的定性性质以及相变过程中的一些细节.

其次, 可以用分子动力学来研究系统在达到平衡态时的一些性质. 例如, 可以用分子动力学来验证 Boltzmann H 定理. 可以得到系统在各个时刻的

速度分布, 这可以用来验证平衡态统计力学. 系统的平均自由程, 自扩散系数, n 点关联函数等等都可以计算出来.

文章最后说明了这个方向可能的进一步研究. 通过改变系统的各种参数, 例如边界条件, 势模型, 晶格类型, 大小等, 可以研究各种不同的热力学体系及其性质. 这方面的研究是一个有价值的方向, 可以发文章.