复杂情况处理

计算物理b

高阳

长程相互作用

- 长程相互作用很多：引力，库仑力等 （3D:1/r；2D: ln(r)）
- 最少像力适用于短程相互作用
- 长程相互作用不一定可以截断：对于电中性系统，尽管有屏蔽，屏蔽长度很长，截断不是必然可以。
- 若用最少像力，同号粒子间的斥力使其尽量远离，从而产生极化，这是不物理的行为。
- 所有粒子间的相互作用都应考虑

处理

- 不周期：用真实的作用力形式
- 周期：直接加和会发散
- 处理方法：从势能中减去常量（不影响力），从而抵消发散。
- 例子：

$$U = \sum_R \sum_{i<j} \frac{q_i q_j}{|r_i - r_j + R|} - \sum_{i<j} q_i q_j \sum_{R\neq 0} \frac{1}{R}$$

- 可做大R展开分析
- 若考虑中性系统$\sum_i q_i = 0$, 上式第二项为0；系统有偶极矩

周期性库仑势

- 势能

$$U = \sum_R \sum_{i<j} \frac{q_i q_j}{|r_i - r_j + R|}, \quad \sum_i q_i = 0$$

- 电荷采取点电荷近似

$$\rho_i(r) = q_i \delta(r - r_i)$$

- 实际上，两个电荷不能距离过近，会有额外的力保证这个限制
- 做傅里叶变换

$$\frac{1}{r} = \int \frac{d\boldsymbol{k}}{8\pi^3} \frac{4\pi}{\boldsymbol{k}^2} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$$

$$\sum_R e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}} = \frac{8\pi^3}{V} \sum_{\boldsymbol{K}} \delta(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{K})$$

周期性库仑势II

- 势能

$$U = \frac{1}{V}\sum_{K\neq 0}\sum_{i<j}\frac{e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}_{ij}}}{K^2}q_i q_j\,,\quad \sum_i q_i = 0$$

- 电中性使得$K \neq 0$
- 注意：真实力的长程发散对应到小K，而此时小K已经不发散
- 电荷不能互相距离过近：$\left|\boldsymbol{r}_{ij}\right| > r_c$
- 只考虑超过最小距离的库仑力。
- 这对K的上限加了限制：$K < 2\pi/r_c$
- 可选取截断距离比最小距离小很多，从而K的截断造成的各向异性几乎无影响

周期性库仑势III

- 若截断距离太小，则计算仍十分耗时
- 可利用Ewald sum
- 电荷密度采取高斯型：

$$\rho_i = q_i \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\alpha|r-r_i|^2}$$

- 此电荷密度对应的傅里叶分解的大K加和收敛
- 需额外考虑点电荷密度与此电荷密度的差异。
- 由于差异迅速收敛，此部分可采用最小像力约定。

$$U = \frac{2\pi}{V}\sum_{K\neq 0}\left|\sum_i q_i e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}_i}\right|^2 \frac{e^{-K^2/4\alpha}}{K^2} + \sum_{ij} q_i q_j \,\mathrm{erfc}(\sqrt{\alpha}\, r_{ij})/r_{ij}$$
$$- \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \sum_i q_i^2$$

- Erfc=1-Erf. 第一项快速收敛，第二项为短程，可用最小像力。

周期性库仑势IV

- 实际计算时：选取很大的球形包裹系统及其复本；计算；增大球形。
- 对相互作用的求和是条件收敛的，与不同条件的考虑次序相关。
- 实际上，每个副本为电中性，故有电偶极
- 在大球形表面会有电荷积累。

- 自然边条件：球形嵌入完美导体
- 若嵌入介电材料，则应考虑表面电荷的修正

- 计算介电性质时非常重要。

其他方法

- 前述方法需遍历粒子对
- 树形算法不需完全遍历
- 核心思想：多极矩展开。
- 在粒子集外部某点考察其受力时，若场点距离相比源点尺寸足够大，可采取多极矩展开的方法研究。

- 以2D为例：考察对区域的逐级细分
- （1）将总系统均匀分为4份（比如正方），此为第0级至第1级；
- （2）将第1级的每个小方形继续分成4份，获得第2级结构；
- （3）此细分方法会类似的逐级细分下去。

其他方法II

- （4）考察第n级的某个标号为S的方形区域；
- （5）考虑其中粒子的受力，最近邻方形区域不能采用多极矩展开，因粒子距离可能很近。次近邻及更远的区域可采用。
- （6）注意：在第n级的S区域中的粒子受力，应考察与其不是直接相邻的区域，而且此区域在上一级与S区域的上一级直接相邻。
- 在第n级，应该计算每一区域的多极矩，并对每个粒子，在会对其受力产生贡献的区域按照多极矩展开来计算。
- 分割步数：$logN/2$，平均一个区域只有一个粒子
- 空的区域不再分割

Langevin动力学

- 代表性例子：布朗运动
  质量很大的花粉粒子被溶液中的溶质离子碰撞产生随机运动。
- 特征：具有两种差异较大的时间尺度的自由度。花粉粒子运动缓慢，溶质离子运动迅速。

- 如果完整的采取分子动力学模拟，则需要很小的时间步长与很多步演化过程。

- 较好的策略：对二者之间的耦合采取唯象近似

运动方程

- 运动方程

$$m\frac{d\boldsymbol{v}}{dt} = -m\gamma\boldsymbol{v} + \boldsymbol{F}(t)$$

- 摩擦力来源：大粒子前端与后端的碰撞频率不同
- 当外力为0时，粒子归于静止
- 实际上应为布朗运动：还需额外的随机力：

$$m\frac{d\boldsymbol{v}}{dt} = -\gamma\boldsymbol{v} + \boldsymbol{F}(t) + \boldsymbol{R}(t)$$

- 对随机力的约束：

  (1) $\langle \boldsymbol{R}(t) \rangle = 0$

  (2) $\langle R(t)R(t+\tau) \rangle = 0,\ \tau > 0$　无时间关联

  (3) R的取值遵守高斯分布。

运动方程II

- 随机力具体形式

$$P[R(t)]|_{t_0<t<t_1} \propto e^{-\frac{1}{2q}\int_{t_0}^{t_1} dt\, R^2(t)}$$

- 时间关联

$$\langle R_n R_m \rangle = \frac{\int dR_n dR_{n+1} \cdots dR_m \exp\left(-\frac{1}{2q}\sum_{\ell=n}^{m} R_\ell^2 \Delta t\right) R_n R_m}{\int dR_n dR_{n+1} \cdots dR_m \exp\left(-\frac{1}{2q}\sum_{\ell=n}^{m} R_\ell^2 \Delta t\right)}$$

- 结果

$$\langle R_n R_m \rangle = \frac{q}{\Delta t}\delta_{nm}$$

- 在连续情形下

$$\langle R(t)R(t+\tau) \rangle = q\delta(\tau)$$

确定展宽

- 运动方程

$$m\frac{d\boldsymbol{v}}{dt} = -m\gamma\boldsymbol{v} + \boldsymbol{R}(t)$$

- 频率域求解

$$v(\omega) = \frac{1}{m}\frac{R(\omega)}{-i\omega+\gamma}$$

- 速度关联

$$\langle v(t)v(t+\tau)\rangle = \int d\omega\, \langle v(\omega)v(-\omega)\rangle e^{-i\omega\tau} = \int d\omega\, \frac{1}{m^2}\frac{\langle R(\omega)R(-\omega)\rangle}{\omega^2+\gamma^2} e^{-i\omega\tau}$$

- $\langle R(t)R(t+\tau)\rangle = q\delta(\tau) \Rightarrow \langle R(\omega)R(-\omega)\rangle = \frac{q}{2\pi}$
- $\langle v(t)v(t+\tau)\rangle = \frac{q}{2m^2\gamma}e^{-\gamma\tau}$
- $\frac{1}{2}m\langle v(t)v(t)\rangle = \frac{1}{2}k_BT \Rightarrow q = 2\gamma mk_BT$

Verlet算法

- 运动方程

$$m\frac{d\boldsymbol{v}}{dt} = -m\gamma\boldsymbol{v} + \boldsymbol{R}(t) + F(t)$$

- 假定在一个时间步长h之内$\boldsymbol{R}(t)$为常量（注：按照高斯分布来获得）。
- $m\big(r(t+h) + r(t-h) - 2r(t)\big) = -h^2 m\gamma \frac{r(t+h)-r(t-h)}{2h} + h^2 \frac{R_+ + R_-}{2} + h^2 F(t)$

- $m\left(1+\frac{\gamma h}{2}\right) r(t+h) + m\left(1-\frac{\gamma h}{2}\right) r(t-h) = 2mr(t) + h^2\left(F(t) + \frac{R_+ + R_-}{2}\right)$