

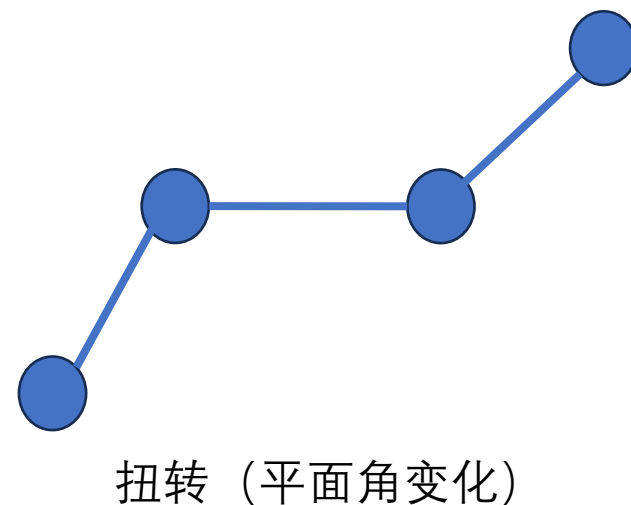
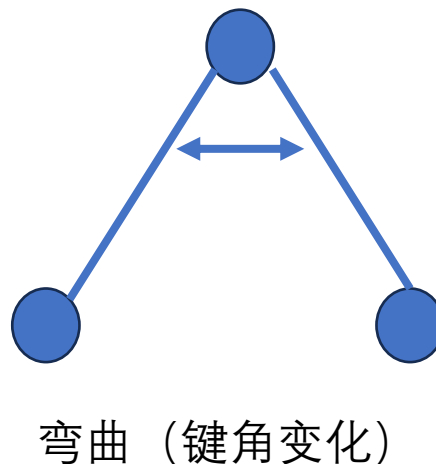
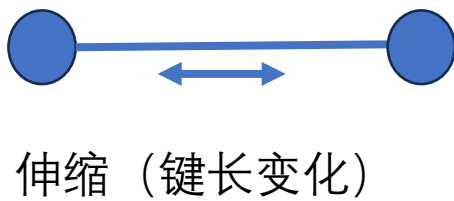
# 分子动力学模拟

计算物理b

高阳

# 背景

- 目的：计算分子系统的动力学过程
- 相互作用形式：1. 分子内部，也即化学键，较强的相互作用；  
2. 分子之间，雷纳德-琼斯等，较弱。
- 分子内的运动模式与作用形式



# 分子内相互作用

- 伸缩：弹簧势能

$$V = \frac{1}{2} \alpha_s (\ell - \ell_0)^2$$

- 弯曲：

$$V_{bend} = -\alpha_B [\cos(\phi - \phi_0) + \cos(\phi + \phi_0)]$$

$-\phi_0$ 与 $+\phi_0$ 具有等价性，意义在于小角近似

- 扭转：

$$V_{tor} = -\alpha_T [\cos(\theta - \theta_0) + \cos(\theta + \theta_0)]$$

正负角同样有等价性

# 不同自由度的区分

- 特征频率： $\omega \propto \sqrt{\alpha}$
  - 系数越大，对应自由度越快
  - 通常键长变化最快，角度变化较慢
  - MD的时间步长应小于最短的特征时间（最大频率）
  - 但有时最快的自由度可忽略：
    - (1) 若最快的自由度的幅度很小，对物理量影响很小
    - (2) 不同自由度区分明确，则快-慢自由度的能量交换很慢，弛豫时间差别很大
- 此时，可固定键长，甚至可固定一些键角，最粗略时可作为整体的刚体来处理。

# 刚性分子

- 自由度：质心平动（3个），刚体转动（3个，欧拉角）
- 受力：总力决定平动，总力矩决定转动。
- 例子：N<sub>2</sub>

$$\dot{R} = F_{tot}$$

$$T = \frac{d}{2} \hat{n} \times (F^{(1)} - F^{(2)})$$

$$I\dot{\omega} = T$$

$$\dot{\hat{n}} = \omega \times \hat{n}$$

- Leap-frog算法

$$p\left(t + \frac{h}{2}\right) = p\left(t - \frac{h}{2}\right) + h\left[\omega \times (\omega \times \hat{n}) + T \times \frac{\hat{n}}{I}\right]$$

$$\hat{n}(t + h) = \hat{n}(t) + hp\left(t + \frac{h}{2}\right)$$

- 问题： $\hat{n}$ 不一定守恒。

# 刚性分子II

- 第三欧拉角

双原子分子的自转没有意义，但一般情况下第三欧拉角仍需考虑

(此为上例中关于 $n$ 的转动)

- 可考虑相关的角动量方程来数值计算

- 但是当其中一个欧拉角为0时，有简并（或奇异）情况

- 可扩充自由度来处理

# 拉格朗日待定乘子法

- 系统性的考虑约束的效果（如n的模不变）

- 原始拉氏量

$$L_0 = \int_0^1 dt \left[ \sum_i \frac{m_i \dot{r}_i^2}{2} - \frac{1}{2} \sum_{ij} U(r_i - r_j) \right]$$

- 键长不变的约束

$$\sigma = (r_1 - r_2)^2 - d^2 = 0$$

- 受约束的拉氏量

$$L = L_0 - \int_0^1 dt \lambda(t) [(r_1 - r_2)^2 - d^2]$$

- 运动方程(注意：偏导是在对应粒子的坐标)

$$m_1 \ddot{r}_1 = - \sum_j \nabla_i U(r_i - r_j) - 2\lambda(t)(r_1 - r_2)$$

$$m_2 \ddot{r}_2 = - \sum_j \nabla_i U(r_i - r_j) + 2\lambda(t)(r_1 - r_2)$$

# 拉格朗日待定乘子法I

- 三原子分子的约束 (CS<sub>2</sub>)



- 自由度: 3平动, 2转动 (由于共线, 自转无意义)
- 若采取距离束缚:  $9-3=6$
- 应改变约束方式:

$$\sigma_1 = |r_{S1} - r_{S2}|^2 - d^2 = 0$$

$$\sigma_2 = \frac{r_{S1} + r_{S2}}{2} - r_C = 0$$

- 拉氏量

$$L = L_0 - \int dt \lambda(t) \sigma_1 - \int dt \mu \cdot \sigma_2$$



# 拉格朗日待定乘子法II

- 多原子的一般情形

先找出骨架结构，此结构由键长约束给出  
其它原子的位置由几何结构决定

例：正三角形分子如何约束？

- 对于CS<sub>2</sub>：运动方程

$$m_S \ddot{r}_{S1} = F_1 - 2\lambda(t)(r_{S1} - r_{S2}) - \frac{\mu}{2}$$

$$m_S \ddot{r}_{S2} = F_2 + 2\lambda(t)(r_{S1} - r_{S2}) - \frac{\mu}{2}$$

$$m_C \dot{r}_C = F_C + \mu$$

- 由约束可知

$$F_C + \mu = \frac{m_C}{2m_S} (F_1 + F_2 - \mu)$$

# 拉格朗日待定乘子法III

- 运动方程可化为

$$m_S r_{S1}'' = \left(1 - \frac{m_C}{M}\right) F_1 - \frac{m_C}{M} F_2 + \frac{m_S}{M} F_C - 2\lambda(t)(r_{S1} - r_{S2})$$

$$m_S r_{S2}'' = \left(1 - \frac{m_C}{M}\right) F_2 - \frac{m_C}{M} F_1 + \frac{m_S}{M} F_C + 2\lambda(t)(r_{S1} - r_{S2})$$

$$M = 2m_S + m_C$$

$r_C$ 由约束方程给出

- 拉格朗日乘子仍需求解： $\lambda(t)$ 的约束是二次型而非线性
- 方法：假设在 $t, t-h$ 这两个时刻已经获得满足约束的位置
- 采用Verlet算法：

$$r_{S1}(t+h) = 2r_{S1}(t) - r_{S1}(t-h) + h^2 \left(1 - \frac{m_C}{M}\right) F_1(t) - \frac{h^2 m_C}{M} F_2(t) + h^2 \frac{m_S}{M} F_C(t) - 2h^2 \lambda(t)[r_{S1}(t) - r_{S2}(t)]$$

# 拉格朗日待定乘子法IV

$$r_{S2}(t+h) = 2r_{S2}(t) - r_{S2}(t-h) + h^2 \left(1 - \frac{m_C}{M}\right) F_2(t) - \frac{h^2 m_C}{M} F_1 \\ + h^2 \frac{m_S}{M} F_C + 2h^2 \lambda(t) [r_{S1}(t) - r_{S2}(t)]$$

- 将上面获得的两个表达式代入约束

$$|r_{S1} - r_{S2}|^2 - d^2 = 0$$

- 获得关于 $\lambda$ 的二次方程
- 求解即可得出所需的乘子
- 注意，在初始化时，0和h两个时刻的位置可以选的满足约束

# 不完全刚性分子

- 不完全刚性分子：
  - (1) 刚性片段；
  - (2) 片段之间的连接非刚性
- 之前的约束法不适合，会很复杂
- 可采用迭代法：
  - 粒子所受力：真实力 $F$ +约束力
  - 约束形式： $\sigma_k(R) = 0, k = 1, \dots, M$
  - 第一步，利用真实力： $\tilde{r}_i(t+h) = 2r_i(t) - r_i(t-h) + h^2 F_i$
  - 第二步，利用约束力： $r_i(t+h) = \tilde{r}_i(t+h) - \sum_k \lambda_k \nabla_i \sigma_k$
  - 注意，此步中 $\lambda_k$ 应采取迭代法，需先给一个初始值

# 不完全刚性分子II

- 每次迭代时，都应对迭代指标k做循环
- 在第 $\ell$ 步迭代时，对于第k个指标

$$r_i^{new} = r_i^{old} - h^2 \lambda_k^{(\ell)} \nabla_i \sigma_k$$

- 迭代条件：约束近似为0

$$\sigma_k^{new} = \sigma_k^{old} - h^2 \lambda_k^{(\ell)} \sum_i \nabla_i \sigma_k^{old} \nabla_i \sigma_k = 0$$

- 约束因子

$$\lambda_k^{(\ell)} = \frac{\sigma_k^{old}}{h^2 \sum_i \nabla_i \sigma_k^{old} \nabla_i \sigma_k}$$

# 作业

- 考察下面一维中的两个粒子的运动方程

$$\ddot{x} + 25x = 0.2y + 2t$$

$$\ddot{y} + y = -0.2x$$

其中， $x$ ， $y$ 分别为两个粒子的坐标。

请用Verlet算法求解此动力学方程组，条件如下：在 $t = 0$ 时， $(x, y) = (0, 0)$ ， $t = h$ 时， $(x, y) = (0.1, 0.05)$ ；需求解二者坐标至 $20h$ ，并画图；在求解时，分别考虑两种不同的 $h$ 的取法（1） $h = 0.2$ ；（2） $h = 1$ 。