

第六章 分子动力学方法

Molecular Dynamics Simulations

第一节 引言

计算机模拟分类：

(1) 随机模拟方法。

优点：随机模拟方法计算的程序简单，占内存少，但是该方法难于处理非平衡态的问题。

(2) 分子动力学方法（Molecular Dynamics或简称MD）。

可以处理非平衡态问题。但是使用该方法的程序较复杂，计算量大，占内存也多。

分子动力学方法利用牛顿古典力学来计算许多分子在相空间中的轨迹。

分子动力学简介

1. 分子动力学是在原子、分子水平上求解多体问题的重要的计算机模拟方法。
2. 通过求解所有粒子的运动方程，分子动力学方法可以用于模拟与粒子运动路径相关的基本过程。
3. 在分子动力学中，粒子的运动行为是通过经典的Newton运动方程所描述。

第二节 粒子运动方程的数值求解

粒子体系的运动方程——Lagrangian方程

1. 定义Lagrangian函数为

$$\mathcal{L} = \mathcal{K} - \mathcal{V} = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2$$

则运动的Lagrangian方程为

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_k} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_k} = 0$$

粒子的运动方程-Lagrangian方程

$$p_k = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_k}$$

$$\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \sum_k \dot{q}_k p_k - \mathcal{L}(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}})$$

$$q_k = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_k} \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_k}$$

单原子的牛顿运动方程

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i}$$

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{f}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} \mathcal{V}$$

Verlet algorithm

$$r(t+\Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + (1/2)a(t)\Delta t^2 \quad (1)$$

$$r(t-\Delta t) = r(t) - v(t)\Delta t + (1/2)a(t)\Delta t^2 \quad (2)$$

将上面两式相加，得到：

$$r(t+\Delta t) = 2r(t) - r(t-\Delta t) + a(t)\Delta t^2 \quad (3)$$

$$v(t+\Delta t) = v(t) + a(t)\Delta t + (1/2)b(t)\Delta t^2 \quad (4)$$

$$a(t+\Delta t) = a(t) + b(t)\Delta t \quad (5)$$

将 (5) 式的 $b(t)$ 代入 (4)，得到：

$$v(t+\Delta t) = v(t) + (1/2)[a(t) + a(t+\Delta t)] \Delta t \quad (6)$$

其他求解算法:

- Leap-frog algorithm

$$r(t+\Delta t) = r(t) + v(t+(1/2)\Delta t) \Delta t$$

$$v(t+(1/2)\Delta t) = v(t-(1/2)\Delta t) + a(t) \Delta t$$

- Beeman's algorithm

$$r(t+\Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + (2/3)a(t)\Delta t^2 - (1/6)a(t-\Delta t)\Delta t^2$$

$$v(t+\Delta t) = v(t) + v(t)\Delta t + (1/3)a(t)\Delta t + (5/6)a(t)\Delta t - (1/6)a(t-\Delta t)\Delta t$$

第三节 分子动力学模拟的基本步骤

分子动力学模拟的实际步骤可以划分为四步：设定模拟所采用的模型；给定初始条件；趋于平衡的计算过程；宏观物理量的计算。

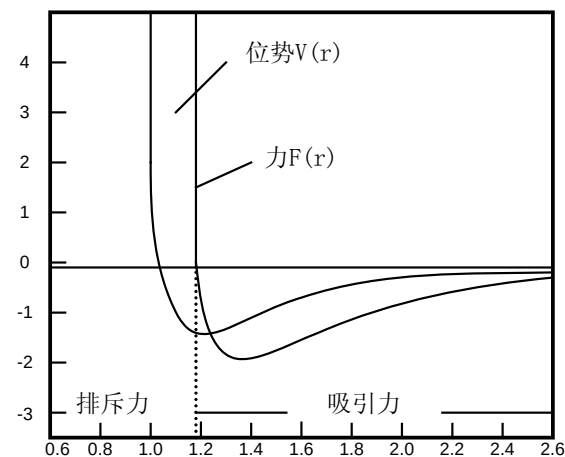
1. 模拟模型的设定

硬球势

$$U(r) = \begin{cases} +\infty, & \text{如果 } r < \sigma, \\ 0, & \text{如果 } r \geq \sigma. \end{cases}$$

Lennard-Jones型势

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$



- ❖ 根据经典物理学的规律我们就可以知道在系综模拟中的守恒量。
- ❖ 微正则系综的模拟中能量、动量和角动量均为守恒量。在此系综中他们分别表示为：

$$E = \sum_i \left[\frac{1}{2} m (\dot{\vec{r}}_i)^2 + V(\vec{r}_i) \right] \quad \vec{P} = \sum_i \vec{p}_i \quad \vec{M} = \sum_i \vec{r}_i \times \vec{p}_i$$

元胞

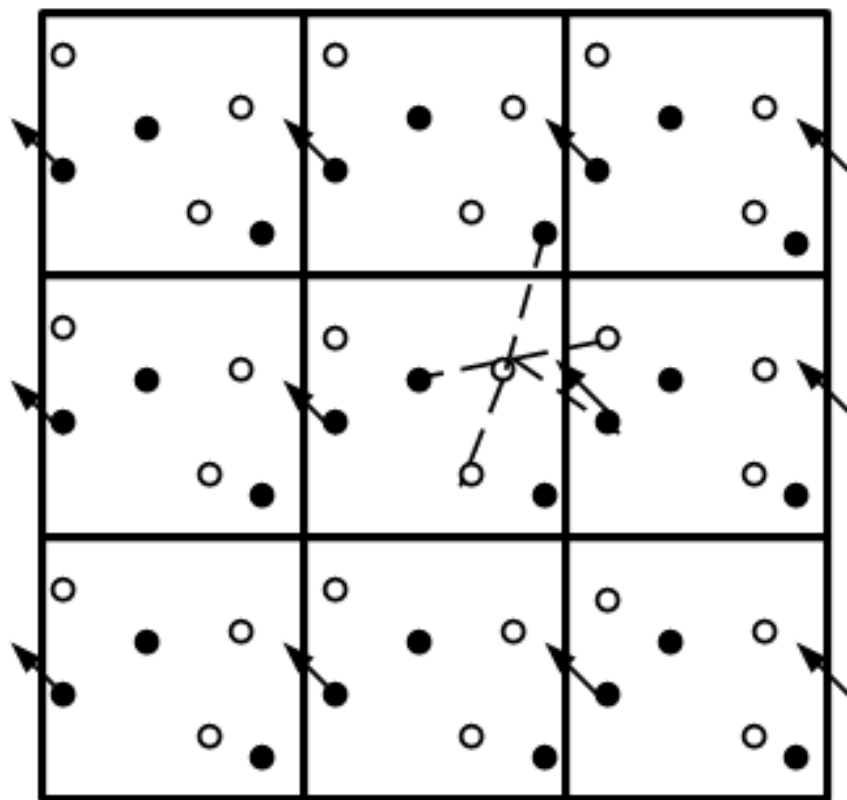
$$V = L^3$$

周期性边界条件,

$$A(\mathbf{x}) = A(\mathbf{x} + \mathbf{n}L), \mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3) \Big|$$

最小像力约定,

$$r_{ij} = \min(|\vec{r}_i - \vec{r}_j + \vec{n}L|)$$



分子动力学模拟的最小像力约定示意图

2. 给定初始条件

给定粒子的初始位置和速度的数值：

- (1) 令初始位置在差分网格格子上，初始速度从玻尔兹曼分布随机抽样得到。
- (2) 令初始位置随机地偏离差分网格格子，初始速度为零。
- (3) 令初始位置随机地偏离差分网格格子，初始速度从玻尔兹曼分布随机抽样得到。

3. 趋于平衡

使系统达到平衡，模拟中需要一个趋衡过程。在这个过程中，我们增加或从系统中移出能量，直到系统具有所要求的能量。

4. 宏观物理量的计算

$$\bar{A} = \lim_{t' \rightarrow \infty} \frac{1}{(t' - t_0)} \int_{t_0}^{t'} d\tau A(\{\vec{r}^{(N)}(\tau)\}, \{\vec{p}^{(N)}(\tau)\})$$

$$\bar{E}_k = \lim_{t' \rightarrow \infty} \frac{1}{(t' - t_0)} \int_{t_0}^{t'} d\tau E_k(\{\vec{p}^{(N)}(\tau)\})$$

$$\Rightarrow \bar{E}_k = \frac{1}{n - n_0} \sum_{\mu > n_0}^n \sum_{i=1}^N \frac{(p_i^2)^{(\mu)}}{2m}$$

$$\bar{U} = \frac{1}{n - n_0} \sum_{\mu > n_0}^n \sum_{i < j} u(r_{ij}^{(\mu)})$$

第四节 平衡态分子动力学模拟

1. 微正则系综的分子动力学模拟

粒子数恒定、体积恒定、能量恒定、整个系统的总动量恒等于零。

分子动力学模拟步骤如下（Verlet算法）：

（1）给定初始空间位置。

（2）计算在第步时粒子所受的力。

（3）利用如下公式，计算在第步时所有粒子所处的空间位置。

$$\vec{r}_i^{(n+1)} = 2\vec{r}_i^{(n)} - \vec{r}_i^{(n-1)} + \vec{F}_i^{(n)} h^2 / m$$

（4）计算第步的速度 $\vec{v}_i^{(n)} = (\vec{r}_i^{(n+1)} - \vec{r}_i^{(n-1)}) / 2h$

（5）返回到步骤（2），开始下一步的模拟计算。

Verlet算法的速度形式:

(1) 给定初始空间位置 $\{\vec{r}_i^{(1)}\}$ 。

(2) 给定初始速度 $\{\vec{v}_i^{(1)}\}$ 。

(3) 利用公式:

$$\vec{r}_i^{(n+1)} = \vec{r}_i^{(n)} + h\vec{v}_i^{(n)} + \vec{F}_i^{(n)} h^2 / 2m$$

计算在第n+1步时所有粒子所处的空间位置 $\{\vec{r}_i^{(n+1)}\}$ 。

(4) 计算在第n+1步时所有粒子的速度:

$$\vec{v}_i^{(n+1)} = \vec{v}_i^{(n)} + h(\vec{F}_i^{(n+1)} + \vec{F}_i^{(n)}) / 2m$$

(5) 返回到步骤 (3)，开始第n+2步的模拟计算。

速度标度因子:

$$\beta = \left[\frac{T^*(N-1)}{16 \sum_i v_i^2} \right]^{1/2}$$

2. 正则系综的分子动力学模拟

速度标度因子:

$$\beta = \left[\frac{(3N-4)kT}{\sum_i m v_i^2} \right]^{1/2}$$

正则系综分子动力学的模拟具体步骤:
(Verlet算法的速度形式)

- (1) 给定初始空间位置，，
- (2) 给定初始速度，
- (3) 利用公式：

$$\vec{r}_i^{(n+1)} = \vec{r}_i^{(n)} + h\vec{v}_i^{(n)} + \vec{F}_i^{(n)} h^2 / 2m$$

计算在第n+1步时所有粒子所处的空间位置，

- (4) 计算在第步时所有粒子的速度：

$$\{\vec{v}_i^{(n+1)} = \vec{v}_i^{(n)} + h(\vec{F}_i^{(n+1)} + \vec{F}_i^{(n)}) / 2m\}$$

动能和速度标度因子：

$$E_k = \frac{1}{2} \sum_i m(v_i^{(n+1)})^2 \quad \beta = \left[\frac{(3N-4)kT}{\sum_i m(v_i^{(n+1)})^2} \right]^{1/2}$$

- (5) 计算将速度乘以标度因子的值，并让该值作为下一次计算时，第n+1步粒子的速度 $\{\vec{v}_i^{n+1} \beta\} \rightarrow \{\vec{v}_i^{n+1}\}$ 。

- (6) 返回到步骤（3），开始第n+2步的模拟计算。

Thank You!