

准分子动力学*

史友进

(盐城工学院 基础科学部,江苏 盐城 224003)

摘要:分子动力学计算机模拟是研究复杂凝聚态系统的有力工具,但存在着时间尺度和空间尺度小的局限性。准分子动力学方法,有望成为研究凝聚态系统的跨尺度问题的有力工具。对径受压圆盘的算例表明,准分子动力学方法在解决大尺度力学问题时是有效的。

关键词:准分子动力学;势函数;弹性波;跨尺度力学

中图分类号:O561

文献标识码:A

文章编号:1671-532X(2003)01-0012-04

分子动力学计算机模拟是研究复杂凝聚态系统的有力工具,已经被成功地用来研究材料性能和制备等^[1]。模拟的内容有晶格畸变^[2,3]、晶粒生长^[4]、弹性模量^[3]、拉(压)应力—应变关系^[5]、蠕变行为^[6]、高温变形行为、扩散^[7]、沉积^[8]、烧结^[9]、固结^[11]等。但是,由于受计算机功能的限制,分子动力学一般只能模拟少量原子的系统和纳/皮秒时间内的非平衡过程,因此存在着时间尺度和空间尺度上的局限性。

我们基于质心运动定理、统计原理和分子建模的思想,提出一种准分子动力学新方法,试图解决分子动力学在时间尺度和空间尺度上的局限性,使准分子动力学成为研究凝聚态非线性系统跨尺度问题的有力工具。

1 准分子动力学

由 N 个微粒子(原子或分子)组成的系统,在经典力学条件下,系统的动力学行为由牛顿运动定律描述:

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (1)$$

式中 m_i 为第 i 个微粒子的质量, $\mathbf{r}_i$ 为第 i 个微粒子的位置矢量, $\mathbf{F}_i$ 为第 i 个微粒子受到的合力。 $\mathbf{F}_i$ 可由微粒子间的总相互作用势能 $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N)$ 求得:

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_i U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2)$$

式中 ∇_i 为对变量 $\mathbf{r}_i$ 求梯度。微粒子间的总相互作用势能 $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ 可以通过求解微粒子的多体薛定谔方程得到,也可以采用经验势函数。为了讨论问题方便,又不失一般性,本文采用简单的Lennard-Jones型对势:

$$u(\mathbf{r}_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3)$$

式中 $-\epsilon$ 是对势的最小值,这个值出现在 $r_{ij} = 2^{1/6}\sigma$ 处。 σ, ϵ 分别为特征距离、特征能量,通常被取为分子动力学模拟中的长度标度单位、能量标度单位。由(3)式可求得第 i 个与第 j 个微粒间的相互作用力为

$$\mathbf{F}_a = 48 \left(\frac{\epsilon}{\sigma^2} \right) \left[\alpha_i - \alpha_j \right] \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^4 - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^8 \quad \alpha = x, y, z \quad (4)$$

由上式可得时间标度单位 τ 为 $(\frac{m\sigma^2}{48\epsilon})^{1/2}$ 。氩原子的时间标度单位约为 3×10^{-12} s。在一定初始条件下,对(1)式的求解常采用的方法有Euler法、Gear法、Verlet法和Leap frog法等。积分步长约为 10^{-14} s,且其取值对模拟结果影响很大,必须谨慎处理。受计算机内存和速度的限制,上述分子动力学方法通常只能用来研究皮秒时间尺度上的动力学问题。

为了拓展分子动力学研究功能,我们提出把若干微粒子组合成准分子,这样就可以调整准

* 收稿日期:2002-11-25

作者简介:史友进(1960-)男,江苏海安人,盐城工学院副教授,南京航空航天大学在读博士研究生。

分子的质量、特征距离和特征能量,从而可以调整分子动力学模拟的时间标度单位,使得较长时间尺度和较大空间尺度上的动力学问题可以用分子动力学方法进行研究。

根据质心运动定理,准分子的质心运动方程为

$$m\ddot{\mathbf{r}}_i^q = \mathbf{F}_i^q \quad (i = 1, 2, \dots, N^q) \quad (5)$$

式中 $\mathbf{F}_i^q$ 为作用于准分子的合外力:

$$\mathbf{F}_i^q = \sum_{j=1}^{(j+1)^q-1} \mathbf{F}_i \quad (6)$$

2 准分子势

定义准分子势 $U(\mathbf{r}_1^q, \mathbf{r}_2^q, \dots, \mathbf{r}_i^q, \dots, \mathbf{r}_N^q)$ 满足

$$\mathbf{F}_i^q = -\nabla_i U(\mathbf{r}_1^q, \mathbf{r}_2^q, \dots, \mathbf{r}_i^q, \dots, \mathbf{r}_N^q) \quad (7)$$

据(6)式和(2)式,有

$$\nabla_i U^q(\mathbf{r}_1^q, \mathbf{r}_2^q, \dots, \mathbf{r}_i^q, \dots, \mathbf{r}_N^q) = \sum_{j=1}^{(j+1)^q-1} \nabla_i U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (8)$$

式中 ∇_i 为对变量 $\mathbf{r}_i$ 求梯度,式中 ∇_j 为对变量 $\mathbf{r}_i^q$ 求梯度。上式给出了由微粒子间的总相互作用势能 $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N)$ 求准分子总相互作用势 $U(\mathbf{r}_1^q, \mathbf{r}_2^q, \dots, \mathbf{r}_i^q, \dots, \mathbf{r}_N^q)$ 的方程组,准分子总相互作用势 $U(\mathbf{r}_1^q, \mathbf{r}_2^q, \dots, \mathbf{r}_i^q, \dots, \mathbf{r}_N^q)$ 物理意义是准分子在系统内的外势能之和。

注意到,微粒子间的总相互作用势能 $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N)$ 与准分子总相互作用势 $U(\mathbf{r}_1^q, \mathbf{r}_2^q, \dots, \mathbf{r}_i^q, \dots, \mathbf{r}_N^q)$ 一般情况下不相等,这是由于准分子具有内势能所致。定义准分子的总内势能 $U_i^q(\mathbf{r}_1^q, \mathbf{r}_2^q, \dots, \mathbf{r}_i^q, \dots, \mathbf{r}_N^q)$ 为 $U_i^q(\mathbf{r}_1^q, \mathbf{r}_2^q, \dots, \mathbf{r}_i^q, \dots, \mathbf{r}_N^q) = U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N) - U^q(\mathbf{r}_1^q, \mathbf{r}_2^q, \dots, \mathbf{r}_i^q, \dots, \mathbf{r}_N^q)$ (9)

准分子多体势的一般形式为

$$U_j^q = \frac{1}{2} \sum_k \phi(r_{jk}) + \sum_{l,m} F(r_{jl}, r_{jm}, r_{lm}) + \dots \quad (10)$$

式中 $\phi(r_{jk})$ 为对势, $F(r_{jl}, r_{jm}, r_{lm})$ 为三体势, $\dots$ 。 $\phi(r_{jk})$ 及 $F(r_{jl}, r_{jm}, r_{lm})$ 中有若干待定常数,可由初始稳定条件、弹性常数等确定,参照文献[11]。

3 准分子动力学模拟

准分子动力学模拟必须考虑的几个关键性问

题主要是准分子势函数的选取和参数确定、模拟尺度的标度、积分算法、边界条件的处理和多尺度处理方法等。

根据分子力场理论,考虑原子间距和多体原子键间角度两个硬自由度,在其参考平衡位处取二次泰勒展开即可获得简单分子力场的势函数为

$$U_j^q = A \sum_k \frac{1}{2} \left(\frac{r_{jk} - r_e}{r_e} \right)^2 + B \sum_{l,m} \left(\frac{r_{lm}^2 - r_{jl}^2 - r_{jm}^2}{2r_{jl}r_{jm}} \right) \quad (11)$$

式中 A 、 B 为待定常数。在实际分子力学中, r_e 为分子平衡间距;用于准分子系统, r_e 则为相邻两个准分子的间距,其值视所研究问题适当选取。求和对最邻近准分子进行。对具有立方对称结构的 Al, 不为零的弹性常数 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{44} 分别为 106.78 GPa、60.74 GPa、28.21 GPa。按参考文献[11]方法得到 A 、 B 分别为 45.79 GPa、7.60 GPa。

设准分子运动方程为

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = -\frac{\gamma}{m} \mathbf{v}_j + \frac{1}{m} \sum_{i < j} \mathbf{F}_{ij} \quad (12)$$

式中 γ 为阻尼系数。采用二步法,可得积分递推公式,从而可进行准分子动力学模拟。

4 对径受压圆盘的研究示例

对径受压圆盘可以作为一个标准模型,取势函数(15)为例演示准分子动力学模拟。

设 Al 圆盘直径为 50 mm,厚 0.5 mm,受 3×10^4 N 的对径压力。将圆盘离散化为 7525 个准分子,那么,准分子动力学模拟的长度标度单位为 0.51 mm,时间标度单位为 2×10^{-7} s。模拟选取的阻尼系数为 0.15,积分时间步长为 0.05τ ,自 $t = 0$ 时开始加恒载,模拟准分子势能随时间的变化。压载荷分别施加在最上部和最下部的两个准分子上。模拟结果如图 1(a)~(d)所示,图中右边灰色色条采用能量标度单位标度,单位为 45.79 GPa。

模拟结果表明,对径受压圆盘自 $t = 0$ 时开始加恒载后,弹性波自加载处传出,在圆盘内作衰减传播,最终达到平衡。由图 1(a)可见,当 $t = 5\tau$ 时,弹性波自加载处传出,其前端已经分离出一个波峰。图 1(b)和图 1(c)显示,当 $t = 10\tau$ 和 $t = 15\tau$ 时,前端已经分离出三个清晰的波峰,并向前传播,后面继续分离出的波峰已经相对较弱,不能清晰分辨。图 1(d)为 $t = 20\tau$ 时前端三个波峰相遇并干涉图样。这说明,运用准分子动力学方法

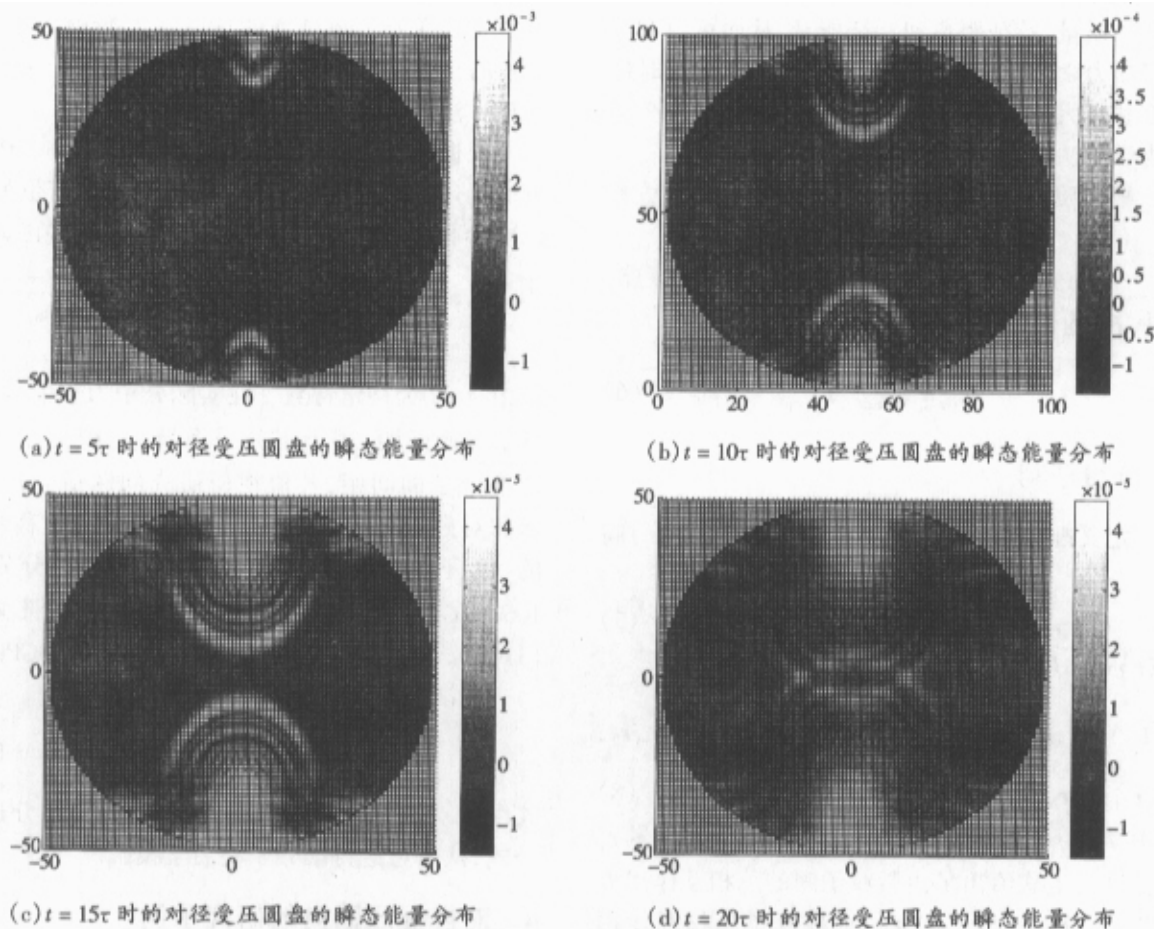


图 1 对径受压圆盘中弹性波的传播和干涉过程

Fig.1 Propagation and interference of elastic wave in a disc subject to a pair opposite compressed loading

能够方便地演示对径受压圆盘受压后应变能在盘中传播、干涉的动态过程,并获得系统的静力平衡的能量、应力及应变分布。

5 讨论与结论

(1) 准分子动力学方法基于质心运动定理、统计原理和分子建模的思想,理论推导简明,物理概念清晰。

(2) 对径受压圆盘的研究示例表明,准分子动力学方法运用于研究大尺度动力学问题和静力学问题都是有效的。比较而言,准分子动力学方法用于研究大尺度动力学问题效率较高,用于研究大尺度静力学问题需要适当选择阻尼系数。

(3) 准分子动力学方法既可以运用于研究线性问题,又可以运用于研究非线性问题。研究的关键是准分子势函数的确定。准分子势函数的确定可参考分子动力学势函数,如 Lennard—Jones 势、Morse 势、Brenner 势、嵌入原子势等。

(4) 准分子动力学方法既可以运用于研究单一尺度的力学问题,又可以运用于研究多尺度的力学问题。多尺度力学问题的准分子动力学模拟方案有多种:一是局部细化,通过边界适当连接,这种方案不涉及异种准分子间的相互作用势;二是局部细化,不确定边界,直接用异种准分子间的相互作用势实现无缝连接;三是借鉴无网格有限元方法,建立全局可变尺度的准分子动力学方法。

参考文献:

- [1] 文玉华,周富信,刘曰武. 纳米材料的研究进展[J]. 力学进展, 2001, 31(1): 47-61.
- [2] Thomas G J, Siegel R W, Eastman J A. Grain boundary in nanophase palladium: high resolution electron microscope and image simulation[J]. Scripta Metallurgica et materialia, 1990, 24: 201-206.
- [3] 常明, 杨保和, 常皓. 纳米微观畸变与弹性模量的模拟研究[J]. 物理学报, 1999, 48(7): 1215-1222.
- [4] Phillpot S R, Wolf D, Gleiter H. Molecular - dynamics of the synthesis and characterization of a fully dense, three - dimensionally

- nanocrystalline materials[J]. Journal of applied physics , 1995 , 78(2) : 847 – 861 .
- [5] Schiotz J , Tolla F D , Jacobsen W . Softening of nanocrystalline metals at very small grain size[J]. Nature , 1998 , 391 : 561 – 563 .
- [6] Swygenhoven H V , Caro A . Molecular dynamics computer simulation of nanophase Ni : structure and mechanical properties[J]. Nanostructured materials , 1997 , 9 : 669 – 672 .
- [7] Faux D A . Molecular dynamics studies of sodium diffusion in hydrated Na – Zeolite – 4A[J]. Journal of Physics Chemistry B , 1998 , 102 : 10658 – 10662 .
- [8] Kelchner C L , Depristo A E . Molecular dynamics simulation of low energy cluster deposition during diffusionlimited thin growth[J]. Nanostructured Materials , 1997 , 8(3) : 253 – 268 .
- [9] Zang P , Zajac S , Clapp P C , Rifkin J A . Nanoparticle sintering simulations[J]. Materials Science and Engineering A , 1998 , 252 : 301 – 306 .
- [10] Chen C Y , Ding J Q . Molecular dynamics studies on dislocation in crystallites of nanocrystalline α – iron[J]. Nanostructured Materials , 1998 , 10(2) : 205 – 215 .
- [11] Heermann D W . Computer Simulation Methods in Theoretical Physics[M]. Berlin : Springer – Verlag , 1990 .

Quasi – molecular Dynamics

SHI You-jin

(Department of Basic Science of Yancheng Institute of Technology , Jiangsu Yancheng 224003 , China)

Abstract : A new multi – scales quasi – molecular dynamics method is proposed . The method is based on molecular potential functions and time – space – scale correlation . A declining elastic wave propagation in a disc subjected to a pair opposite concentrate compressive loading symmetrically is simulated with the method . The method is a powerful tool to solve macro – scale dynamic problems and convenient to transform from micro – scales to macro – scales .

Keywords : quasi – molecular dynamics ; potential function ; stress wave ; multi – scales mechanics

(上接第 3 页)

- [4] 陈春生 . 用 Navier – Stokes 运动方程求解环形流道中的变质量流动[J] , 化学工程 , 1985 (2) : 7 – 12 .
- [5] Acrivos A , Baleock B D , Pigford R L . Flow Distribution in Manifold[J] . Chem . Eng . Sci . , 1959 , 10 : 112 .
- [6] 陈敏恒 , 丛德兹 , 方图南 . 化工原理 (上) [M] . 北京 : 化学工业出版社 , 1984 .
- [7] 吕志敏 , 李春忠 , 张曙明 . 环形分布器气体的流动及气流均布[J] . 化学工程 , 2001 (2) : 26 – 30 .

Approximate Theoretic Analysis of the Gas Pressure Distribution in a Circle Distributor⁺

LU Zhi-min¹ , LI Chun-zhong² , CONG De-zhi²

(1 . Department of Building Material Engineering of Yancheng Institute of Technology , Jiangsu Yancheng 224003 , China , 2 . East China University of Science and Technology , Shanghai 200237 , China)

Abstract : An approximate theoretic analysis on the pressure distribution of a mass variable flow in a circle distributor was made on the basis of its experiment study . According to the principle of momentum balance , A mathematic model for predicting the pressure distribution of the mass variable flow in the circle distributor was set up , and the model parameters was fitted by experiment data . The predicted value of the model was consistent with that measured by experiment .

Keywords : circle distributor ; mass variable flow ; pressure distribution