

# 统计力学及其应用编程作业二

姓名：杨阳  
学号：150\*\*\*\*\*  
专业：流体力学

## 1 问题描述

三个粒子在外势场  $U(r) = \frac{1}{2}r^2$  下的二维分子动力学模拟。三粒子间的相互作用势为

$$U_{ij} = 4\left[\left(\frac{1}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{1}{r_{ij}}\right)^6\right], \text{ 其中 } r_{ij} = \left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right|, \text{ 问:}$$

- (1) 当三个粒子初始位置在  $r=1$  的圆上时，画出粒子的轨迹，并设法表征系统的相轨迹。是否有初始条件使得粒子 1 到达所有可能的相空间。
- (2) 对粒子 2，考察其能量随时间的变化，找出粒子总能量变化的原因。求总能量，以及每个粒子的能量随时间的变化。
- (3) 取任意  $(p_i, q_i)$  构成的相空间，画出系综  $\rho(p_i, q_i)$ 。

## 2 理论基础

### 2.1 模拟方法

利用保证系统能量守恒的 Verlet 算法进行分子动力学模拟。其包括 Verlet 算法及速度 Verlet 算法。

(1) Verlet 算法:

粒子的空间位置用以下公式给出

$$r(t + \delta t) = 2r(t) - r(t - \delta t) + \delta t^2 a(t) \quad (2.2.1)$$

该方法关于时间是 4 阶精度。对于其中的加速度，对于保守系统可以利用粒子场势的负梯度给出

$$\vec{a}_i(t) = -\frac{1}{m_i} \sum_{j=1}^n \nabla U(r_{ij}) \quad (2.2.2)$$

其中  $r = |\vec{r}_i - \vec{r}_j| = \sqrt{(x_i - x_j)^2}$ ,  $U = U_{\text{exter}}(\vec{r}_i) + U_{\text{inter}}(r_{ij})$ 。

外势场由  $U_{\text{exter}}(\vec{r}_i) = \frac{1}{2}r_i^2$  给出。对应的粒子间势函数由 Lenard-Jones 势给出

$$U_{\text{inter}} = 4 \left[ \left( \frac{1}{r} \right)^{12} - \left( \frac{1}{r} \right)^6 \right] \quad (2.2.3)$$

带入加速度公式中可以导出

$$\vec{f}_{ij} = -\nabla U_{\text{inter}}(\vec{r}_{ij}) = -24 \frac{\vec{r}_i - \vec{r}_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \left[ 2 \left( \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right)^{13} - \left( \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right)^7 \right] \quad (2.2.4)$$

$$\vec{a}_i = \frac{1}{m_i} \vec{f}_i = \sum_{j=1, j \neq i}^N \vec{f}_{ij} \quad (2.2.5)$$

(2) 速度 Verlet 算法:

粒子的空间位置用以下公式给出

$$\vec{r}_i(t + \delta t) = \vec{r}_i(t) + \delta t \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \vec{a}_i(t) \quad (2.2.6)$$

利用新的空间位置后，速度以及加速度通过 (2.7)、(2.8)、(2.9) 进行更新:

$$\vec{v}_i \left( t + \frac{1}{2} \delta t \right) = \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2} \delta t \vec{a}_i(t) \quad (2.2.7)$$

$$\vec{a}_i(t + \delta t) = -\frac{1}{m_i} \sum_{j=1}^n \nabla U(r_{ij}(t + \delta t)) \quad (2.2.8)$$

$$\vec{v}_i \left( t + \frac{1}{2} \delta t \right) = \vec{v}_i \left( t + \frac{1}{2} \delta t \right) + \frac{1}{2} \delta t \vec{a}_i(t + \delta t) \quad (2.2.9)$$

其中的势函数与 Verlet 算法相同。

考虑到速度 Verlet 算法对于每一个分子都需要多保存一个速度变量在内存中，所以采用 Verlet 算法更新粒子的位置，对于需要输出的时间步再单独利用二阶精度的中心差分格式计算粒子的速度，其余时间步不计算速度。另外 Verlet 算法需要两个时间步的数据进行推进，考虑到这点，我们采用速度 Verlet 算法计算第一步，之后再采用 Verlet 算法进行时间推进计算。

### 3 程序算法流程图

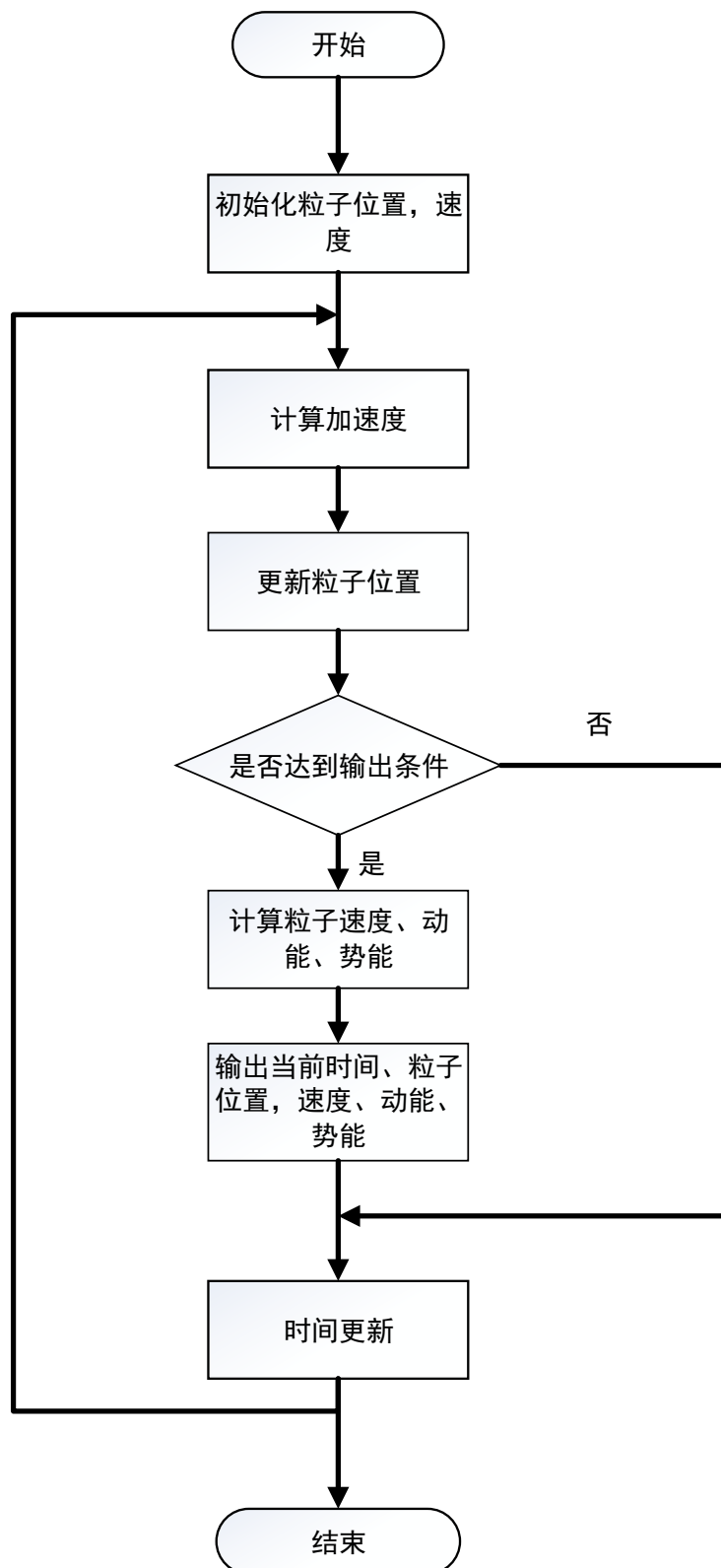


图 3.1 算法流程图

## 4 问题的求解结果以及解释

### 4.1 取三个粒子位置分别为

$$\begin{aligned}x_1 &= [\cos(90), \sin(90)] \\x_2 &= [\cos(18), \sin(18)] \\x_3 &= [-\cos(18), \sin(18)] \\x_4 &= [\cos(54), -\sin(54)] \\x_5 &= [-\cos(54), -\sin(54)]\end{aligned}\tag{4-1}$$

这样布置的五個粒子呈现出正五边形排列在半径为 1 的圆周上，这样的排布具有旋转对称性，因而得到的相轨迹也有一定的特点，在计算时间内不能填充整个相空间。

为了能让相轨迹光滑，则时间步长的选择应该尽量小，这里选择  $\delta_t = 10^{-6} s$ ，同时总的计算时间推进步数为  $N_{step} = 10^{10}$  步。

下面对结果进行一个简要的分析：

粒子的运动轨迹：

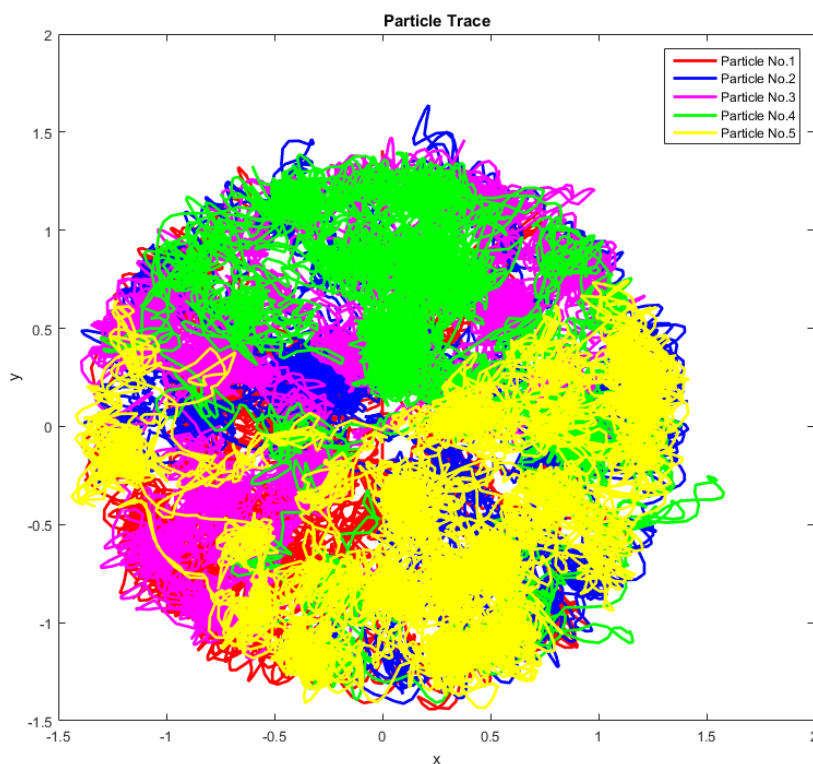


图 4.1.1 粒子运动轨迹图

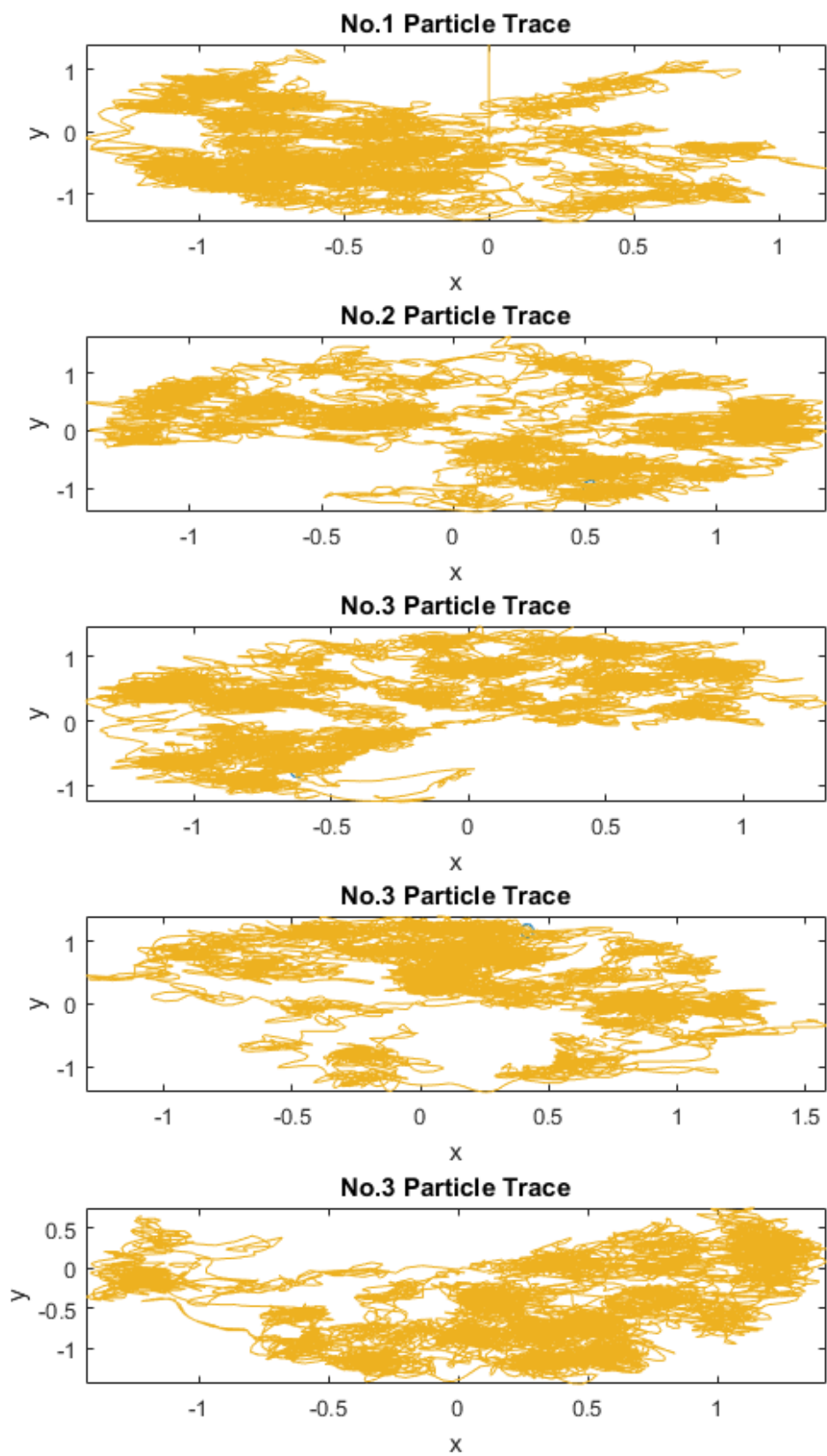


图 4.1.2 粒子运动轨迹图

粒子的运动轨迹虽然比较混乱，但是还是可以找出一定的规律，我们可以看

出不同的粒子在模拟时间段内只是占据了各自的一块区域，都存在不能到达的区域，这样的运动轨迹也可能是由于粒子对称排布造成的。

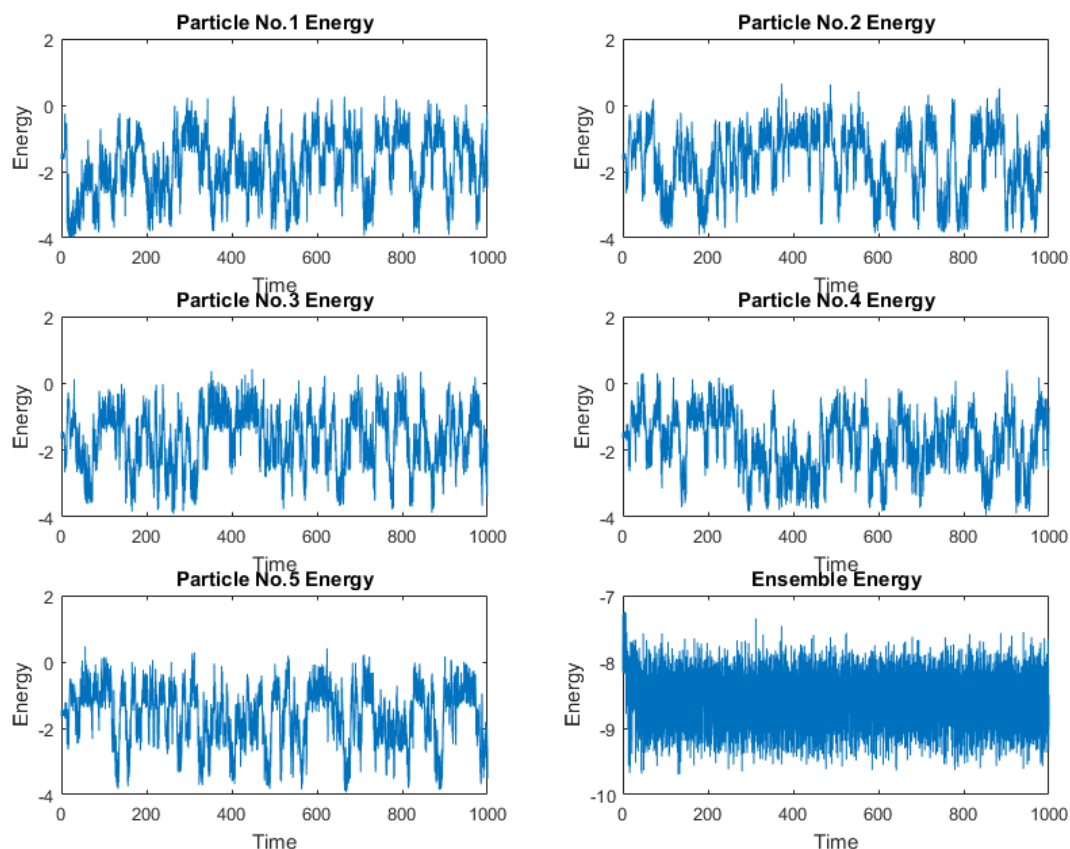


图 4.1.3 粒子总能量以及系综总能量随时间演化曲线

从粒子的总能量曲线可以看出，粒子的总能量是随时间变化的，对于粒子 2 考察其总能量随时间的变化曲线可以发现曲线存在较多的毛刺，这个与实际的物理是不符合的，这个很可能是由于数值方法和计算机舍入误差造成的，另外曲线还存在着整体随时间的变化趋势，这是由于粒子 2 构成的系统是不封闭的，会与其它两个粒子交换能量导致的。对于系统总能量其平均的趋势是不变的，但是出现毛刺是由于数值方法和计算机截断误差导致，这些毛刺事实上造成了对系统的扰动。

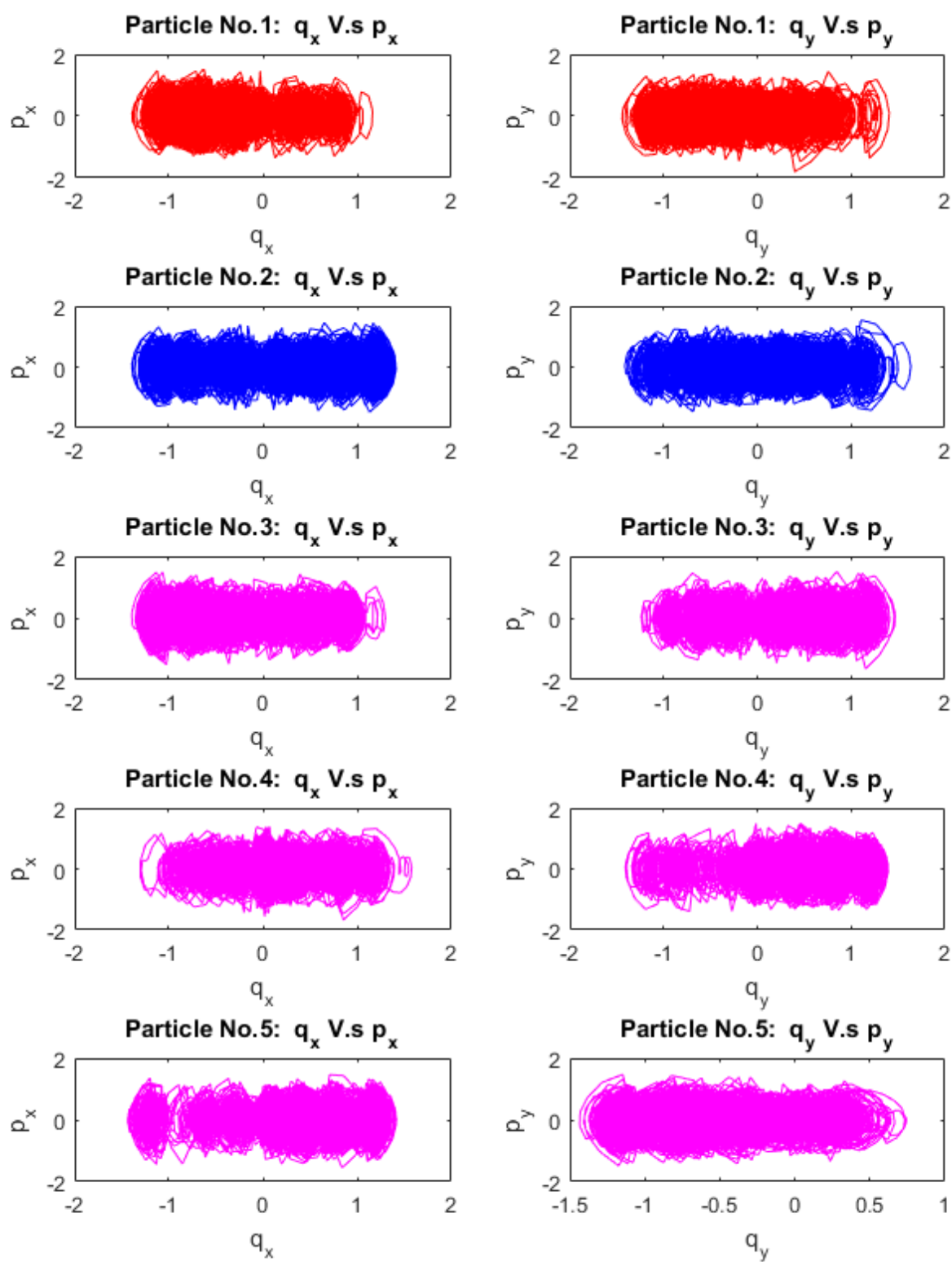


图 4.1.4 系统相轨迹在低维相平面的投影

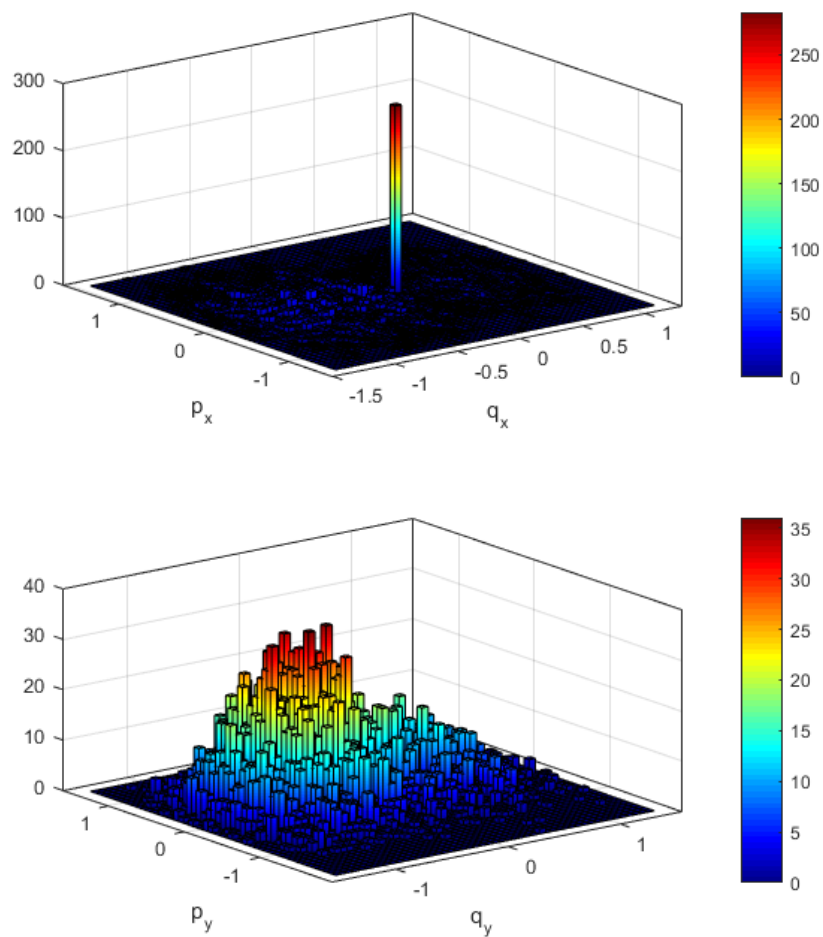


图 4.1.5 粒子 1 的系综分布形状（频数）

我们选择粒子 1 的系综进行绘图，从绘图的结果看，粒子 1 的相轨迹显然没有遍历整个相空间，因此我们大概可以估计，对称的粒子排布会造成系统存在某种内在的对称性，在复杂作用后相轨迹没法遍历整个相空间。



4.2 取三个粒子的位置分别为

$$\begin{aligned}x_1 &= [\cos(90), \sin(90)] \\x_2 &= [\cos(30), \sin(30)] \\x_3 &= [-\cos(30), \sin(30)] \\x_4 &= [\cos(30), -\sin(30)] \\x_5 &= [-\cos(30), -\sin(30)]\end{aligned}$$

这样布置的五个粒子其中1、4、5呈现等边三角形排列在半径为1的圆周上，这样的排布具有一定的镜面反射对称性，因而得到的相轨迹也有一定的特点，在计算时间内不能填充整个相空间。

为了能让相轨迹光滑，则时间步长的选择应该尽量小，这里选择  $\delta_t = 10^{-6} s$ ，同时总的计算时间推进步数为  $N_{step} = 10^{10}$  步。

下面对结果进行一个简要的分析：

粒子的运动轨迹：

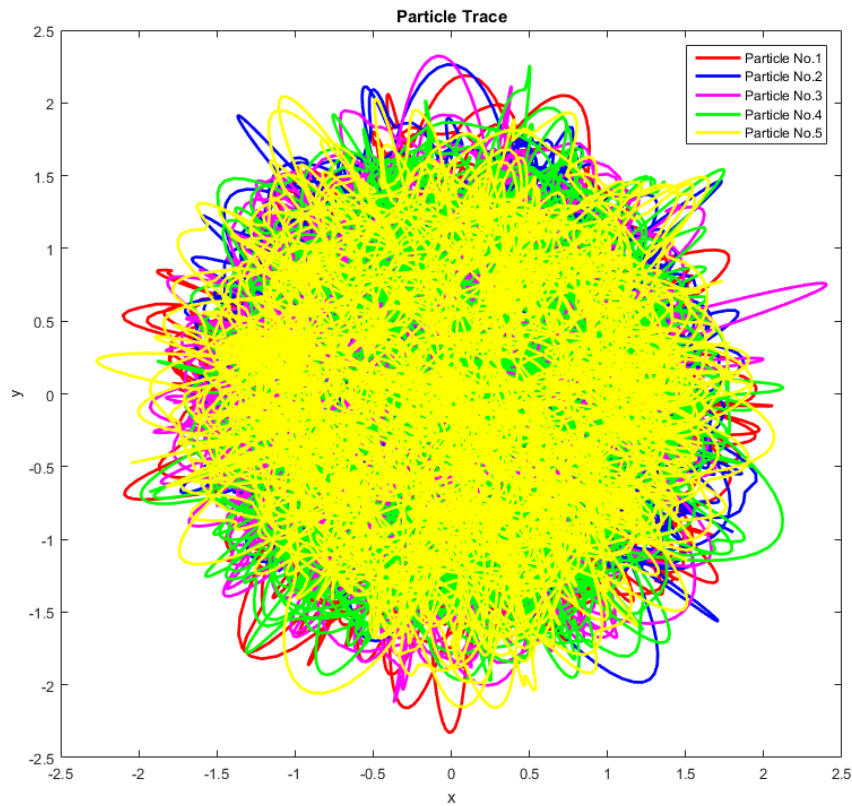


图 4.2.1 粒子运动轨迹图

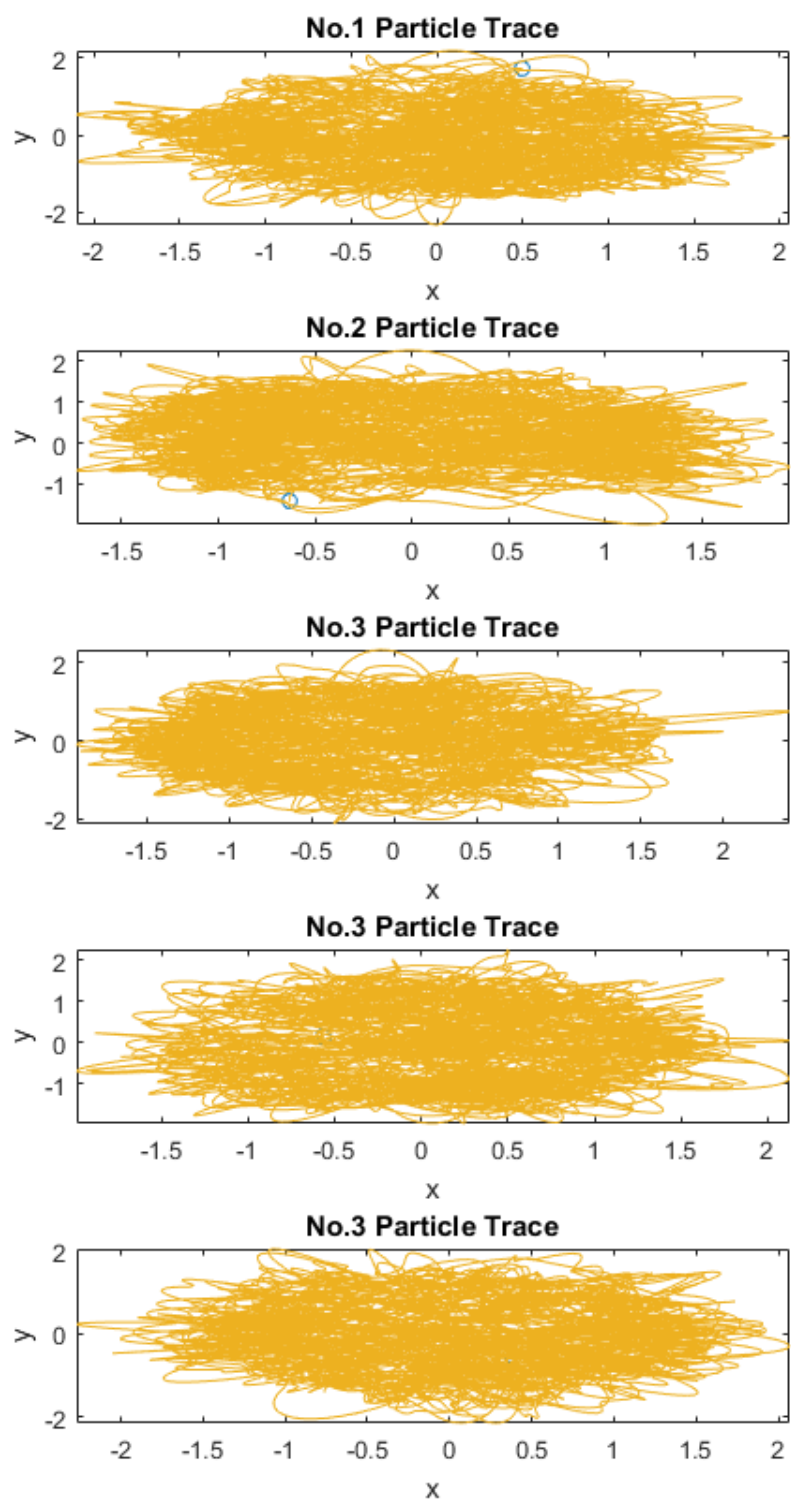


图 4.2.2 粒子运动轨迹图

粒子的运动轨迹比较混乱，因为粒子的初始位置不如上一个情况那样具有那么好的对称性，粒子的排布不具有太高的对称性造成了这种较为混乱的轨迹。

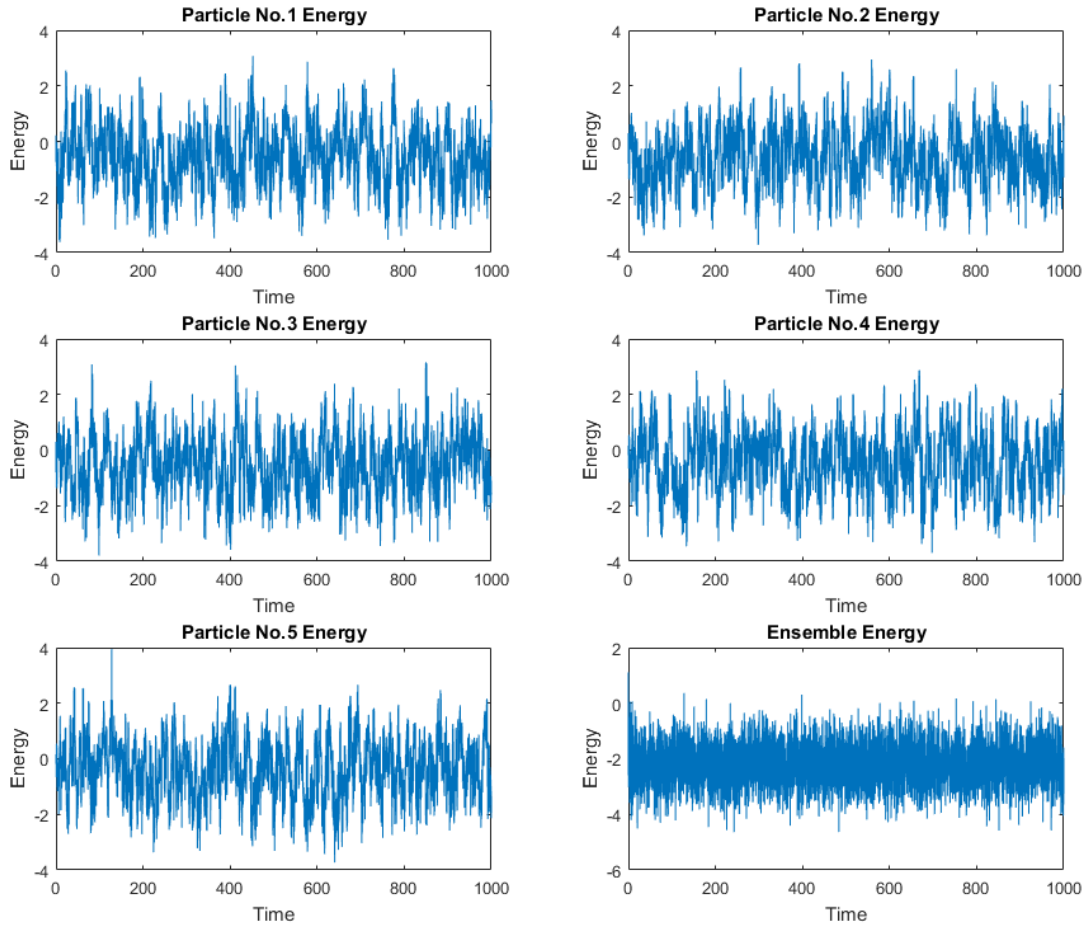


图 4.2.3 粒子总能量以及系综总能量随时间演化曲线

从粒子的总能量曲线可以看出，粒子的总能量是随时间变化的，对于粒子 2 考察其总能量随时间的变化曲线可以发现曲线存在较多的毛刺，这个与实际的物理是不符合的，这个很可能是由于数值方法和计算机舍入误差造成的，另外曲线还存在着整体随时间的变化趋势，这是由于粒子 2 构成的系统是不封闭的，会与其它两个粒子交换能量导致的。对于系统总能量其平均的趋势是不变的，但是出现毛刺是由于数值方法和计算机截断误差导致，这些毛刺事实上造成了对系统的扰动。

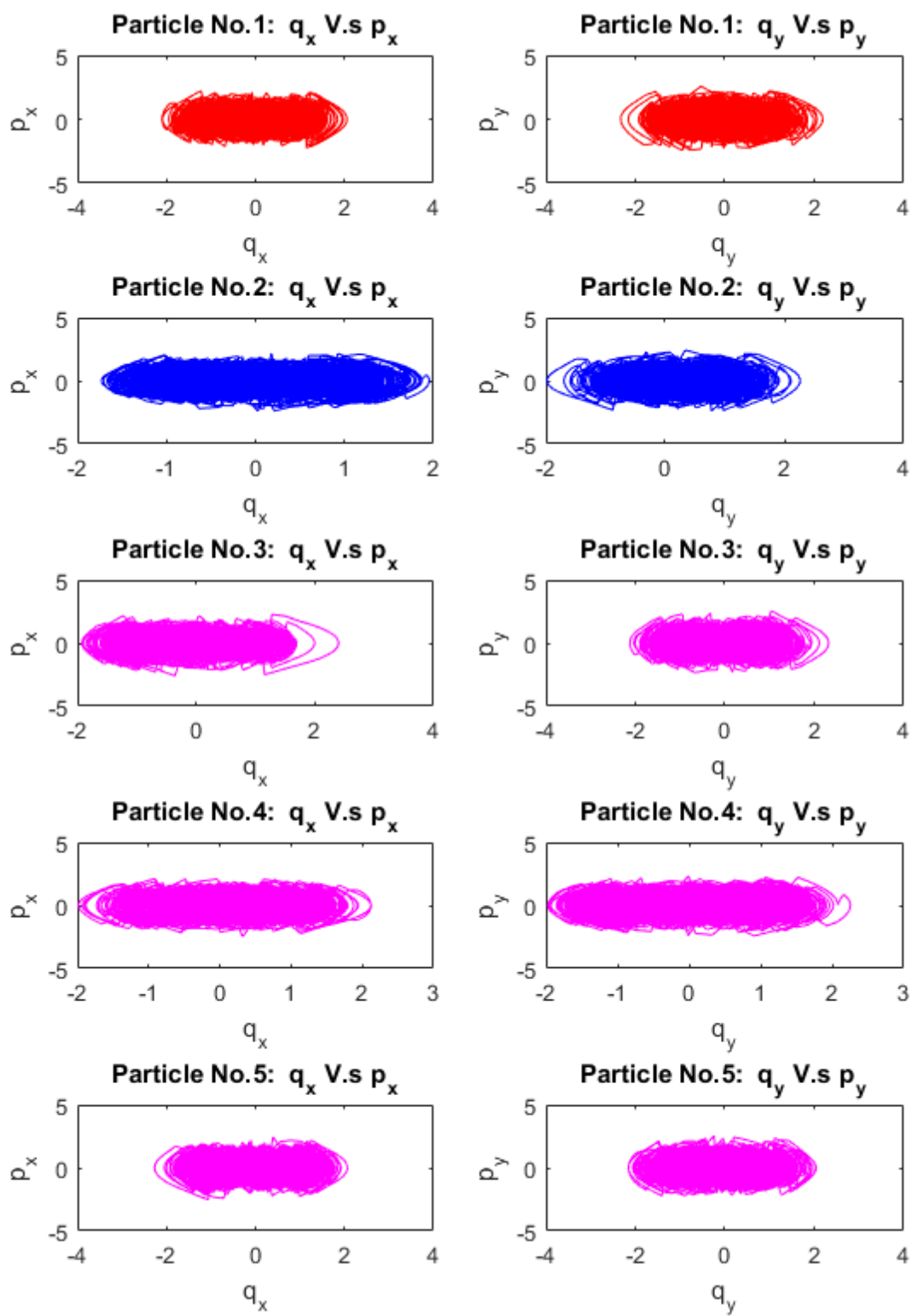


图 4.2.4 系统相轨迹在低维相平面的投影

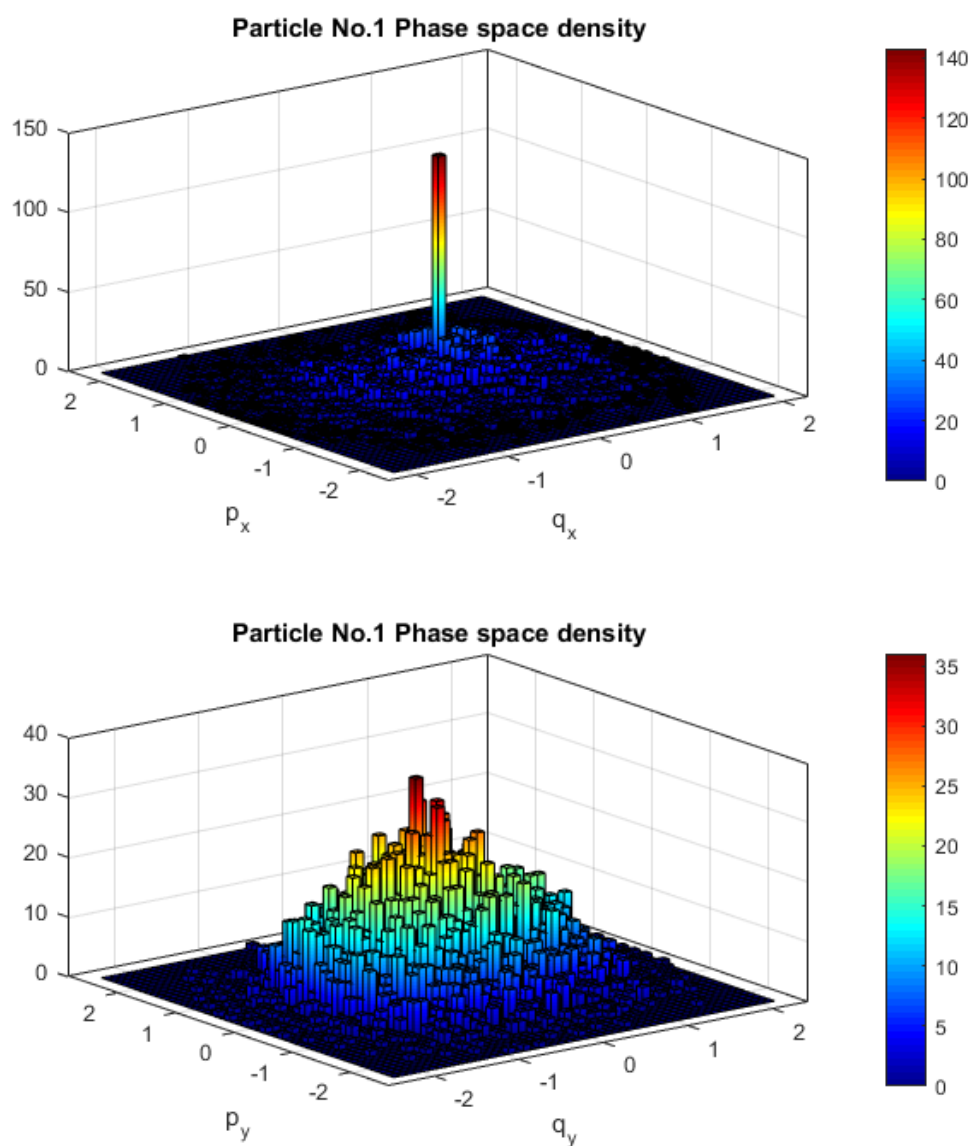


图 4.2.5 粒子 1 的系综分布形状（频数）

我们选择粒子 1 的系综进行绘图，从绘图的结果看，粒子 1 的相轨迹显然没有遍历整个相空间，因此我们大概可以估计，存在对称性的初始粒子位置排布会造成系统存在某种内在的对称性，在复杂作用后相轨迹没法遍历整个相空间。

4.3 取三个粒子的位置分别为

$$\begin{aligned}x_1 &= [\cos(90), \sin(90)] \\x_2 &= [\cos(13), \sin(13)] \\x_3 &= [-\cos(5), \sin(5)] \\x_4 &= [\cos(60), -\sin(60)] \\x_5 &= [-\cos(80), -\sin(80)]\end{aligned}$$

这样布置的五个粒子位置较为任意，不具备对称性，同时两两的距离也具有任意性，比较随机，模拟表面这样的排布相轨迹能充满相空间。

为了能让相轨迹光滑，则时间步长的选择应该尽量小，这里选择  $\delta_t = 10^{-6} s$ ，同时总的计算时间推进步数为  $N_{step} = 10^{10}$  步。

下面对结果进行一个简要的分析：

粒子的运动轨迹：

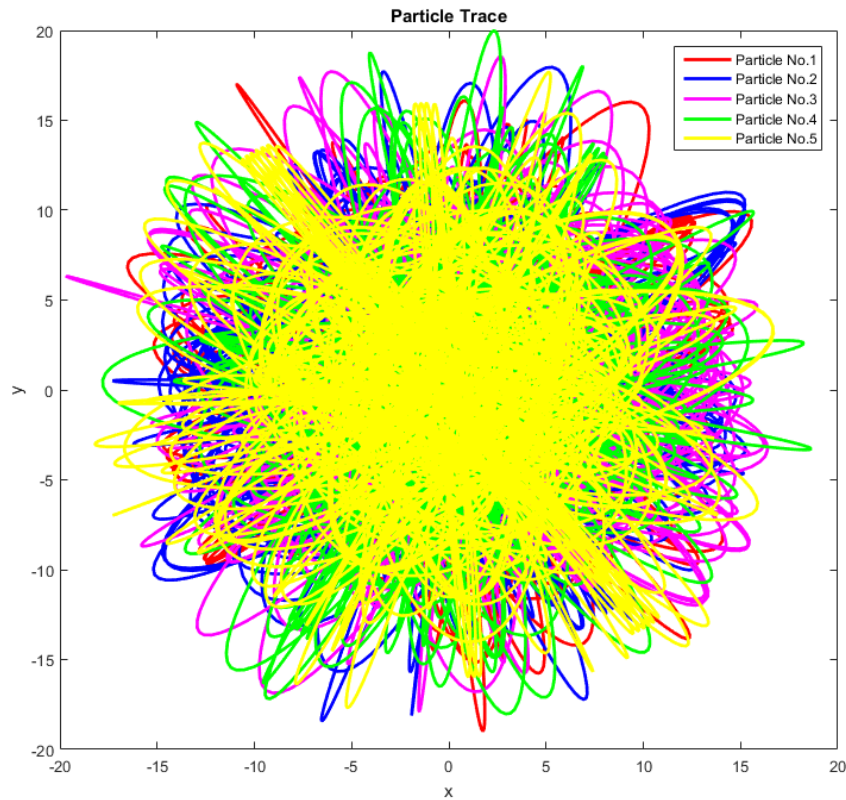


图 4.3.1 粒子运动轨迹图

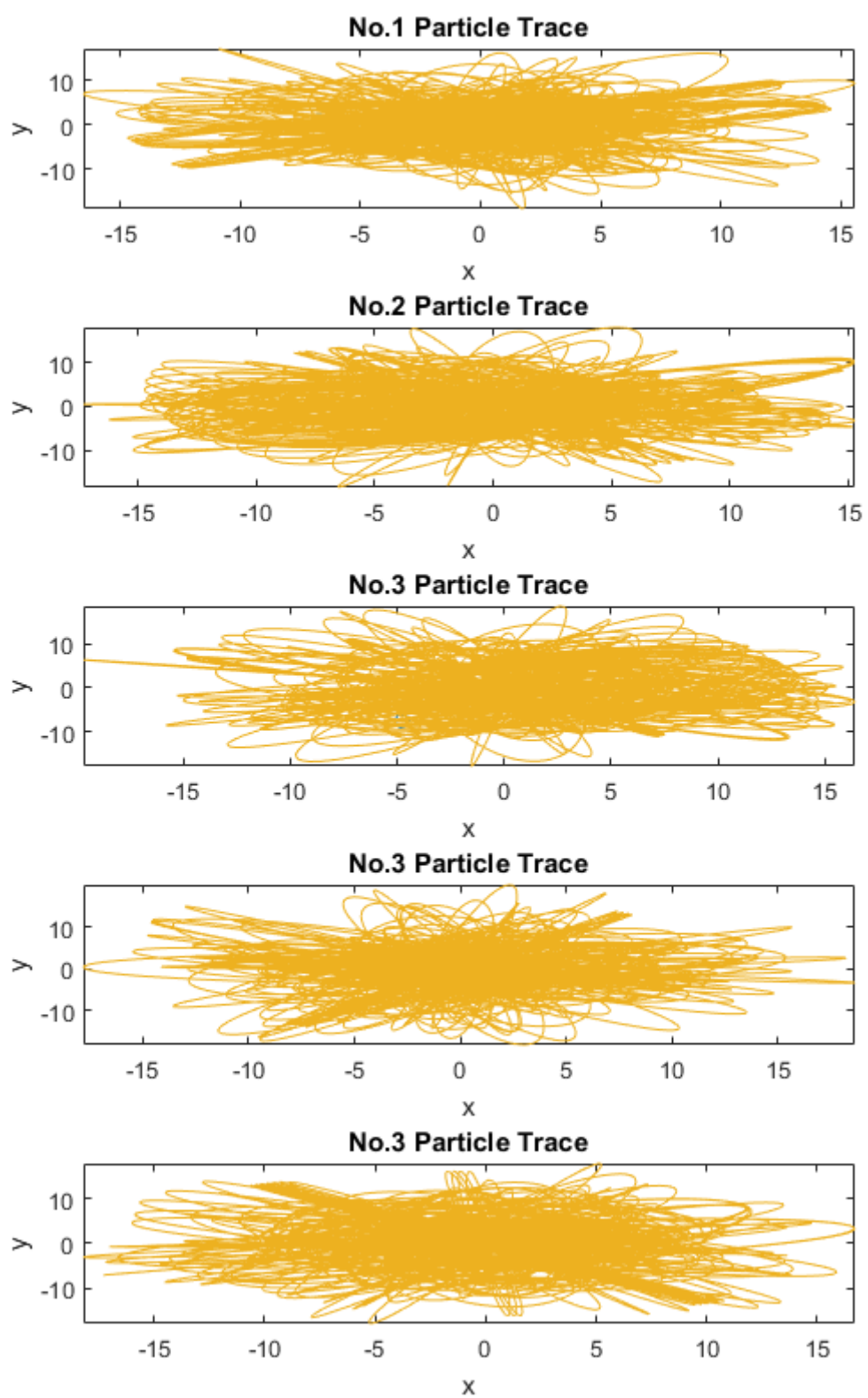


图 4.3.2 粒子运动轨迹图



由于粒子的初始位置排布具有任意性，因此粒子的运动轨迹显得非常的凌乱，这样的相轨迹是有可能遍历整个相空间的。

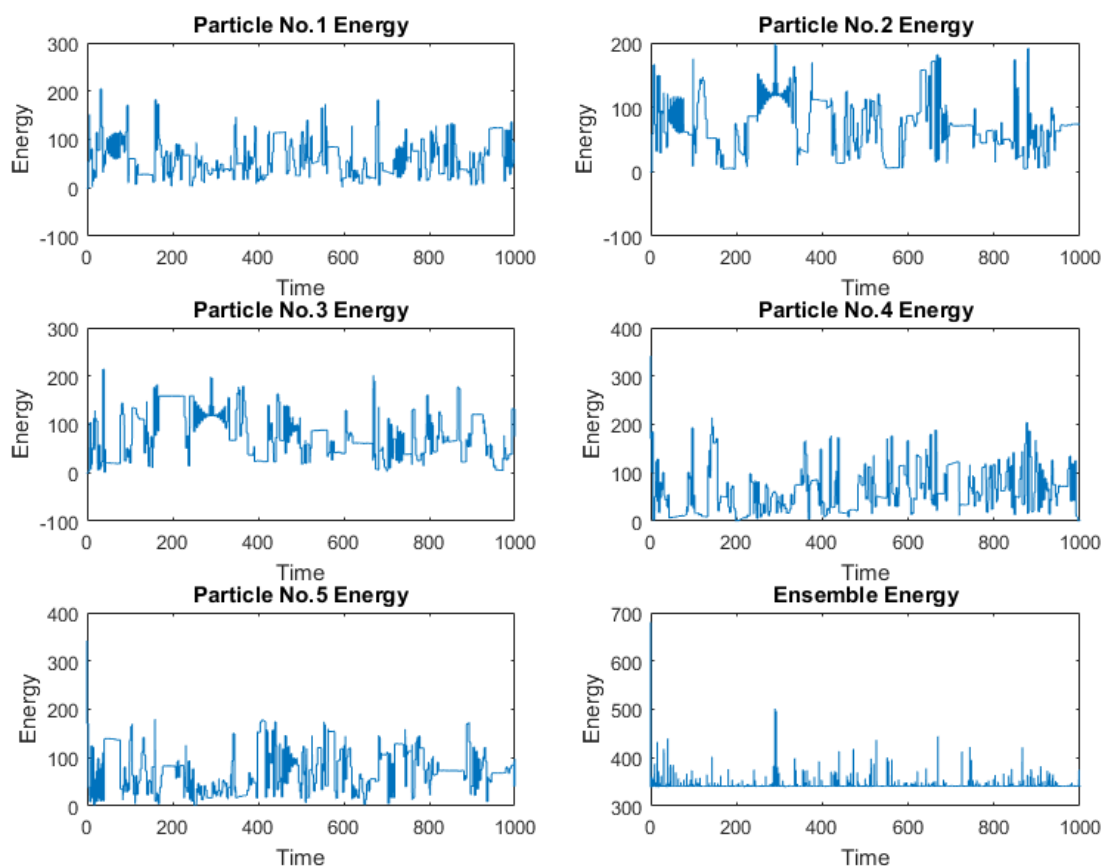


图 4.3.3 粒子总能量以及系综总能量随时间演化曲线

从粒子的总能量曲线可以看出，粒子的总能量是随时间变化的，对于粒子 2 考察其总能量随时间的变化曲线可以发现曲线存在较多的毛刺，这个与实际的物理是不符合的，这个很可能是由于数值方法和计算机舍入误差造成的，另外曲线还存在着整体随时间的变化趋势，这是由于粒子 2 构成的系统是不封闭的，会与其它两个粒子交换能量导致的。对于系统总能量其平均的趋势是不变的，但是出现毛刺是由于数值方法和计算机截断误差导致，这些毛刺事实上造成了对系统的扰动。



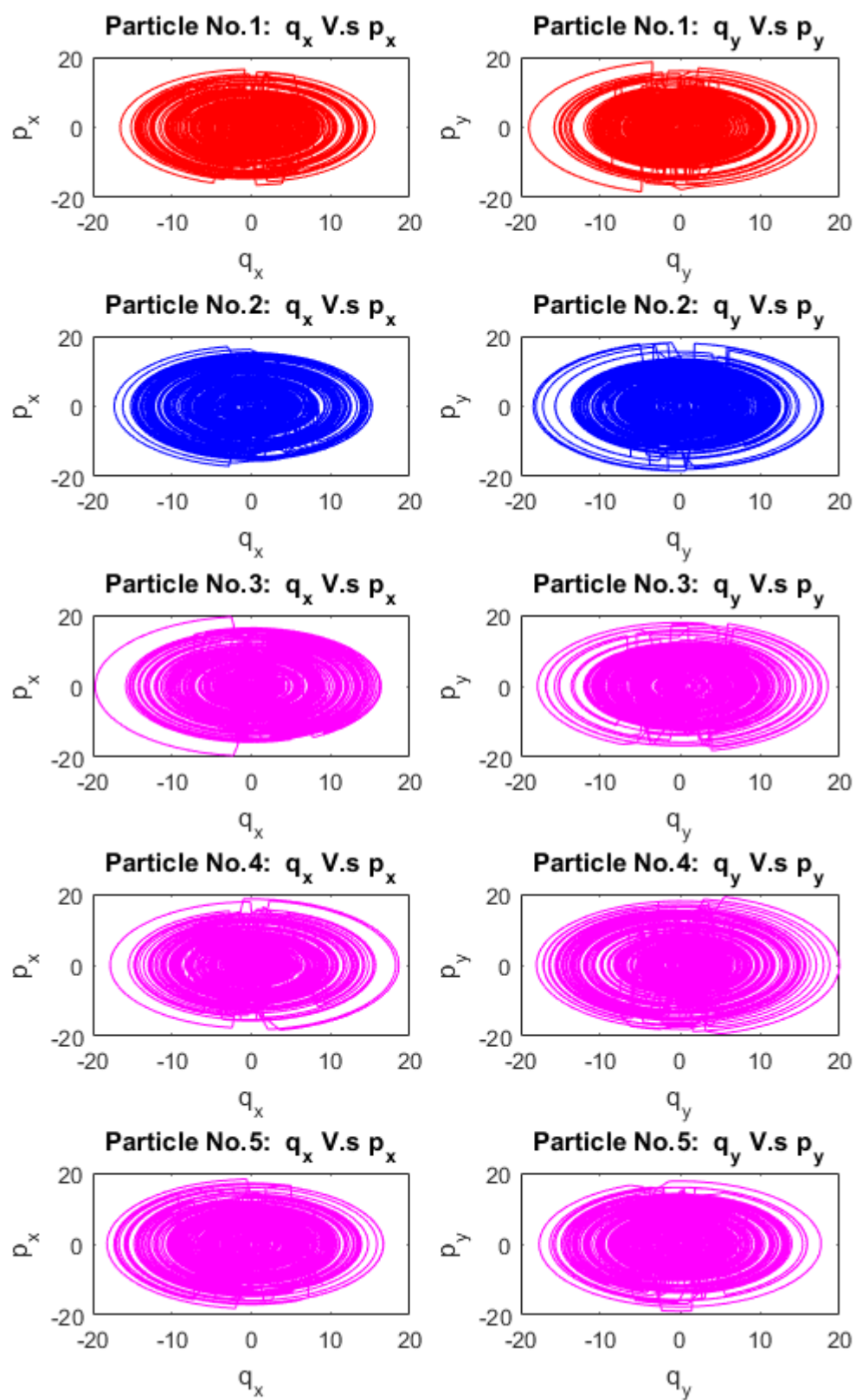


图 4.3.4 系统相轨迹在低维相平面的投影

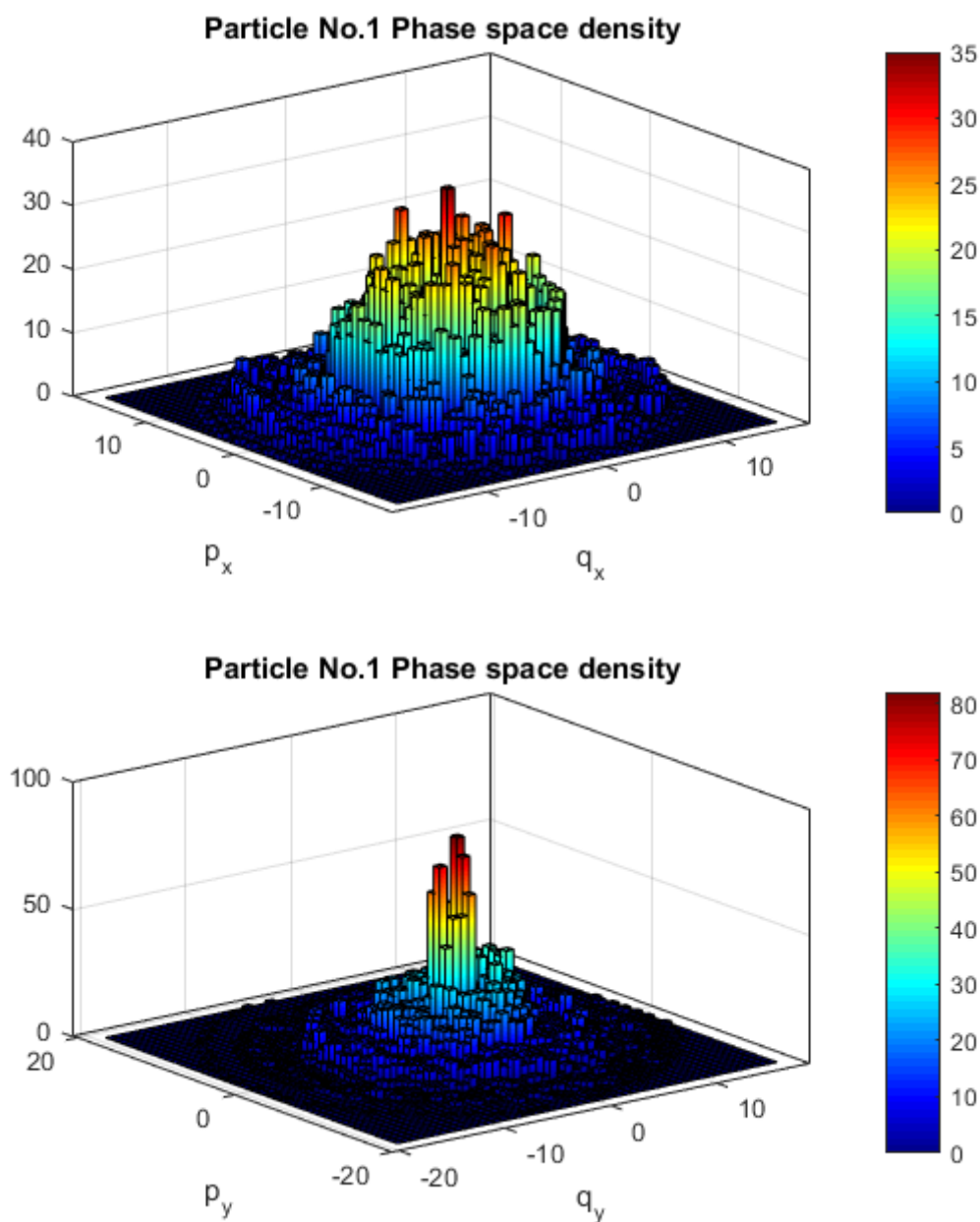


图 4.3.5 粒子 1 的系综分布形状（频数）

我们选择粒子 1 的系综进行绘图，从绘图的结果看，粒子 1 的相轨迹分布的较为宽广到达了相空间的很多区域，可以推断时间足够长后相轨迹能够遍历整个相空间，因此我们大概可以估计，如果想要相轨迹遍历整个相空间，那么初始粒子的排布应该是不对称的随机的混乱的任意的，其中最重要的是特别不要具有某种对称性。

## 5 参考文献

1. Rapaport D C. The Art of Molecular Dynamics Simulation[M]// The art of molecular dynamics simulation /. Cambridge University Press, 2004.

## 6 附录

程序较长这里不列下来

Fortran 计算程序: FiveBodyMD.f90

MATLAB 数据后处理程序: MDDataProcess.m