

第四章 分子动力学方法

分子动力学 (Molecular Dynamics, 简称MD) 是模拟大量粒子集合体系 (固体、气体、液体) 中单个粒子的运动的一种手法, 其关键的概念是运动, 即要计算粒子的位置、速度和取向随时间的演化。分子动力学中的质点可以是原子、分子、或更大的粒子集合, 只有在研究分子束实验等情况下, 粒子才是真正的分子。与“分子动力学”相类似的名词还有“晶格动力学” (研究固体中原子的振动) 和“分子力学” (分子结构的量子力学), 而分子动力学限于模拟经典粒子的运动。

分子动力学简单来说就是用数值方法求解经典力学中的 N 体问题。自 Newton 时代起, N 体问题就被认为是很重要的物理问题, 解析求解或质点轨道的混沌分析是数理力学中的关注点。但时至今日, 该问题重要性的原因已经进化成, 将单粒子动力学与系统的集体状态相联系, 人们试图通过考察单个粒子的运动来解释大量粒子集合系统的行为。例如, 绕过一物体的流体是怎样产生湍流尾迹的? 蛋白质分子中的原子是怎样相互运动从而折叠成生命支撑形态的? 流体气旋怎样产生如木星上的大红斑那样的长寿旋涡的? 溶液中的长链分子怎样自组装成一些特殊结构? 等等。因此, 分子动力学在凝聚态物理、材料科学、高分子化学和分子生物学等许多研究领域都有广泛的应用。

§4.1 分子动力学方法

4.1.1 基本概念

4.1.1.1 分子动力学

分子动力学现已成为分子尺度上模拟的典型方法之一。它起源于上世纪50年代, 在70年代中开始受到广泛关注。分子动力学源于自Newton时代以来的古老概念, 即只要知道了系统组分的初始条件和相互作用力, 整个系统的行为就可以计算出来并可以预测。该自然的决定性力学解释长期左右了科学界。Laplace 于1814年曾写到: “Given for one instant an intelligence which could comprehend all the forces by which nature is animated and the respective situation of beings who compose it-an intelligence sufficiently vast to submit these data to analysis-it would embrace in the same formula the movements of the greatest bodies of the universe and those of the lightest atoms; for it, nothing would be uncertain and the future, as the past, would be present to its eyes” (现在的分子动力学模拟中, Laplace 的 “intelligence” 由计算机实现, “respective situation” 即为给定的一组初始条件, “same formula” 为算法程序)。但是, 对于决定性力学体系, 仍然不是一切都可以预测的, 这主要是由于体系中物体间的非线性相互作用造成的。最近的非线性动力学已经将决定性与可预测性概念分开: 决定性就是体系有因果联系于输入条件的输出情形; 可计算性就是在决定性体系中, 有算法使得我们一旦知道输入条

件就可以计算输出结果；可预测性就是在可计算性体系中，确实有数值算法来实际求得结果。可计算体系可以是不可预测的，因为需要太多的输入，或者算法的稳定性对中间过程相当敏感。

经典分子动力学方法简单地说来就是求解多原子相互作用体系的Newton方程，在很小的时间步长下，对运动方程进行数值积分，就可以得到体系随时间的演化过程。尽管分子动力学方法利用的是Newton方程，但它的基础仍是量子力学。这是因为，原子相互作用的Schrodinger方程中包含有原子核和电子的部分，在Born-Oppenheimer近似下，波函数和Schrodinger方程可以分解成两部分，一部分描述电子动力学，另一部分描述原子核的运动。只要原子之间的相互作用势能包含了电子的贡献，则核运动的动力学方程可以用Newton方程近似。这样，我们只考虑核的运动而认为所有电子是处于基态的，体系的量子行为由相互作用势来体现。另一方面，局域电子密度泛函理论只考虑电子的动力学问题。将两者结合起来就是量子分子动力学方法，其中不仅是核在运动，而且电子云也要按分子动力学方法得到。于是，体系的电子态一般来说并不一定处于基态。

分子动力学模拟中的典型参数为，原子间距： $10^{-1} - 10^1$ nm；粒子数目： $10^3 - 10^9$ ；时间步长： $10^{-14} - 10^{-15}$ s。分子动力学在概念上相当于，在微观的时空尺度下研究星系中的大量星体碰撞运动，星体的准确轨迹是不重要的，实际上也是无法精确得到的，我们关心的只是体系的宏观平均值。

现在我们考虑固定体积 V 中的 N 个粒子，它们的总能量 E 是守恒的，通过分子动力学方法我们计算出每个粒子随时间的运动，相当于得到粒子体系在相空间中形成的一条轨迹 $\{\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t)\}$ ，它必须位于由 $H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = E$ 确定的超曲面上。平衡态下微观物理量 A 的宏观测量值即为沿着相空间轨迹的时间平均，

$$\bar{A} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} A[\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t)] dt \quad (4.1.1.1-1)$$

且它与时间的起始点 t_0 无关，长时间 T 的时间平均值 \bar{A} 应与(2.1.1.2-2)式中的系综平均 $\langle A \rangle$ 相同。实际上，模拟的时间段是有限的，由于时间步长是ps量级，对于 10^5 步数的模拟，物理时间段仅为ns，因此体系的时间关联性必须远小于ns。

4.1.1.2 MC与MD的差异

Monte Carlo方法和分子动力学方法在许多方面都是有差异的，各有其利弊。

Monte Carlo方法作为一种概率性统计方法在相空间中形成Markov链，每一尝试步移动的结果只依赖于上一步，也就是相空间中的随机行走。它局限于平衡态热力学量的计算，一般不能预测体系的动力学特性，平衡态物理量通过系综平均得到；而分子动力学则是一种确定性方法，即可以确定系统在任意时刻的构型。它通过跟踪每个粒子的个体运动从而跟踪相空间中代表点的轨迹，其最大优点是可以计算动力学性质而不单单是与时间无关的静态性质或热力学量的期待值。但是，分子动力学中的各态历经性没有得到证明。平衡态物理量通过时间平均得到。

Monte Carlo方法中，最自然的是采用正则系综(NVT恒定)；而分子动力学

模拟中, 最简单的体系是 NVE 恒定的。假设时间平均等效于系综平均, 则一般分子动力学模拟中的时间平均等价于在微正则系综的系综平均。根据粒子的平均动能定义体系的温度, 由于动能是有随机涨落的, 因此温度也有涨落 (涨落的大小是 $1/\sqrt{N}$)。两种方法中都可以推广至其它系综, 但分子动力学的等温系综中的温度不是严格定义的。

Monte Carlo方法适于某些特殊模型, 如格子模型, Ising模型即为一例。对于简单刚性分子液体, Monte Carlo方法可以更快地收敛于热力学平衡态, 而且, 它在相空间中实现非物理性移动, 是探索相空间的极为有力的工具。例如, 能量绘景中有高势垒的情形时, 采用分子动力学方法很难跨越构型间的势垒, 这样, 对相空间的抽样很难按正确的统计权重进行平均 (即物理量的时间平均没有各态历经性的保证)。分子动力学计算所有粒子的位置和动量的时间变化, 因此有利于探索相空间的局域性质, 而Monte Carlo则允许在相空间的不同区域跳跃, 有利于探索相空间的全局性质。因此, 两种方法在研究相空间的性质时有互补性, 因此可以将两者的基本要素结合起来构成混合方法, 如分子动力学中引入随机碰撞形成等温的分子动力学方法。

4.1.2 硬球的碰撞

分子动力学方法分为两大类: 一类是软球, 即粒子间的相互作用势能是其距离的连续函数; 另外一类是硬球, 即势能是非连续的。硬球的模拟步骤可以作为软球模拟的入门, 我们由此开始阐述分子动力学模拟中涉及的初步概念。

4.1.2.1 碰撞的运动学

对硬球来说, 只有碰撞时才有相互作用, 其余时间中球是以一定速度沿直线行走的。因此模拟的直接目标不是粒子轨迹, 而是碰撞时间。计算也是纯代数方法, 碰撞被认为是完全弹性的, 即粒子间的能量转移是改变粒子的动能, 而非用于球体的形变或内部自由度。因此, 有总动能和总动量守恒律。

考虑两个等质量 ($m_1 = m_2 \equiv m$) 和等直径 ($\sigma_1 = \sigma_2 \equiv \sigma$) 的硬球, 其运动限于一维。在 t_1 时刻其速度分别是 v_1 和 v_2 , 考虑它们在 $t_2 > t_1$ 时进行碰撞, 其速度是 u_1 和 u_2 。由动量守恒

$$mv_1 - mv_2 = -mu_1 + mu_2, \quad (4.1.2.1-1)$$

和能量守恒,

$$\frac{1}{2}mv_1^2 + \frac{1}{2}mv_2^2 = \frac{1}{2}mu_1^2 + \frac{1}{2}mu_2^2, \quad (4.1.2.1-2)$$

可得,

$$u_1 = v_2, \quad u_2 = v_1, \quad (4.1.2.1-3)$$

即一维运动下, 等质量的粒子碰撞后只是交换其速度, 因此粒子的初始速度分布

不变, 不管模拟时间多长也不能达到各态历经性, 其计算得到的平衡态性质不对, 除非大量粒子的初始速度是由Maxwell分布中得到。

现在考虑二维或三维情形。当球体碰撞时, 排斥力是沿球心连线 $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ 方向, 只有平行于 \mathbf{r}_{12} 方向的速度矢量分量改变。取该方向为一坐标系的 z 轴, 即 $\mathbf{e}_z = \mathbf{r}_{12}/r_{12}$ 。由一维情形下的结果可知, 两个粒子的平行于该方向的速度分量在碰撞后交换, 即

$$u_{1z} = v_{2z}, \quad u_{2z} = v_{1z}, \quad (4.1.2.1-4)$$

而其他分量保持不变, 即

$$u_{1x} = v_{1x}, \quad u_{2x} = v_{2x}; \quad u_{1y} = v_{1y}, \quad u_{2y} = v_{2y}, \quad (4.1.2.1-5)$$

这两个方程是镜面反射条件。由此可得,

$$\mathbf{u}_1 = \mathbf{v}_1 - [(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \cdot \mathbf{e}_z] \mathbf{e}_z, \quad \mathbf{u}_2 = \mathbf{v}_2 + [(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \cdot \mathbf{e}_z] \mathbf{e}_z. \quad (4.1.2.1-6)$$

这里, 只要求硬球的质量相同, 并不要求球径相等。在高维下, 每次碰撞时的 \mathbf{r}_{12} 方向有变, 多次碰撞后可以达到各态历经, 粒子速度分布取得合理的平衡分布。

4.1.2.2 碰撞时间

已知两个相同大小的硬球在 t_0 时刻的初始条件, 现在我们来求它们的碰撞时间 t_c 。其条件为,

$$|\mathbf{r}_2(t_c) - \mathbf{r}_1(t_c)| = \sigma \quad \text{或} \quad [\mathbf{r}_2(t_c) - \mathbf{r}_1(t_c)]^2 = \sigma^2. \quad (4.1.2.2-1)$$

由于粒子是以直线运动的, 有

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}(t_0) + (t - t_0) \mathbf{v}(t_0), \quad (4.1.2.2-2)$$

则碰撞条件为

$$[\mathbf{r}_{12} + (t_c - t_0) \mathbf{v}_{12}]^2 = \sigma^2, \quad (4.1.2.2-3)$$

其中

$$\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_2(t_0) - \mathbf{r}_1(t_0), \quad \mathbf{v}_{12} = \mathbf{v}_2(t_0) - \mathbf{v}_1(t_0), \quad (4.1.2.2-4)$$

则得到所求的时间

$$t_c = t_0 + \frac{-\mathbf{v}_{12} \cdot \mathbf{r}_{12} \pm \sqrt{(\mathbf{v}_{12} \cdot \mathbf{r}_{12})^2 - v_{12}^2 (r_{12}^2 - \sigma^2)}}{v_{12}^2}. \quad (4.1.2.2-5)$$

由上式可得到碰撞发生的条件:

$$\mathbf{v}_{12} \cdot \mathbf{r}_{12} < 0; \quad (4.1.2.2-6)$$

$$(\mathbf{v}_{12} \cdot \mathbf{r}_{12})^2 - v_{12}^2 (r_{12}^2 - \sigma^2) \geq 0. \quad (4.1.2.2-7)$$

(4.1.2.2-6) 式为必要条件，两个粒子的相对速度在它们中心连线方向上的投影分量小于零，说明它们之间是相对趋近的。而只有当充分条件 (4.1.2.2-7) 式满足时，即粒子相对运动速度方向与中心连线方向间的夹角足够小，才有可能碰撞(图 4.1.2.2-1)。(4.1.2.2-5) 式的±号对应两个粒子接触时有两个几何位置，由于粒子不能互相穿透，只有对应于负号的短时间解才是物理解(图 4.1.2.2-2)。

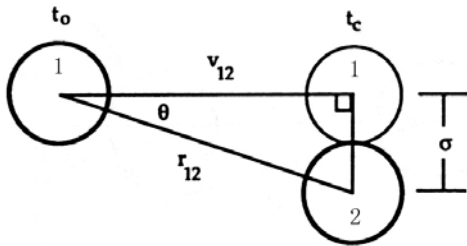


图4.1.2.2-1 粒子碰撞发生条件 (4.1.2.2-5) 式的几何意义。最大 θ 时对应直角三角形。

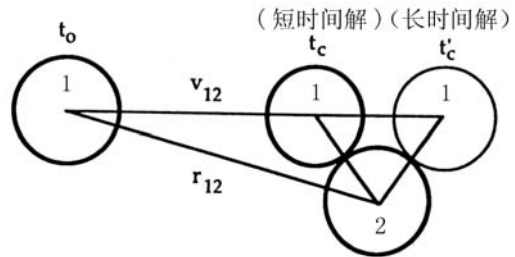


图4.1.2.2-2 碰撞条件 (4.1.2.2-5) 式中开根符号的几何意义，短时间解是物理解。

4.1.2.3 模拟步骤

硬球的模拟原理是，给定在立方体空间 V 中的初始位置和速度，决定下一次碰撞是哪两个球以及碰撞时间。也就是，对 $N(N-1)/2$ 个球对，判断条件 (4.1.2.2-6) - (4.1.2.2-7) 是否成立，以及求解 (4.1.2.2-5) 式，从而判断出最近的下一次是在哪两个球之间，碰撞后需要给出两个粒子新的位置和速度。不过，实际计算时还有其它复杂性出现，如三体或多体同时碰撞或近多体碰撞的情形。

实际上，因为我们只能对给定密度下的有限的粒子数目 N 即有限体积 V 作计算，为了减少有限体积的表面效应，需要对体系的空间进行周期性扩展。由此，我们不仅要考虑第 i 个球和 V 中的第 j 个球之间的碰撞，还要计算它和 V 周边扩展区域（镜像原胞）中的第 j 个镜像球之间的碰撞。二维情况下有 8 个，三维时有 26 个镜像原胞。由于 j 球和其镜像球的速度矢量是完全相同的，只是空间位置不同，有可能 j 球和其镜像球与 i 球的碰撞都满足碰撞条件(图 4.1.2.3-1)，只不过碰撞时间不同，选取时间最近的，将其看成是 i 球和 j 球之间的碰撞，碰撞后 j 球改变方向。

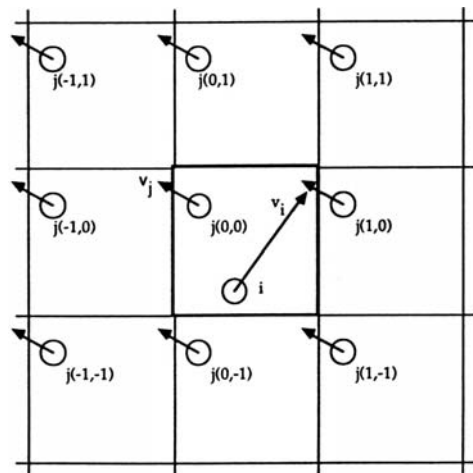


图4.1.2.3-1 二维下的周期边界条件。 i 粒子不与 j 粒子直接碰撞，而是与 j 的一个镜像粒子碰撞。

具体模拟步骤分为初始化、趋于平衡、求结果三个阶段。

初始化阶段是给出系统的状态参数、硬球的初始位置和速度，并得到碰撞时间列表：1) 首先给定粒子数 N 、温度 T 、密度或堆积分数 η 。原胞体积取为

$V = N\pi\sigma^3/6\eta$, 设立方体边长为1, 则球直径为 $\sigma = (N\pi/6\eta)^{-1/3}$; 2) 给定初始位置坐标 $\{\mathbf{r}_i(0), i=1, \dots, N\}$, 通常是采用面心立方格子坐标, 也可以用上一次不同条件模拟得到的结果; 3) 给定初始速度 $\{\mathbf{v}_i(0), i=1, \dots, N\}$, 该速度值分布无关紧要, 可以从 $[-1, 1]$ 区间的均匀分布或Maxwell分布中随机选取, 其平均速度应对应热运动能。还要保证总动量为零, 其方法是将每个粒子的动量求和并除以粒子数, 得到平均总动量 $\mathbf{P} = \sum_i m\mathbf{v}_i/N$, 再将每个粒子的动量减去此平均总动量 $\mathbf{v}_i \rightarrow \mathbf{v}_i - \mathbf{P}/m$; 4) 构造 $N(N-1)/2$ 个球对的碰撞时间列表。

粒子在长时间内经过多次碰撞后将建立热力学平衡态, 它与粒子的初始条件无关。趋于平衡阶段就是对下面过程执行给定最大碰撞数的循环, 以使粒子彻底失去初始制备条件的记忆, 是否达到平衡需要监控一些用于描述位置空间和动量空间有序度的参数: 5) 对下面6-10步骤执行循环; 6) 从碰撞时间表决定至下一个碰撞的时间差 Δt , 以及碰撞球对 i 和 j ; 7) 将所有粒子的坐标前进一步,

$$\mathbf{r}_k(t_0 + \Delta t) = \mathbf{r}_k(t_0) + \mathbf{v}_k(t_0)\Delta t, \quad (k=1, \dots, N); \quad (4.1.2.3-1)$$

8) 将周期性边界条件运用于每一个在 Δt 后离开原胞的粒子空间位置; 9) 由式 (4.1.2.1-5) 计算碰撞粒子的新速度矢量; 10) 更新碰撞时间列表, 涉及的可能碰撞粒子有 i 粒子、 j 粒子、运用周期边界条件后位置有平移的粒子。

最后阶段: 11) 达到平衡后可以在一定的时间内计算物理量的统计平均值。

4.1.2.4 初始条件

在模拟前, 需要给定相关物理量的单位。对于长度 L , 通常只需采用相对长度 L^* , 将其表示成球径 σ 的倍数, $L^* = L/\sigma$ 。相应地, 密度 $\rho = N/V$ 则变为相对密度 $\rho^* = N/V^* = N\sigma^3/V$ 。密度还可以用堆积分数 η 表示, 其定义是 N 个球的总体积与占据空间体积之比,

$$\eta = \frac{N}{V} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\sigma}{2}\right)^3 = \frac{\pi}{6} \rho^*. \quad (4.1.2.4-1)$$

因为势能值除了零就是无穷大, 不好用来作为能量的单位, 所以采用热能 kT 作为能量单位, 总动能为

$$\frac{E}{NkT} = \frac{3}{2}, \quad (4.1.2.4-2)$$

则约化时间和约化速度分别为

$$t^* = \frac{t}{\sigma\sqrt{m/kT}}, \quad v^* = v\sqrt{m/kT}. \quad (4.1.2.4-3)$$

对于初始位置的选取, 由于硬球是不能互相重叠的, 因此采用随机方法选取其空间坐标将是极为耗时的, 除非密度非常小。因此, 将它们布置在一个晶格中将是更好的方法, 特别是如果已知它们在给定物理条件下的晶格。由于氩原子已知是按面心立方结晶的, 因此对单原子分子的模拟, 通常是以面心立方开始的。

面心立方(设格子常数为 a)的元胞有4个原子格点位置: $(0,0,0)$ 、 $(0, \frac{1}{2}a, \frac{1}{2}a)$ 、 $(\frac{1}{2}a, 0, \frac{1}{2}a)$ 、 $(\frac{1}{2}a, \frac{1}{2}a, 0)$ (图4.1.2.4-1), 其格子填满 N 个粒子后, $N=4I^3$ (I 是整数), 因此, 简单流体的模拟常用32、108、256、500、864等粒子数。最大密集堆积时, $\sigma^2 = 2(a/2)^2$, 即 $a = \sigma\sqrt{2}$, 故

$$\eta_{\max} = \rho\sigma^3 \frac{\pi}{6} = \frac{n}{a^3} \sigma^3 \frac{\pi}{6} = \frac{\pi}{6} \sqrt{2} = 0.74048. \quad (4.1.2.4-4)$$

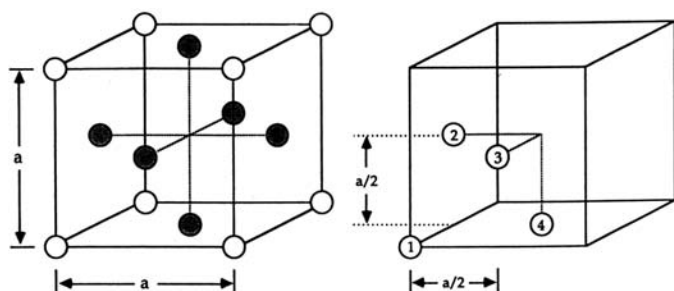


图4.1.2.4-1 面心立方格子(左)与元胞中的原子位置(右)。

4.1.2.5 趋于平衡

在相空间中看体系趋于平衡的过程, 就是使轨迹从任意给定的初始点运动到最可能的区域—平衡态区域的过程。为了监控该趋于平衡的过程, 需要用两个参数, 分别用于跟踪原子位置无序度的变化以及速度的Maxwell分布的演化。

对于从晶格起始的模拟, 我们采用平移序参数作为位置参数。对面心立方晶格, Verlet引入的平移序参数定义为:

$$\lambda = \frac{1}{3}(\lambda_x + \lambda_y + \lambda_z); \quad (4.1.2.5-1)$$

$$\lambda_x = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \cos(4\pi x_i/a). \quad (4.1.2.5-2)$$

起始时, 由于所有的位置坐标分量的值均是 $a/2$ 的整数倍, 故 $\lambda = 1$ 。当原子完全

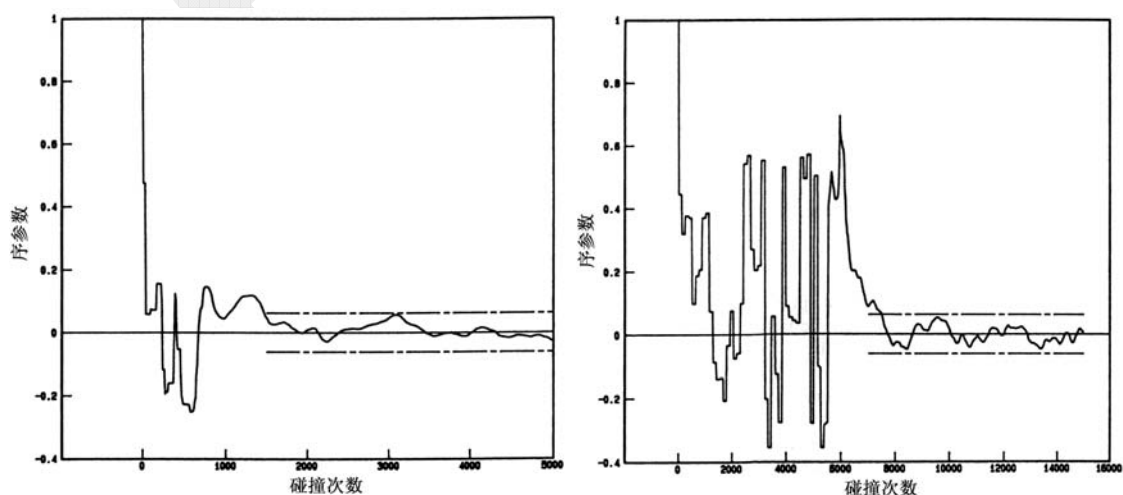


图4.1.2.5-1 瞬时序参数随碰撞次数的变化, 初始晶格为面心立方, $\eta = 0.4$ 。(左) 128个球在容器的左半中有相同的正向速度, 另128个球右半中有相同的反向速度。当碰撞次数超过1500时, 涨落大小为 $\pm 1/\sqrt{N} = \pm 0.0625$; (右) 256个球交替取相同正向速度和反向速度, 超过7000次碰撞后才达到平衡。

从格点位置融解开来后, 原子位置的分布是很随机的, λ 在0附近进行涨落, 其幅度为 $1/\sqrt{N}$ 。因此, 随着模拟的进行, λ 逐渐由1衰变为0。至于进入稳定的涨落阶段所需的时间依赖于初始化的速度分布, 随机指定的初始速度有利于快速趋于平衡。对于其他初始化晶格, 可以定义类似的序参数。序参数的重要性不仅在于表征初始晶格的融解, 而且还可以监控亚稳态结构的出现 (图4.1.2.5-1)。

对于速度分布的演化, 当然可以也可以直接统计 $f(\mathbf{v})$ 本身, 但这有点太麻烦了, 我们可以用一个数即 Boltzmann H 函数来表征。在 Maxwell 分布下, 一个物理量的平均为

$$\langle A(v_x) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} A(v_x) f(v_x) dv_x, \quad (4.1.2.5-3)$$

而 H 函数的定义为

$$H_x = \langle \ln f \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f(v_x) \ln f(v_x) dv_x, \quad (4.1.2.5-4)$$

由于 $0 < f < 1$, 故 $H < 0$ 。由于平衡态分布是最可几分布, 因此从任意指定的非平衡初始分布出发的模拟, 其 H 值将会逐步减小至 Maxwell 分布下的 H 值。

模拟中为了得到速度分布 $f(v_x)$, 我们选取一个小区间 Δv_x , 然后统计速度在 $v_x \pm \frac{1}{2}\Delta v_x$ 内的粒子数, 该统计操作等价于 δ 函数, 即

$$f(v_x) \Delta v_x = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \delta(v_x - v_{xi}) \Delta v_x. \quad (4.1.2.5-5)$$

对应的瞬时 H 函数为

$$H_x = \sum_{\Delta v_x} f(v_x) \ln f(v_x) \Delta v_x; \quad (4.1.2.5-6)$$

$$H = \frac{1}{3} (H_x + H_y + H_z). \quad (4.1.2.5-7)$$

对 (4.1.2.5-1) 中所示的两种情形, 图 (4.1.2.5-2) - (4.1.2.5-3) 分别给出相应的速度分布和瞬时 H 函数。在模拟足够多次后, 分布趋于 Maxwell 分布, H

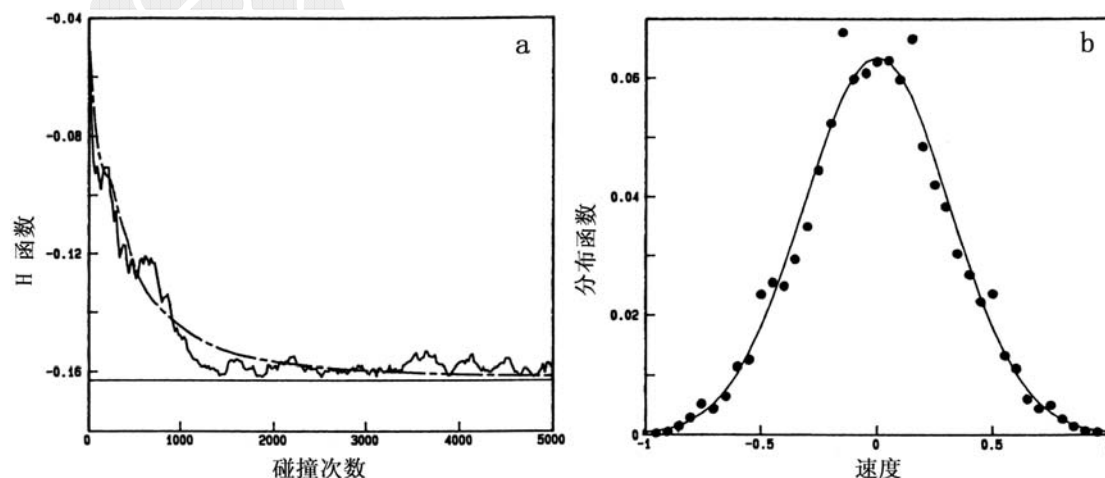


图4.1.2.5-2 对应于图 (4.1.2.5-1) 中左图的计算条件: (左) 瞬时 H 函数 (实线) 和平均 H 函数 (虚线) 随碰撞次数的变化, $H=-0.163$ 对应于 Maxwell 分布下的值; (右) 将头5000次碰撞进行平均得到的速度分布。

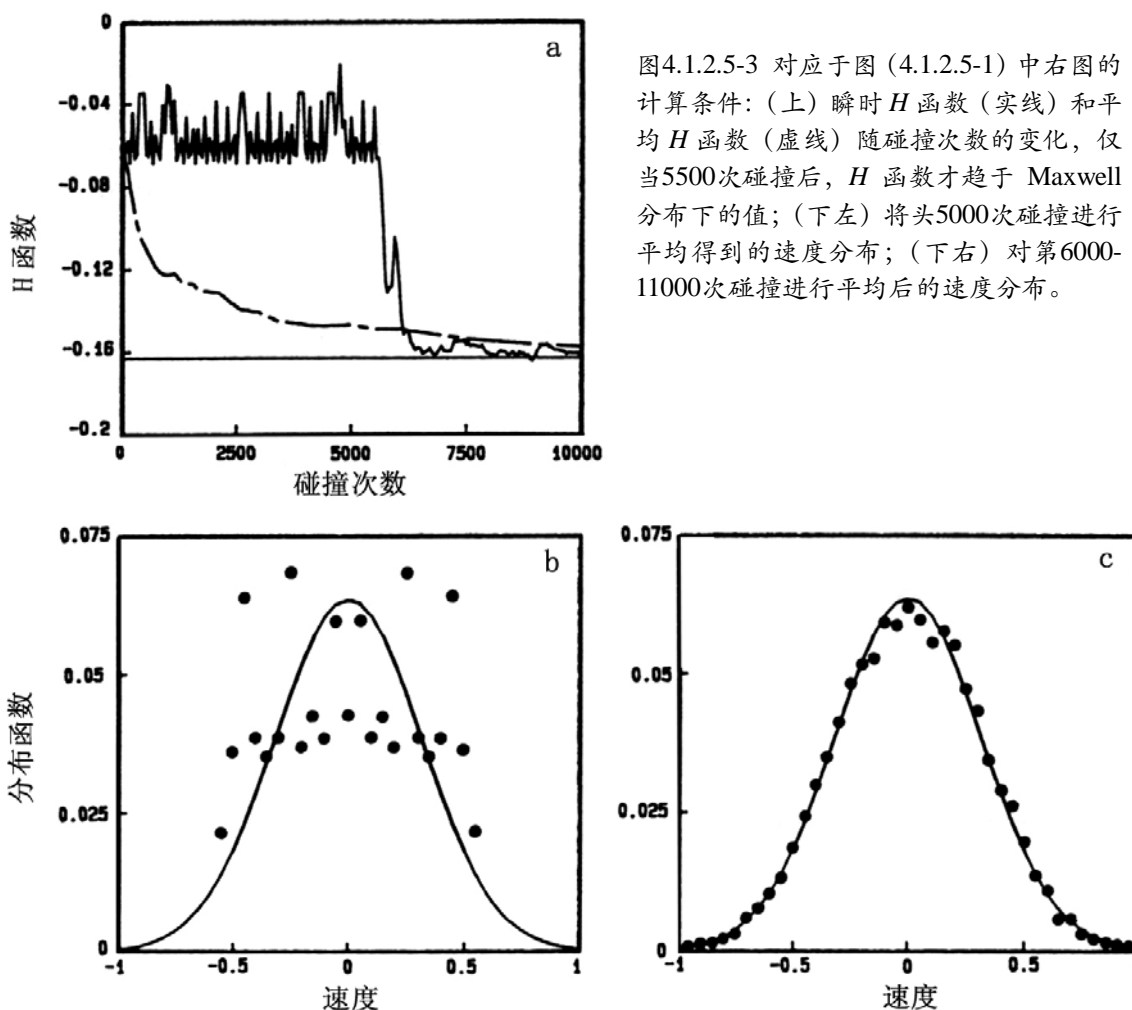


图4.1.2.5-3 对应于图(4.1.2.5-1)中右图的计算条件: (上) 瞬时 H 函数(实线)和平均 H 函数(虚线)随碰撞次数的变化, 仅当5500次碰撞后, H 函数才趋于 Maxwell 分布下的值; (下左) 将头5000次碰撞进行平均得到的速度分布; (下右) 对第6000-11000次碰撞进行平均后的速度分布。

函数也趋于Maxwell分布下的 H 函数值。 H 函数也可以用于监控动量空间中亚稳态结构的出现。

4.1.2.6 状态方程

由 d 维空间运动的经典粒子的热力学状态方程(2.3.4.2-4)式, 定义相对压力或压缩率

$$Z \equiv \frac{PV}{NkT} = 1 + \frac{1}{dNkT} \overline{\sum_{i<j} \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij}}, \quad (4.1.2.6-1)$$

其中的平均是对时间的平均。

由于硬球之间只有在碰撞时才施有力, 无需对所有粒子对求和, 因此我们将把上式中的时间平均改写成在时间段 t 内对所有碰撞的维里求和,

$$Z \equiv 1 + \frac{1}{3NkT} \frac{1}{t} \int_0^t \delta(\tau - t_c) (\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij}) d\tau, \quad (4.1.2.6-2)$$

t_c 是粒子对 i 和 j 碰撞的时间。由于作用力可以用加速度表示, 设 $\Delta \mathbf{v}_{ij}$ 是相对速度的变化, 将上式中的积分改为有限求和,

$$Z \equiv 1 + \frac{1}{3NkT} \frac{1}{t} \sum_{c=1}^{N_c} m \Delta \mathbf{v}_{ij}(t_c) \cdot \mathbf{r}_{ij}(t_c), \quad (4.1.2.6-3)$$

其中 N_c 是 t 时间段内粒子碰撞的总次数。由于碰撞球是镜面反射, $\Delta \mathbf{v}_{ij}$ 总是沿着 \mathbf{r}_{ij} 方向, 且 $|\mathbf{r}_{ij}(t_c)| = \sigma$, 再代入 (4.1.2.4-2) 式, 得

$$Z = 1 + \frac{m\sigma}{2E} \frac{1}{t} \sum_{c=1}^{N_c} |\Delta \mathbf{v}_{ij}(t_c)|. \quad (4.1.2.6-4)$$

该式容易计算, 因为每次碰撞时都要计算 $\Delta \mathbf{v}_{ij}$ 。由此, 我们可以求出由于相互作用势的引入带来的非理想气体的压力, 它正是分子模拟中进行统计分析和待求的主要结果。

计算结果显示, 硬球体系在高密度 ($\eta > 0.545$) 下呈现固态, 即保持起始的面心立方格子, 有长程有序和自扩散系数很小; 而在低密度 ($\eta < 0.494$) 下为流体特征, 即格子会融解, 体系无长程有序及扩散系数值有适当大小 (图4.1.2.6-1)。在中间的相变区域 ($0.494 < \eta < 0.545$), 其体系处于亚稳态, 在固相和液相之间变动, 亚稳态的寿命与尺度 N 的大小有关。对于 $\eta > 0.5$ 且起始状态是无序的体系, 通常亚稳态流体会在模拟的时间中一直保持下去, 仅仅因为使它固化需要太长的时间。无吸引势相互作用的体系中的固化是由于不可形变的物体堆积在较小的空间中造成的几何结果。该硬球体系不能描述气-液相变。

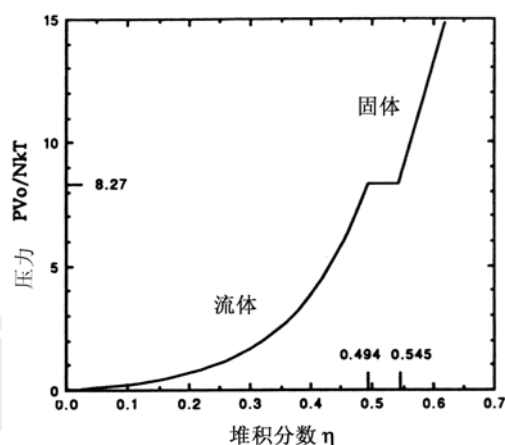


图4.1.2.6-1 硬球体系的压力-密度相图。 V_0 对应于密堆积 ($\eta = 0.7405$) 下的体积。

[作业]: 采用 <http://www.compsoc.man.ac.uk/~lucky/Democritus> 的 Experiment 栏目中所示的分子动力学模拟演示软件, 按照各项提示, 演习各种条件下的模拟结果。将此过程和主要结果 (可用抓图软件) 汇总成报告。

4.1.3 微正则系综的分子动力学

4.1.3.1 运动方程

分子动力学方法的原理非常简单, 给定 N 个 (约为 $10^2 - 10^6$) 相互作用粒子的势能函数 $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$, 然后求解其经典运动方程。其解就给出了相空间的轨迹 $\{\mathbf{p}_1(t), \mathbf{p}_2(t), \dots, \mathbf{p}_N(t), \mathbf{r}_1(t), \mathbf{r}_2(t), \dots, \mathbf{r}_N(t)\}$ 。

考虑没有外场且势能函数可表成对势能的和之情形,

$$U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i>j} u(r_{ij}), \quad (4.1.3.1-1)$$

其中 $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ 是两个粒子的间距, u 是 §2.3.4.1 中给出的两体势能或称为对势。作用在第 i 个粒子上的力即为

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} = \sum_{j \neq i} \mathbf{f}_{ij}, \quad (4.1.3.1-2)$$

而 \mathbf{f}_{ij} 是由 j 粒子作用在 i 粒子上的力，

$$\mathbf{f}_{ij} = -\frac{\partial u(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_{ij}} = -\frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (4.1.3.1-3)$$

Newton运动方程为，

$$m\ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i \quad (4.1.3.1-4)$$

我们以LJ势能来举例说明，该势能较好地描述了惰性气体元素氦、氦等分子间的相互作用，也可用于许多球形分子如 CH_4 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ 等。对于氦，(2.3.4.1.2)式中的常数为： $\varepsilon/k_B = 120 \text{ K}$ ， $\sigma = 0.34 \text{ nm}$ 。因此有，

$$U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = 4\varepsilon \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (4.1.3.1-5)$$

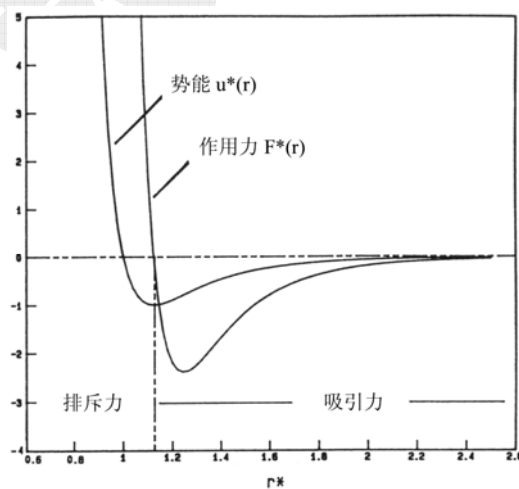
运动方程为，

$$m\ddot{\mathbf{r}}_i = 48\varepsilon \sum_{i \neq j}^N \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2}, \quad (4.1.3.1-6)$$

再次引入§2.3.4.4中规定的约化单位，即长度单位为 σ ，能量单位为 ε ，质量单位为 m ，时间单位为 $\tau = \sigma\sqrt{m/\varepsilon}$ ，温度单位为 ε/k_B ，密度单位为 σ^{-3} 。在约化单位下，无量纲物理量用*号表示后则为：
 $r^* = r/\sigma$ ， $u^* = u/\varepsilon$ ， $t^* = t/\tau$ ， $\rho^* = \rho\sigma^3$ ，
 $P^* = P\sigma^3/\varepsilon$ ， $T^* = kT/\varepsilon$ ， $F^* = F\sigma/\varepsilon$ 。

再次省略*号后，

$$m\ddot{\mathbf{r}}_i = 48 \sum_{i \neq j}^N \left(r_{ij}^{-14} - \frac{1}{2} r_{ij}^{-8} \right) \mathbf{r}_{ij} \quad (4.1.3.1-7)$$



图(4.1.3.1-1)显示约化单位下的LJ势能和作用力。

4.1.3.2 截断势

如§2.3.4.4中所述，为了节省计算资源，需要将势能在适当远处截断。处理势能的截断方法有几种，它们对于Monte Carlo模拟和分子动力学模拟的作用是不同的。最简单的方式是直接采用(2.3.4.4-2)式，由于势能在截断处是非连续的，在分子动力学中意味着作用力的奇点即脉动力。一方面，分子动力学算法中难以处理脉动力。另一方面，它造成粒子能量的一个小跳跃，许多这样的事件将破坏能量守恒。故简单截断不易用在分子动力学中，但对压力作了脉动修正后可以用于Monte Carlo模拟中。

分子动力学中往往采用势能截断和移位, 以使得截断半径处的势能为零, 即

$$u_c(r) = \begin{cases} u(r) - u(r_c), & r \leq r_c, \\ 0, & r > r_c \end{cases} \quad (4.1.3.2-1)$$

它消除了脉动力。具有截断移位势能的体系的压强和势能不同于非截断势能以及简单截断势能体系的情况, 对压强和势能可以增加尾部修正项来弥补。压强的尾部修正仍是 (2.3.4.4-6) 式, 无脉动压强项。势能的尾部修正 (2.3.4.4-4) 式中需要增加一项,

$$\Delta u^{tail} = \frac{1}{2} \int_{r_c}^{\infty} \rho(r) u(r) 4\pi r^2 dr + \frac{1}{2} \int_0^{r_c} \rho(r) u(r_c) 4\pi r^2 dr. \quad (4.1.3.2-2)$$

对于有自由表面的情形, 截断引起的尾部修正很难估算。截断半径通常取为 $r_c^* = 2.5$, 此处有 $u^*(2.5) = -0.0163$, $F^*(2.5) = -0.039$ 。另外一个常用的截断半径为 $r_c^* = 3.2$ 。

(4.1.3.2-1) 式中, 尽管发散的脉动力消除了, 但力仍然不是连续的, 因此, 另外一种移位势能为

$$u_c(r) = \begin{cases} u(r) - u(r_c) - u'(r_c)(r - r_c), & r \leq r_c, \\ 0, & r > r_c \end{cases} \quad (4.1.3.2-3)$$

它保证了力和势能都是连续的。至于金属和半导体的势能, 因为在设计时就考虑到了截断半径, 因此在 r_c 处, 势能和1阶、2阶导数都为零。

4.1.3.3 最小映像判据与元胞列表法

在周期性边界条件下, 不仅是真实粒子而且映像粒子 (该粒子在其它周期性重复单元中的映像) 也可对其它粒子施加作用力 (图2.3.4.4-1), 力的一般表示为

$$\mathbf{F}_i = - \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{\mathbf{n}} \frac{\partial u(\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{nL})}{\partial \mathbf{r}_i}, \quad (4.1.3.3-1)$$

其中 $\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{nL} = \mathbf{r}_i - (\mathbf{r}_j + \mathbf{nL})$ 。当作用力范围比边长还要小的话, 只需考虑原胞周围的26个近邻重复单元 (镜像元胞) 中的映像粒子, 即

$$\mathbf{F}_i = - \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{n_x=-1}^1 \sum_{n_y=-1}^1 \sum_{n_z=-1}^1 \frac{\partial u(\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{nL})}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (4.1.3.3-2)$$

上式中的27项中只有1项满足 $|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{nL}| < L/2$, 因此, 如果势能的截断半径取为 $r_c \leq L/2$, 则对 $i-j$ 粒子

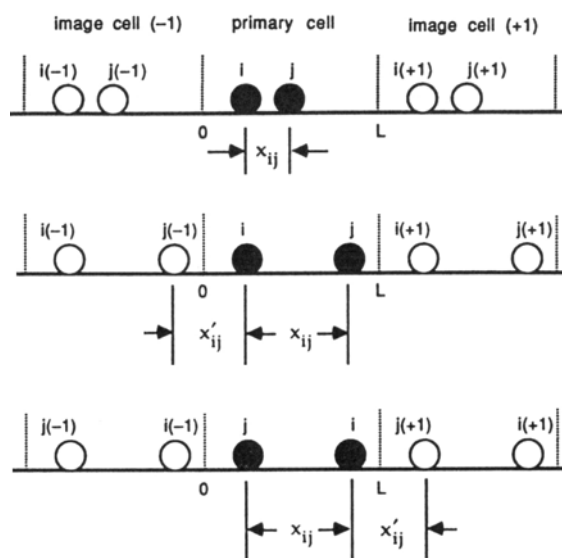


图4.1.3.3-1 一维周期性边界条件下, 应用最小映像判据决定两个粒子之间的作用力时所可能出现的三种情形。

对, 只有一个 j 粒子或其映像粒子才对 i 粒子有作用力, 相互作用距离是27个可能距离中最小的那个, 这就是最小映像判据, 一对粒子只有一对作用力。

我们以一维周期性边界条件下的情形举例说明如何求寻最小映像距离。如图(4.1.3.3-1)所示, 边长为 L 的原胞中有两个粒子 $i(0)$ 和 $j(0)$, 它有两个近邻重复单元, 即 $n_x = 1$ 和 $n_x = -1$, 故对三个 n_x 取值 ($n_x = -1, 0, 1$), 只有一个会给出最小距离 $|x_{ij} - n_x L|$:

在第一种情况下, $n_x = 0$, $|x_{ij}| < L/2$, 因此 $i(0)$ 只与原胞中的 $j(0)$ 粒子作用, 与其它映像粒子的距离均大于 $L/2$, 也即大于 r_c 而不发生相互作用; 第二种情形下, $n_x = -1$, $x_{ij} < -L/2$, 故 $i(0)$ 不与原胞中的 $j(0)$ 粒子作用, 但它与左边的映像粒子 $j(-1)$ 的距离在作用半径 r_c 之内。因此, 此时的作用距离为,

$$x_{ij} \rightarrow x'_{ij} = x_{i(0)} - x_{j(-1)} = x_{i(0)} - [x_{j(0)} - L] = x_{ij} + L. \quad (4.1.3.3-3)$$

此时 $i(0)$ 与右边映像粒子 $j(+1)$ 的距离大于 $L/2$, 不发生相互作用。第三种情形下, $n_x = 1$, $x_{ij} > L/2$, 故 $i(0)$ 不与原胞中的 $j(0)$ 粒子作用, 但它与右边的映像粒子 $j(1)$ 的距离在作用半径 r_c 之内。因此, 此时的作用距离为,

$$x_{ij} \rightarrow x'_{ij} = x_{i(0)} - x_{j(1)} = x_{i(0)} - [x_{j(0)} + L] = x_{ij} - L. \quad (4.1.3.3-4)$$

对于三维周期性边界条件, 将上述距离替换方法应用于每个笛卡儿坐标分量。如对 x 分量, $x_{ij} \rightarrow x_{ij} - n_x L$: 当 $-L/2 \leq x_{ij} \leq L/2$, 则 $n_x = 0$; 当 $x_{ij} < -L/2$, 则 $n_x = -1$; 当 $x_{ij} > L/2$, 则 $n_x = 1$ 。同样需对 y 和 z 分量作类似替换。但是, 必须注意到该替换后的距离只能用于力的计算上, 而不能用来估计速度。速度的计算时仍需使用 $i(0)$ 与的 $j(0)$ 之间的真实距离。实际扫描26个近邻重复单元时, 只需扫描其边长一半中的粒子。基于该种截断半径下的加速算法称为链接列表法或元胞列表法, 它也就是§2.3.4.5中所述的元胞列表法(只不过现在的元胞边长取为 $L \geq 2r_c$, 而非 r_c)。

应用周期性边界条件的目的是为了消除有限尺度下的表面效应, 但有时我们确实需要研究真正的表面效应, 如表面融化过程。这时, 我们可以研究一个厚的片材, 它在 z 方向没有周期性, 但在 x 和 y 方向上施加周期性边界条件, 即将 xy 平面处理成无穷大的。对于厚片材, 可以认为其内部的原子运动与无穷大块材的情形接近, 上下两个自由面上的原子运动没有耦合效应, 可以近似为半无穷大块材的表面情形。类似地, 如果只保留一个方向上的周期性边界条件, 则模拟的是一维线体系, 完全没有周期性边界条件则对应原子团簇。

4.1.3.4 周期性边界条件下的 Verlet 列表法

Verlet列表法在周期性边界条件下需要进行扩展, 这就是Bekker方法。将式(4.1.3.3-1)式写为

$$\mathbf{F}_i = \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{\mathbf{n}} \mathbf{f}_{i(j,\mathbf{n})}, \quad (4.1.3.4-1)$$

它是 i 粒子与原胞和镜像元胞中的所有 j 粒子的相互作用和。由于，

$$\mathbf{f}_{i(j,\mathbf{n})} = \mathbf{f}_{(i,-\mathbf{n})j} = -\mathbf{f}_{(j,\mathbf{n})i} = -\mathbf{f}_{j(i,-\mathbf{n})}, \quad (4.1.3.4-2)$$

故有，

$$\mathbf{F}_i = \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{\mathbf{n}} \mathbf{f}_{(i,\mathbf{n})j}, \quad (4.1.3.4-3)$$

即将 i 粒子所受的力改为，原胞和镜像元胞中的所有 i 粒子与原胞中的 j 粒子的相互作用力和（图 4.1.3.4-1）。 i 粒子在每个镜像元胞中都有一个列表，它只含有原胞中可与 i 粒子发生相互作用的那些粒子。在力和能量的计算中，则不需用最近邻判据。

Verlet 列表在计算相互作用力时需要计算的对距离数比元胞列表法要小，但当粒子数很大时，计算量正比于 N^2 ，而元胞列表法则正比于 N 。



图 4.1.3.4-1 (左) 每个粒子有一个 Verlet 列表的通常方法；(右) Bekker 方法，每个粒子的周期性映像都有其自己的 Verlet 列表，表中只含有在原胞中的粒子。

4.1.3.5 模拟步骤

和硬球的模拟类似，具体模拟步骤分为初始化、趋于平衡、求结果三个阶段。

初始化阶段是给出系统的状态参数、软球的初始位置和速度：1) 首先给定粒子数 N 、密度 ρ 、截断半径 r_c （以及温度 T ，如果是正则系综的话），原胞边长取为 $L \geq 2r_c$ ；2) 给定初始位置坐标 $\{\mathbf{r}_i(0), i=1, \dots, N\}$ ，可以采用固定的格子坐标，也可以随机地偏离固定格子，甚至完全随机分布（因为软球是可以重叠的）；3) 给定初始速度 $\{\mathbf{v}_i(0), i=1, \dots, N\}$ ，该速度值大小和分布无关紧要，可以从 $[-1, 1]$ 区间的均匀分布或 Boltzmann 分布中随机选取，但要保证总动量为零；4) 构造 Verlet 列表或元胞列表。

趋于平衡阶段就是对下面过程执行给定最大时间步数的循环，以使粒子彻底失去初始制备条件的记忆，是否达到平衡需要监控一些描述体系的物理量：5) 对下面 6-10 步骤执行循环；6) 该步是分子动力学模拟中最耗时的部分即力的计算，求出 Verlet 列表中所有粒子对之间的作用力的 x, y, z 分量；7) 增加时间步长 h ，根据运动方程的 Verlet 算法将所有粒子的坐标前进一步；8) 计算体系的瞬时温度、动能、势能和总能以及其它监控系统是否趋于平衡的物理量；9) 将周期边界条件运用于每一个在 Δt 后离开原胞的粒子空间位置；10) 更新 Verlet 列表。

最后阶段：11) 达到平衡后可以在一定的时间内计算物理量的统计平均值。

由于微正则系综中粒子体系的总能量 E （动能 + 势能）是一恒定值，但我们更希望要求体系的温度是一恒定值 T （即正则系综），为此，在速度 Verlet 算法中可以对粒子速度重新标度。根据动能均分定理 $\frac{1}{2}mv_{x,y,z}^2 = \frac{1}{2}k_B T$ ，我们定义粒子的瞬时温度 T^* ，

$$\frac{1}{2}d(N-1)k_B T^* = \frac{1}{2} \sum_i m v_i^2; \quad (4.1.3.5-1)$$

其中 d 是空间维数, $N-1$ 因子是因为总动量守恒条件使得独立速度变量减少。因此, 第7步的速度 Verlet 算法中对粒子速度进行调整, 将每个粒子的速度乘以一个因子 $\sqrt{T/T^*}$ 后就能使粒子的速度与指定的温度相一致。这样, 保持动能守恒或温度一定, 相当于由微正则系综过渡到正则系综。

4.1.3.6 平衡态判定

§4.1.2.5中引入的序参数 λ 和 H 函数可以用来监控系统趋于平衡的过程。孤立体系达到热力学平衡态(热平衡、力学平衡、化学平衡)的一个充分必要判据是熵最大, 但熵不易由力学量的时间平均而得到, 因此需要其它的判据条件。达到平衡态时必须满足:

1) 由于总能量是常数, 因此动能和势能的涨落的关系是 $\Delta K = -\Delta U$; 2) 每个速度分量都应满足 Boltzmann 分布 (4.1.2.5-5) 式, 即

$$f(v_x)\Delta v_x = f(v_y)\Delta v_y = f(v_z)\Delta v_z, \quad (4.1.3.6-1)$$

由此各速度分量平方的平均相等,

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = k_B T / m; \quad (4.1.3.6-2)$$

3) 温度、压力等热力学量应在一个稳定的平均值附近涨落(涨落大小为 $1/\sqrt{N}$)。4) 热力学量对小的微扰是稳定的。如图(4.1.3.6-1)中, 对体系加温并迅速撤去(将速度乘以一个放大因子, 一定步数后再改为原温度下的速度标定因子)后, 体系状态不受扰动。但如果体系是处于亚温态的话, 则热力学量会有大的变化; 5) 如果将体系化分为小等分体系, 物理量在每个小体系下的时间平均应该相等。

当模拟的体系处于融化曲线附近时, 需要判断模拟的结果到底是液态还是固态。第一个判断因子是平移序参数(4.1.2.5-1)式, 第二种是均方位移,

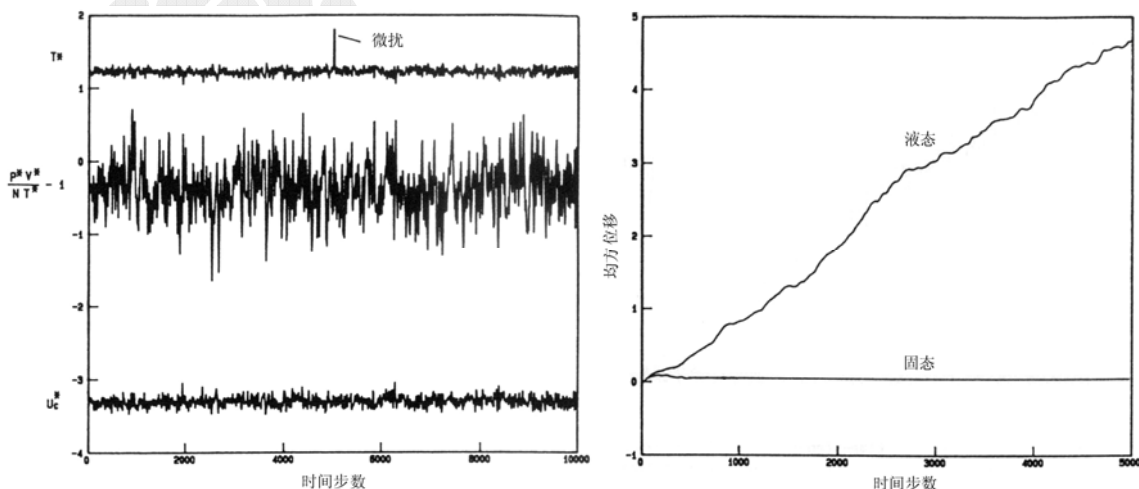


图4.1.3.6-1 处于平衡态的体系对微扰是稳定的。在第5000步时, 将系统温度变为1.5倍。上曲线为温度, 中为压强, 下为势能。

图4.1.3.6-2 均方位移常用于判断体系是固态还是液态。