

1003-7713/2002/04-295-5

约束条件下的硬球流体*

诸蔚朝**, 李卫华, 马红孺

(上海交通大学理论物理研究所, 上海 200240)

摘要: 利用密度泛函理论和分子动力学方法, 对处于两平行硬墙之间的硬球流体的密度分布进行了计算. 通过比较两种方法的结果, 发现在墙之间距离较大时, Rosenfeld 密度泛函理论的结果与分子动力学模拟的结果符合很好; 当两堵墙间的距离很小时, 这两个结果之间存在明显的不一致. 另外, 还研究了约束条件下密度分布的结构.

关键词: 硬球流体; 密度泛函理论(DFT); 分子动力学(MD)

中图分类号: O64 **文献标识码:** A

1 引言

1964年, Hohenberg 和 Kohn 对量子多体问题的基态证明了两个严格定理^[1], 建立了密度泛函理论(Density Functional Theory, 以下简称 DFT). 这两个定理指出, 量子多体系统的基态能量是粒子密度的泛函, 而密度和外势一一对应. DFT 随后在各个方向都有推广, 已经成为处理固体电子态(能带理论)的理论基础^[2]. 1966年 Mermin 把它推广到有限温度^[3], 指出多体系统的自由能是密度的泛函, 且密度与外势一一对应. 过去几十年里, DFT 被大量地应用于非均匀经典流体的研究, 取得了许多成果, 加深了人们对非均匀经典流体的理解^[4-7]. 同时, 这一方法也用于固液相变的研究^[8], 非均匀量子液体问题的研究^[9,10], 如磁约束玻色-爱因斯坦气体的凝聚^[11], 磁约束简并费米气体^[12]等.

密度泛函形式的构造是应用 DFT 理论的关键, 只要得到了系统的自由能密度泛函的形式, 就可以求出所有其他热力学量, 如自由能^[13]、化学势、直接关联函数^[14]等. 对于一般的多体系统, 常用的构造自由能泛函的方法有局域密度泛函近似(LDA)^[9,10]、加权密度平均近似^[15,16]等. 对于每一种具体的相互作用需要构造相应的密度泛函形式. 一种简单的相互作用系统是硬球系统. 对于这种系统, Rosenfeld 给出了加权密度平均形式的自由能泛

函形式^[17], 这一泛函形式在各种不同几何体中的硬球流体的复杂的热力学性质^[18,19]可以得到限制, 其结果与 Monte Carlo 或分子动力学模拟的结果非常一致, 得到广泛的应用. 对于其它形式的相互作用, 也有许多很好的泛函形式, 如 Lennard-Jones 流体^[20]、带电流体^[21]等.

本文将分别用 Rosenfeld 密度泛函理论和分子动力学理论研究由两平行硬墙约束的硬球流体系统. 通过计算在不同墙距离之间的硬球流体的密度分布, 我们发现当墙距离非常小的时候, Rosenfeld 密度泛函的结果与模拟结果有明显差异, 从而给出 Rosenfeld 泛函的适用范围.

2 Rosenfeld 密度泛函理论

我们给出要研究的系统的密度泛函描述. 考虑约束于两无限大平行硬墙之间的均匀硬球流体, 我们的目的是研究其平衡密度分布系统的巨正则势, 它可以写成: $\bar{\Omega}$

$$\bar{\Omega}[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') [V_{\text{ext}}(\vec{r}') - \mu] \quad (1)$$

其中, μ 为化学势; V_{ext} 为两个硬墙之间的外势:

$$V_{\text{ext}} = \begin{cases} \infty, & z < R, Z > L - R \\ 0, & \text{others} \end{cases} \quad (2)$$

z 为垂直于墙的坐标. F 为自由能, 写为两项的和:

* 国家自然科学基金和上海市科委资助课题. ** 通讯联系人, E-mail: zwzsytu@263.net

收稿日期: 2001-08-20; 修回日期: 2002-01-14.

$$F[\rho(\vec{r})] = F_{id}[\rho(\vec{r})] + F_{ex}[\rho(\vec{r})] \quad (3)$$

其中 F_{id} 为理想气体部分的贡献:

$$\beta F_{id} = \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') [\ln(\lambda^3 \rho(\vec{r}') - 1)] \quad (4)$$

其中, $\lambda = \left(\frac{2\pi\beta\hbar^2}{m}\right)^{1/2}$ 为热波长; $\beta = \frac{1}{K_B T}$, K_B 为 Boltzmann 常数; F_{ex} 为相互作用对自由能的贡献, 与相互作用的具体形式有关, 对于硬球流体, Rosenfeld 建议的基于加权密度平均的泛函形式为^[20]:

$$\beta F_{ex}[\rho(\vec{r})] = \int d\vec{r} \Phi[n_\alpha(\vec{r})] \quad (5)$$

其中, 标量权重密度 $n_\alpha(\vec{r})$ 需要四个, 形式为:

$$n_\alpha(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \omega^{(\alpha)}(\vec{r} - \vec{r}') \quad (6)$$

$$\alpha = 0, \dots, 3$$

还需要两个矢量权重密度 $\vec{n}_\alpha(\vec{r})$ 度:

$$\vec{n}_\alpha(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \vec{\omega}^{(\alpha)}(\vec{r} - \vec{r}') \quad (7)$$

$$\alpha = 1, 2$$

(6) 式中的 $\omega^{(\alpha)}$ 为标量权重函数, (7) 式中的 $\vec{\omega}^{(\alpha)}$ 为矢量权重函数. 权重函数由硬球的几何参数, 如半径 R 、表面积、体积等构成, 这些量是构成硬球相互作用的特征量. Rosenfeld 泛函的标量权重函数为:

$$\omega^{(3)}(\vec{r}) = \Theta(|\vec{r}| - R) \quad (8)$$

$$\omega^{(2)}(\vec{r}) = \delta(|\vec{r}| - R) \quad (9)$$

$$\omega^{(1)}(\vec{r}) = \frac{\omega^{(2)}(\vec{r})}{4\pi R} \quad (10)$$

$$\omega^{(0)}(\vec{r}) = \frac{\omega^{(2)}(\vec{r})}{4\pi R^2} \quad (11)$$

矢量权重函数为

$$\vec{\omega}^{(2)}(\vec{r}) = \frac{\vec{r}}{|\vec{r}|} \delta(|\vec{r}| - R) \quad (12)$$

$$\vec{\omega}^{(1)}(\vec{r}) = \frac{\vec{\omega}^{(2)}(\vec{r})}{4\pi R} \quad (13)$$

对于约束于两无穷大平行硬墙的流体系统, 系统的密度只与垂直于墙的方向有关, 因此可以把与墙平行的两个空间维积分掉, 得到一个一维问题. 权重密度又可写为如下形式的一重卷积积分

$$n_\alpha(z) = \int_{-R}^R dz' \rho(z+z') \omega^{(\alpha)}(z') \quad (14)$$

这里, z 方向垂直于墙的平面. 一维的约化的权重函数 $\omega^{(\alpha)}$ 通过积分得到为:

$$\omega^{(3)}(z) = \pi(R^2 - z^2)\theta(|z| - R) \quad (15)$$

$$\omega^{(2)}(z) = 2\pi R\theta(|z| - R) \quad (16)$$

$$\vec{\omega}^{(2)}(z) = 2\pi z \vec{e}_z \theta(|z| - R) \quad (17)$$

式(5)中的 Φ 是权重密度的函数:

$$\Phi = \Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 \quad (18)$$

$$\Phi_1 = -n_0 \ln(1 - n_3) \quad (19)$$

$$\Phi_2 = \frac{n_1 n_2 - \vec{n}_1 \cdot \vec{n}_2}{1 - n_3} \quad (20)$$

$$\Phi_{3,int} = \frac{\frac{1}{3}n_2^3 - n_2 \vec{n}_1 \cdot \vec{n}_2}{8\pi(1 - n_3)^2}$$

$$= \frac{n_2^3}{24\pi(1 - n_3)^2} (1 - 3\xi^2) \quad (21)$$

其中 $\xi(\vec{r}) = \frac{|\vec{n}_2(\vec{r})|}{n_2(\vec{r})}$, 当离墙足够远时, 系统密度趋于均匀, 矢量权重函数变为零, 从而 $\xi(\vec{r}) = 0$. 矢量权重密度只有当密度非均匀时才起作用. 由方程(5)给出的密度泛函形式不能描述相变, 为此, Rosenfeld 对进行了修正, 得到了一个可以描述相变的泛函形式

$$\Phi_3 = \frac{n_2^3}{24\pi(1 - n_3)^2} (1 - 3\xi^2 + 2\xi^3) \quad (22)$$

也有人给出了其他形式的修正^[22], 这些修正除了在相变点附近外, 基本上给出相同的结果.

3 计算方法和结果

在给定化学势的条件下, 系统的平衡分布由 Ω 的极小得到, 即 $\delta\Omega/\delta\rho(\vec{r}) = 0$. 在一般问题中, 给定的通常是系统的平均密度, 而不是化学势. 对于只有单个硬墙的半无穷大系统, 墙的作用只是一个表面作用, 对化学势没有影响, 因而化学势可以由均匀系统的结果得到. 对于我们考虑的问题, 因为两平行墙之间的距离有限, 化学势和平均密度的关系偏离均匀情形, 必须在计算中定出. 实际计算时, 对于给定的墙距离, 我们先求出平均密度与化学势之间的关系, 然后对于每一给定的平均密度, 用对应的化学势进行计算. 求极小用共轭梯度方法. 首先把两墙之间的距离离散化, 每一点的密度值作为一个独立变量, 可解析得到梯度的表达式. 由于权重密度由权重函数和密度的卷积给出, 可以用快速傅立叶变换计算, 以加快计算速度^[19]. 计算精度由梯度为零来保证.

分子动力学模拟用常规的方法进行^[23], 在两个方向采用周期性边界条件, 在 z 方向的两个墙上采用全反射的边界条件. 模拟中使用的粒子数为 500 ~ 1000, 通过长时间的模拟, 统计误差和尺寸效应的误差控制在 10^{-4} .

为了比较密度泛函理论与分子动力学模拟的结果的符合情况,我们定义如下方差作为二者偏离大小的量度.

$$\bar{E} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[\frac{\rho^{\text{sim}}(z_i) - \rho(z_i)}{\rho_0} \right]^2 \quad (23)$$

其中, $z_i (i=0, 1, \dots)$, N 为 z 方向的分离数据点; ρ_0 为系统的平均密度, $\rho(z_i)$ 和 $\rho^{\text{sim}}(z_i)$ 分别为密度泛函理论和模拟方法求得的密度值.

对于平均密度 ρ_0 在 0.4 ~ 0.8 的各个平均密度,我们分别用密度泛函理论和分子动力学方法计算了各种不同墙距离下硬球流体的密度位形,并计算出了两种方法的结果之间的均方差.表1是 $\rho_0 = 0.688$ 的结果,从表中可看出,当距离较大时,均方

差非常小,例如当墙的距离为 $L = 8\sigma$ (其中 σ 为小球的直径,也是计算中所使用的单位长度) 密度泛函的结果与分子动力学模拟结果之间的 $\bar{E} = 6 \times 10^{-4}$, 与分子动力学模拟的统计误差同量级因此很难说这两种方法的结果哪一种更精确(见图1a).但随着两墙之间的距离减小,两种方法的结果的差别会越来越大.当 $L = 2.5\sigma$ 时, $\bar{E} = 0.013$.当两墙之间距离很小时, Rosenfeld 密度泛函的结果与分子动力学结果偏离不仅可以从均方差中看出,直接从密度分布也很容易观察到,当距离 $L \leq 3\sigma$ 时,密度泛函计算得到的密度曲线明显与分子动力学的结果发生偏离(图1d、e).

表1 $\rho_0 = 0.688$ 时,不同墙距离下的 DFT 结果与 MD 结果的均方差

Table 1 The mean square deviations between DFT results and MD results in systems with different wall separations, $\rho_0 = 0.688$

$L(\sigma)$	2.5	2.9	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	8.0
\bar{E}	0.013	0.009	0.008	0.004	0.003	0.003	0.003	0.0006

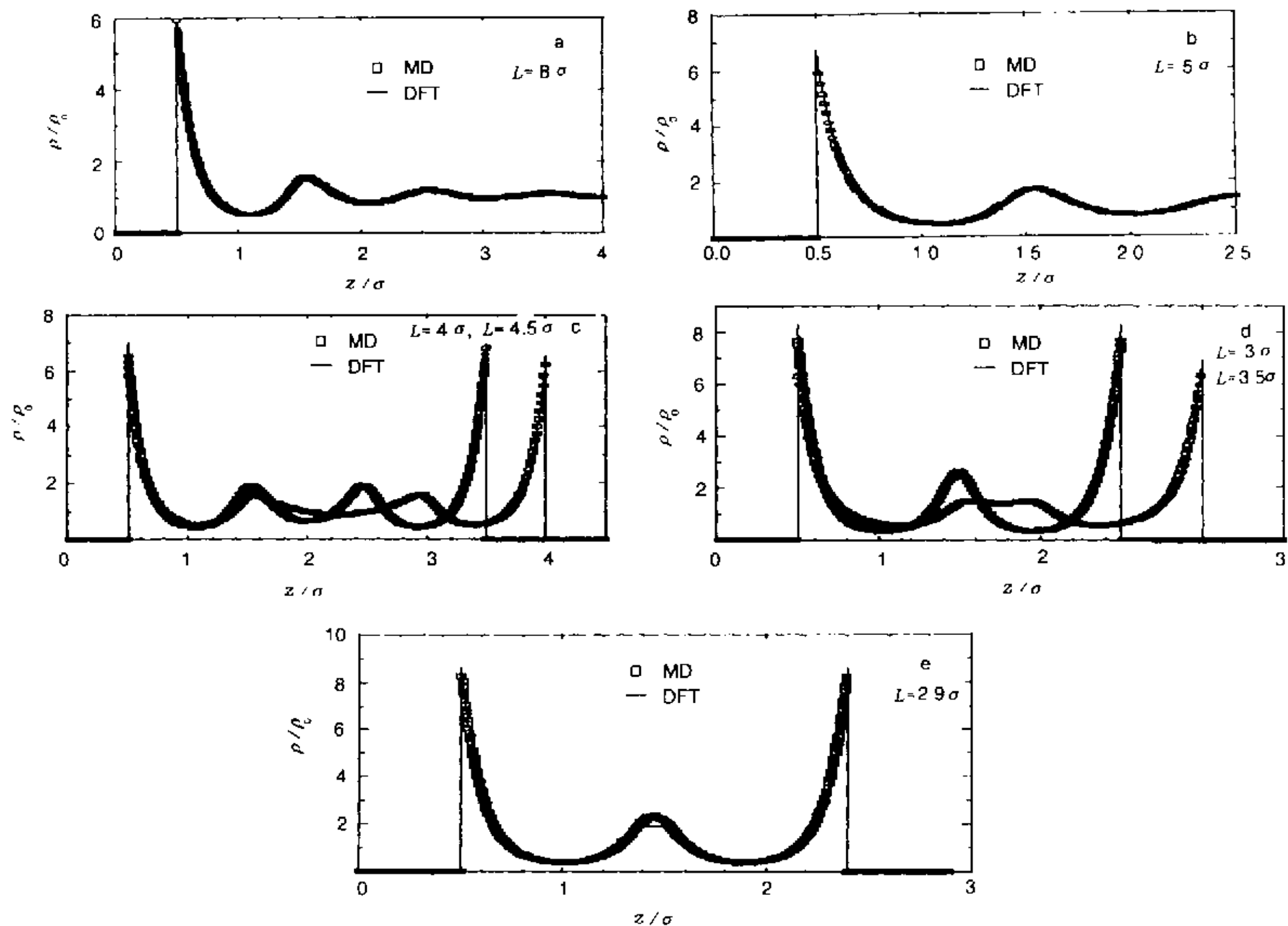


图1 $\rho_0 = 0.688$ 时系统的密度分布曲线(实线是密度泛函的结果,点是分子动力学模拟的结果)

Fig. 1 Solid line and the dots correspond to the results obtained by MD and by DFT respectively, the simulation data are almost located on the line of DFT results, $\rho_0 = 0.688$

由图1 a、b可以看出,当墙之间的距离正好为硬球直径的整数倍时,密度分布具有明显的分层结构,靠墙处的密度最大,然后每间隔一个硬球直径的距离有一个密度极大. 密度极大的幅度随距离墙越来越远而下降,当两墙的距离趋于无限时,距离墙较远的地方的密度趋于均匀. 当墙的距离偏离整数个硬球直径并变小时层状结构连续调整,密度极大偏离等间距分布,然后在中心处的极大逐步消失(奇数

个极大时)或中心处的两个相邻极大逐步合并为一个极大(偶数个极大时). 为了定量给出这种变化,我们在图2给出了第一极小的密度随两墙距离的变化关系,图3给出了第一极小的位置随两墙距离的变化关系,在图4画出了两墙中心处的密度随墙的距离的变化关系. 由此可以清楚看出墙的距离对密度分布的影响.

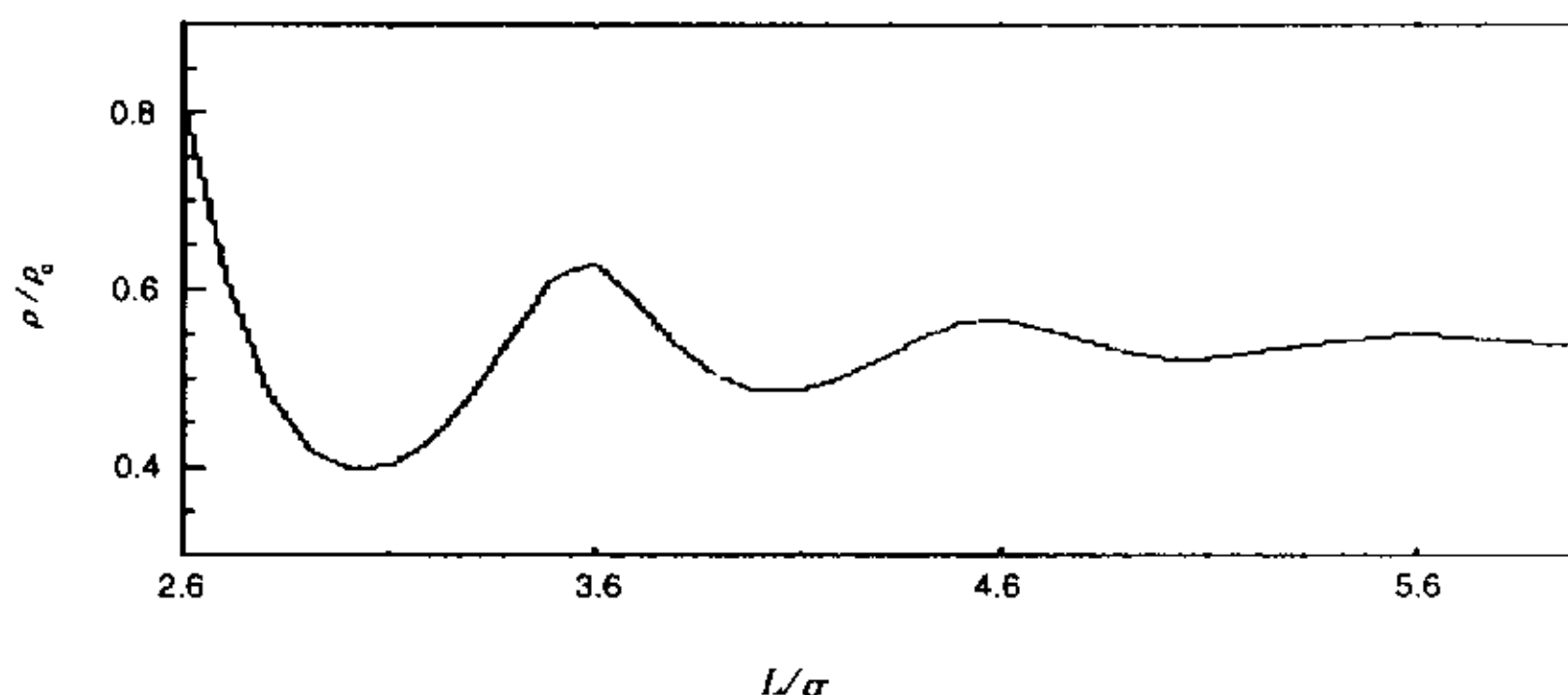


图2 $\rho_0 = 0.688$ 时墙的距离不同的系统中所得到的第一个密度极小处的密度与墙距离的关系

Fig. 2 The density at the first density minimal as function of the wall separation, $\rho_0 = 0.688$

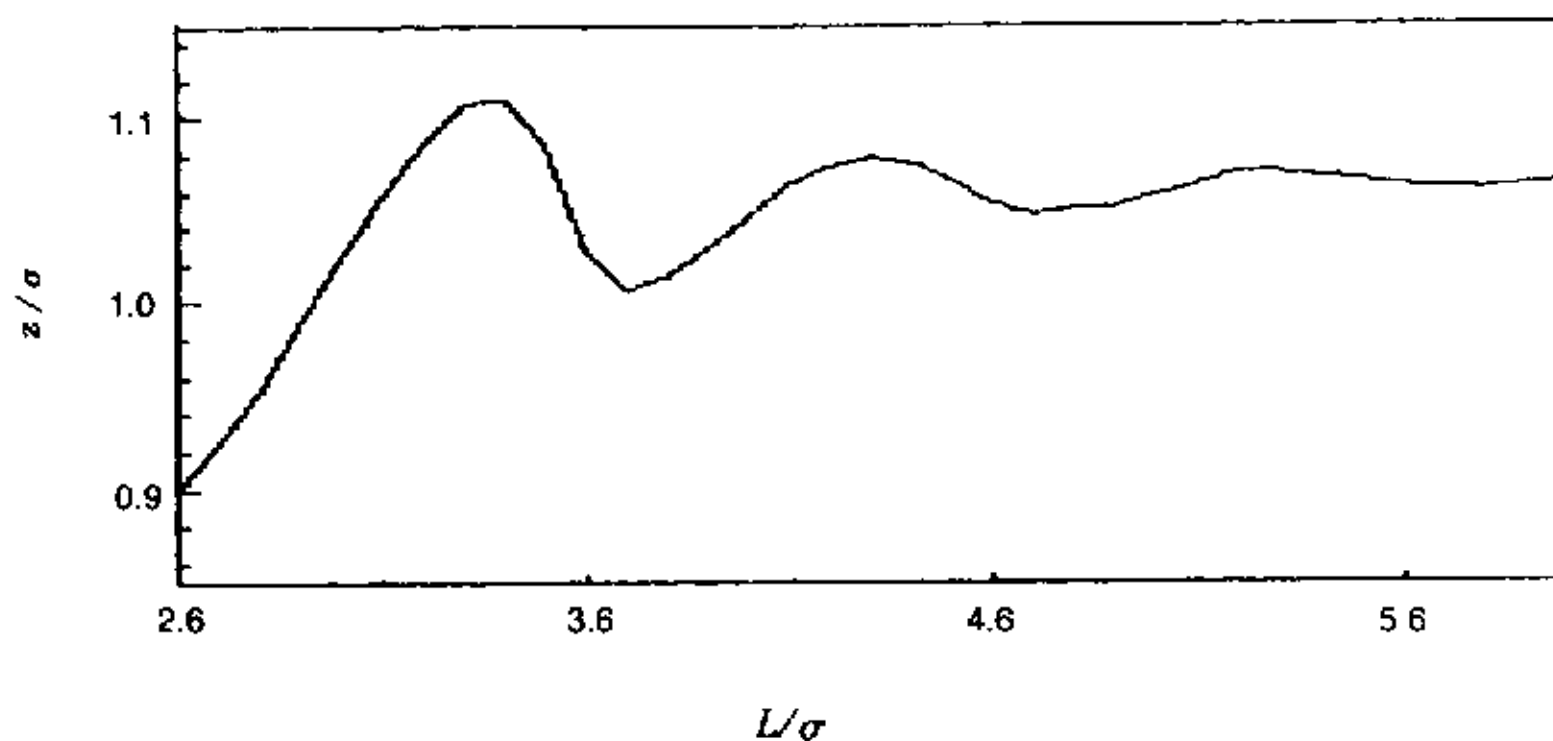


图3 $\rho_0 = 0.688$ 时墙的距离不同的系统中所得到的第一个密度极小的位置与墙距离的关系曲线

Fig. 3 The position at the first density minimal as function of the wall separation, $\rho_0 = 0.688$

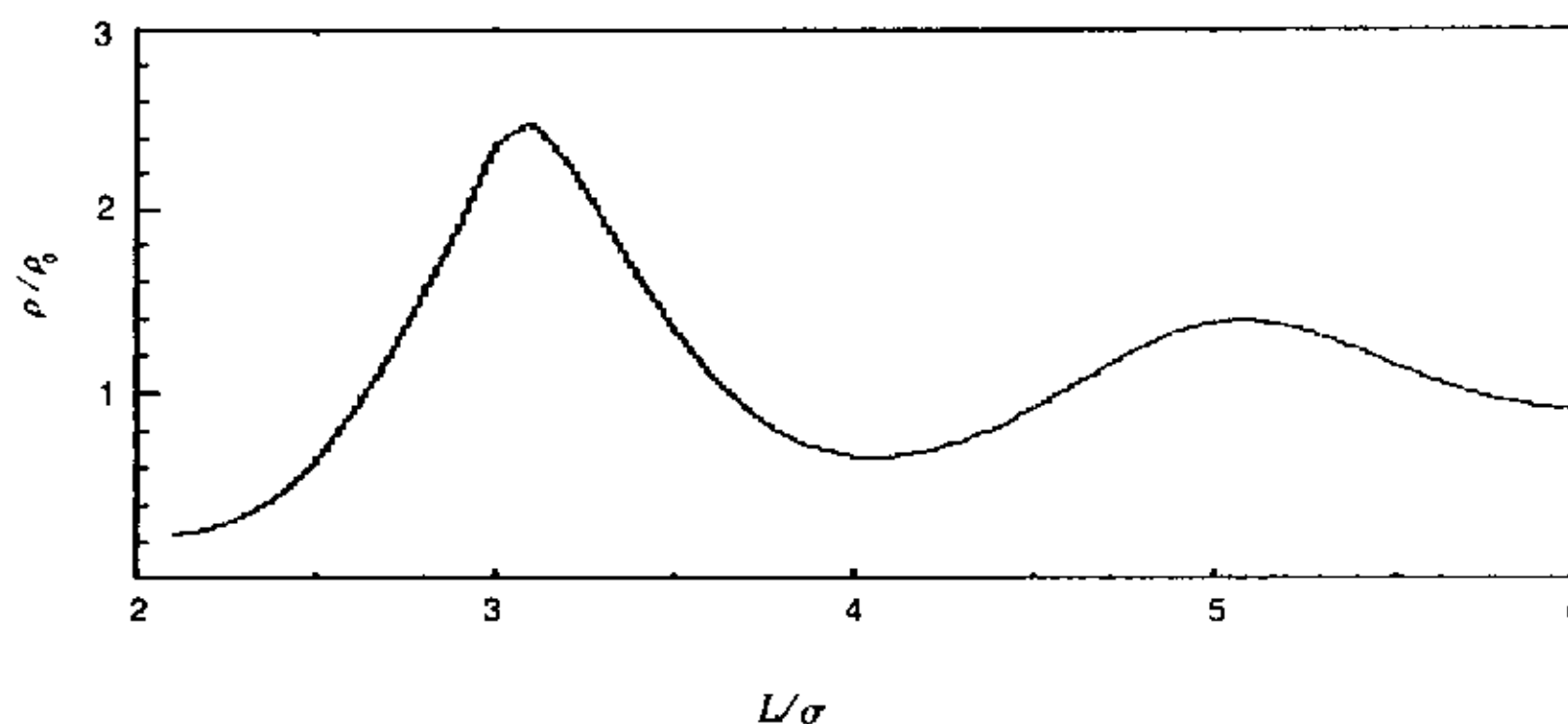


图4 $\rho_0 = 0.688$ 时墙的距离不同的系统中,密度大小与墙距离的关系

Fig. 4 The density at middle of the two walls as function of the wall separation, $\rho_0 = 0.688$

我们分别用密度泛函理论和分子动力学方法计算了约束于两墙之间的硬球流体的密度分布,研究了约束对于密度分布的影响. 由以上计算可以得到如下结论,对于约束于两无限大墙之间的硬球流体,当墙的距离较大时,Rosenfeld 密度泛函理论是非常精确、有效的方法;当墙的距离非常小时,Rosenfeld 密度泛函理论则不能很好的描述系统的性质. 从计算可以得到,当墙的距离 $L > 3\sigma$ 时,Rosenfeld 的密度泛函理论已经可以给出很好的结果,从表1可以看到,此时密度的偏差小于1%. 系统的很多整体性质来源于对密度分布的积分,因此,其误差应该更小. 在得到密度分布的基础上,我们可以进一步来研究系统的相变,多分量体系的熵力等一系列性质.

参 考 文 献

- [1] Hohenberg P, Kohn W. *Phys. Rev. B*, 1964, **136**: 864
- [2] Xie Xide, Lu Dong. *Energy Band Theory of Solids (固体能带理论)*, Shanghai (上海): Fudan University Press (复旦大学出版社), 1998.
- [3] Mermin N D. *Phys. Rev. A*, 1965, **137**: 1141
- [4] Lowen H L. *Phys. Rep.*, 1994, **237**: 249
- [5] Evans R. *Fundamentals of Inhomogeneous Fluids*, Dekker, New York, 1992.
- [6] Evans R. *Adv. Phys.*, 1979, **28**: 143
- [7] Gross E K U, Dreizler R M. *Density Functional Theory*, Plenum Press, New York, 1995.
- [8] Ramakrishnan T V, Yussouff M. *Phys. Rev. B*, 1979, **19**: 2775
- [9] Oliva J. *Phys. Rev. B*, 1989, **39**: 4197
- [10] Oliva J. *Phys. Rev. B*, 1989, **39**: 4204
- [11] Chou T T, Yang C N, Yu L H. *Phys. Rev. A*, 1997, **55**: 1179
- [12] Chen Y J, Ma H R. *Chin. Phys. Letts.*, 2001, **18**: 33
- [13] Tan Z, Marconi U M B, Swol F van, Gubbins K E. *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**: 3704
- [14] Sokolowski S, Fischer J. *Mol. Phys.*, 1990, **70**: 1097
- [15] Denton A R, Ashcroft N W. *Phys. Rev. A*, 1991, **44**: 8242
- [16] Khein A, Ashcroft N W. *Phys. Rev. E*, 1999, **60**: 2875
- [17] Noworyta J P, Henderson D, Sokolowski S, Chan K Y. *Mol. Phys.*, 1998, **95**: 415
- [18] Evans R. *J. Phys. Condensed Matter*, 1990, **2**: 8989
- [19] Roth R, Dietrich S. *Phys. Rev. E*, 2000, **62**: 6926
- [20] Rosenfeld Y. *Phys. Rev. Lett.*, 1989, **63**: 980
- [21] Rosenfeld Y. *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**: 8126
- [22] Kierlik E, Rosinberg M L. *Phys. Rev. A*, 1990, **42**: 3382
- [23] Allen M, Tildesley D. *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford, 1987.

Hard Sphere Fluid in Confined Geometries*

Zhu Weizhao**, Li Weihua, Ma Hongru

(Institute of Theoretical Physics, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)

Abstract The density profile of hard sphere fluid confined in two parallel hard walls was studied by using Rosenfeld Density Functional Theory (DFT) and Molecular Dynamics (MD) simulation method. By comparing the results of the two methods, we found that Rosenfeld density functional gives the same results as of MD simulation at larger separations of the walls, when the wall separation becomes smaller, differences of the two methods are showed up. The structures of the density distributions are also discussed.

Key words Hard sphere fluid, Density Functional Theory (DFT), Molecular Dynamics (MD)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China and Shanghai Science and Technology Committee.

** To whom correspondence should be addressed, E-mail: zwzsitu@263.net