

多体系统——分子动力学

Multi-body System
Molecular Dynamics

目的

- 了解如何从已知微观物理定律，通过模拟给出宏观系统物理性质的方法

引言

- 物质基本构成—分子、原子
 - 在分子、原子这个微观水平上来考察物质：多体世界
 - 查清楚微观世界，宏观就清楚了
- 从微观考虑问题的现实可行性
- 从微观考虑问题的必要性
 - 物性的观测性参数：热传导、温度、压力、粘性、... ..

分子间势能及相互作用

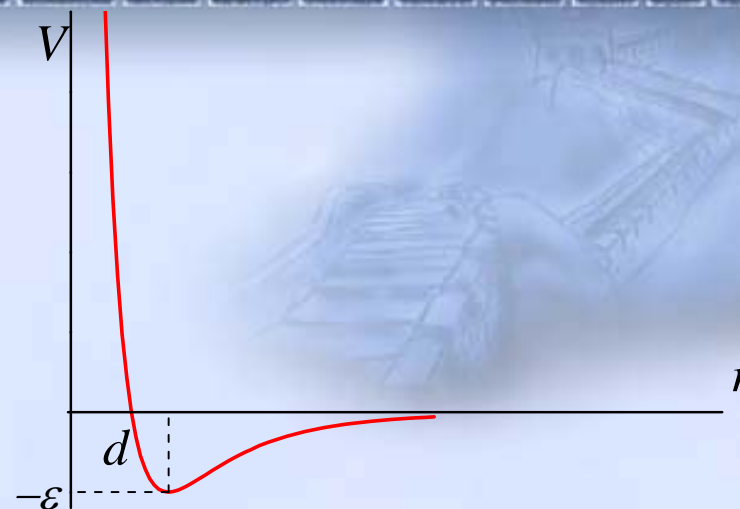
- 微观处理的前提
 - 已知微观粒子间的相互作用
- 假设
 - 分子为球；
惰性；
分子间的作用只取决于分子间的距离
 - 系统总势能

$$\begin{aligned} V = & V(r_{12}) + V(r_{13}) + V(r_{14}) + \dots + V(r_{1N}) + \\ & + V(r_{23}) + V(r_{24}) + \dots + V(r_{2N}) + \\ & + V(r_{34}) + \dots + V(r_{2N}) + \\ & \dots \\ & + V(r_{N-1,N}) \end{aligned}$$

$$= \sum_{i < j=1}^N V(r_{ij})$$

■ Lennard-Jones势能

$$V(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$



ε 能量尺度; σ 长度尺度
为方便, 时常归一化:

$$V(r) = 4 \left[\left(\frac{1}{r} \right)^{12} - \left(\frac{1}{r} \right)^6 \right]$$

$$\frac{V(r)}{\varepsilon} = 4 \left[\left(\frac{1}{r/\sigma} \right)^{12} - \left(\frac{1}{r/\sigma} \right)^6 \right]$$

记 $V/\varepsilon \rightarrow V$; $r/\sigma \rightarrow r$

■ 一些气体的参数

	Neon	Argon	Krypton	Xenon	Nitrogen
$\sigma(\text{nm})$	0.275	0.3405	0.360	0.410	0.370
$\varepsilon/k_B(\text{K})$	36	119.8	171	221	95

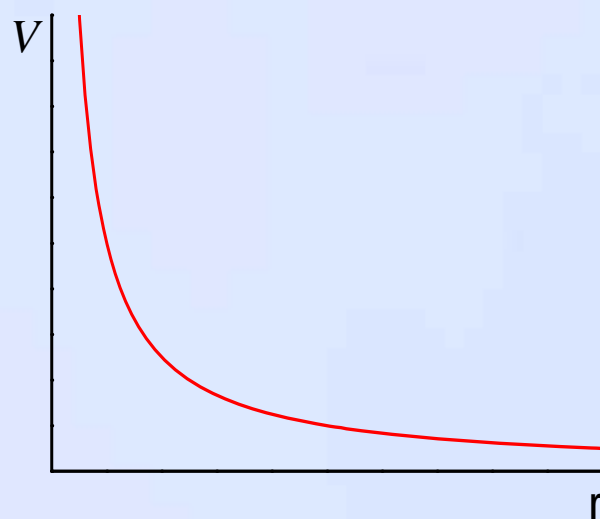
$k_B = 1.38 \times 10^{-23} (\text{J/K})$: Boltzmann常数

■ 其它模型



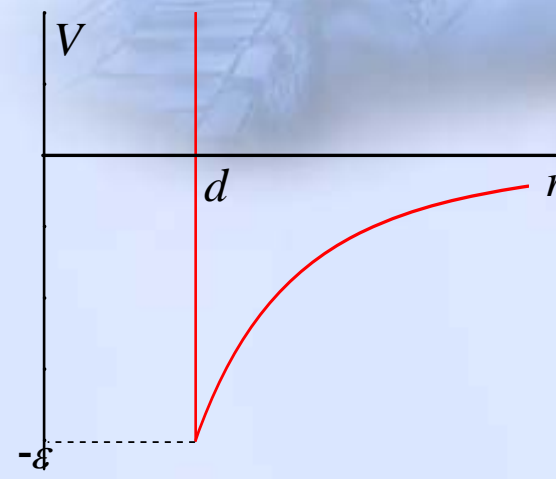
$$V(r) = \begin{cases} \infty & r < d \\ 0 & r > d \end{cases}$$

刚球模型



$$V(r) = \left(\frac{d}{r}\right)^\nu$$

斥力力心点模型



$$V(r) = \begin{cases} \infty & r < d \\ -\epsilon \left(\frac{d}{r}\right)^\nu & r > d \end{cases}$$

Southerland模型

相互作用：

$$\vec{F} = -\nabla V(r)$$

标量形式：

$$f = -\frac{\partial}{\partial r} V(r)$$

直角坐标：

$$f_x = -\frac{\partial V(r)}{\partial r} \frac{x}{r}, \quad f_y = -\frac{\partial V(r)}{\partial r} \frac{y}{r}$$

至此，各粒子间相互作用已知，可进行模拟了

分子间势能及相互作用

模拟的数学方法

- Euler法和Euler-Cromer方法
 - 不能用：不能保持总能量守恒
 - Verlet算法：速度形式

$$\begin{cases} x_{n+1} &= x_n + v_n \Delta t + \frac{1}{2} a_n \Delta t^2 \\ v_{n+1} &= v_n + \frac{1}{2} (a_{n+1} + a_n) \Delta t \end{cases}$$

- 其它算法

■ 边界条件

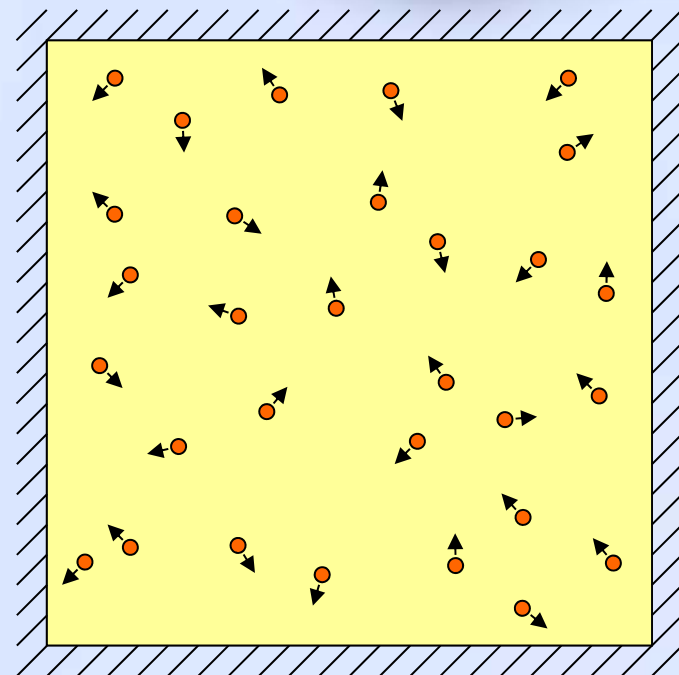
- 模拟能力限制，不能模拟大量分子，只能模拟有限空间中的有限个分子：有限空间→边界→模拟中产生边界的干扰。但物质性质与有无边界无关，如何处理？

- 固体（刚性）边界条件
 - 不仅仅有分子间的相互作用，还引入了壁面的作用
 - 分子量小时，壁面作用可忽略不计

总分子数 $N \propto a^3$

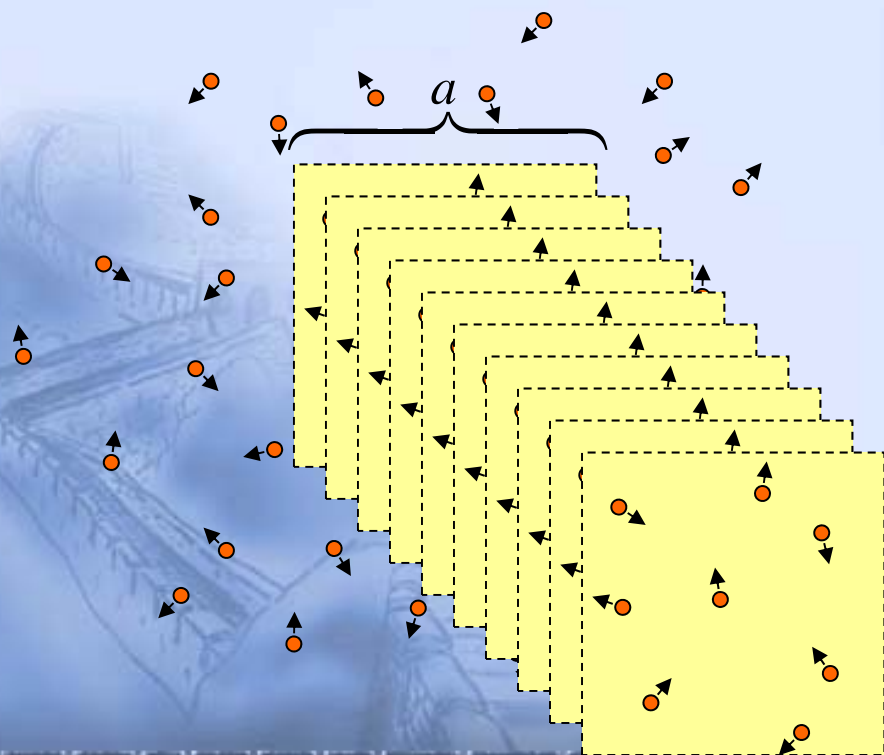
和壁面作用分子数 \propto 壁面积

$$\frac{\text{和壁面作用分子数}}{\text{总分子数}} \propto \frac{\text{壁面积}}{\text{体积}} \propto \frac{6a^2}{a^3} \propto \frac{1}{a} \propto \frac{1}{N^{1/3}}$$

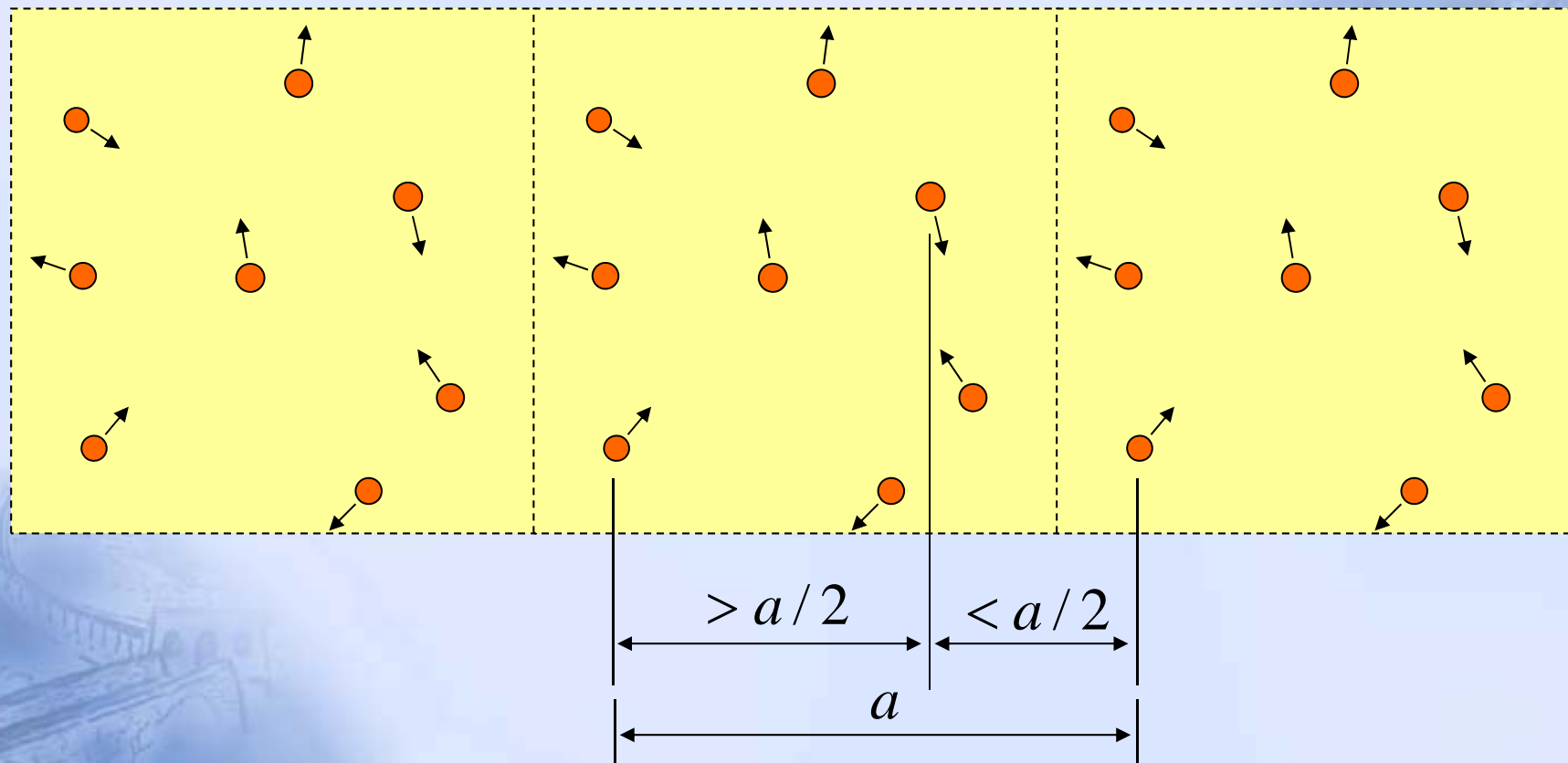


取 $N = 10^2 \sim 10^6$ ，前比值为0.2~0.01。取前值，模拟粗糙；取后值，模拟计算量太大
处理方法：使用周期性边界条件

- 周期性边界条件



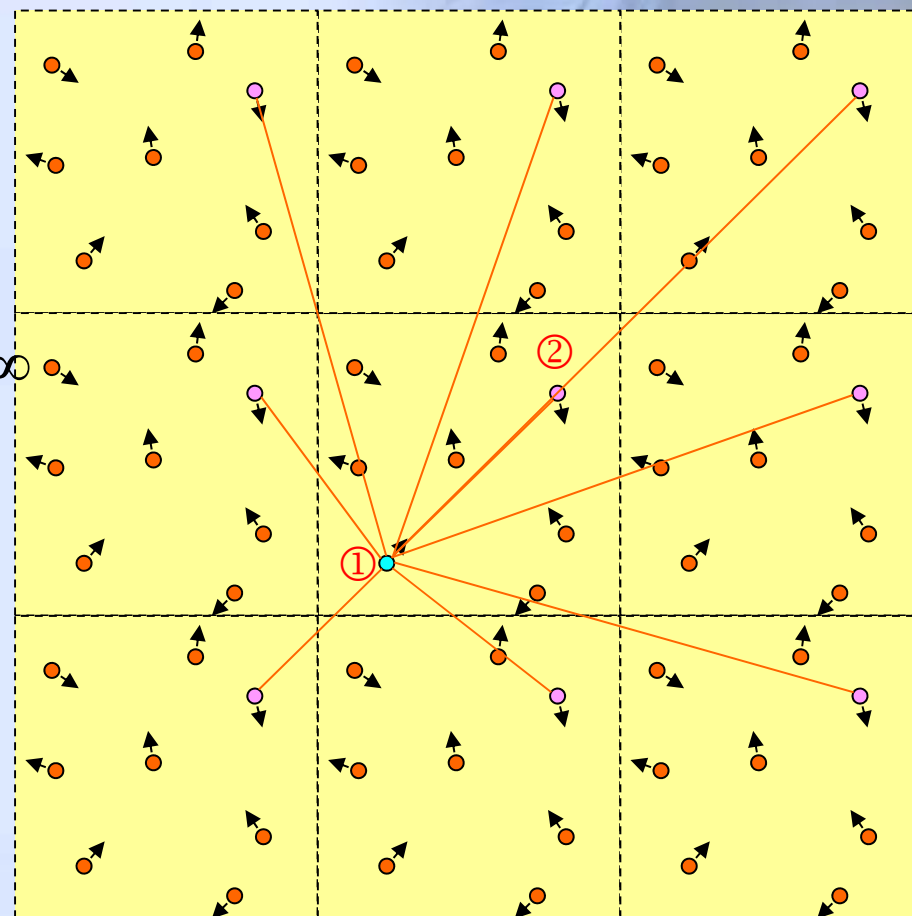
两个不同粒子在x或y方向上的最大分离距离为 $a/2$



- 最小像约定：两粒子分离距离 $>$ 最大分离距离，相互作用力可以忽略，而加入其中像粒子之一相互作用力来考虑

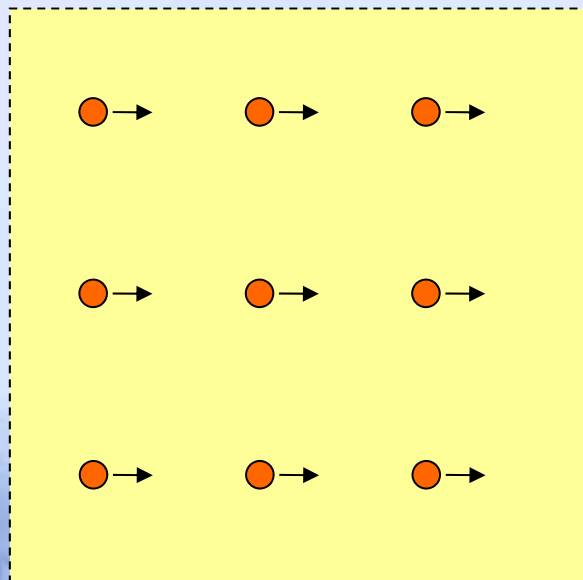
粒子1和粒子2间的相互作用力：

$$\begin{aligned}\vec{F}_{12} &= \vec{f}_{12} + \vec{f}_{12\text{像}1} + \\ &+ \vec{f}_{12\text{像}2} + \dots + \vec{f}_{12\text{像}\infty} \\ &= \vec{f}_{12}(\min(\vec{r}_{12}))\end{aligned}$$

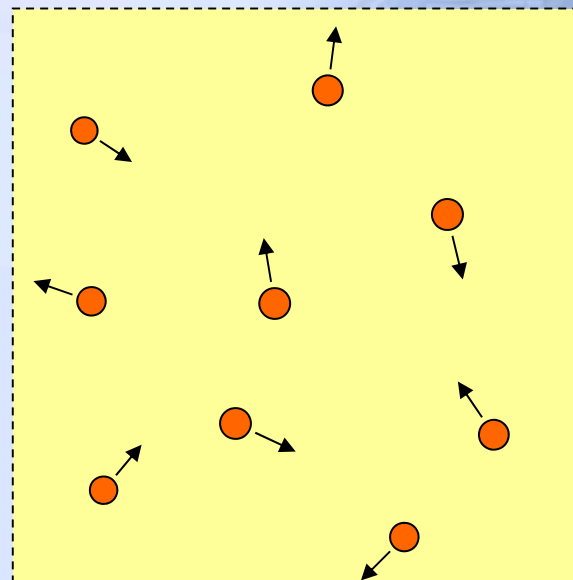


考虑的粒子总数不变，即物质密度不变

■ 初始条件



条件一：
规则给法



条件二：
随机给法

- 随机初始条件给法之一要求

大小： $|v| < V_{\max}$

$$v = V_{\max} (2 \times \text{random}1 - 1)$$

random: 随机数产生函数, 产生(0,1)之间的随机数, 由随机数生成粒子运动速度大小和方向。

方向(按球坐标给法):

$$\alpha = \arccos(2(\text{random2} - 0.5))$$

$$\varphi = \text{sign}(\text{random3} - 0.5) \times \arccos[2(\text{random4} - 0.5)]$$

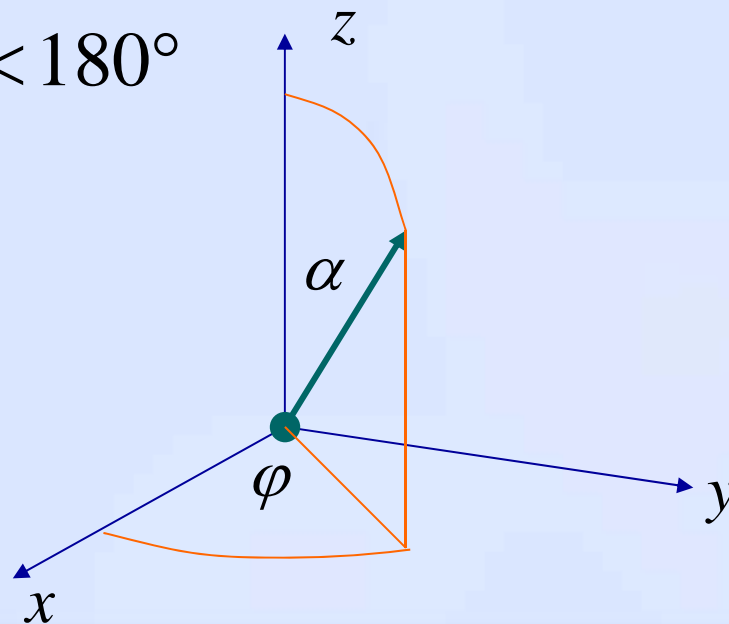
$$0 < \alpha < 180^\circ; -180^\circ < \varphi < 180^\circ$$

分量 :

$$v_x = v \sin \alpha \cos \varphi$$

$$v_y = v \sin \alpha \sin \varphi$$

$$v_z = v \cos \alpha$$



目前为止获得了什么？

- 每个粒子的：
位置；
速度

能够导出什么？

-

模拟

- 应用领域
 - 领域：物理、化学、生物、材料等
- 几个模拟例子
 - 材料撕裂
 - 水和离子在微小硅孔中的运动
 - 聚乙烯的结晶
 - 溶液中的碰撞
 - Lennard-Jones球体中的椭球体

- C60从0—10,000°K区间的熔化
- 金-钯合金20面体的熔化
- 水的结冰-1
- 水的结冰-2
- 直接模拟MC-1 (DSMC)
- 直接模拟MC-2
-

■ 微观量

● 温度

根据统计热力学，平衡态下经典系统的能量中的每一个二次项具有平均值 $k_B T/2$,即

$$\frac{d}{2} N k_B T = \sum_i \left\langle \frac{1}{2} m_i v_i^2 \right\rangle$$

空间维数 粒子个数 $\langle \rangle$: 取时间平均

注意：上式在系统质心速度为0时适用

■ 问题

如何让一个系统的质心运动速度为零？

质心速度：

$$\mathbf{V}_{mc} = \sum_i m_i \mathbf{v}_i / \sum_i m_i$$

“归零”：

$$\mathbf{V} \rightarrow \mathbf{V} - \mathbf{V}_{mc}$$

$$\mathbf{v}_j \rightarrow \mathbf{v}_j - \mathbf{V}_{mc}$$

问题：

第 n 时间步归零，第 $n+1$ 时间步是否还需归零？

- 问题：如何给定系统的初始条件，得到所需要的平衡态温度 T_{eq} ？

解决方法之一：

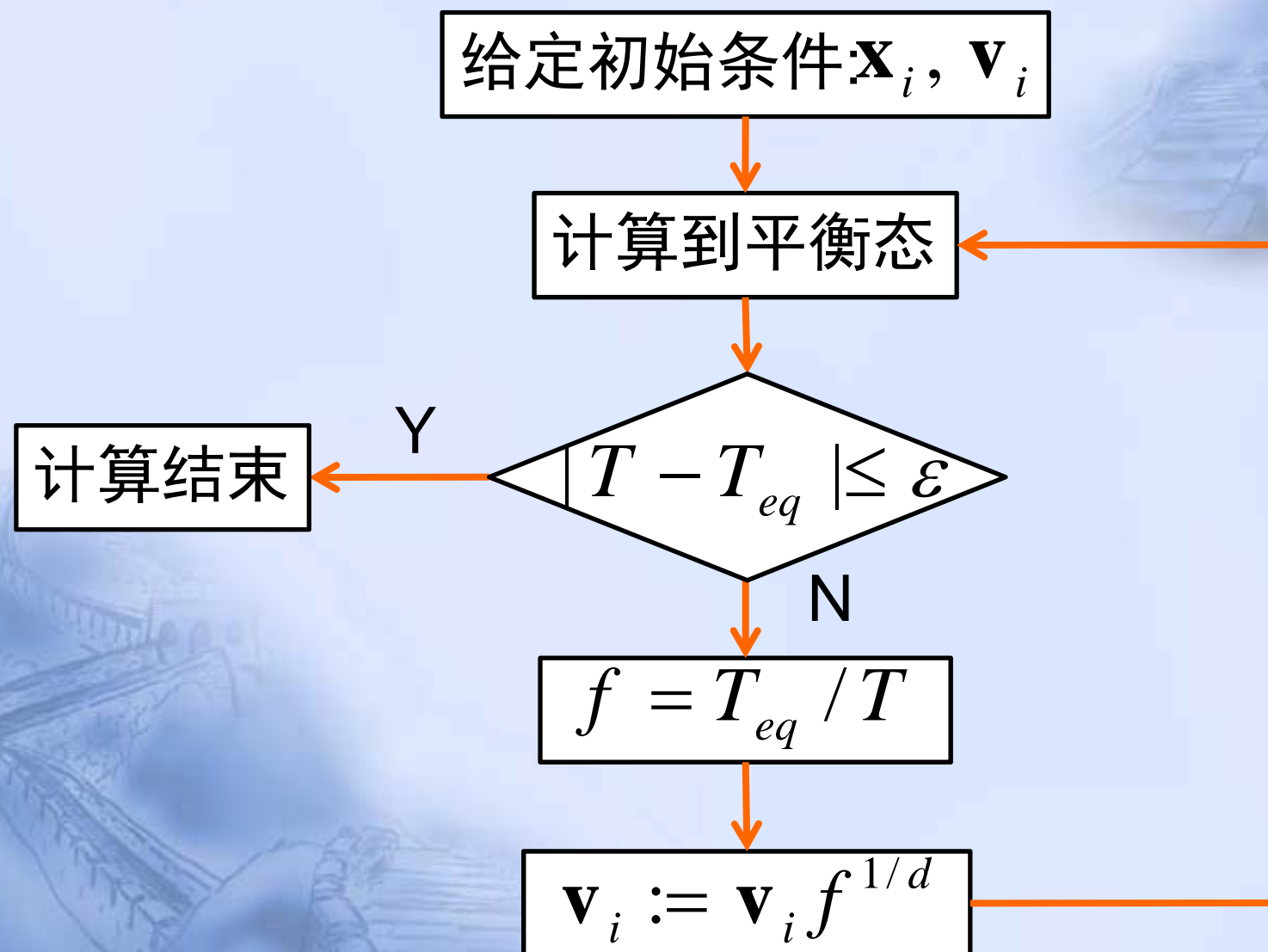
任给初始条件，模拟到平衡，得到系统平衡态温度 T 。一般 $T \neq T_{eq}$ 。令

$$f = T_{eq} / T$$

用速度

$$f^{1/d} v_i \rightarrow v_i$$

再模拟直到平衡，若所得温度仍不等于 T_{eq} ，再进行上过程



- 热容

定义热容

E : 系统总能

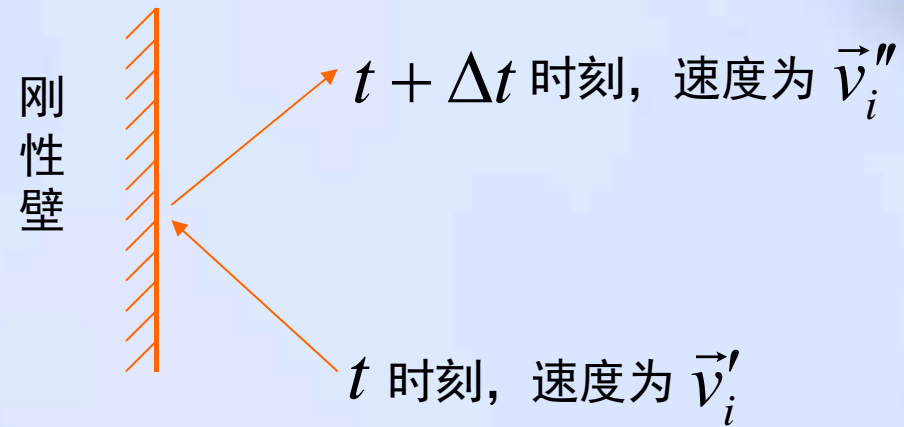
$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$$

计算系统在温度 T 和 $T+\Delta T$ 时的总能 E_T 、 $E_{T+\Delta T}$,

$$C_v = \frac{E_{T+\Delta T} - E_T}{\Delta T}$$

• 压强

■ 对壁面的压强



$$p = \frac{1}{dA} \sum_i \left\langle m_i \frac{\vec{v}_i'' - \vec{v}_i'}{\Delta t} \right\rangle$$

Δt 时间里作用在单位面积壁上的压力

• 气体内部压强

穿过面积 dA 的
向左的动量通量

\vec{s}_-

\vec{s}_+

穿过面积 dA 的
向右的动量通量

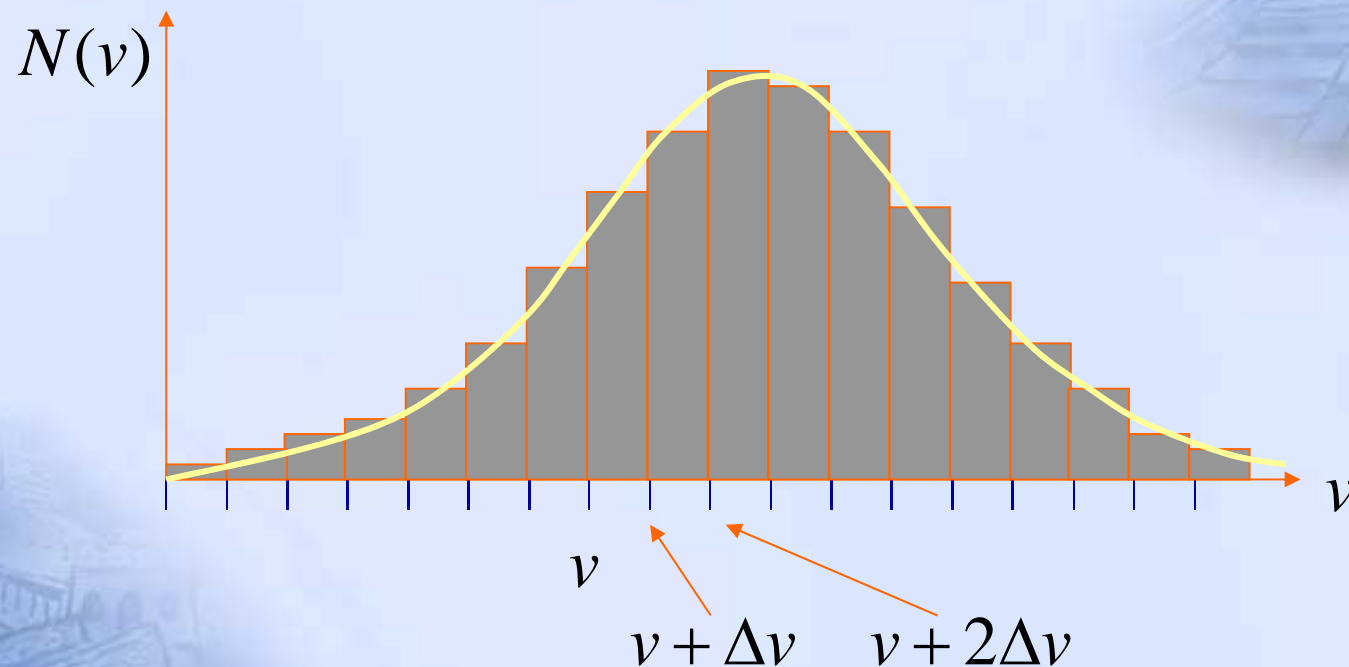
作用力 $\vec{F} = \vec{s}_+ - \vec{s}_-$

压强

$$p = \frac{|\vec{F} \cdot \vec{n}|}{dA}$$

\vec{n} : 面积 dA 的法向

- 粒子速度分布



选速度间隔 Δv ，模拟 n_t 个时间步，记录在每个速度间隔中的粒子数，最后归一化。

■ 气、液状态方程

维里定理(Virial Theorem)

$$pV = Nk_B T + \frac{1}{d} \left\langle \sum_i \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \right\rangle$$

压强

体积

粒子i的位置矢量

粒子i所受到的其它粒子的合相互作用力

温度的模拟
可得此项

在温度的模拟基础上再模拟此项

推导

- 1: $\vec{F}_i = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2}$
- 2: $\frac{d}{dt} \left(\frac{d\vec{r}_i^2}{dt} \right) = 2\vec{r}_i \cdot \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} + 2 \left(\frac{d\vec{r}_i}{dt} \right)^2$
- 1+2: $\frac{1}{2} m_i \frac{d}{dt} \left(\frac{d\vec{r}_i^2}{dt} \right) = \vec{r}_i \cdot m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} + 2m_i \left(\frac{d\vec{r}_i}{dt} \right)^2$
- 对所有粒子求和，并取时间平均($\langle \cdot \rangle$)

推导

$$\frac{1}{2} \left\langle \sum_i m_i \frac{d}{dt} \left(\frac{d\vec{r}_i}{dt} \right)^2 \right\rangle = \left\langle \sum_i \vec{r}_i \cdot m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} \right\rangle + \left\langle \sum_i m_i \left(\frac{d\vec{r}_i}{dt} \right)^2 \right\rangle$$

0
 $\left\langle \sum_i (\vec{r}_i \cdot \vec{F}_i) \right\rangle$
 $dNk_B T$

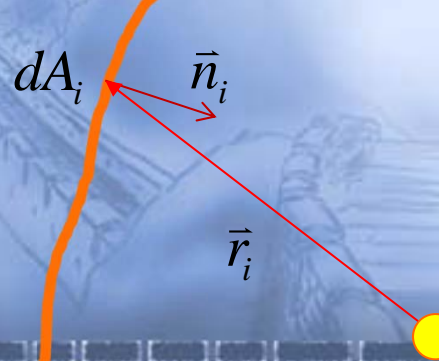
$$dNk_B T + \left\langle \sum_i (\vec{r}_i \cdot \vec{F}_i) \right\rangle = 0$$

外界施加力

分子间作用力

$$\left\langle \sum_i (\vec{r}_i \cdot \vec{F}_i) \right\rangle_{\text{external}} + \left\langle \sum_i (\vec{r}_i \cdot \vec{F}_i) \right\rangle_{\text{internal}}$$

假定 $\left\langle \sum_i (\vec{r}_i \cdot \vec{F}_i) \right\rangle_{\text{external}}$ 仅由壁面产生



$$\left\langle \sum_i (\vec{r}_i \cdot \vec{F}_i) \right\rangle_{\text{external}} = \oint_{\Gamma} \vec{r} \cdot p \vec{n} dA = -dpV$$

$$d\vec{F}_i = p \vec{n}_i dA_i$$

- $dNk_B T + \left\langle \sum_i \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \right\rangle_{\text{internal}} - dpV = 0$

- $pV = Nk_B T + \frac{1}{d} \left\langle \sum_i \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \right\rangle_{\text{internal}}$

Virial (维里) 定理!

例：用此可确定高密度气体和液体状态方程(van der Waals方程)中的系数

理想气体状态方程在高密度情况下不可用

$$p = k_B T \frac{\rho}{1 - b\rho} - a\rho^2$$

气体密度

确定系数 a 和 b

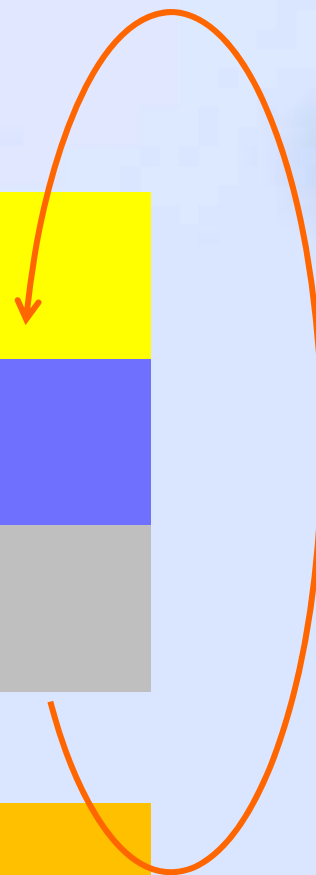
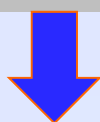
■ 模拟思路

1. 给定温度 T

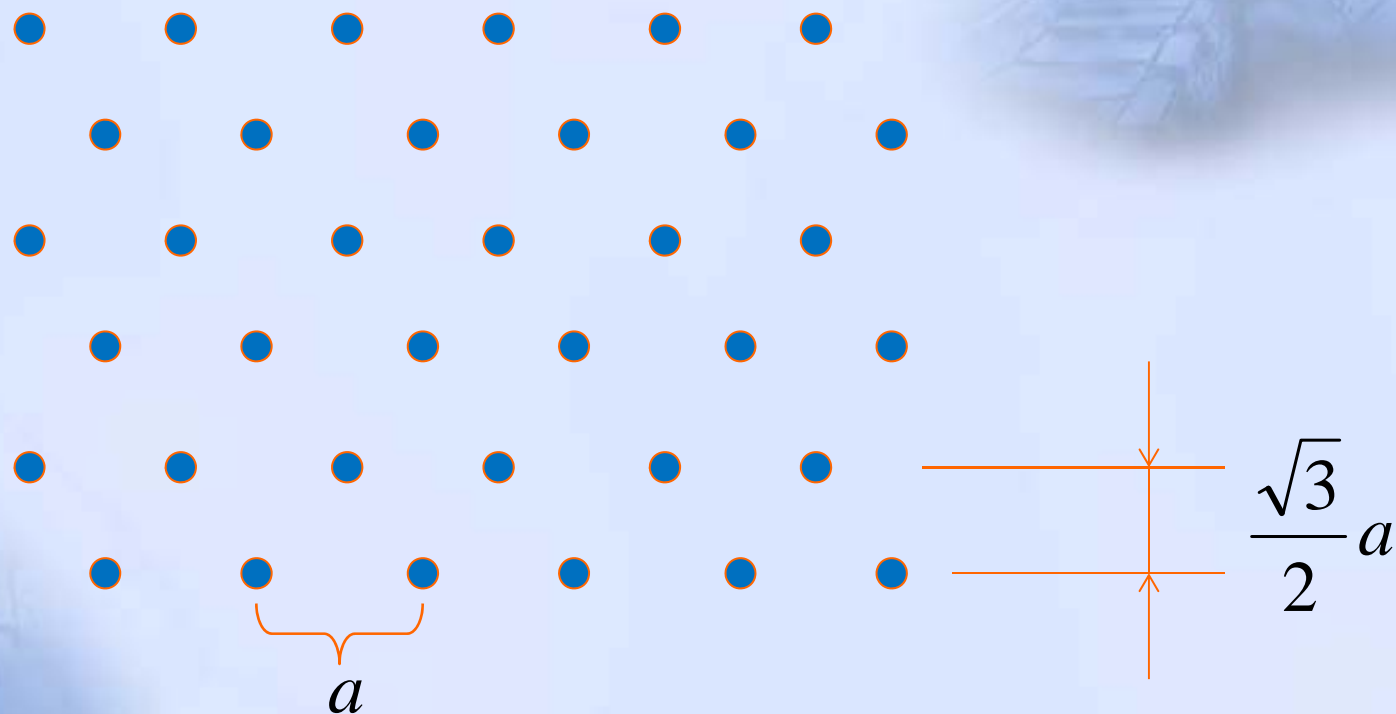
2. 给定密度 ρ

3. 计算压强 p

4. 曲线拟合



■ 固体的熔化

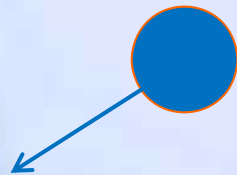


■ ■

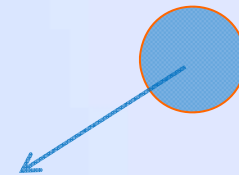
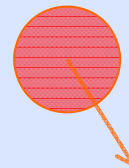
讨论：模拟中的问题

- 粒子相距很近或重叠问题

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$



t



$t + \Delta t$

- 处理方法

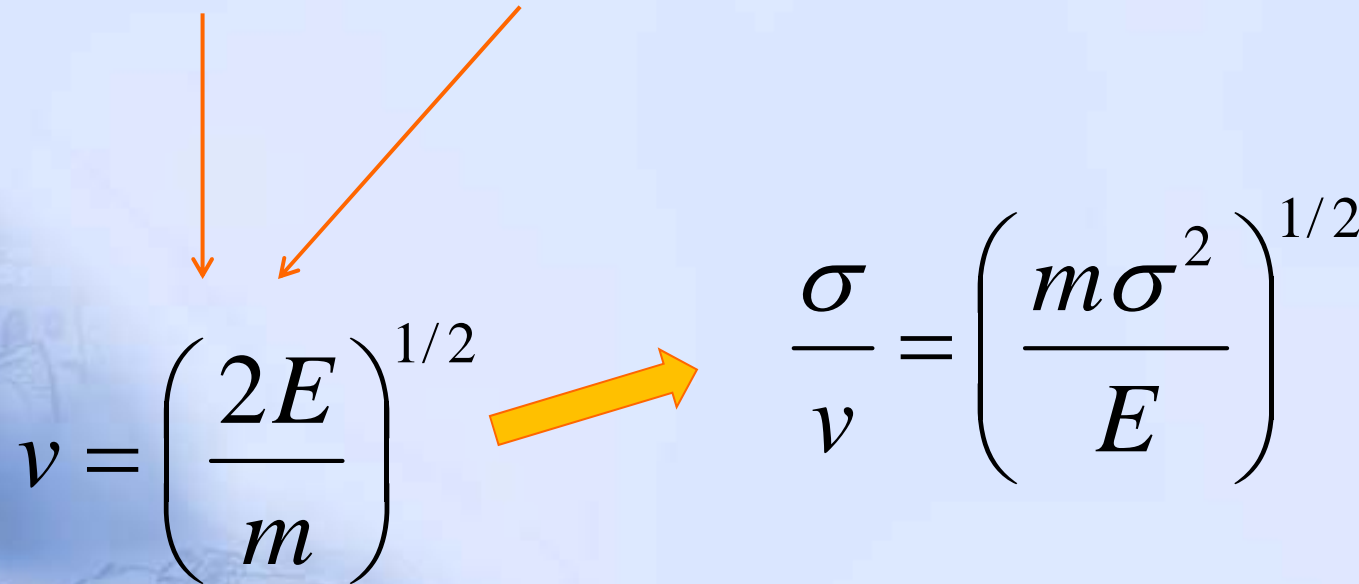
- 方法1:
求和中简单丢掉异常的值

- 方法2:
减少 $\Delta t \rightarrow \Delta t_1 = \Delta t / k$, 单独对此粒子对做
 k 次 Δt_1 时间步

- 方法3:

....

- 时间步长 Δt 的取值
- 时间尺度：
能量尺度 E ，长度尺度 σ


$$v = \left(\frac{2E}{m} \right)^{1/2}$$

$$\frac{\sigma}{v} = \left(\frac{m\sigma^2}{E} \right)^{1/2}$$