

题目：Matlab 分子动力学模拟

物试 42 洪汉滨 学号 2140101081

摘要

本文探讨孤立系的分子动力学模拟问题。我们选取氮气分子作为考虑对象，模拟一定体积的绝热的方盒中氮气由中心向四周扩散，直至趋于平衡态的微观过程，求解了平衡态下氮气的速率分布，以及氮气对方盒壁的压强、平均动能、温度等热力学宏观量。为了简便计算，对过程中涉及的参数进行了无量纲化，考虑的力学模型是分子间的 Lennard-Jones 势能和盒子壁的完全弹性碰撞，计算分子运动时采用了 Leap-Frog 算法，并对计算结果进行了可视化。

关键词：分子动力学模拟 热力学宏观量 Leap-Frog 算法 可视化

I 引言

分子动力学（MD）模拟就是用计算机方法来表示统计力学，作为实验的一个辅助手段，它用来研究不能用解析方法来解决的复合体系的平衡性质和力学性能，用来搭建理论和实验的桥梁。本文运用 Matlab 求解的分子动力学模型较为简单，仅是在分子动力学中应用 Matlab 的一次尝试，目的不在验证具体分子动力学问题，仅希望通过独立编写程序实现想法，熟悉 Matlab 编程。时间有限，本文能够顺利完成，还要感谢彭芳麟老师和苏亚凤老师的耐心指导。同时，由于笔者水平有限，本文及程序不免存在一些不足，还请指正。

II 问题分析

本文讨论孤立系中气体分子的微观运动，目标是求出微观系统的热力学宏观量。首先，要给定气体分子的初始位置和初始速度，然后建立气体分子的微观力学模型，计算当前分子间的作用力，进而在给定的时间步长下计算气体分子在下一时刻的位置和速度。最后给出气体分子的速率分布，并根据气体分子的位置、速度与热力学宏观量的关系计算系统的平均动能、温度和压强，进行可视化。

III 模型建立

模拟过程中需要考虑两个力学模型，一是分子间的相互作用，二是分子与容器壁的相互作用。

- 分子间的 Lennard-Jones 势

分子间的作用力由 (1) 式得到：

$$\vec{F}_i = -\nabla \left(\sum_{j=1}^N \varphi_{i,j \neq i} \right) \quad (1)$$

式中 \vec{F}_i 表示第 i 个分子受到的合力， $\varphi_{i,j \neq i}$ 表示第 j ($j \neq i$) 个分子与第 i 个分子间的势能， N 为总分子数。

计算分子间势能时我们采用 Lennard-Jones 势能，Lennard-Jones 势能可以较好地表示分子或原子间的吸引和排斥，表达式如 (2) 式所示：

$$\varphi_{i,j \neq i} = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r_{i,j \neq i}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{i,j \neq i}} \right)^6 \right) \quad (2)$$

式中， ε 为分子能量尺度， σ 为分子长度尺度， $r_{i,j \neq i}$ 第 j ($j \neq i$) 个分子与第 i 个分子间的距离。

计算分子的运动采用牛顿运动学定律，表达式如 (3) 式所示：

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_{i,j \neq i}}{dt^2} = \vec{F}_i \quad (3)$$

式中 m_i 为第 i 个分子的质量， t 为时间。

- 分子与容器壁的完全弹性碰撞

体系为孤立系，则容器壁应为绝热壁，则容器壁不会对分子的速率产生影响，只会改变分子的速度方向。此处假设分子与容器壁碰撞为完全弹性碰撞——发生碰撞时，分子速度的法向分量反向。

在求得气体分子的速度，后我们就可以计算体系的平均动能、温度以及压强。

- 平均动能

平均动能由（4）式得到：

$$E_k = \frac{1}{N} \frac{1}{2} \sum_i^N m_i v_i^2 \quad (4)$$

- 温度

计算温度采用（5）式：

$$T = \frac{2E_k}{3Nk_B} \quad (5)$$

式中 k_B 为波尔兹曼常数。

- 压强

计算压强时我们考虑了压强的微观统计意义，即压强是单位时间内的单位面积所受到的总冲量，表达式如（6）式所示：

$$p = \frac{\sum I dt}{dS} \quad (6)$$

式中 $\sum I$ 为 dt 时间内 dS 面积上碰壁分子的总冲量，考虑分子与容器壁的完全弹性碰撞, $\sum I = 2 \sum mv$ 。

为了简便计算，我们将上述力学量进行无量纲化：

$$r_{i,j \neq i}^* = \frac{r_{i,j \neq i}}{\sigma} \quad (7)$$

$$v_i^* = \frac{v_i}{\left(\frac{\varepsilon}{m}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (8)$$

$$t^* = \frac{t}{\left(\frac{m\sigma^2}{\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (9)$$

$$E_k^* = \frac{E_k}{\varepsilon} \quad (10)$$

$$p^* = \frac{p\sigma^3}{\varepsilon} \quad (11)$$

$$\vec{F}_i^* = \frac{\vec{F}_i\sigma}{\varepsilon} \quad (12)$$

$$T^* = \frac{k_B T}{\varepsilon} \quad (13)$$

式中带*号表示无量纲量， ε 为分子能量尺度， σ 为分子长度尺度。
则 L-J 势表达式化为：

$$\varphi_{i,j \neq i}^* = 4 \left(\left(\frac{1}{r_{i,j \neq i}^*} \right)^{12} - \left(\frac{1}{r_{i,j \neq i}^*} \right)^6 \right) \quad (14)$$

(1)、(3)、(4)、(5)、(6) 的无量纲化表达式不再一一列出。

IV 模型求解

由于求解过程数据均是离散的，为了提高精确度，我们在计算速度和位置时采用了 Leap-Frog（蛙跳）算法。

首先利用当前时刻的加速度，计算半个时间步长后的速度：

$$v_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) = v_i \left(t - \frac{\Delta t}{2} \right) + a_i \Delta t \quad (15)$$

式中 $v_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right)$ 表示 $t + \frac{\Delta t}{2}$ 时刻的速度。

再计算下一步长时刻的位置：

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) \Delta t \quad (16)$$

再计算当前时刻的速度：

$$v_i(t) = \frac{v_i \left(t - \frac{\Delta t}{2} \right) + v_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right)}{2} \quad (17)$$

如此循环，便可得到间隔为 Δt 的所有时刻的速度和位置。

参数设置：

- 我们计算时考虑的分子数目为 $N=1000$ 。
- 分子种类为氮气分子，质量 $m=28$ 。
- 方盒边长为 $L=5$ 。
- 初始时刻位置集中在方盒中心。
- 初始速度大小固定为 100 和 130。
- 截断半径为 2。

下面阐述我们这样设置的理由，当分子数目较少，盒子较大时，由于碰撞频率较小，体系要经过较长的时间不长才能够达到平衡。因此我们经过重复试验，最后取分子数目为 1000，方盒边长为 5。初始时刻位置没有均匀分布是为了检验我们模型是否正确，即分子是否能够按照运动学定律进行演化。初始速度设置了两个值进行对照，可以从某种程度上检验我们计算的宏观量是否正确。

而设置了截断半径是为了提高计算速度，图 1 所示为 L-J 势曲线，从图中我们可以看，当分子距离超过 2 时，分子间的势能可近似为零，分子间的作用力可忽略不计，因此我们设置截断半径为 2，当分子间的距离大于 2 时，我们不再计算分子间的作用力，这样就大大提高了运算速度。

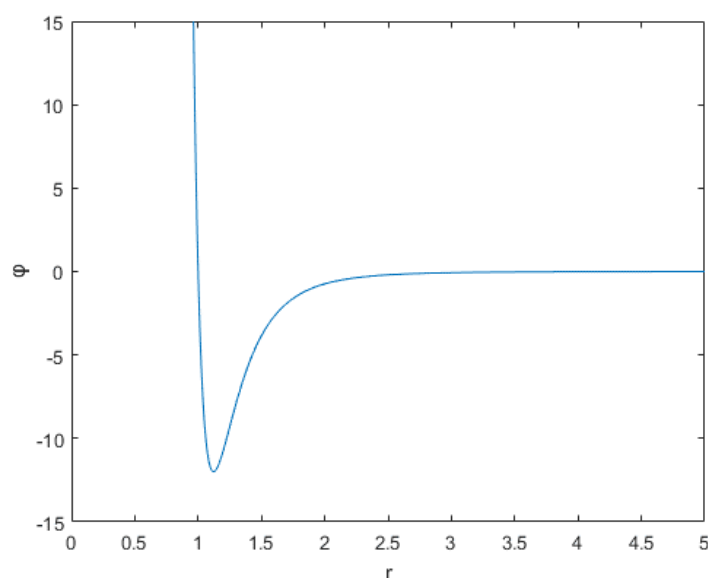


图 1. Lennard-Jones 势 $r - \phi$ 曲线

我们对分子在空间中的分布进行了可视化，如图 2 所示：

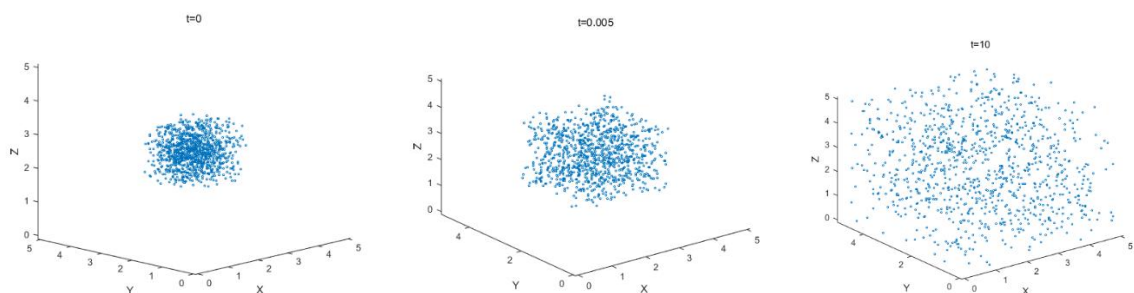


图 2. 不同时刻分子在空间中的分布

从图中我们可以看出模型的建立大致是正确的。

在时间步数达到 10000 时，我们统计了分子的速率分布，如图 3 所示：

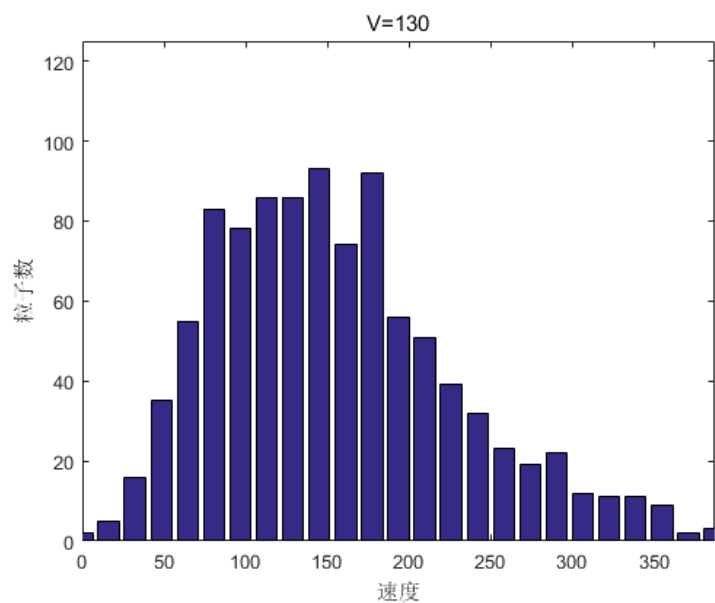


图 3. 分子速率分布

从图中我们可以看出，在系统接近平衡态时，分子的速率分布为高斯分布，这与我们的预期是相符合的。

而对整个模拟过程，对不同的初始速度我们都作出了 $p - t$ 曲线, $E_k - t$ 曲线以及 $T - t$ 曲线。

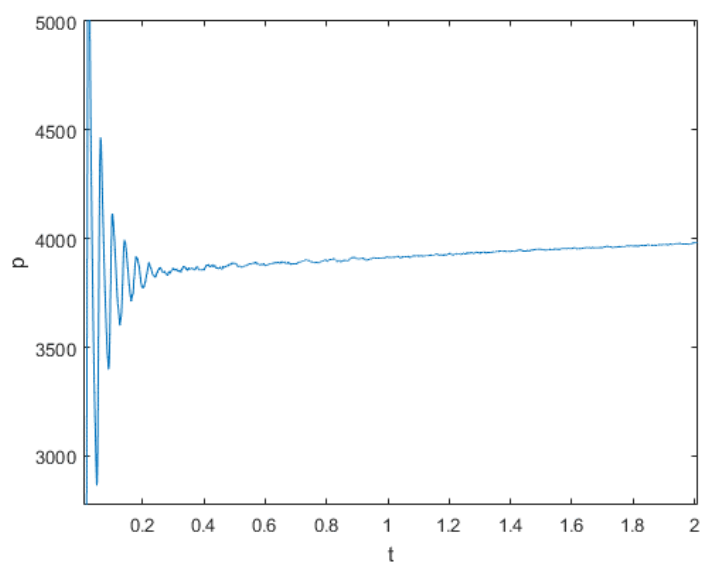


图 4. 局部 $p - t$ 曲线

在图 4 中我们截取了模拟开始后一小段时间内的 $p - t$ 曲线，从图中我们可以看出，压强在模拟开始的一小段时间内震荡直至稳定，这可以从动力学角度解释，即模拟开始后集中于方盒中心的粒子以一定的速度向四周扩散，在碰壁之后又返回方盒中心，再向四周扩散，如此形成一逐渐衰减的震荡，这样容器壁受到的压强也是一衰减的震荡曲线，最终由于分子间的碰撞，分子逐渐趋于平衡态，均匀分布于方盒内，压强也趋于稳定。

下面给出了两个不同的初始速度完整的 $p - t$ 曲线, $E_k - t$ 曲线以及 $T - t$ 曲线以及速率分布图。

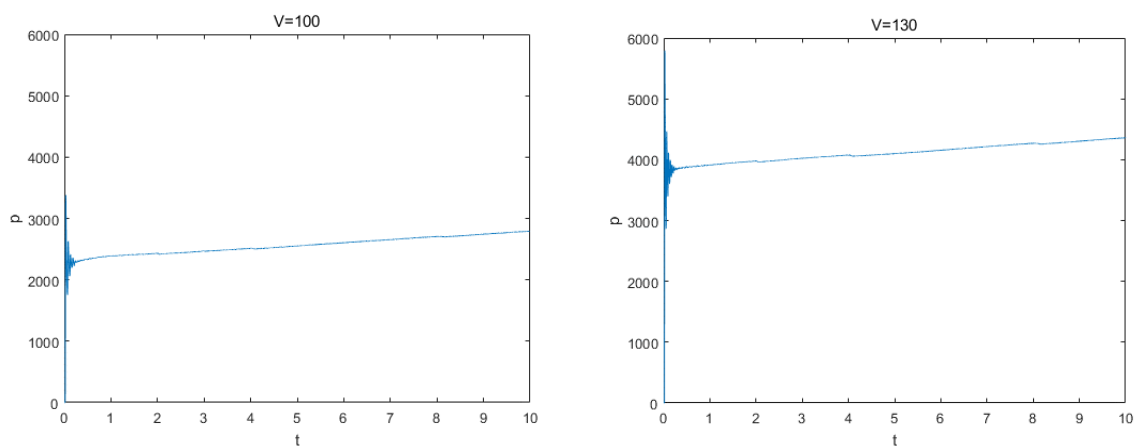


图 5. 不同初速度条件的 $p - t$ 曲线

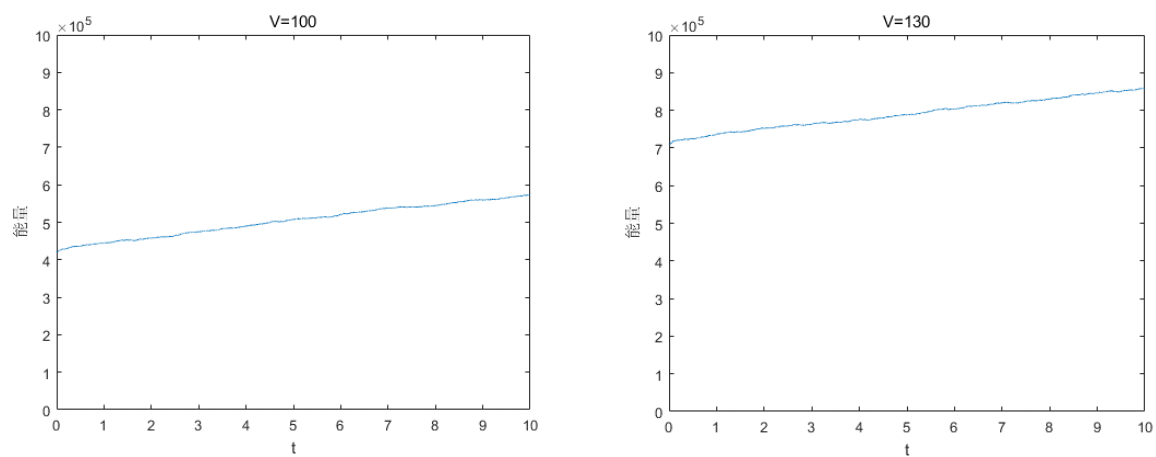


图 6. 不同初速度条件的 $E_k - t$ 曲线

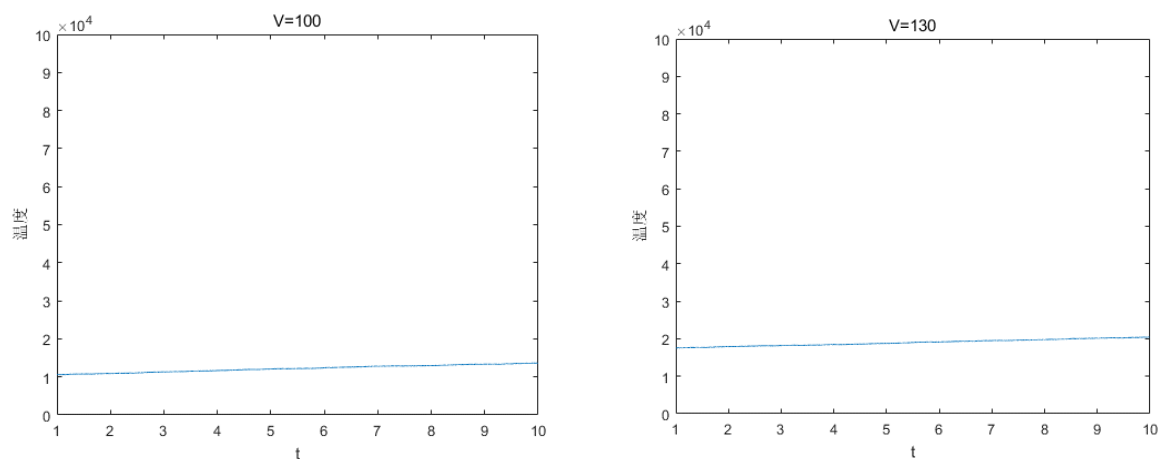


图 7. 不同初速度条件的 $T - t$ 曲线

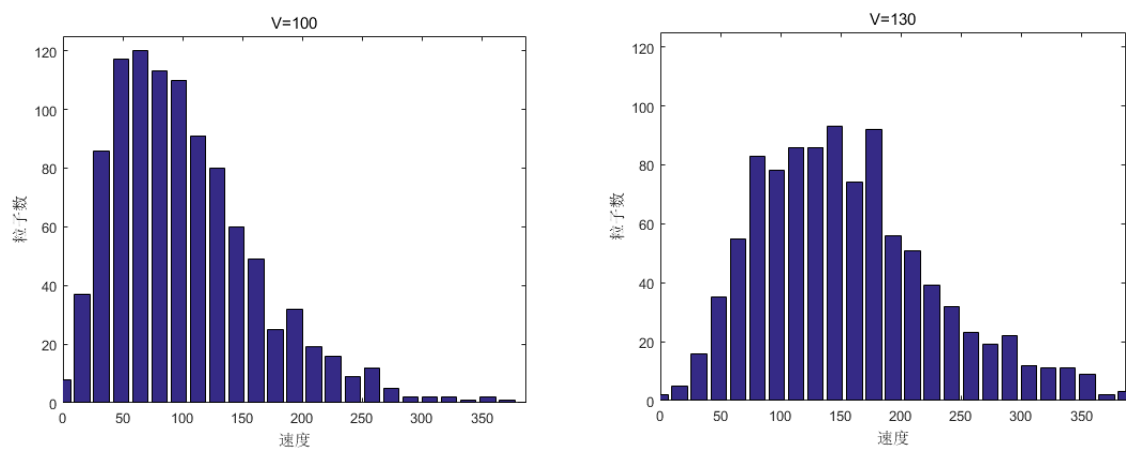


图 8. 不同初速度条件的速率分布

通过对比我们可以发现，初始速度越大所对应的分子的最概然速率越大，平均动能越大，温度越高，压强也越大，这与我们的期望是符合的。

从图中我们还发现压强、温度和平均动能在整个模拟过程中有升高的趋势，可以这样解释：

当分子逐步由方盒中心向方盒全空间扩散时，系统的势能逐步转化为动能，分子的平均速率升高，因此压强和温度也逐步增加。但也有可能是计算速度时的误差导致的速度的增加。