

# 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:

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

$\mathbf{R}$ :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

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

$$v\left(t + \frac{h}{2}\right) = v\left(t - \frac{h}{2}\right) + hf(\mathbf{r}(t), t)$$

$$\mathbf{r}(t + h) = \mathbf{r}(t) + hv\left(t + \frac{h}{2}\right)$$

速度与位置不在一个时刻点

# 高阶Verlet算法？

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

# 速度Verlet算法

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

# 包含耗散

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

# velocity Verlet

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

# 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。

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

## 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： $\bar{p} = \frac{1}{N} \sum_i p_i$ . 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：I<sub>1</sub>, I<sub>2</sub>, I<sub>3</sub>.
- 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I1,I2,I3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(I1,I2,I3)为0;
  2. 重置 Link为0.
  3. 循环i从1到N.在第i步：  $I1=\text{int}(M*x(i)/L)+1$ ;  $I2=\text{int}(M*y(i)/L)+1$ ;  
 $I3=\text{int}(M*z(i)/L)+1$ ;
  - Link(i)=header(I1,I2,I3);
  - Header(I1,I2,I3)=i;循环结束。
- 注： 对第i个粒子， 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 $I_1, I_2, I_3$ 个小块，可用如下办法获得在其中的所有粒子：
  - (1) 找到 $j = \text{header}(I_1, I_2, I_3)$ ；
  - (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。