

分子动力学模拟

计算物理b

高阳

背景

- 目的：计算物理量统计平均值
- 难点：获得分布函数
- 方法1：Monte Carlo算法，构型空间随机游走，根据已知的统计规律对分布函数进行模拟
- 方法2：分子动力学模拟，根据确定性的运动方程从相空间初始位点开始演化一段时间，从而获得分布函数
- 分子动力学好处：由于动力学演化的存在，可求解非平衡态的相关问题

条件

- 1. 有限大体积内的多个粒子
- 2. 粒子间的相互作用已知:

$$\mathbf{F}_i(\mathbf{R}) = \sum_j F(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \hat{r}_{ij}$$

\mathbf{R} :所有粒子位置信息的集合

- 3. 由牛顿力学方程获得每个粒子的演化

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \frac{\mathbf{F}_i(\mathbf{R})}{m_i}$$

Verlet算法

- $\frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{f}_i(\mathbf{r}, t)$
- $\frac{\mathbf{r}(t+h) + \mathbf{r}(t-h) - 2\mathbf{r}(t)}{h^2} = \mathbf{f}(\mathbf{r}, t)$
- $\mathbf{r}(t+h) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t-h) + h^2 \mathbf{f}(\mathbf{r}, t)$
- 初始化需要: $\mathbf{r}(0), \mathbf{r}(h)$
- 速度: $\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t+h) - \mathbf{r}(t-h)}{2h}$
- Leap-frog 算法:
$$\mathbf{v}\left(t + \frac{h}{2}\right) = \mathbf{v}\left(t - \frac{h}{2}\right) + h\mathbf{f}(\mathbf{r}(t), t)$$
$$\mathbf{r}(t+h) = \mathbf{r}(t) + h\mathbf{v}\left(t + \frac{h}{2}\right)$$

速度与位置不在一个时刻点

高阶Verlet算法？

- $\frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{f}_i(\mathbf{r}, t)$
- $\mathbf{r}(t + h) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - h) + h^2 \mathbf{f}(\mathbf{r}, t) + O(h^4)$
- $\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t+h) - \mathbf{r}(t-h)}{2h} + O(h^2)$
- 是否需要把v的精度提高？
- 比如 $\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{x}(t+h) - \mathbf{x}(t-h)}{2h} - \frac{h}{12} [\mathbf{f}(\mathbf{x}(t+h), t+h) - \mathbf{f}(\mathbf{x}(t-h), t-h)]$
- 不需要，因为位置的积累误差

速度Verlet算法

- $\frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{f}_i(\mathbf{r}, t)$
- $\mathbf{r}(t + h) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)h + \frac{1}{2}h^2 \mathbf{f}(\mathbf{r}, t)$
- $\mathbf{v}(t + h) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}[\mathbf{f}(\mathbf{r}(t), t) + \mathbf{f}(\mathbf{r}(t + h), t + h)]h$
- 初始化需要: $\mathbf{r}(0), \mathbf{v}(0)$
- 更稳定

包含耗散

- $\frac{d^2x}{dt^2} = f(x, t) - \gamma(t)\dot{x}(t)$
- **Verlet:** $x(t + h) = 2x(t) - x(t - h) + h^2(f(x, t) - \gamma(t)v(t))$
- $v(t) = \frac{x(t+h) - x(t-h)}{2h}$
- $x(t + h) = \frac{2}{1 + \frac{\gamma(t)h}{2}} x(t) - \frac{1 - \frac{\gamma(t)h}{2}}{1 + \frac{\gamma(t)h}{2}} x(t - h) + \frac{h^2}{1 + \gamma(t)h/2} f(x, t)$

velocity Verlet

- $\frac{d^2x}{dt^2} = f(x, t) - \gamma(t)\dot{x}(t)$
- $x(t + h) = x(t) + v(t)h + \frac{1}{2}h^2(f(x, t) - \gamma(t)v(t))$
- $\boldsymbol{v}(\boldsymbol{t} + \boldsymbol{h}) = \boldsymbol{v}\left(\boldsymbol{t} + \frac{\boldsymbol{h}}{2}\right) + \boldsymbol{a}\left(\boldsymbol{t} + \frac{\boldsymbol{h}}{2}\right)\frac{\boldsymbol{h}}{2} + \frac{1}{2}\dot{\boldsymbol{a}}\left(\boldsymbol{t} + \frac{\boldsymbol{h}}{2}\right)\frac{\boldsymbol{h}^2}{4}$
- $\boldsymbol{v}(\boldsymbol{t}) = \boldsymbol{v}\left(\boldsymbol{t} + \frac{\boldsymbol{h}}{2}\right) - \boldsymbol{a}\left(\boldsymbol{t} + \frac{\boldsymbol{h}}{2}\right)\frac{\boldsymbol{h}}{2} + \frac{1}{2}\dot{\boldsymbol{a}}\left(\boldsymbol{t} + \frac{\boldsymbol{h}}{2}\right)\frac{\boldsymbol{h}^2}{4}$
- $v(t + h) = \frac{1}{1 + \frac{\gamma(t+h)h}{2}}v(t) + \frac{1}{1 + \frac{\gamma(t+h)h}{2}}\frac{h}{2}(f(x(t), t) + f(x(t + h), t + h) - \gamma(t)v(t))$

所用到的近似1

- 1. 经典图像足够。没有用量子的密度矩阵演化。需要根据具体情况来确定是否需要考虑量子效应（量子多体）。例子：磁化率。
- 2. 粒子间的相互作用完全知道。实际上仍有关联作用未知。实用上可用一些处理方法，如密度泛函理论等处理成Hartree形式，或者拟合实验。大尺度的动力学基本上精确知道，如引力。
- 3. 有限系统大小不能有显著影响。计算中只能选有限尺寸，而实验系统的尺寸（粒子数）比模拟用到的往往大很多。关联尺寸远小于模拟尺寸，不影响；相反时：有限尺寸标度行为。影响：相变点很难准确计算。

边界效应

- 周期性边条件
- 1. 粒子若离开当前系统的某条边，会以同样的速度从满足平移对称的边进入。
- 2. 若以模拟系统为一个块 ($L*L*L$) ,块中M个粒子，则整个空间由这些块堆砌而成，每个块都有M个粒子。应记入所有粒子（块内与块间）间的相互作用。

$$F_{PBC}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = \sum_n F(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \sum_{\mu=1}^3 L_{\mu} n_{\mu}|)$$

近似2

- 有限时间模拟。Liquid Argon:时间步长 10^{-14} 秒, 10^5 步, 模拟了 10^{-9} 秒内的物理。需要关联时间远小于此时间。需进行相关检测看系统是否到达需要的状态。
- 数值积分精度。平衡时间成本与精度。由于误差积累, 时间越长, 误差越大。

微正则系综： 固定能量

- 基本步骤： 1. 初始化； 2. 演化至平衡； 3. 继续演化计算物理量。
- 初始化： 1. 粒子数及初始状态； 2. 相互作用形式； 3. 温度。
- 初始化（1）： 粒子位置。若为Lennard-Jones相互作用，粒子可处于每个块的fcc格点处，故有 $4M^3$ 个粒子。
- 初始化（2）： 粒子初速度。满足固定温度的maxwell分布（产生满足高斯分布的随机数）。
- 总动量为0（质心系）。计算平均动量： $\bar{\mathbf{p}} = \frac{1}{N} \sum_i \mathbf{p}_i$. 从单粒子动量中扣除平均动量。

微正则系综：演化至平衡

- 从fcc格点处，以所分配的动量（速度）开始演化。
- 求解演化的微分方程：用速度verlet算法(穿越边界时，速度计算应特别注意在平移前计算)。
- 相互作用力：N个粒子的系统，计算力需要 $O(N^2)$ 步。周期边条件带来额外的困难：粒子与其他粒子镜像之间也有相互作用。
- 最少镜像约定：对于随距离迅速衰减的力，对粒子i，在剩下的粒子中，i只与该粒子及其镜像中与i相距最近的一个发生相互作用：
$$r_{ij}^{min} = \min_n |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + n_\mu \mathbf{L}_\mu|$$
- 势能不解析，但若隔半个块势能快速衰减，则无大影响。

微正则系综：相互作用

- 通常存在 $r_{cut} < \frac{L}{2}$,对于距离大于 r_{cut} 的粒子, 其对当前粒子的影响可忽略。
- 由此, 力的计算可减少, 但仍需遍历所有粒子。
- 方法 (Verlet) :用一个列表存储所有间隔小于 r_{max} 的粒子,并在固定演化步数 (通常10-20) 之后更新此数组.
- 要求: $r_{max} > r_{cut}$, 而且在更新之间, 表外粒子之间的距离不会接近 r_{cut} 。
- 若合适, 可保持精度且提高效率。

微正则系综： linked-cell Method I

- 将一个块细分成很多小块，每个小块的尺寸约为 r_{max} ，每个小块都有自己的位置坐标： l_1, l_2, l_3 .
- 方法1： 只考虑在同样小块或相邻小块的粒子间的相互作用。
- 劣势： 粒子经常进出小块，记录小块中的粒子比较麻烦。
- 改进方法： 用某种粒子指标遍历。
- 核心思路： 用列表保存每个粒子在哪个小块的信息；使得计算力的算法使用此列表。

微正则系综： linked-cell Method II

- 假设共有 $M \times M \times M$ 个小块；每个粒子有固定标号1到N。
- 整数数组Header，大小为 $M \times M \times M$ ；储存第l1,l2,l3个小块里的最大粒子指标。
- 整数数组Link,大小为N。
- 算法步骤： 1. 重置Header(l1,l2,l3)为0；
- 2. 重置 Link为0.
- 3. 循环i从1到N.在第i步： $l1 = \text{int}(M \cdot x(i)/L) + 1$; $l2 = \text{int}(M \cdot y(i)/L) + 1$;
 $l3 = \text{int}(M \cdot z(i)/L) + 1$;
- $\text{Link}(i) = \text{header}(l1, l2, l3)$;
- $\text{Header}(l1, l2, l3) = i$; 循环结束。
- 注： 对第i个粒子， $\text{Link}(i)$ 是另外一个和i在同一个小块的粒子。

微正则系综： linked-cell Method III

- 对于第 $I1$, $I2$, $I3$ 个小块, 可用如下办法获得在其中的所有粒子:
- (1) 找到 $j = \text{header}(I1, I2, I3)$;
- (2) 找到 $\text{link}(j)$, 这是另外一个粒子。
- (3) 找 $\text{link}(\text{link}(j))$, 可得下一个粒子。
- (4) 重复此过程, 直到某个步骤给的标号为0.
- 计算力: 每个小块内的粒子的力; 相邻小块的粒子间的力。
- 注: 对于每个小块, 计算小块间的力的时候只需遍历它一半的近邻以避免重复计算。
- 方法比Verlet提的记录近邻粒子的标号效率要低, 但非常适合并行计算。

微正则系综：边界处理

- 计算力时选取截断半径会使能量不再守恒。
- 为避免此问题，可使势能连续：
$$U_{shift}(r) = U(r) - U(r_{cut})$$
- 但此时受力仍不连续，而运动方程与受力直接相关。
- 可再加一个平移：
$$U_f(r) = U(r) - U(r_{cut}) - \left[\frac{dU}{dr} \right]_{r_{cut}} (r - r_{cut})$$
- 此时势能与受力均连续。
- 此位移可用热力学微扰法补偿（具体可看参考书）。

作业

1. 数值求解如下问题

与某动力学系统对应的能量为

$$H = \frac{1}{2}v^2 + \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{40}x^4,$$

(1) 给定 $r(0) = 0.1, r(0.02) = 0.15$, 以 0.02 为间隔, 用 Verlet 算法求出 $r(t)$, $t \leq 1$, 并画图。

(2) 给定 $r(0) = 0.1, v(0) = 0.4$, 以 0.02 为间隔, 用速度 Verlet 法求出 $r(t)$, $t \leq 1$, 并画图。