

# 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

- $\frac{d^2\mathbf{r}_i}{dt^2} = f_i(\mathbf{r}, t)$
- $\frac{\mathbf{r}(t+h) + \mathbf{r}(t-h) - 2\mathbf{r}(t)}{h^2} = \mathbf{f}(\mathbf{r}, t)$
- $\mathbf{r}(t + h) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - h) + h^2\mathbf{f}(\mathbf{r}, t)$
- 初始话需要:  $\mathbf{r}(0), \mathbf{r}(h)$
- 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： $I_1, I_2, I_3$ .
- 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）。

# 微正则系综：弛豫时间 I

- 计算物理量：时间平均

$$\bar{A} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A_i$$

- 若系统足够大，演化时间足够长，此均值与实际宏观系统的测量值统一。

- 估计误差需标准差：

$$\sigma^2 = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2$$

- 此处的平均为系综平均，需考察多个演化样本后求平均。

- 可用时间平均估计

$$\sigma^2 = \overline{A^2} - \bar{A}^2$$

- 当演化时间足够长时，变为系综平均且与时间无关。

## 微正则系综：弛豫时间II

- 时间平均  $\sigma^2 = \overline{A^2} - \bar{A}^2$
- 假设了每个演化步骤（时间节点）与其他节点均无关。
- 若相关，则应找出关联时间  $\tau_c$ ，统计误差应由无关样本平均给出，其数目为  $M/\tau_c$
- 时间关联函数（协方差）  
 $c_{AA}(k) = \langle (A_n - \langle A_n \rangle)(A_{n+k} - \langle A_{n+k} \rangle) \rangle = \langle A_n A_{n+k} \rangle - \langle A_n \rangle^2$
- 注：与  $n$  无关（时间平移对称性）。
- 在  $k=0$  时，为  $\sigma^2$

# 微正则系综：弛豫时间III

- 积分弛豫时间：

$$\tau = \frac{1}{2} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{c_{AA}(n)}{c_{AA}(0)}$$

- 对于双向关联  $e^{-\frac{|t|}{\tau}}$ , 且  $\tau \gg 1$ , 上述式子可给出正确的弛豫时间。
- 不限于从初值衰减至平衡值的情况。
- 指数弛豫时间

$$\tau_{ex} = -\frac{t}{\ln \left| \frac{c_{AA}(t)}{c_{AA}(0)} \right|}, \quad \text{large } t$$

# 微正则系综：弛豫时间IV

- 平均值的方差：

$$\epsilon^2 = \left\langle \frac{1}{M^2} \sum_{n,m=1}^M A_n A_m \right\rangle - \left\langle \frac{1}{M} \sum_{n=1}^M A_n \right\rangle^2 = \frac{1}{M^2} \sum_{n,m=1}^M c_{AA}(n-m)$$

- 重标记

$$\epsilon^2 = \frac{1}{M^2} \sum_{n=1}^M \sum_{\ell=n-1}^{n-M} c_{AA}(\ell)$$

- $\ell$ 的范围1-M到M-1

- 固定的 $\ell$ 的项的出现次数： $M - |\ell|$

- 故

$$\epsilon^2 = \frac{1}{M} \sum_{\ell=1-M}^{M-1} \left(1 - \frac{|\ell|}{M}\right) c_{AA}(\ell) \Rightarrow \frac{2\tau}{M} c_{AA}(0) = 2 \frac{\tau}{M} \sigma^2$$

- 上述极限发生在M很大时。

- 时间关联使得误差额外有一个因子！

# 微正则系综：弛豫时间V

- 可用上式计算弛豫时间：获得总体标准差，单体标准差即可。
- 简化：data-blocking
- 方法：将演化过程截成小段，每小段长度大于关联时间。
- 在每小段中计算物理量均值（每小段长m，第j个小段）：  
$$\bar{A}_j = \frac{1}{m} \sum_{k=jm+1}^{m(j+1)} A_k$$
- 每个小块中物理量的均值互相不关联：一个小块即是一个有效样品点。
- 获得小块间标准差即可。
- 检查：当扩大小块大小时，标准差基本不变。需小块宏观小，微观大。

# 微正则系综：温度调整

- 通常我们需要使系统在某个特定温度，而不是特定能量，因为温度是合适的控制参量。
- 然而，初始化过程不能很好的预言之后的温度。
- 利用标度变换可获得所需的温度

$$\nu_i(t) \rightarrow \lambda \nu_i(t)$$

i为粒子标号， $\lambda$ 是常量

- 确定标度常量：能均分定理

$$\frac{1}{2}k_b T \times 3(N - 1) = \lambda^2 \sum_i \frac{1}{2}m\nu_i^2$$

- 总动量守恒故在三维情况下自由度只有 $3(N - 1)$
- 不需要每步都做标度变换，可固定间隔一些步数（比如10或者20）做。
- 当趋于平衡时，标度变换无影响。

# 微正则系综：继续演化求物理量 I

- 在平衡之后继续演化,物理量的计算方法为

$$\bar{A} = \frac{1}{n-n_0} \sum_{i>n_0}^n A_i$$

- 靠近相变点的时候情况会变复杂
  1. 一阶相变, 系统可能会被困在亚稳态 (过冷过热)
  2. 二阶相变, 关联时间趋于无穷 (自相似)
- 远离相变点, 我们可获得压强、温度、粒子数、能量、体积之间的函数
- 对关联函数:

$$n(r) = \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$$

$$g(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = \frac{1}{n(r_1)n(r_2)} \left\langle \sum_{i \neq j} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_j) \right\rangle = g(r_2 - r_1)$$

# 微正则系综：继续演化求物理量II

- 密度函数

$$n(r) = \frac{\langle N(r, \Delta r) \rangle}{\Omega(r, \Delta r)}$$

- 其中， $\Omega(r, \Delta r)$ 为距离参考点r到r+ $\Delta r$ 的小球壳内的体积而 $\langle N(r, \Delta r) \rangle$ 为此球壳中的平均粒子数。

- 对关联函数（需从一个特定粒子出发）

$$g(r) = \frac{\Delta N(r, \Delta r)}{\rho 4\pi r^2 \Delta r}$$

- 势能

$$\frac{U}{N} = \frac{n}{2} \int dr \nu(r)[g(r) - 1]$$

# 微正则系综：继续演化求物理量III

- 计算势能

对于 $r < r_c$ 的粒子对，直接计算二者的势能

对于超出临界距离的粒子，当用对关联函数计算

$$\langle U \rangle = U_c + 2\pi \frac{N(N-1)}{V} \int_{r_c}^{\infty} dr r^2 u(r) g(r)$$

- 位力定理

$$P = nk_B T - \frac{1}{3V} \left\langle \sum_i r_i \nabla_i V_N(R) \right\rangle$$

- 压强

$$P = nk_B T - \frac{n}{3N} \left\langle \sum_{i,j \neq i} r_{ij} \frac{\partial U}{\partial r_{ij}} \right\rangle_c - \frac{2\pi N}{3k_B TV} \int_{r_c}^{\infty} dr r^3 \frac{\partial U}{\partial r} g(r)$$

# 正则系综：恒温 I

- 恒温的热力学实质：允许热交换
- 真实物理系统：将目标系统与一个巨大的热浴相连，目标与热浴可热交换，但热交换在交界面发生，与热浴的体积比很小，故热浴的温度不改变，由此可标定目标系统。
- 此亦为微正则到正则的物理推导过程。
- 微观处理：为保持电子系统恒温，加入电子-玻色子相互作用，保持玻色子部分温度恒定。

## 正则系综：恒温II

- 平衡态分布：

$$\rho = e^{-H(R, P)/k_B T}$$

- 对于有限大系统，可由 $1/N^k$ 的偏离，在热力学极限下会回到所需分布。
- 与热浴的耦合可不限于边界，可在目标系统内部。

# 正则系综：方法I

- 初始化步骤不变
- 在演化过程中频繁的替换速度：在每次决定替换时都随机选定一个粒子，将其速度替换为满足麦克斯韦分布的速度。
- 用替换模拟与热浴的相互作用
- 替换的频率影响到达平衡的时间以及动能的涨落。
- 替换过快：迅速到达平衡态，但长时间的速度关联被碰撞完全抹掉，系统近似以一种随机游走的方式遍历相空间，故遍历速度很慢。

## 正则系综：方法II

- 频率低：到达平衡很慢。
- 理想的碰撞频率可由下式给出：

$$R \approx \frac{\kappa}{k_B n^{1/3} N^{2/3}}$$

$\kappa$  热导率  $n$  数密度  $N$  粒子数

- 此方法可产生所需的正则分布。
- 若所求的物理量与时间、动量均无关，则只需要在位置空间的分布

$$\rho(R) = e^{-U(R)/k_B T}$$

## 正则系综：方法III

- 对于足够大的系统，动能分布趋于热力学极限值

$$E_k \approx \frac{3}{2}(N - 1)k_B T$$

- 其涨落很小
- 故可近似认为

$$\rho(E_k) = \delta\left(E_k - \frac{3(N-1)}{2k_B T}\right)$$

- 可通过重整化速度（动量）来达到此目的

$$p_i \rightarrow p_i \sqrt{\frac{3(N-1)/2k_B T}{E_k}}$$

- 注意，此时每步迭代之后都应进行此重整化，会给分布函数带来 $1/\sqrt{N}$ 的误差
- 也可通过在写动力学拉氏量的时候通过待定乘子加入此限制。

## 正则系综：方法IV

- 也可引入额外的摩擦力

$$m \ddot{\mathbf{r}}_i = F_i(\mathbf{R}) - \xi(\mathbf{R}, \dot{\mathbf{R}}) \dot{\mathbf{r}}_i$$

- 只是形式上与摩擦力相似，但效果上不是完全的耗散：  
若需移出热量，则 $\xi$ 为正；否则， $\xi$ 为负

- 比如

$$\xi = \frac{dV(R)/dt}{\sum_i v_i^2}$$

- 则动能守恒

$$\frac{\partial K}{\partial t} = \sum_i v_i \dot{v}_i = - \sum_i v_i (\nabla_i V(R) - \xi v_i) = 0$$

- 在坐标空间可得到完全的正则分布

# 正则系综：方法V

- 例2

$$\xi = \gamma \left( 1 - \frac{T_D}{T} \right), \quad T = \sum_i m v_i^2 / 3k_B$$

- 指数趋于所选定的温度，速率由 $\gamma$ 给定
- 时间不可逆
- Nose-Hoover方法

$$\frac{d\xi}{dt} = (\sum_i v_i^2 - 3Nk_B T_D) / Q$$

- $Q$ 是待定常量
- 此方法可对速度与位置都获得正则分布。
- $Q$ 与第一种方法中的速度修改频率地位相似。
- 温度涨落

$$\Delta \bar{T} = \sqrt{\frac{2}{ND}} \bar{T}$$

# 正则系综：方法VI

- Nose-Hoover方法的原理：引入额外的热浴自由度

$$H(P, R, p_s, s) = \sum_i \frac{p_i^2}{2ms^2} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} u(r_i - r_j) + \frac{p_s^2}{2Q} + gkT \ln(s)$$

- 运动方程

$$\frac{dr_i}{dt} = \frac{p_i}{ms^2} \quad \frac{ds}{dt} = \frac{p_s}{Q}$$

$$\begin{aligned}\frac{dp_i}{dt} &= - \sum_i \nabla_i u(r_i - r_j) & \frac{dp_s}{dt} &= \frac{\sum_i \frac{p_i^2}{ms^2} - gkT}{s} \\ \frac{d^2r_i}{dt^2} &= - \frac{1}{ms^2} \sum_i \nabla_i u(r_i - r_j) - \frac{2}{s} \frac{dr_i}{dt} \frac{ds}{dt}\end{aligned}$$

- 定义  $\xi = \frac{p_i}{Q}$  则可获得前述表达式（证明可见参考资料）

# 恒压系综

- 实验上一般压强也可控制: (NPT)系综

- 配分函数(Enthalpy  $E=pV+H$ ):

$$Z(N, P, T) = \int dV dR dP \frac{1}{N!} e^{-\beta(pV+H)} = \int dV e^{-\beta pV} Z_c$$

- 处理方法: 将体积纳入动力学方程

- 具体方式: 位置重标度

$$r' = r_i V^{1/3}$$

真实位置 标度位置

- 由其可获得动量的重标度

$$P' = P / (s V^{\frac{1}{3}})$$

# 恒压系综I

- 哈密顿量获得额外自由度:  $V, p_V$

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2mV^{2/3}s^2} + \frac{1}{2} \sum_{ij} U(V^{1/3}R) + \frac{p_s^2}{2Q} + gkT \ln(s) + pV + \frac{p_V^2}{2W}$$

- 运动方程

$$\dot{r} = \frac{p}{mV^{2/3}s^2}, \quad \dot{p}_i = -\nabla_i U(V^{\frac{1}{3}}R)$$

$$\dot{s} = \frac{p_s}{Q}, \quad \dot{p}_s = \frac{\sum_i \frac{p_i^2}{mV^{2/3}s^2} - gkT}{s}$$

$$\dot{V} = \frac{p_V}{W}, \quad \dot{p}_V = \frac{\sum_i \frac{p_i^2}{mV^{2/3}s^2} - \sum_i \nabla_i U(V^{\frac{1}{3}}R) \cdot r_i}{3V} - p$$

- 将无用自由度积分之后系综满足所需分布
- 体积标度也可以是各向异性的，以包含结构相变信息。