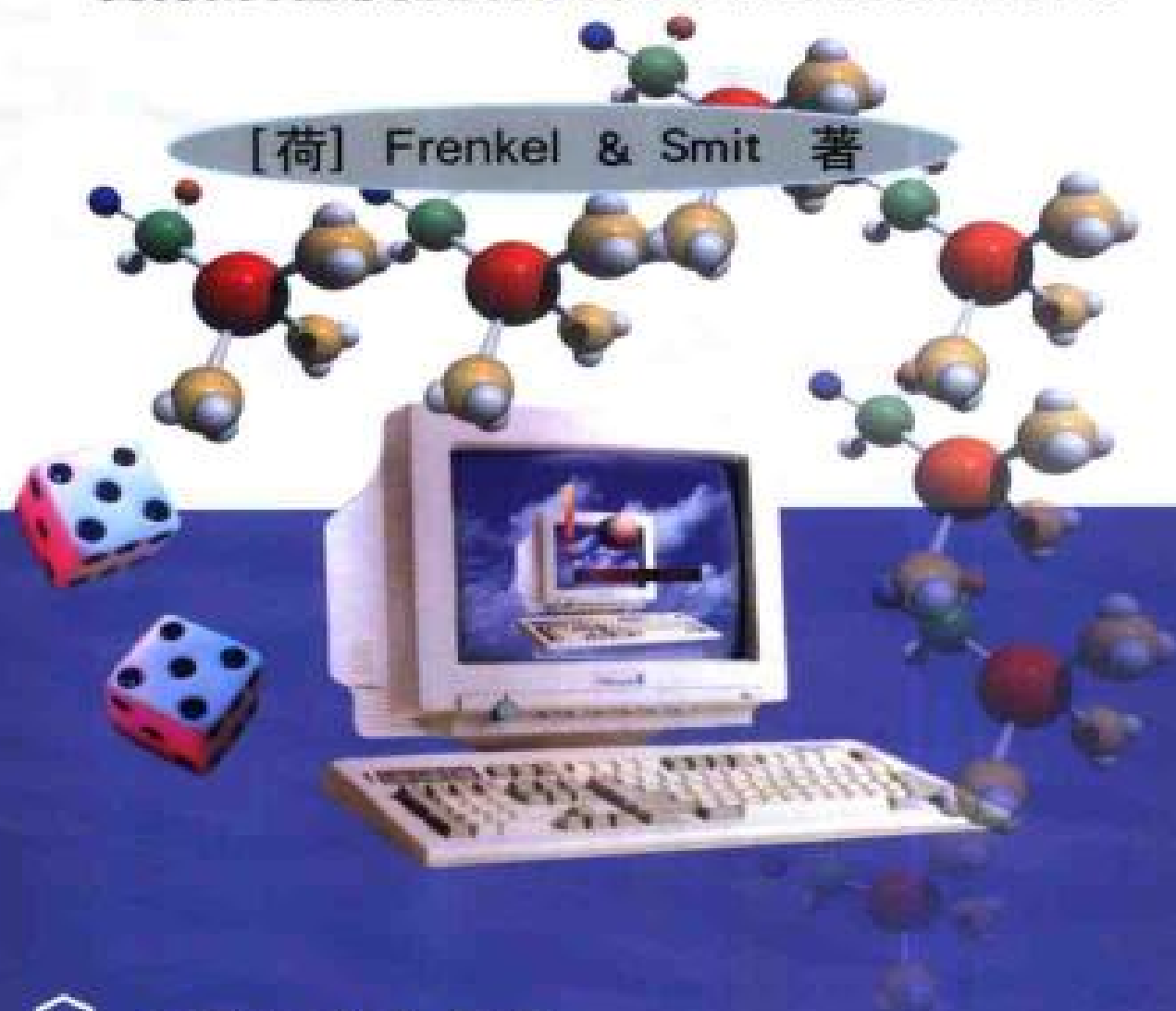


分子模拟

——从算法到应用

UNDERSTANDING MOLECULAR SIMULATION
— FROM ALGORITHMS TO APPLICATIONS

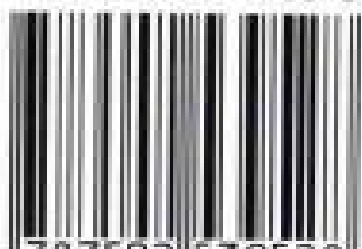
[荷] Frenkel & Smit 著



化学工业出版社



ISBN 7-5025-3952-2



9 787502 539528 >

ISBN 7-5025-3952-2/TQ · 1557 定价: 32.00元

分子模拟

——从算法到应用

Understanding Molecular Simulation
—From Algorithms to Applications

[荷] Frenkel & Smit 著
汪文川 等 译

化学工业出版社
·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

分子模拟——从算法到应用/[荷]弗兰克等(Frenkel & Smit)著;
汪文川等译. —北京:化学工业出版社, 2002.8
ISBN 7-5025-3952-2

I. 分… II. ①弗… ②汪… III. 计算机模拟-应
用-化学热力学-研究 IV. 0642.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 050367 号

**Understanding Molecular Simulation—From Algorithms to Applications/
by Frenkel & Smit**

ISBN 0-12-267370-0

Copyright©1996 by Academic Press. All Right Reserved.

本书中文简体版由 Academic Press 授权, 由化学工业出版社独家出版
发行。

北京市版权局著作权合同登记号: 01-2002-3139

分子模拟——从算法到应用

Understanding Molecular Simulation

—From Algorithms to Applications

[荷] Frenkel & Smit 著

汪文川 等 译

责任编辑: 陈 丽

责任校对: 陈 静

封面设计: 曹达鹏 蒋艳君

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市燕山印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 13 1/2 字数 363 千字

2002 年 9 月第 1 版 2002 年 9 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3952-2/TQ·1557

定 价: 32.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

译者的话

理论分析、实验测定及模拟计算已成为现代科学研究的三种主要方法。20世纪90年代以来,由于计算机科学和技术的飞速发展,模拟计算的地位日渐突显。在化工新产品及新材料的研究和开发中,采用分子模拟技术,从分子的微观性质推算及预测产品及材料的介观、宏观性质,已成为新兴学术方向。仅据1999年的统计,美国各大学的化工系,已有50多个研究组在从事分子模拟方面的研究,显示出分子模拟正处在蓬勃发展的阶段。近几年内,国内有越来越多的研究组积极开展分子模拟研究,也取得了可喜的成绩。

本组从20世纪80年代中期开始分子模拟方面的研究。多年来深感在分子模拟领域内,需要一本兼顾模拟理论和应用的参考书。荷兰Frenkel及Smit合著的此书,是这方面的代表作。他们都是国际上物理界和化工界享有盛名的科学家,具有扎实的分子模拟理论功底和解决实际问题的经验,因而本书在世界上为引用最广的分子模拟专著之一。为此我们将此书译出,介绍给国内从事此领域研究的工作者、研究生及教师,以期推动国内分子模拟的研究。

本书译者有汪文川(序言,1、2、3章及附录F),周健(4、6、10、11、14章及附录A、C、E),曹达鹏(5、12、13章及附录F、D、G),金文正(第7、8、9章及附录B、I、H)。汪文川和周健对全书进行了译校。最后汪文川和曹达鹏对全书做了统稿处理。由于本书涉及了数学、物理、化学及计算机科学等基础学科,有一定的理论深度,相应给翻译者也带来了一些困难。因此译文中难免有不少缺憾,敬请读者能不吝赐教,指出不足之处,以利于我们今后改进。

本书在翻译过程中,得到作者之一Smit教授的大力支持和化工出版社的热情帮助。本组研究生、博士后多年的工作积累,对本书中的有关章节的翻译,有所裨益,借此机会对他们致以衷心的感谢。

汪文川

2002年6月于北京化工大学

前 言

本书并非计算机模拟操作手册。本书旨在介绍分子模拟实施方法中涉及的物理知识。当然,也要给出实施方法,否则本书内容会太抽象,以至于无多大实际用途。本书的视野是有限的。我们不打算讨论计算机模拟的各个方面,只偏向于给出一些计算工具的统一表述,而这些工具目前正用于研究相平衡,尤其是分子和大分子物质的相行为。此外,我们有意将讨论局限于经典多体体系,即使这些提及的方法也可适用于量子体系。总之,在经典多体体系的描述中,只讨论平衡现象。

本书是针对活跃于计算机模拟领域中或有志于此的读者。计算机模拟工作者不断面临与方法选择有关的各种问题,因为,总是有纷繁众多的计算工具可供选用。我们应该作一合理的选择来了解蕴含在其中的至关重要的物理知识。本书的目的正是向读者提供这些背景。

必须在一开始就坦言,我们认为某些方法确实比另一些方法更有用,因此在叙述中有所侧重。实际上我们相信读者不会因为作者没有平等对待各种方法这一事实而抱怨。然而凡是当我们表达个人的偏好时,总是用基于物理、应用数学甚至仅仅经验的一些观点来支持它。事实上我们将叙述与实例相结合以达到两重目的。首先,表明选定的方法是如何起作用的,其次,给作者一种对于可用数值模拟来研究的现象的感受。

读者也将会看出有两类模拟方法被详加讨论:一级相转变及各种偏倚 Monte Carlo 方法。我们花费这么多篇幅于这些主题并不是认为它们比其他较少涉及的题目更重要,而是感到对上述两主题的讨论目前较为支离破碎。

本导言是为非专业人士而写的,此举出于有心。随着计算机实

验变成通用的工具,计算机模拟者群体正迅速扩张。许多新的模拟工作者将用计算机模拟作为一种工具,而并不对各种方法有太大兴趣。然而我们希望说服那些认为计算机模拟程序是一“黑箱”的读者,“黑箱”内部是有趣的,而且尤为重要的是了解模拟程序的运作将大大改进将其仅作为“黑箱”的效率。

在理论构架之外,本书还讨论一些在模拟界已成为常用知识的实用技巧和规则。要追溯这些规则的起源往往是困难的。因此有些技巧在某种情况下很有用,而在其他情况下会导致程序效率低下。在本书中将按合理的文字叙述,讨论各种技巧内的理论内涵,而将主要文字用来描述各种方法的理论构架。为了表明这些想法,本书给出3类内容:算法,实例研究及例题。

(1) 算法

算法表述构成了本书的主要部分。这种表述并不给出多少该算法如何有效地执行的信息。当然该算法的执行细节可以从全部程序清单中获取。然而,即使是在一个精心组织的程序中,程序代码也会含有工作程序所必须的多个程序行,他们会掩盖这些程序行所欲表达的算法的真意。作为一种折中方案,我们对每一种算法提供一些虚拟代码。这意味着用于真实程序时,必须赋予虚拟代码的某些基本特征。例如虚拟代码只考虑 x 方向,如果此代码将用于一种模拟,类似的程序行必须加上 y 及 z 方向。此外,我们也省略了大多数变量的初始化。

(2) 实例研究

在实例研究中,在本书正文中所讨论的各种算法将综合在一完整的程序中。这些程序用来说明各种模拟的概貌。有些实例研究着重于模拟中会发生的问题或有时会犯的错误。我们用于实例研究的 Fortran 码的全部列表,读者可通过 Internet[●] 获取。

(3) 例题

在例题中将演示正文中所讨论的方法如何用于一个实例中。我

● <http://www.hpcn.tudelft.nl/frenkel.smit.html>

们尽可能涉及目前所关心的研究课题。这样读者能获得用模拟研究这一类体系的一些感悟。此外,我们还试图在这些例题中说明模拟是如何有助于求解各种“真实的”实验或理论问题的。

在本书中所讨论的许多主题都已在公开文献中出现。然而例题及实例研究是为本书而备的。在编写这一部分材料时,我们只得包容一些据本人所知文献中未加报道过的一些计算技巧。

在计算机科学中,一般推断任何一个超过 200 行的源程序代码至少含有一个错误。全体实例研究的源程序码含有 25000 行编码。假如我们的编程能力不低于平均水平,则意味着至少在源程序代码中有 125 处错误。

基于上一段的观点,我们必须补充以下的不能承诺的事项。

我们不保证,表露或隐喻在本书中所含的各个程序没有错误,或能满足对任何特殊应用的需要。不能依靠这些程序去解决这类问题,其不正确答案可能会导致人身伤害、破坏或财产损失。本书作者和出版社对您使用各个程序所引起的直接的或随之而来的损害不承担任何责任和义务。

虽然本书及所含的程序受版权保护,但只允许作出恰当的引用,我们授权本书读者采取本书的各个程序的各部分为己所用。

最后,衷心感谢我们许多同事的帮助和合作。事实上有几十位同事在本书所叙述的主题中共同切磋。此处无法列出他们的全部姓名,我们将在正文的恰当之处提及。诚然,我们感激他们的贡献。此外,Daan Frenkel 受益于在阿姆斯特丹原子及分子物理 FOM 研究所及 Utrecht 大学 van't Hoff 实验室的同事的无数次激动人心的讨论。而 Berend Smit 受惠于与 Shell 公司的几位同事的切磋。此外,数位同事阅读了全文或部分内容以帮助完稿。他们是 Giovanni Ciccotti, Mike Deem, Simon de Leeuw, Toine Schlijper, Stefano Ruffo, Maria-Jose Ruiz 及 Guy Verbist。我们还感谢 Klaas Esselink 及 Sami Karaborni 的封面图。总之,在此感谢诸位的努力。不过我们强调文中的各种错误,由我们自负,责无旁贷。

目 录

1 概述	1
------------	---

第一部分 基本原理

2 统计力学	9
2.1 熵及温度	9
2.2 经典统计力学	13
2.2.1 各态历经性	15
3 Monte Carlo 模拟	18
3.1 Monte Carlo 方法	18
3.1.1 重要性抽样	19
3.1.2 Metropolis 方法	21
3.2 基本 Monte Carlo 算法	25
3.2.1 算法	26
3.2.2 技术细节	27
3.3 尝试移动	36
3.3.1 平动	36
3.3.2 方位移动	40
3.4 应用	44
4 分子动力学模拟	51
4.1 概念	51
4.2 程序	52
4.2.1 初始化	54
4.2.2 力的计算	55
4.2.3 运动方程积分	57
4.3 运动方程	59
4.3.1 其他算法	62
4.3.2 高阶算法	65

4.3.3 时间可逆算法的刘维公式	65
4.3.4 李雅普诺夫非稳定性	69
4.4 混合 Monte Carlo	71
4.5 计算机实验	72
4.5.1 扩散	75
4.5.2 测定相关性的 n -阶算法	80
4.6 一些应用	86

第二部分 系 综

5 不同系综中的 Monte Carlo 模拟	95
5.1 一般方法	96
5.2 正则系综	96
5.2.1 Monte Carlo 模拟	96
5.2.2 算法的证明	97
5.3 微正则 Monte Carlo	98
5.4 等温等压系综	99
5.4.1 统计力学基础	99
5.4.2 Monte Carlo 模拟	102
5.4.3 应用	106
5.5 等张力等温系综	108
5.6 巨正则系综	109
5.6.1 统计力学原理	110
5.6.2 Monte Carlo 模拟	112
5.6.3 算法的证明	114
5.6.4 应用	116
6 不同系综中的分子动力学	119
6.1 恒温下的分子动力学	120
6.1.1 Andersen 热浴	121
6.1.2 Nose-Hoover 热浴	127
6.1.3 Nose-Hoover 链	134
6.2 在线优化: Car-Parrinello 方法	138

第三部分 相平衡

7 自由能计算	143
---------------	-----

7.1	热力学积分	144
7.2	化学势	148
7.2.1	粒子插入法	149
7.2.2	其他系综	152
7.2.3	重叠分布法	154
7.3	其他自由能方法	158
7.3.1	多直方图	159
7.3.2	接受率法	165
7.4	伞形抽样	167
8	无界面的共存相	173
8.1	Gibbs 系综法	174
8.1.1	配分函数	175
8.1.2	Monte Carlo 模拟	176
8.1.3	方法的实施	179
8.1.4	结果分析	185
8.2	应用	191
8.3	半巨正则系综	194
9	含固体的相平衡	202
9.1	热力学积分	202
9.2	固体的自由能	204
9.2.1	具有不连续势能的原子固体	204
9.2.2	具有连续势能的原子固体	214
9.3	分子固体的自由能	216
9.4	描绘共存曲线	219

第四部分 高等方法

10	约束	225
10.1	约束	226
10.2	约束及非约束平均	231
11	稀有事件	237
11.1	理论背景	238
11.2	逾越势垒模拟	243
12	簇移动	249

12.1	簇	249
12.2	早期拒受方法	255
13	复杂流体	258
13.1	偏倚抽样方法	259
13.1.1	Metropolis 之外的方法	259
13.1.2	取向偏倚	260
13.2	链状分子	267
13.2.1	构型偏倚 Monte Carlo	267
13.2.2	格子模型	268
13.2.3	非格子模型	272
13.3	尝试取向的产生	278
13.3.1	强分子内部相互作用	278
13.4	固定末端	286
13.4.1	格子模型	286
13.4.2	充分柔性链	288
13.5	巨正则系综	290
13.5.1	算法	291
13.6	Gibbs 系综模拟	295
13.6.1	算法	295
13.7	聚合物之外的模拟	298
14	链状分子的自由能	300
14.1	作为可逆功的化学势	300
14.2	Rosenbluth 抽样	301
14.2.1	具有离散构象的大分子	301
14.2.2	扩展至连续可变形分子	306
14.2.3	重叠分布 Rosenbluth 方法	313
14.2.4	递归抽样	314

第五部分 附 录

附录 A	线性响应理论	319
A1	静态响应	319
A2	动态响应	320
A3	耗散	323

附录 B 长程作用	329
B1 Ewald 加和	329
B2 其他替代算法	338
附录 C 节省 CPU 时间	344
C1 Verlet 列表	344
C2 元胞列表	348
C3 Verlet 和元胞联合列表	351
C4 效率	354
附录 D 统计误差	358
D1 统计性质:体系尺度	358
D2 相关函数	360
D3 块平均	362
附录 E 积分方法	365
E1 高阶方法	365
E2 Nose-Hoover 算法	366
E3 Nose-Hoover 链	372
附录 F 参考态	375
巨正则系综模拟	375
附录 G Gibbs 系综中的统计力学	378
G1 Gibbs 系综自由能	378
G2 Gibbs 系综的化学势	384
附录 H 一些通用算法	387
附录 I 聚合物的重叠分布	391
参考文献	395

1 概 述

(1) 计算机模拟的历史

在一种基础性的新发明寻求到它的广泛应用之前，通常要花费数十年而不是几年。对计算机模拟，则另有一番故事。在第二次世界大战期间及其后，计算机模拟最初被作为开发电子计算机的用途的一种工具。这些计算机原本建成开发核武器及破译密码之用。在20世纪50年代初期，部分转为非军事用途，这就成为计算机模拟学科的开始。Wood^[1]回忆道：“当 Los Alamos（原子能实验室）的 MANIAC 计算机在 1952 年开始运行，Metropolis 有意在计算机上尝试尽可能广泛的不同问题，以便评价其逻辑结构及证实其能力。”

计算机模拟的奇特之处在于：它的确也是一种“发现”，虽然它显现稍迟，且在这种方法引入后成长较慢。事实上“发现”一词略显欠妥，因为它并不涉及自然界新机理的深究，而只是描述自然界。用计算机来工作，可以给我们一个新的自然定律的比喻：有多少算法就会有多少信息。对于任何一种非平凡算法（即粗略地说，那些不能解析求解的算法），即使往往可以对计算结果的一般特性（如对称性）做出精确表述，也不能仅从程序预测该计算的结果。同样，正如我们所知，一些自然定律具有用方程式表示的某些奇异的特点，而这些方程除了在少数很特殊的情况下，人们不能精确求解。如果我们想考察多于两个相互作用的物体的运动，即使是相对简单的牛顿力学定律也变得基本上不能求解。也就是说，这些方程不能仅用铅笔和信纸解析求解。然而用计算机可以得到任意所需准确度的答案。绝大部分材料科学要处理多原子或分子体系。多往往意味着不止两个，通常是远大于此。因此如果想要了解液体的性质

(举一个特别棘手的例子)，不能希望仅用笔和纸来求得精确解。

在计算机模拟出现之前，仅有一种预测分子性质的方法，即采用作为物质近似表述的一种理论。由于仅有很少体系的平衡性质可以精确计算（例如理想气体，单谐晶体，一些格子模型，如铁磁体的 Ising 模型），因此这种近似是完全不可避免的。所以绝大多数真实物质的性质是根据近似理论来预测的（例如稠密气体的范德华方程，电解质的 Debye-Hückel 理论，用玻尔兹曼方程描述稀薄气体的输运性质）。倘若具有分子间相互作用的足够信息，这些理论将给出有关性质的估算。遗憾的是除了最简单的分子外，对于所有的分子间相互作用的了解十分有限，如果要通过直接与实验比较来检验一种特定的理论的真实性的话，这就会出问题。如果发现理论与实际不一致，这可能意味着理论是错误的，或分子间的相互作用的估算不正确，或两者兼有之。

显然，如果能不依靠近似理论求得一个给定模型体系的基本上精确的结果，这将是非常美妙的。计算机模拟允许我们真正做到这一点。一方面，可以将模型体系性质的计算结果与实际体系的结果相比较，如果两者不一致，则认为模型是不合适的，必须改进分子间相互作用的估算。另一方面，可以将某一给定模型体系的模拟与适用同一体系的计算解析预测相比较。如果此时发现理论与模拟不一致，则认为理论有缺陷。因此，在这种情形下计算机模拟起的作用可视为一种用来检验理论而设计的实验。这种在将理论应用于客观世界之前而加以筛选的方法称之为计算机实验。计算机模拟的这种应用极为重要。它已导致了一些非常重要的理论修正，其中一些可以追溯到玻尔兹曼时代。而且它也改变了人们构筑新理论的方法。如今已很少有理论在计算机模拟检验之前就应用于客观世界。模拟具有双重目的：它给理论家一种问题的物理感受，它也产生一些精确的结果，用于检验所构筑的理论的质量。就其广泛用于新理论结果的最初（通常还是最终）检验的程度而言，计算机模拟已成为标准手段。

然而应予注意，计算机只向我们提供数字而不是解释。此外，

如同在真正的实验中一样，这些数字有统计误差，所以绝不能从模拟中直接得到理论关系式。也像在真正的实验中一样，还必须从中提取有用的信息。举一个十分不实际的例子。假定我们要用计算机来测定理想气体压力随密度的变化，由于理想气体的体积随压力的变化关系经 Boyle 和 Gay-Lussac 的研究，已为人们所熟知，这个例子不太有实际意义。Boyle 和 Gay-Lussac 定律表明理想气体的体积与压力的乘积为一常数。现假定用计算机模拟来测定此乘积，则可以得到一组实验结果，如表 1-1 所示。数据表明 p 等于 $\rho k_B T$ ，仅此而已。接下来是去推导出此结论。

表 1-1 理想气体状态方程的模拟

$\rho k_B T$	p	$\rho k_B T$	p
1	1.03 ± 0.04	4	4.04 ± 0.03
2	1.99 ± 0.03	5	5.01 ± 0.04
3	2.98 ± 0.05		

计算机模拟的早期历史^[2]说明了其作用。一些物理领域由于有很好的解析理论，看来不大需要模拟（例如预测稀薄气体或谐晶固体性质）。然而在其他领域，充其量也只有少数已知精确结果，且其进展也因缺少无争议的检验来评价近似理论而受到阻碍。稠密流体正是此类例子。计算机模拟出现之前，建立液体模型的惟一方法是用大量宏观球体的集合（如轴承）的机械模拟^[3~5]。于是主要的问题变成如何按液体中的原子一样的方式来排布这些球。这个课题的大量工作是由著名的英国科学家 Bernal 完成的，他建造及分析了流体的此类模型。事实上，公平地说，分析三维结构的最繁琐的工作是由他的研究生们完成的。如 Wilkinson 女士，她的研究任务是证实所有的泡沫塑料球特有的局部填充几何。她发现至少有 197 种。看看 Bernal 如何构筑其某些模型是有益的。以下引言取自 1962 年 Bakerian 讲座中有关 Bernal 构筑一种液体的球——辐条模型的描述^[5]：

“……取大量的橡胶球并将它们粘在 2.75~4in (1in=2.54cm)

不同长度的杆上。我尽可能仔细地粘在最初的位置上，在我的办公室做此事每 5min 被打扰中断一次，以至于不记得中断之前我干的事。但是……”

其后也做了一些模型，例如从滚珠轴承中将几千个钢球倒入一气球中。应当着重指出，这些液体的机械模型，在某些方面是十分真实的。然而由机械模拟所产生的许多结果的分析太繁琐了，最终不得不由计算机来完成。

从前面所述的观点来看，这一点是不足为奇的，即当电子计算机首次用于非经典研究时，稠密液体便成为首批须加以处理的问题之一。事实上液体的首次模拟是由 Metropolis, Rosenbluth, Rosenbluth, Teller 和 Teller 在 Los Alamos^[6] MANIAC 计算机上采用（或更确切地说，引入）Metropolis Monte Carlo (MC) 方法来进行的。Monte Carlo 模拟的名字最早是由 Metropolis 和 Ulam 所杜撰的^[7]，因为这种方法大量采用计算机产生的随机数。差不多在同一时期 Fermi, Pasta 及 Ulam^[8]开展了他们著名的单谐振一维晶体的数值研究。在 Livermore 的 Alder 及 Wainwright^[9]于 1956 年通过研究硬球的集聚首次报道了正确的分子动力学 MD 模拟。真实材料模型的首次 MD 模拟于 1959 年被报道了（发表于 1960 年），该研究由位于 Brookhaven 的 Vineyard 领导的小组^[10]开展，模拟钴晶体的辐射危害（欲考察历史，见[11]）。Argonne 的 Rahman^[12]在 1964 年报道了对真实流体（氩）的首次分子动力学模拟。此后，计算机逐渐为美国政府实验室之外的科学家所使用，模拟的实践开始扩散到其他各大洲^[13~16]。随之开发了许多计算机模拟方法，不过平心而论，自 20 世纪 50 年代以来 MC 和 MD 的基本算法变化不大。

计算机模拟的最一般的应用是预测材料的性质。对于此类模拟的需求并不一定很直观。诚然测定水的凝固点要比计算机模拟来解决容易得多。关键在于测定水在 1atm ($1\text{atm} = 101325\text{Pa}$) 下的凝固点虽然简单，但在高压或高温下测定此类性质往往十分困难，也就会十分昂贵。计算机不为此担心：当模拟处于 10000 K 下的体系，它并不会升温至发烟。此外，可以用计算机模拟来预测至今还

未能制得的材料的性质。最后，计算机模拟日渐应用于数据分析。例如由二维核磁共振所得到的大分子结构的一种有效方法是将实验数据输入至分子动力学模拟，让计算机求得能量上有利及与现有核磁共振 NMR 数据相符的结构。

最初这种模拟受到一定的怀疑，这是可以理解的。模拟并不适合现有的概念，即任何结论不是实验的，必是理论。事实上许多科学家偏向于维持事情的原貌：理论适用于理论家，实验适用于实验家，而计算机不去混淆这个话题。然而，这种立场难以获得支持，正如下面一段首位用数值模拟来研究辐射危害的动力学的学者 George Vineyard^[11]的传记中的一段引文所说的：

“……在 1957 年夏于 Gordon 举行的金属化学与物理学术会议上，我作了在金属中辐射损害的报告……报告之后有热烈的讨论……一时出现了一个念头，即计算机或许可用来跟踪在放射性损害的逐级过程中的细节。我们卷入了争论。一些人坚持认为在计算机上是不可能做成此事的，另一些人则认为无此必要。John Fisher 执意认为这个任务可以用手工解决得足够好，随之被迫应允去证实。他回到他的实验室工作。次日早晨，他要求再给他点时间，并答应回去后马上将结果寄给我。约两周后，还未有消息。两周后，还来有消息，我打电话给他，他承认他已经放弃了。这件事激发了我下一步如何用一个高速计算机去替代 John Fisher 的工作。”

最后，计算机模拟可以作为一个纯粹的探索工具。这听起来有些奇怪。人们倾向于说我们不能借助模拟“发现”任何事物，因为你绝不能得到你未曾输入的任何东西。计算机发现在这方面与数学发现并没有不同。事实上在使用计算机之前，未知领域的数值描述从未被考虑过。

解释这一观点的最好方法是举一个明显的例子。在 20 世纪 50 年代中期，统计力学中的一个热门问题是：一个仅有强的短程排斥力而无任何相互吸引的球形粒子体系能形成晶体吗？在一次非常著名的计算机模拟中，Alder 及 Wainwright^[17]和 Wood 及 Jacobson^[18]表明这种体系的确具有一阶凝固转变。这在当今已被接受为真知灼

见，而当时却持之以怀疑。例如，1957 年在新泽西的一次会议上，一群约 15 名杰出的科学家（其中有两名诺贝尔奖得主）讨论这件事。当问硬球是否能形成稳定的晶体，投票时，约有一半的听众简直不相信这种结果。然而最近 30 年的工作已表明强的排斥力的确决定了简单液体的结构性质，而吸引力只具有次要的意义。

(2) 建议阅读材料

正如在开始所述，本书未覆盖计算机模拟的全部内容。对本书未涉及的问题，有兴趣的读者可以就分子动力学及 Monte Carlo 模拟参考 Alder 和 Tildesley^[19]的著作，输运现象的理论和模拟可以参看 Evans 及 Morriss^[20]的专著。与这些内容有关的书还有 Hockney 及 Eastwood^[21]，Hoover^[22,23]，Haile^[24]，Vesely^[25]及 Heermann^[26]的著作。Monte Carlo 抽样的一般讨论（带有举例）可于 Koonin 的《计算化学》^[27]一书中查到。正如书名所示，Koonin 的书是计算物理的概述，与 Gould 和 Tobochnik^[28]的专著相似。相比之下，Kalos 和 Whitlock^[29]的书着重于 Monte Carlo 方法。在《数值方法》^[30]中对（准）随机数发生器做了很好的讨论，而参考书^[29]给出了检验随机数发生器的详细评论。在《现代物理化学》（第五卷）中 Valleau 及 Whitting 的两篇论文中着重讨论了与原子及分子体系相关的 Monte Carlo 模拟方法。Binder^[33,34]及 Mouritsen^[35]的书侧重于离散体系，相态转变及临界现象的 Monte Carlo 模拟。此外，还有几本十分有益的有关计算机模拟的早期研讨班的论文集^[36~39]。

第一部分

基本原理

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

19

20

21

22

23

24

25

26

27

28

29

30

31

32

33

34

2 统计力学

本书的主题是计算机模拟，它使人们可以研究多粒子体系的性质。然而并非所有的性质都可以由模拟测定。与之相反，绝大多数可以在模拟中测定的量，并不真正对应于实验中测定的量。举一个特定的例子，在液体水的分子动力学模拟中，可以测得液体中全体分子的瞬时位置和速度，然而这种信息并不能与实验数据对比，因为没有一种实验能给我们提供此类细节。而一个典型的实验只测定覆盖大量粒子以及测量时间的平均性质。如果我们想用计算机模拟作为实验的数值对照结果，必须知道旨在计算何种平均值。为解释这一观点，必须引入统计力学知识。这是我们将要做的。我们提供给读者的统计力学基本表达式的简单（稍嫌粗浅）的推导。这些推导的目的只是想表明在统计力研究对象中的许多概念，如相空间，温度和熵，虽然反复在本书的其他部分出现，并无丝毫神秘之处。

2.1 熵及温度

我们所讨论的绝大多数计算机模拟基于一种假定，即经典力学可以用来描述原子和分子的运动。此假设大大简化了几乎所有的计算，而且恰巧被许多现有实际应用的实例所证实。令人惊讶的是，用量子力学的术语推导统计力学的基本定律更容易些。我们将遵循这条简捷的路线。事实上，推导只需少量的量子力学。在实际中人们发现量子力学体系处于不同状态中。暂时我们局限于哈密尔顿函数特征值的量子态，即能量特征态。对于任一此种状态 $|i\rangle$ ，可得到 $H|i\rangle = E_i|i\rangle$ ，式中 E_i 是状态 $|i\rangle$ 的能量。在量子力学教科

书中讨论的绝大多数例子只涉及仅有几个自由度的体系（如一维谐振子或盒子中的一个粒子）。这些体系的能级简并度小。然而对于统计力学所关心的体系（即具有 $O(10^{23})$ 粒子的体系），能级的简并度大得惊人。在以下的叙述中，我们用 $\Omega(E, V, N)$ 表述在体积 V 中的体系的能量为 E 的特征态，现将统计力学的基本假设表示为：具有恒定 N, V 及 E 的体系将会被发现同等地处于其 $\Omega(E)$ 的特征态中的任一态。统计力学的许多部分源于此简单的（但非常不平凡的）假设。

为了说明这一点，让我们考察一个总能量为 E ，由两个弱相互作用的子体系构成的体系。此处文中的弱相互作用意味着各个子体系可以交换能量，不过可以将体系的总能量写成子体系的 E_1 和 E_2 之和。有许多方式可以将总能量分布于两个子体系上使 $E_1 + E_2 = E$ 。对一给定的 E_1 的选择值，体系的简并态总数为 $\Omega(E_1) \times \Omega(E_2)$ 。注意状态的总数不是在单个体系中的状态数的加和而是乘积。接下来，最好是有一种使得子体系简并度具有加和性的方法。一种合乎逻辑的选择是对简并度取（自然）对数，因此：

$$\ln \Omega(E_1, E - E_1) = \ln \Omega_1(E_1) + \ln \Omega_2(E - E_1) \quad (2.1-1)$$

假定子体系 1 和 2 可以交换能量。能量最可能的分布是什么？我们知道总体系的每一个能态都是等几率的。然而对应于一给定的遍及于体系的能量分布的特征态的数目，与 E_1 之值十分有关。我们想知道最可能的 E_1 值，也就是使得 $\ln \Omega(E_1, E - E_1)$ 取极大值的 E_1 值。对应于此极大值的条件是

$$\left[\frac{\partial \ln \Omega(E_1, E - E_1)}{\partial E_1} \right]_{N, V, E} = 0 \quad (2.1-2)$$

也可另示为

$$\left[\frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \right]_{N_1, V_1} = \left[\frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \right]_{N_2, V_2} \quad (2.1-3)$$

引入简捷表达式

$$\beta(E, V, N) = \left[\frac{\partial \ln \Omega(E, V, N)}{\partial E} \right]_{N, V} \quad (2.1-4)$$

按此定义，式 (2.1-3) 可写为

$$\beta(E_1, V_1, N_1) = \beta(E_2, V_2, N_2) \quad (2.1-5)$$

显然，如果最初将全部能量置于体系 1 中，则将会有能量从体系 1 传递至体系 2 中，直至式 (2.1-3) 满足为止。从此时起，无净能量从一个子体系流向另一个，于是这两子体系处于（热）平衡。当达到此平衡时，总体系的 $\ln\Omega$ 达到极大值。这启示 $\ln\Omega$ 在某种程度上与体系的热力学熵有关。诚然，当体系处于热平衡时，体系的热力学第二定律表明，具有 N ， V 及 E 的体系的熵处于极大值。有许多方法可以用来建立 $\ln\Omega$ 和熵之间的关系。此处我们最简单的方法，直接令熵等于 $\ln\Omega$ 。事实上由于历史（很遗憾）的原因，熵不直接等于 $\ln\Omega$ ，而得出

$$S(N, V, E) \equiv k_B \ln\Omega(N, V, E) \quad (2.1-6)$$

式中 k_B 为玻尔兹曼常数，按 SI 单位制，其值为 $1.38066 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ 。采用此等式，可看出有关量子体系的各个简并特征态具有等几率的假设，即意味着如果处于热平衡，具有子体系的总体系的熵处于极大值。将此陈述当成热力学第二定律，有些浅俗，因为尚未证明现今的熵的定义就等于其热力学定义。

接下来要注意的是，子体系 1 和子体系 2 之间的热平衡表明 $\beta_1 = \beta_2$ 。在日常生活中，可用不同的方式表示同一件事。我们称发生热接触的两物体，如果它们的温度相同，则处于平衡。这表明 β 必定与绝对温度有关。温度的热力学定义为

$$1/T \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} \quad (2.1-7)$$

如果此处采用相同的定义，可以求得

$$\beta = 1/(k_B T) \quad (2.1-8)$$

现已得到定义了的温度，我们得以考察如果一个体系（用 A 表示）与一个大的热浴 B 处于热平衡，将有何情况发生。总的体系是封闭的，即总能量 $E = E_A + E_B$ 是固定的（假定该体系与热浴处于弱耦合，以至于可以忽略其相互作用能）。现假定有一体系 A 处于能态 i ，且能量为 E_i 。热浴能量为 $E_B = E - E_i$ ，其简并度为 $\Omega_B(E - E_i)$ 。

显然，热浴的简并度决定了发现体系 A 处于状态 i 的概率

$$P_i = \frac{\Omega_B(E - E_i)}{\sum_j \Omega_B(E - E_j)} \quad (2.1-9)$$

为计算 $\Omega_B(E - E_i)$, 围绕 $E_i = 0$ 展开 $\Omega_B(E - E_i)$

$$\ln \Omega_B(E - E_i) = \ln \Omega_B(E) - E_i \frac{\partial \ln \Omega_B(E)}{\partial E} + O(1/E) \quad (2.1-10)$$

或采用式 (2.1-6) 和式 (2.1-7)

$$\ln \Omega_B(E - E_i) = \ln \Omega_B(E) - E_i/k_B T + O(1/E) \quad (2.1-11)$$

若将此结果代入式 (2.1-9), 可得

$$P_i = \frac{\exp(-E_i/k_B T)}{\sum_j \exp(-E_j/k_B T)} \quad (2.1-12)$$

这就是著名的处于温度 T 下体系的玻尔兹曼分布。能量分布的知识使得人们可以计算体系在给定温度 T 下的平均能量 $\langle E \rangle$

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \sum_i E_i P_i = \frac{\sum_i E_i \exp(-E_i/k_B T)}{\sum_i \exp(-E_i/k_B T)} \\ &= - \frac{\partial \ln \sum_j \exp(-E_j/k_B T)}{\partial (1/k_B T)} \\ &= - \frac{\partial \ln Q}{\partial (1/k_B T)} \end{aligned} \quad (2.1-13)$$

式中最后一行中定义了配分函数 Q 。如果比较式 (2.1-13) 及热力学关系式 $E = \frac{\partial (F/T)}{\partial (1/T)}$, 其中 F 为 Helmholtz 自由能, 可看出 F 与配分函数 Q 有关。

$$F = -k_B T \ln Q = -k_B T \ln \left[\sum_i \exp(-E_i/k_B T) \right] \quad (2.1-14)$$

严格地讲, F 为固定常数。或者说, 对同一事物的计量而言, 可以人为选择能量的参考点。在以下的叙述中, 不失其一般性而采用式 (2.1-14)。Helmholtz 自由能与配分函数之间的关系往往较 $\ln \Omega$ 与熵之

间的关系更为简便，因为式 (2.1-14) 是平衡统计热力学的重要工具。

2.2 经典统计力学

迄今我们仅用量子力学术语来表示统计力学中的公式。熵与具有能量 E ，体积 V 及粒子数 N 的体系的各种状态的密度有关。与此相似，Helmholtz 自由能与配分函数 Q 有关，后者是具有玻尔兹曼因子 $\exp(-E_i/k_B T)$ 的各个量子态 i 的总和。让我们专门考察某些可观测量 A 的平均值。已知处于温度 T 的体系被发现处于能量为 E_i 的特征态的概率，于是按下式计算 A 的热力学平均值

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_i \exp(-E_i/k_B T) \langle i | A | i \rangle}{\sum_i \exp(-E_i/k_B T)} \quad (2.2-1)$$

式中 $\langle i | A | i \rangle$ 表示算子 A 处于量子态 i 的期望值。此式告诉我们如何计算热力学平均值：首先求解该体系的薛定谔方程，然后计算各个具有不可忽略的统计权重的量子态的算子 A 的期望值。遗憾的是，这种方法除了对于最简单的体系之外其他体系是不可行的。首先我们不能期望解出一个任意多体体系的薛定谔方程，其次即使能，对于式 (2.2-1) 的平均值有所贡献的量子态的数目将大至一个天文数字 ($O(10^{10^{25}})$) 以至于所有的期望值的数值估算是不可行的。幸运的是，式 (2.2-1) 可以简化为在经典范围内可计算的表达式。为此可以先将式 (2.2-1) 改写成与基元集无关的形式。采用此关系式可写成

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \frac{\sum_i \langle i | \exp(-H/k_B T) A | i \rangle}{\sum_i \langle i | \exp(-H/k_B T) | i \rangle} \\ &= \frac{\text{tr} \exp(-H/k_B T) A}{\text{tr} \exp(-H/k_B T)} \end{aligned} \quad (2.2-2)$$

式中 tr 表示算子的迹。当一算子的迹值与基元集的选择无关时，可以用任何一个所喜爱的基元集来计算热平均值，但更偏爱用简单的基元集，如位置或动量的特征函数集。随之我们采用这一事

实，即哈密尔顿函数 H 是动量部分 K 和势能部分 U 之和。动能算子是全部粒子的动量的二次函数，因此动量的特征值也就是动能算子的特征值。同样势能算子是粒子坐标的函数，因此在一个位置特征函数的基元集中 U 的矩阵元素是最容易计算的，然而无论 $H = K + U$ 或者 $\exp[-\beta(K + U)]$ 都不是对角矩阵。不过如果我们能用 $\exp(-\beta K)\exp(-\beta U)$ 来替代 $\exp(-\beta H)$ ，则可大大简化式(2.2-2)。一般来说我们不可能做此替代，因为

$$\exp(-\beta K)\exp(-\beta U) = \exp\{-\beta[K + U + O([K, U])]\}$$

式中 $[K, U]$ 是动能及势能的转换器，而 $O([K, U])$ 用来表示含有 K 和 U 的转换器和高阶转换器的所有的项。很容易证明转换器 $[K, U]$ 的阶数为 $\hbar$ [$\hbar = h/(2\pi)$ ，其中 h 为普郎克常数]。因此在 $\hbar \rightarrow 0$ 的极限时，我们可以忽略 $O([K, U])$ 阶的各项，此时可写成

$$\text{tr} \exp(-\beta H) \approx \text{tr} \exp(-\beta U) \exp(-\beta K) \quad (2.2-3)$$

如果用符号 $|r\rangle$ 表示位置算子的特征向量，及用 $|k\rangle$ 表示动量算子的特征向量，则可将式(2.2-3)表示为

$$\begin{aligned} \text{tr} \exp(-\beta H) = \sum_{r,k} \langle r | e^{-\beta U} | r \rangle \langle r | k \rangle \langle k | \\ e^{-\beta K} | k \rangle \langle k | r \rangle \end{aligned} \quad (2.2-4)$$

所有的矩阵元素可以直接算出：

$$\langle r | \exp(-\beta U) | r \rangle = \exp[-\beta U(r^N)]$$

式中右方 $U(r^N)$ 不再是一个算子，而是 N 个粒子的各个坐标的函数。类似地

$$\langle k | \exp(-\beta K) | k \rangle = \exp\left[-\beta \sum_{i=1}^N p_i^2 / (2m_i)\right]$$

式中 $p_i = \hbar k_i$ ，且

$$\langle r | k \rangle \langle k | r \rangle = 1/V^N$$

式中 V 为体系的体积， N 为粒子数目。最后可以用遍及所有坐标及动量的积分替代遍及各个状态的加和结果为

$$\begin{aligned} \text{tr} \exp(-\beta H) \\ \approx \frac{1}{h^{dN} N!} \int \exp\left\{-\beta \left[\sum_i p_i^2 / (2m_i) + U(r^N) \right]\right\} d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \end{aligned}$$

$$\equiv Q_{\text{class:cal}} \quad (2.2-5)$$

式中 d 表示体系的维数，最后一项定义为经典配分函数。随之插入的因子 $1/N!$ 用来考察相同粒子的不可区分性。每一个 N 粒子的量子态对应于经典相空间中的体积 h^{dN} ，但并非所有的这种体积对应于特定的量子态。特别是在空间的各个点仅在标记粒子时有差别，对应了同样的量子态^[40]。

同样，可推导 $\text{tr} \exp(-\beta H) A$ 的极限，最终可观测量 A 的热平均值可写为

$$\langle A \rangle = \frac{\int \exp\{-\beta[\sum_i p_i^2/(2m_i) + U(r^N)]\} A(p^N, q^N) dp^N dr^N}{\int \exp\{-\beta[\sum_i p_i^2/(2m_i) + U(r^N)]\} dp^N dr^N} \quad (2.2-6)$$

式 (2.2-5) 和式 (2.2-6) 是有多体体系经典模拟的基本出发点。

2.2.1 各态历经性

至此已在纯静态意义上讨论了多体体系的平均行为。我们仅引进了这样一种假设，即多体体系的能量 E 的每一个量子态都是等几率地被占据。对于一体系所有可能的量子态的平均，被称之为系综平均。然而这并不是我们所想到的体系的平均行为。在绝大多数实验中我们在一定时间间隔内作一系列测量，然后确定这些测量的平均值。事实上，分子动力学模拟的概念正是基于可以计算一个多粒子体系在数值上随自然时间的演化，并在足够长的时间内对有关量求平均值来研究该多粒子体系的平均行为。举一个特定的例子，如考察由原子构成的流体，若想计算离一给定原子 i 距离为 r 处的流体平均密度 $\rho_i(r)$ 。显然瞬时密度与体系中所有粒子 j 的坐标 r_j 有关。随着时间的进展，原子坐标将改变（根据牛顿运动方程），因此围绕原子 i 的密度也会改变。倘若已指定所有原子 $[r^N(0), p^N(0)]$ 的初始坐标和动量，至少原则上可知 $\rho_i(r; r^N(0), p^N(0), t)$ 的时间演化。在分子动力学模拟中，测定具有恒定能量 E ，体积 V ， N 个原子的时间密度

$$\overline{\rho_i(r)} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t \rho_i(r', t') dt' \quad (2.2-7)$$

注意，写出此式时我们已隐含假定 t 是足够长的，该时均值与初始条件无关。实际上，一般来说这是一个不真实的微妙假设。然而我们将不顾此种微妙，而直接假定，一旦指定 N ， V 及 E ，各个时均值与初始坐标和动量无关。这样的话如果许多不同的初始状态求平均，将不会改变 $\overline{\rho_i(r)}$ 的结果。也就是说我们考察的是假想状态，在此状态下我们在同一 N ， V 及 E 下，具有不同的初始坐标和动量进行大量分子动力学模拟

$$\overline{\rho_i(r)} = \frac{\sum_{\text{初始条件}} \left[\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t \rho_i(r; r^N(0), p^N(0), t') dt' \right]}{\text{初始条件数}} \quad (2.2-8)$$

现在来考察极限情况，即对所有与赋值 N ， V 及 E 相容的初始条件进行平均，则可用积分替代对所有初始条件的加和

$$\begin{aligned} & \frac{\sum_{\text{初始条件}} f[r^N(0), p^N(0)]}{\text{初始条件数}} \\ & \rightarrow \frac{\int_E f[r^N(0), p^N(0)] dr^N dp^N}{\Omega(N, V, E)} \end{aligned} \quad (2.2-9)$$

式中 f 表示初始坐标 $r^N(0)$ ， $p^N(0)$ 的任一函数，且 $\Omega(N, V, E) = \int_E dr^N dp^N$ (已忽略一定值系数[●])。积分符上的下标 E 表明积分局限在能量为恒定值 E 的层面上。此种“相空间”积分对应了在前一部分所讨论的系综平均的经典极限[●]。本文用

● 如考察一量子力学体系，则 $\Omega(N, V, E)$ 表示对一给定 N ， V 及 E 的量子态数目。在经典的范围中，具有 N 个可分辨，无结构粒子的 d 维体系的量子态数目为 $\Omega(N, V, E)$ 。对于 N 个不可分辨的粒子，应将后者再除以系数 $N!$ 。

● 此处我们考察一个经典等同的所谓微正则系综，即具有固定 N ， V 及 E 的体系的系综。在微正则系综中相空间积分的经典表达式可以由一种量子力学表达式导出，在后者中所含的各量子态的求和很大程度上与由量子力学表达式推导经典的恒定 N ， V ， T (正则) 系综的方法相同。

$\langle \dots \rangle$ 表示系综平均以便与由一横线表示的时间平均相区别。如果将时间平均与对所有不同的初始态的的平均的次序切换, 则可得

$$\overline{\rho_i(r)} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t \rho_i(r; r^N(0), p^N(0), t')_{NVE} dt' \quad (2.2-10)$$

然而在上式中的系综平均与时间 t' 无关。之所以如此是因为在体系的初始相空间坐标及其在随后时刻 t' 的坐标之间存在一一对应关系^[41,42]。因此对所有初始相空间的坐标的平均值等同于对随时间演化的相空间坐标求平均值。由此可以省去式 (2.2-10) 中的时间平均, 并得到

$$\overline{\rho_i(r)} = \langle \rho_i(r) \rangle_{NVE} \quad (2.2-11)$$

此式表明如果想计算为粒子体系的坐标和动量的函数平均值, 可以计算其时间值 (MD 法) 或系综平均 (MC 法)。应予指出上述各节只是意味着式 (2.2-11) 是可接受的, 而非一种证明。实际上由于式 (2.2-11) 一般来说并不正确, 要想证明看来似乎是不太可能的。然而, 在下文中将仅假定“各态历经假说” [如式 (2.2-11) 所示] 适用于在计算机模拟中的所有体系。不过读者应明白体系中的各个举例, 实际上并非各态历经的, 例如玻璃态和亚稳态, 甚至有的原理上也并非如此, 如近似谐振固体。

3 Monte Carlo 模拟

在本章中叙述 Monte Carlo 方法的基本原理, 尤其着重于固定粒子数 N 的给定体积 V 及温度 T 下的体系。

3.1 Monte Carlo 方法

在上一章中已介绍了(经典)统计力学的基本概念。下一步目标是指明 Monte Carlo 方法的切入点。我们从配分函数的经典表达式(2.2-5)开始

$$Q = c \int \exp[-H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)/k_B T] d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \quad (3.1-1)$$

式中 $\mathbf{r}^N$ 表示全部 N 个粒子的坐标, $\mathbf{p}^N$ 为对应的动量。 $H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ 是体系的哈密尔顿函数。它表示一个孤立体系的总能量是组分粒子的坐标和动量的函数: $H = K + U$, 其中 K 是体系的动能, U 为势能, 最后, c 是一比例常数, 其选择应使式(2.1-14)中的对应量子态的加和在 $\hbar \rightarrow 0$ 的极限时趋向经典配分函数。例如对于有 N 个相同原子的体系, $c = 1/(h^{3N} N!)$ 。对应于式(2.2-1)的经典公式为

$$\langle A \rangle = \frac{\int A(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) \exp[-\beta H(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)] d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N}{\int \exp[-\beta H(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)] d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N} \quad (3.1-2)$$

式中 $\beta = 1/k_B T$ 。在此式中, 已将可观测量 A 看成坐标及动量的函数。由于 K 是动量的二次函数, 可以对动量得到解析积分。因此与动量有关的函数的平均值, 往往易于求得。难题是计算各种函数的平均值。只有在一些例外的情况中, 对粒子坐标的多维积分

才能解析计算，在其他的情形中，必须采用数值方法。

至此已确定了必须解的数值问题的性质，接着来看可能解决的方案。看来最直接的途径或许是由数值面积积分，如用辛普森法则，计算式 (3.1-2) 中的 $\langle A \rangle$ 。然而很容易看出，即使是独立坐标数 dN (d 是体系的维数) 很小的 $O(100)$ ，这种算法也是完全不适用的。假定我们打算用在 dN 维构型空间的网点上的被积函数求积。如沿各个坐标轴取 m 个等距离点，则总的必须计算的被积函数的点数为 m^{dN} 。对于除最小体系之外的所有的体系，此数目会变成天文数字一般大。例如，在二维空间中的 100 个粒子，且 $m=5$ ，则将在 10^{210} 个点上计算被积函数。这种数量级的计算，在已知的世界上是无法进行的。由于所得到的答案可能受到大的统计误差的影响，这种计算量还算是值得庆幸的。当然，在对应于网目尺寸的距离上各个函数是平滑的情况下，数值求积是最适用的。不过对于绝大多数分子的势能，式 (3.1-2) 中的玻尔兹曼因子随粒子坐标而急速变化，因此准确的求积需要小的网格距离 (即大的 m 值)。此外，当计算稠密液体的被积函数时，对占绝大多数的点来说，玻尔兹曼因子的值小到可忽略。例如对于处于凝固点的 100 个硬球流体而言，每 10^{260} 个构型中仅有一个值不为零。

上述例子清楚表明，需要一种较好的数值方法来计算热平均值。一种方法是 Monte Carlo 法，或更为准确地说是由 Metropolis 等^[6]于 1953 年提出的 Monte Carlo 重要性抽样方法。此方法在稠密分子体系的数值模拟中的应用是本章的主题。

3.1.1 重要性抽样

在讨论重要性抽样之前，首先考察最简单的 Monte Carlo 方法，即随机抽样。假定要数值估算一维积分 I

$$I = \int_a^b f(x) dx \quad (3.1-3)$$

代之以常用的面积积分，即在横坐标的预定值处计算被积函数，我们可另辟新径。注意到式 (3.1-3) 可另写为

$$I = (b-a) \langle f(x) \rangle \quad (3.1-4)$$

式中 $\langle f(x) \rangle$ 表示 $f(x)$ 在区间 $[a, b]$ 上的无权重平均值。在强制性的 Monte Carlo 中, 此平均值是由在区间 $[a, b]$ 中于大量 (如数目为 L) 的随机分布的 x 值处计算 $f(x)$ 来确定的。显然, 当 $L \rightarrow \infty$, 此方法一定可得到正确的 I 值。然而如同采用常用的面积积分法一样, 在计算如式 (3.1-2) 所给出的平均值时, 此种方法是无所作为的, 因为大多数计算花费在玻尔兹曼因子可忽略不计的点上。显然很倾向子在玻尔兹曼因子大的许多点上抽样, 在其他地方则少抽样。这就是重要性抽样的基本观点。

应该如何在整个构型空间分配抽样? 要了解这一点, 让我们先考虑一个简单的一维例子。假定想用 Monte Carlo 抽样来计算式 (3.1-3) 的定积分, 按某种非负的概率密度 $w(x)$ 在区间 $[a, b]$ (为了便利, 假定 $a=0$ 及 $b=1$) 非均匀分布点上抽样。于是, 可将式 (3.1-3) 改写为

$$I = \int_0^1 w(x) \frac{f(x)}{w(x)} dx \quad (3.1-5)$$

假定已知 $w(x)$ 是另一个函数 $u(x)$ (非负, 非递减) 的导数, 且 $u(0)=0$ 及 $u(1)=1$ (此边界条件意味着 $w(x)$ 是圆整过的)。于是 I 可写成

$$I = \int_0^1 \frac{f[x(u)]}{w[x(u)]} du \quad (3.1-6)$$

在式 (3.1-6) 中 $x(u)$ 表明如果将 u 作为积分变量, 则 x 必定为 u 的函数。下一步即为在区间 $[0, 1]$ 产生 L 个非均匀分布的 u 值。于是可得到 I 的估计值

$$\bar{I} \approx \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L \frac{f[x(u_i)]}{w[x(u_i)]} \quad (3.1-7)$$

按此方式写出 I , 我们获得了什么? 答案主要取决于所选择的 $w(x)$ 。为了说明这一点, 估算 I_L 中的方差 σ_I^2 , 其中 I_L 表示采用 L 个随机抽样点由式 (3.1-7) 所获得的 I 的估算值

$$\sigma_I^2 = \frac{1}{L^2} \sum_{i=1}^L \sum_{j=1}^L \left\langle \left[\frac{f[x(u_i)]}{w[x(u_i)]} - \langle f/w \rangle \right] \left[\frac{f[x(u_j)]}{w[x(u_j)]} - \langle f/w \rangle \right] \right\rangle \quad (3.1-8)$$

式中角括号表示真值, 也即是当 $L \rightarrow \infty$ 的极限时所应取的值。

由于假定不同的样本 i 及 j 是完全独立的, 式 (3.1-8) 中的所有交叉项消失, 可得

$$\begin{aligned}\sigma_I^2 &= \frac{1}{L^2} \sum_{i=1}^L \left\langle \left[\frac{f[x(u_i)]}{w[x(u_i)]} - \langle f/w \rangle \right]^2 \right\rangle \\ &= \frac{1}{L} [\langle (f/w)^2 \rangle - \langle f/w \rangle^2]\end{aligned}\quad (3.1-9)$$

式(3.1-9)表明 I 的方差随 $1/L$ 而变化, 不过方差的大小可以由选择 $w(x)$ 以使 $f(x)/w(x)$ 为 x 的平滑函数而使之大为减小。在理想情况下, 应使 $f(x)/w(x)$ 恒定不变, 此方差将一同消失。相比之下, 如果 $w(x)$ 如同在强制性 Monte Carlo 抽样中一样恒定不变, 在 I 中的误差则可变得很大。例如, 在体积为 Ω 的多维构型空间内抽样, 其中只有一小部分 f 是可以接受的 (例如在前节中, $f = 10^{-260}$), 则在强制性的 Monte Carlo 抽样中所引起的误差的数量级为 $1/(Lf)$ 。由于仅相应于玻尔兹曼常数不为零的那些构型, 式 (3.1-2) 中的被积函数才不为零。显然如此抽样才是合理的: 进行非均匀的构型空间抽样, 以使得权重函数 w 近似地正比于玻尔兹曼因子。遗憾的是, 前面叙述的这种简单重要性抽样方案不能用于在整个构型空间如式 (3.1-2) 对多维积分进行抽样。其理由只是不知道如何构造由式 (3.1-5) 到式 (3.1-6) 的那种变换, 使得在构型空间以正比于玻尔兹曼因子的概率密度来产生各个点。事实上, 对于后一问题的解的一个必要 (不过不完全) 充分条件是必须能解析计算所考察体系的配分函数。当然, 如果能对所关心的体系做到此点, 就不会需要计算机模拟了。

3.1.2 Metropolis 方法

前一节的最后几行已指明, 一般不可能用直接 Monte Carlo 抽样计算像 $\int \exp[-\beta U(r^N)] dr^N$ 这种积分。不过在许多场合, 我们并不对配分函数的构型部分本身, 而是对下面的平均值有兴趣:

$$\langle A \rangle = \frac{\int \exp[-\beta U(r^N)] A(r^N) dr^N}{\int \exp[-\beta U(r^N)] dr^N} \quad (3.1-10)$$

因此我们想知道两个积分之比。Metropolis 等^[6]所表明的是有可能设计一种有效的 Monte Carlo 方法对这种比值抽样[●]。为了理解 Metropolis 方法, 首先让我们更仔细地考察式 (3.1-10) 的结构。此后, 将配分函数的构型部分表示为 Z

$$Z \equiv \int \exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}^N \quad (3.1-11)$$

注意到在式 (3.1-10) 中比值 $\exp(-\beta U)/Z$ 是发现体系处于 $\mathbf{r}^N$ 附近的概率密度。概率密度可表示为

$$N(\mathbf{r}^N) \equiv \frac{\exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)]}{Z}$$

显然, $N(\mathbf{r}^N)$ 不为零。

假定设法按概率分布 $N(\mathbf{r}^N)$ 在构型空间随机产生许多点。这意味着在点 $\mathbf{r}^N$ 附近单位体积产生的点数为 n_i , 平均来说等于 $LN(\mathbf{r}^N)$, 其中 L 是所产生的总点数。换句话说

$$\langle A \rangle \approx \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L n_i A(\mathbf{r}_i^N) \quad (3.1-12)$$

现在读者大概一定会被式 (3.1-12) 及 3.1.1 节中的式 (3.1-7) 之间可能产生的差别所困惑。其差别是就式 (3.1-7) 而言, 我们事先知道在 $\mathbf{r}^N$ 附近的假想体积 $d\mathbf{r}^N$ 中抽取一个点的概率, 或者说 $\exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)]$ 及 Z 两者都已知。相比之下, 在式 (3.1-12) 中仅知道 $\exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)]$, 即仅知道访问构型空间中不同点的相对而非绝对概率。这听起来比较抽象, 因此让我们借助于一简单例子 (见图 3-1) 来阐明此差别。在该图中, 我们对比两种测定尼罗河深度的方法: 面积积分法 [图 3-1 (a)] 及 Metropolis 抽样法, 即构造一个重要性权重随机行走 [图 3-1 (b)]。在常用的求积方法中, 在一组预置点上测定被积函数。由于这些点与被积函数的值无关, 许多点可能位于被积函数值为零的区域。与之不同, 在 Metropolis 方法中, 构造一种随机行走, 覆盖被积函数不可忽略

● Metropolis 方法的早期历史的有趣的介绍可在 H.L. Andersen, JStatPhys, 43: 731, 1986 及 Wood^[1] p.3 中查阅。

的空间域（即整个尼罗河）。在此随机行走中，凡是带您走出水面的尝试移动都被拒绝，反之则被接受。经过每一次尝试移动（接受或拒受）之后，测得水的深度。所有这些测量的（无权重）平均，获得了尼罗河平均深度的估计值。这就是 Metropolis 方法的本质。原则上，常用的求积方法也能给出尼罗河的全部流域的结果。在重要性抽样方法中却不能得到整个流域的信息，因为此量类似于 Z 。

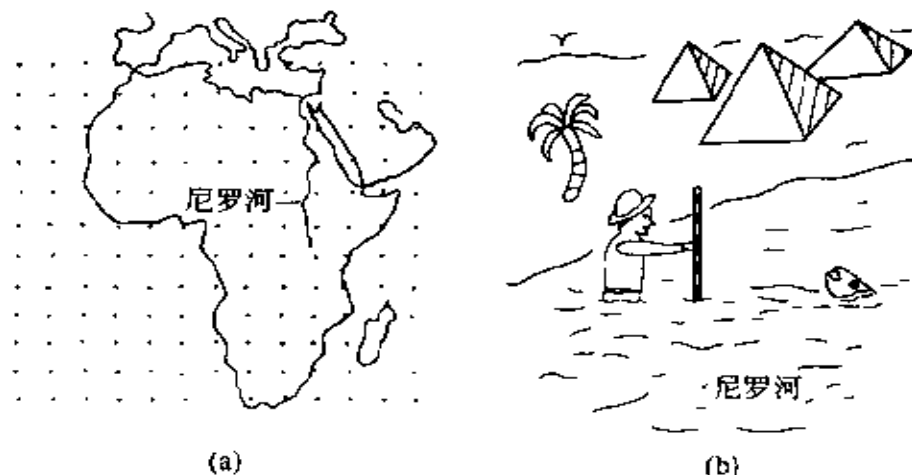


图 3-1 测量尼罗河的深度
常规方法 (a) 和 Metropolis 方法 (b) 的比较

下面考虑如何以一个正比于玻尔兹曼因子的相对概率来产生构型空间的各点。一般的步骤首先在构型空间 r^N 预备一个体系，称之为 o （老的），其非零的玻尔兹曼因子为 $\exp[-\beta U(o)]$ 。此构型可对应于一个无硬核重叠的规则晶体点阵。随之，增加一个小的随机位移 Δ 给 o ，得到一个新的尝试构型 r^N ，标之以 n （新的）。此新的尝试构型的玻尔兹曼因子为 $\exp[-\beta U(n)]$ 。现必须决定的是接受或拒受此尝试构型。很多做出此决定的规则都满足这样的约束，即发现该体系位于构型 n 的概率正比于 $N(n)$ 。此处仅讨论既简单又一般可用的 Metropolis 方法。

现推导 Metropolis 方法来确定从构型 o 至构型 n 的转移概率 $\pi(o \rightarrow n)$ 。从一个思想实验（实际上是思想模拟）出发较为便利。我们进行大量的（如 M ）平行 Monte Carlo 模拟，此处 M 远大于所接受的构型总数。在任一构型 o 中的点数示为 $m(o)$ 。我们希望 $m(o)$ 平

均值正比于 $N(o)$ 。矩阵 $\pi(o \rightarrow n)$ 的各元素必须满足一明显的条件：一旦达到平衡，它们不会破坏平衡。这意味着达到平衡时，导致体系离开状态 o 的可接受的尝试移动数目，必须正好等于从所有其他的状态 n 向状态 o 的可接受尝试移动数目。也可很便利地附加一更强的条件，即在平衡时从 o 至任一其他状态 n 的可接受移动的平均数目恰好被反向的移动所抵消。此细致平衡条件意味着下式

$$N(o)\pi(o \rightarrow n) = N(n)\pi(n \rightarrow o) \quad (3.1-13)$$

转移矩阵 $\pi(o \rightarrow n)$ 的许多可能的形式满足式 (3.1-13)。让我们来看看在实际中 $\pi(o \rightarrow n)$ 是如何构筑的。大家记得一个 Monte Carlo 移动由两步组成。首先执行一从状态 o 至 n 的尝试移动。用 $\alpha(o \rightarrow n)$ 表示决定执行从 i 到 j 的尝试移动的概率转移矩阵，此时 α 通常看做是马尔科夫链的基础矩阵^[43]。下一步是判定接受或拒受此尝试移动。今用 $P_{acc}(o \rightarrow n)$ 表示接受从 o 至 n 的移动的概率，显然

$$\pi(o \rightarrow n) = \alpha(o \rightarrow n) \times P_{acc}(o \rightarrow n) \quad (3.1-14)$$

在最初的 Metropolis 方法中， α 被选为一对称矩阵 [$P_{acc}(o \rightarrow n) = P_{acc}(n \rightarrow o)$]。然而在后几节中，我们将看到几种 α 不是对称的例子。如果 α 是对称的，可以用 $P_{acc}(o \rightarrow n)$ 将式 (3.1-13) 改写成

$$N(o) \times P_{acc}(o \rightarrow n) = N(n) \times P_{acc}(n \rightarrow o) \quad (3.1-15)$$

由式 (3.1-15) 得到

$$\frac{P_{acc}(o \rightarrow n)}{P_{acc}(n \rightarrow o)} = \frac{N(n)}{N(o)} = \exp\{-\beta[U(n) - U(o)]\} \quad (3.1-16)$$

同样许多 $P_{acc}(o \rightarrow n)$ 的不同选择满足此条件 [以及明显的条件，即概率 $P_{acc}(o \rightarrow n)$ 不能超过 1]。Metropolis 等的选择为

$$P_{acc}(o \rightarrow n) = \begin{cases} N(o)N(n) & \text{如果 } N(n) < N(o) \\ 1 & \text{如果 } N(n) \geq N(o) \end{cases} \quad (3.1-17)$$

其他的 $P_{acc}(o \rightarrow n)$ 的选择也是可行的^[19]，但 Metropolis 等的最新选择较已提出的绝大多数策略更易得到构型空间的有效抽样。

总之，在 Metropolis 方法中从状态 o 至状态 n 的转移概率可写为

$$\begin{aligned}
\pi(o \rightarrow n) &= \alpha(o \rightarrow n) & N(n) \geq N(o) \\
&= \alpha(o \rightarrow n) [N(n)/N(o)] & N(n) < N(o) \\
\pi(o \rightarrow o) &= 1 - \sum_{n \neq o} \pi(o \rightarrow n) & (3.1-18)
\end{aligned}$$

应予以指出，除了矩阵 α 必须是对称的以外，我们还未指定矩阵 α 。这表明在选择各种尝试移动时有相当多的自由度。

至此，仍未解释如何决定一尝试移动是接受或拒受。常用的方法如下。假定已产生一从状态 o 至状态 n 的尝试移动，且 $U(n) > U(o)$ 。根据式 (3.1-16) 此尝试移动将以如下概率被接受：

$$P_{\text{acc}}(o \rightarrow n) = \exp\{-\beta[U(n) - U(o)]\} < 1$$

为了决定接受或拒受此尝试移动，由区间 $[0, 1]$ 中的均匀分布产生一随机数，标为 R 。显然 R 小于 $P_{\text{acc}}(o \rightarrow n)$ 的概率等于 $P_{\text{acc}}(o \rightarrow n)$ 。如 $R < P_{\text{acc}}(o \rightarrow n)$ ，我们则接受此尝试移动，反之则拒绝接受。当然，重要的是随机数发生器的确是在区间 $[0, 1]$ 上均匀地产生随机数。否则 Monte Carlo 抽样会是偏倚的。对于随机数的详细讨论可在“数值手册”^[30] 及 Kalos 与 Whitlock 所著的“Monte Carlo 方法”^[29] 两书中找到。

迄今我们还未提及 $\pi(o \rightarrow n)$ 所必须满足的另一个条件，即各态历经（即指在有限数目的 Monte Carlo 步骤中从任一其他点可到达构型空间的每一可接受点）。显然某些简单的 MC 方法确保是各态历经的，但这些方法通常不是最有效的。反之，许多有效的 Monte Carlo 方法未被证明是各态历经的，更有甚者，有的被证明是非各态历经的。解决方案常常是将有效的非各态历经的方法与一种效率较差但各态历经的方法中的偶然尝试移动相混合。这种方法总体上则会各态历经的（至少在原则上）。

3.2 基本 Monte Carlo 算法

很难用抽象的术语来谈论 Monte Carlo 或分子动力学程序。解释这类程序如何工作的最好方法是将它们写下来。

绝大多数 Monte Carlo 或分子动力学程序长度只有几百到几千

行。这与如量子力学编码相比就非常短少。因此一个模拟系统往往写出许多适用于特定用途的不同程序。其结果是没有一种标准的 Monte Carlo 或分子动力学模拟程序。然而绝大多数 MC 或 MD 程序的核心部分（如不完全相同）是很相似的。下面将构筑这样一个核心，它将是初步的，以清晰代之以效率。但它将演示 Monte Carlo 方法是如何工作的。

3.2.1 算法

我们将讨论的这类 Monte Carlo 或分子动力学程序的主要目的是计算经典多体体系的平衡物性。此后，我们将此类程序称之为 MC 或 MD 程序，尽管 Monte Carlo 方法有许多其他的应用。现在让我们考察一简单的 Monte Carlo 程序。

在前一节中 Metropolis 方法是以一种马尔科夫过程引入的，在此方法中随机行走是按访问一特殊点 r^N 的概率正比于玻尔兹曼因子 $\exp[-\beta U(r^N)]$ 来构筑的。有许多方式来构筑随机行走。在 Metropolis 等^[6]所介绍的方法中，提出了下述步骤：

- 1) 随机选择一个粒子，并计算其能量 $U(r^N)$ 。
- 2) 给该粒子一随机位移， $r' = r + \Delta$ ，并计算其新能量。
- 3) 按下式的概率接受从 r^N 至 r'^N 的移动

$$P_{acc}(o \rightarrow n) = \min\{1, \exp[-\beta[U(r'^N) - U(r^N)]]\} \quad (3.2-1)$$

此基本 Metropolis 方法示于算法 3-1 及算法 3-2 中。

算法 3-1 基本 Metropolis 算法

PROGRAM mc	基本的 Metropolis 算法
do icycl = 1, ncycl	执行 ncycl 次 MC 循环
call mcmove	移动一个分子
if (mod (icycl, nsamp) .eq. 0)	
+ call sample	样本平均
enddo	
end	

算法注解

- 1) 子程序 mcmove。对被选中的分子进行尝试移动 (见算法 3-2)。
- 2) 子程序 sample。每 nsamp 次循环进行一次抽样。

算法 3-2 移动分子尝试

<pre> SUBROUTINE mcmove o=int (ranf () * npart) + 1 call ener (x (o), eno) xn=x (o) + (ranf () - 0.5) * delx call ener (xn, enn) if (ranf () .lt. exp (-beta * (enn - eno))) + x (o) = xn return end </pre>	移动分子尝试 随机选取一分子 老构型的能量 给分子一个随机移动 新构型的能量 接受准则 (3.2-1) 接受: 用 xn 替换 x (o)
---	--

算法注解

- 1) 子程序 ener 计算给定位置分子的能量。
- 2) 注意, 如果构型被拒受, 则保持原构型。
- 3) ranf () 是均匀分布在 $[0, 1]$ 上的随机数。

3.2.2 技术细节

在本节中我们讨论许多在设计一个有效率的模拟程序时有重要实际意义的计算技巧。应予强调的是绝大多数技巧虽然是十分有用的, 但却非独有的并且缺乏深刻的物理含义。然而这并不意味着使用这些计算工具既无风险又不乏细微差别。理论上, 节省时间的一些方法并不一定会影响模拟的结果。但在一些情形中, 节省时间的技巧对模拟的结果确有可观的影响。对于许多不同的避免直接计算相距甚远的粒子间的分子相互作用的方法, 这一点尤为真切。此外, 我们通常可以估算这种省时方法的所不希望的副作用, 并对其加以校正。

(1) 边界条件

原子和分子体系的 Monte Carlo 及分子动力学的目的是提供一个宏观样本的物性信息。诚然, 在当今的计算机中通常还只能处理几百至几百万这样数目的自由度。绝大多数模拟检测几百至几千个

粒子的体系的结构及热力学物性。显然这个数目与热力学极限相去甚远。更为精确地说，对于这类体系不能假定可靠的边界条件（例如自由的或刚性的，或周期的）对体系的物性影响甚微。实际上在具有自由边界的三维 N 个粒子的体系中处于界面的分子数正比于 $N^{1/3}$ 。例如在一个具有 1000 个原子的简单立方晶体中，约 49% 的原子位于界面，若是 10^6 个原子，此分率减少至仅为 6%。

为了模拟主体相，选择能反映围绕我们的 N 个粒子的无限的主体相是至关重要的。这往往可以借助于使用周期性边界条件来实现。将含有 N 个粒子的体积当作是具有与其相同的单元的无限周期点阵的原始单元（见图 3-2），一给定粒子（譬如 i ）则与在此无限周期体系中的全部其他粒子相互作用。也就是说，全部其他粒子在完全相同的单元中，而且全部粒子（包括它自己的周期性映像）在全部其他单元中。举例来说，如假定所有的分子间相互作用是成对加和的，则 N 个粒子在任何一个周期盒子中的总势能为

$$U_{\text{tot}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,n} u(|\mathbf{r}_{ij} + n\mathbf{L}|)$$

式中 L 是周期盒子（为便利假定为立方的）的直径， n 是三个整数的任一向量，面加和上的一撇表明当 $n=0$ 时， $i=j$ 的项应予排除。在此非常一般化的式子中，周期性边界条件并不十分有

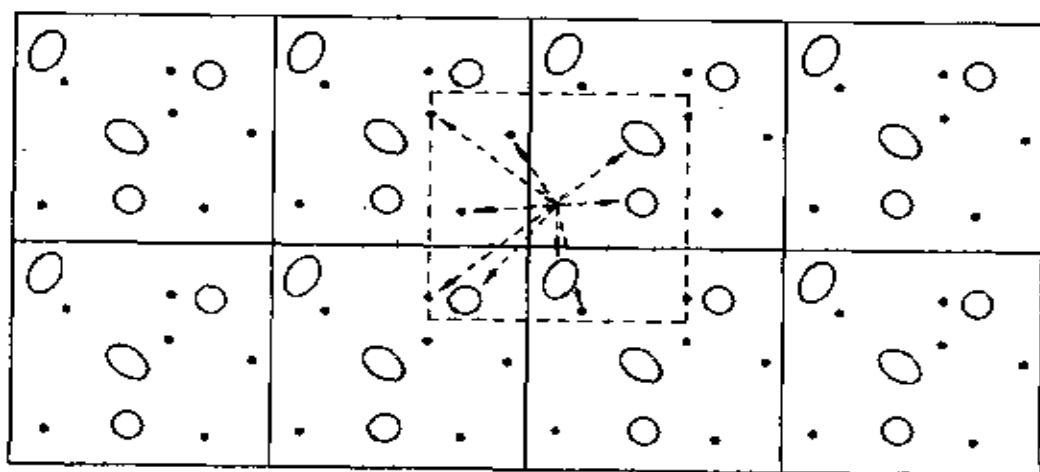


图 3-2 周期性边界条件的图示表征

用，因为若要模拟主体性质，必须将有限加和改写成无限加和[●]。实际上我们大多数处理短程相互作用，此时往往允许对所有的分子间相互作用在超出一定的截断距离 r_c 进行截断。在实践中如何做到此点将随后讨论。

虽然已表明边界条件是模拟均相主体体系的特别有效的方法，但人们还应当明白这种边界条件的应用会导致并不存在于真实的宏观主体体系中的虚假的相关性。模型体系的周期性的后果是，只有那些与周期点阵波长相容的起伏是允许的，即与周期盒子相适应的最长的波长为 $\lambda = L$ 。如果预想波长涨落是重要的（如在连续相变附近），人们则应该事先考虑采用周期性边界条件导致的各种问题。另一种由于采用周期性边界条件的非物理影响是已发现稠密原子流体的径向分布函数 $g(r)$ 不是各向同性的。

最后，应予指出周期性边界条件的常见的错误概念，即周期性盒子的边界有某种特殊含义。其实不然。原始单元的周期性点阵的原点可选在任何地方，这种选择不会影响所考察的模型体系的任何物性。相反，应该固定的是周期单元的形状和方位。

(2) 相互作用的截断

现考虑执行具有短程相互作用的体系的模拟。短程意味着对于一给定的粒子 i 的全部势能是由较某一截断距离 r_c 为近的相邻粒子之间的相互作用所决定。用选择足够大的 r_c 的方法，可以使得由于忽略了与较大距离的粒子的相互作用而造成的误差任意小。如果我们采用周期性边界条件， r_c 小于 $L/2$ （周期盒子的直径的一半）具有特殊的意义，因为此时需要考虑的是给定的粒子 i 仅与任一其他粒子 j 的最近的周期映像的相互作用（见图 3-2 中的虚线盒子）。若分子间作用势能在 $r \geq r_c$ 时不严格为零，分子间相互作用的截断会引起 U^{tot} 的系统误差。假定分子间相互作用迅速衰减，便可以对 U^{tot} 增加一尾部贡献来校正此系统误差

● 事实上，在最初的 Lennard-Jones 粒子三维 MC 模拟中，Wood 和 Parker^[44] 讨论了与此处讨论的常用方法有关的这种无限加和。

$$U^{\text{tot}} = \sum_{i < j} u_c(r_{ij}) + \frac{N\rho}{2} \int_{r_c}^{\infty} u(r) 4\pi r^2 dr \quad (3.2-2)$$

式中 u_c 表示截断后的势能函数, ρ 为平均数密度。在写这一表达式时, 隐含假设当 $r \geq r_c$ 时径向分布函数 $g(r) = 1$ 。显然, 只有当尾部校正小时, 最近邻的周期映像规定才适用。由式 (3.2-2) 还可看出, 只有当势能函数 $u(r)$ 比 r^{-3} (在三维方向) 衰减得更快时, 对势能的尾部校正才是无限小。如分子间的长程作用以色散力为主, 则满足此条件。然而对于非常重要的库仑力及偶极相互作用情形, 尾部校正发散, 因此最近邻映像规定不能用于这类体系。此时必须直接考虑与所有的周期映像的相互作用。附录 B1 中表述了处理此作用的几种方法。

几种因素使得势能截断成为一件具有技巧性的工作。首先必须认识到虽然势能函数的绝对值随粒子间的距离 r 而减小, 但对于足够大的 r , 近邻的粒子数目随 r 而快速增加。实际上在一给定原子距离为 r 的粒子数目按 r^{d-1} 逐渐增大, 此处 d 是体系的维数。例如, 让我们计算简单的三维 Lennard-Jones 流体的成对势能的截断效应, 这一较通用的成对势能可表示为

$$u^{\text{LJ}}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3.2-3)$$

任一给定原子 i 的平均势能 (在三维方向) 为

$$u_i = \left(\frac{1}{2} \right) \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho(r) u(r) dr$$

式中 $\rho(r)$ 表示离一给定原子 i 距离为 r 的平均数密度。所含的系数 $1/2$ 校正了分子间的相互作用的双重计数。如在距离 r_c 处截断势能, 则忽略的尾部势能贡献 u^{tail} 为

$$u^{\text{tail}} \equiv \left(\frac{1}{2} \right) \int_{r_c}^{\infty} 4\pi r^2 \rho(r) u(r) dr \quad (3.2-4)$$

式中由于体系的全部原子都相同, 我们省去了下标 i 。为简化 u^{tail} 的计算, 假定 $r \geq r_c$ 时, 密度 $\rho(r)$ 等于平均数密度 ρ 。如果 $u(r)$ 为 Lennard-Jones 势能, 则 u^{tail} 为

$$\begin{aligned}
 u^{\text{tail}} &= \frac{1}{2} 4\pi\rho \int_{r_c}^{\infty} r^2 u(r) dr \\
 &= \frac{1}{2} 16\pi\rho\epsilon \int_{r_c}^{\infty} r^2 \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] dr
 \end{aligned} \tag{3.2-5}$$

在截断距离为 $r_c = 2.5\sigma$ 时，势能值已衰减至约为阱深的 1/60。此值看来很小，但实际上尾部校正往往是不可忽略的。例如，当密度 $\rho\sigma^3 = 1$ 时，可得 $u^{\text{tail}} = -0.535\epsilon$ 。与每个原子的总势能相比较，这个数目当然是不可能忽略的（差不多是典型的流体密度下的能量的 10%），因此即使我们能在 2.5σ 处截断势能，也不能忽略这种截断的影响。

在模拟中有几种方法截断势能。虽然设计这些方法是为了获得相似的结果，但必须认识到这些方法得到的结果可能大相径庭，特别是在临界点附近^[46~48]（见图 3-3）。通常使用的用于截断势能的方法为

- 1) 简单截断。
- 2) 截断及移位。

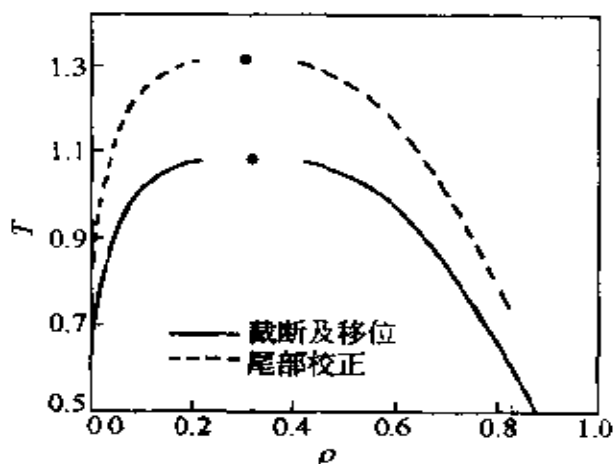


图 3-3 不同的三维 Lennard-Jones 流体的汽液共存曲线
势能截断对临界点（黑点）的位置的影响。上方曲线给出全部 Lennard-Jones
势能（即带有尾部校正的截断势能）的相包线，下方曲线给出在
大多数分子动力学模拟所用的势能（在 $r_c = 2.5\sigma$ 处截断及
移位势能）而得到的相包线，数据取自^[48]

3) 最小映像法则。

(3) 简单截断

最简单的截断势能的方法是忽略所有的 r_c 以外的相互作用, 模拟的势能为

$$u^{\text{trunc}}(r) = \begin{cases} u^{\text{lj}}(r) & r \leq r_c \\ 0 & r \geq r_c \end{cases} \quad (3.2-6)$$

也已说明, 这样会导致在真实的 Lennard-Jones 势能 [式 (3.2-3)] 的能量计算中引起可观的误差。此外, 若势能在 r_c 处不连续变化, 截断的势能不太适宜于分子动力学模拟, 然而却可用于 Monte Carlo 模拟。在后一情形, 必须注意由于势能在 r_c 处的非连续变化, 对于压力会有一种“脉动”贡献。这种贡献绝不可忽略。以三维 Lennard-Jones 体系为例

$$\begin{aligned} \Delta p^{\text{imp}} &= \frac{8\pi}{3} \rho^2 g(r_c) \cdot \epsilon \sigma^3 \left[\left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^9 - \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^3 \right] \\ &\approx \frac{8\pi}{3} \rho^2 \epsilon \sigma^3 \left[\left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^9 - \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^3 \right] \end{aligned} \quad (3.2-7)$$

然而很少能求得带有截断势能的模拟体系的脉动压力贡献。通常只是假定我们能校正由于增加式 (3.2-5) 中的势能校正项而引起的分子间势能截断对应的那部分压力

$$\begin{aligned} \Delta p^{\text{tail}} &= \left(\frac{1}{2} \right) 4\pi \rho^2 \int_{r_c}^{\infty} r^2 r f(r) dr \\ &= \frac{16\pi}{3} \rho^2 \epsilon \sigma^3 \left[\frac{2}{3} \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^9 - \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^3 \right] \end{aligned} \quad (3.2-8)$$

不过对比式 (3.2-7) 和式 (3.2-8) 直接可以看出, 压力的脉动校正并不等于尾部校正。此外更重要的是, 如果要计算具有截断势能的体系的真实压力, 脉动压力是必须包含的一部分贡献; 而在一个具有未加截断的相互作用的体系中, 要获得压力的估计值, 必须计入尾部校正。

(4) 截断及移位

在分子动力学模拟中, 往往采用势能截断及移位, 以使得在截断半径处势能为零

$$u^{\text{tr-sh}}(r) = \begin{cases} u^{\text{lj}}(r) - u^{\text{lj}}(r_c) & r \leq r_c \\ 0 & r \geq r_c \end{cases} \quad (3.2-9)$$

此时分子间势能无间断，因此对压力无须脉动校正。采用这种截断和移位势能的优点是分子间作用力总是取有限值[●]。这一点至关重要，因为在分子动力学算法中要对按粒子位置 Taylor 展开的运动方程积分，无法处理脉动力。当然，具有截断及移位势能的体系的压力和势能不同于具有非截断的，以及具有截断但无移位的成对相互作用模型。不过，如前所述，我们可以近似地校正分子间势能的修正对势能及压力的影响。压力尾部校正与式 (3.2-8) 相同。对于势能，我们必须将一贡献项添加于长程校正上，该贡献等于距离一指定粒子 r_c 以内的平均数密度乘以在 r_c 处的成对作用势能（未加截断）之值的一半。系数二分之一考虑了分子间相互作用的重复计数。当在具有各向异性的模型中使用截断及移位势能时，人们必须特别小心。此时不能在分子质心之间的距离为定值处，而是在成对作用势能为一定值处截断，否则势能在截断处不能移至为零。虽然对于 Monte Carlo 模拟这一点并不重要，而对于分子动力学模拟却是灾难性的。因体系此时不再能量守恒，除非详细地考虑截断和移位引起的脉动力。

(5) 最小映像法则

有时采用最小映像法则。在此种情形中不是在球形截断处截断，而是计算与全部模拟盒子中的粒子（最近邻映像）的相互作用。其结果是围绕一给定粒子的立方体表面上的势能不是一常数。因此与前一节所述理由相同，简单的最小映像法则绝不能用于分子动力学模拟。

前面我们描述了如何计算能量的一些细节。简单地，数量级为 N^2 的计算能量的算法将在含有分子动力学模拟的内容的 4.2.2 节中讨论（见算法 4-3）。更为先进的有效地模拟大体系的方法示于附录 C。

● 此作用力在截断处的一阶导数不连续。一些作者也消除了此不连续性。

(6) 初始化

为启动模拟，必须指定体系中所有粒子的初始位置。由于体系的平衡物性不（或至少不应）取决于初始条件的选择，原则上所有的合理的初始条件都是可接受的。如果我们想模拟一特定体系的固体状态，按晶体结构来安排此体系是合理的。如果我们对流体有兴趣，只需要按任一简单的晶体结构来安排此体系。由于是处于典型的液态点的温度和密度，该固体是热力学不稳定的，此晶体随之会融化。实际上人们此处必须小心谨慎，因为晶体结构即使不是绝对稳定的，也可能是亚稳的。因此采用晶体结构作为接近凝固曲线的液体的初始构型是不明智的。在这种状态下，最好是采用较高温度和较低密度下的体系的最终（液体）构型，此时固体是不稳定的，已自发地熔化。总之，通常偏爱采用在邻状态点之前模拟的构型作为新的运算的初始构型，再将温度和密度调整到所需之值。

体系的平衡物性必定与初始条件无关。有两种可能在模拟中观察到这种依赖性。第一种是所模拟体系的行为的确是各态历经的，例如在玻璃态材料或低温无序合金中。第二种（更为可能的）是模拟体系是各态历经的，但我们的构型空间的抽样不合适。换言之，还未达到平衡。

(7) 对比单位

在模拟中往往将各种量如温度，密度，压力及类似的量表示成对比量更为合理。这就是说我们选择一种能量，长度及质量的方便的单位，然后再用这些基本单位表示其他量。以 Lennard-Jones 体系为例，考察具有形式为 $cf(r/\sigma)$ [见式 (3.2-3)] 的成对作用势能，一种合适的（虽然不是惟一的）基本单位为：

长度单位， σ

能量单位， ϵ

质量单位， m （体系中的原子质量）

由此基本单位，可得到其他单位，例如时间单位为

$$\sigma \sqrt{m/\epsilon}$$

用上角 * 来表示这些对比单位, 对比成对作用势能 $U^* \equiv U/\epsilon$ 是对比距离 $r^* \equiv r/\sigma$ 的无因次函数, 例如 Lennard-Jons 势能的对比形式为

$$u^{*lj}(r^*) = 4 \left[\left(\frac{1}{r^*} \right)^{12} - \left(\frac{1}{r^*} \right)^6 \right] \quad (3.2-10)$$

按此法则可以定义下述对比单位: 势能 $u^* \equiv u/\epsilon$, 压力 $p^* = p\sigma^3/\epsilon$, 密度 $\rho^* = \rho\sigma^3$, 温度 $T^* = k_B T/\epsilon$ 。

人们或许会疑惑为什么引入对比单位是便利的。最重要的原因是, 很多的 ρ , T , ϵ 及 σ 的组合会 (无限地) 以对比单位对应于同一状态。这正是对应状态原理: 同一 Lennard-Jones 模型的模拟可用于研究在 60 K 和 840 kg/m³ 下的氩及在 112 K 和 1617 kg/m³ 下的氙, 用对比单位的话, 两者的模型对应于同一状态 $\rho^* = 0.5$, $T^* = 0.5$ 。如果没有采用对比单位, 大概会轻易地忽视了这两次模拟的等同性。采用对比单位的另一个理由是, 当采用实际单位 (SI 制) 时, 发现所计算的量 (如一个粒子的加速度及其平均能), 不是远小于就是远大于 1。如果用标准浮点乘法将此类量相乘, 将会面临明显的风险, 即在某一阶段得到溢出或变为忽略不计的结果。相反, 用对比单位, 几乎所有的有关量的数量级为 1 (如在 10^{-3} 至 10^3 之间)。因此如果我们突然在模拟中发现一个很大的数 (如 10^{42}), 则表示在某处已有错误。换言之, 用对比单位有利于指明错误。用对比单位所获的结果总能转换回真实单位。例如, 如果我们想将在 $\rho^* = 1.0$, $T^* = 1.0$ 时的 Lennard-Jones 模型的模拟结果与氩的实验结果 ($\epsilon/k_B = 119.8$ K, $\sigma = 3.405 \times 10^{-10}$ m, $M = 0.03994$ kg/mol) 相对比, 则可按表 3-1 给出的转换将模拟参数转化成真实的 SI 单位[●]。

表 3-1 对于 Lennard-Jones 氩 ($\epsilon/k_B = 119.8$ K, $\sigma = 3.405 \times 10^{-10}$ m, $M = 0.03994$ kg/mol) 从对比单位转换成实际单位。

● 除非特别明确指出, 随后将总是使用对比单位。

表 3-1 Lennard-Jones 氩的对比单位与真实单位

物 理 量	对比单位	真实单位
温度	$T^* = 1$	$T = 119.8\text{K}$
密度	$\rho^* = 0.7$	$\rho = 1680\text{kg/m}^3$
时间	$t^* = 0.005$	$t = 2.16 \times 10^{-12}\text{s}$
压力	$p^* = 1$	$p = 41.9\text{MPa}$

3.3 尝试移动

现已规定了 Metropolis 算法的一般结构，必须考虑其实现。我们将不探究所考察的模型体系的分子间势能的选择问题，而只假定已有原子或分子体系处于合理的初始构型，而且已规定了分子间相互作用。现在必须建立所执行的马尔柯夫链，即矩阵 α 。用更实际的话表示，即必须决定如何产生尝试移动。必须加以区别的两类尝试移动为，一是仅含分子质心的移动，另一为会改变方位或甚至会改变分子构象的移动。

3.3.1 平动

首先讨论分子质心的移动。一个最理想的可接受的方法是给分子质心坐标 x , y 及 z 增加一个在 $-\Delta$ 和 $+\Delta$ 之间的随机数：

$$\begin{aligned} x_i &\longrightarrow x_i + \Delta (R - 0.5) \\ y_i &\longrightarrow y_i + \Delta (R - 0.5) \\ z_i &\longrightarrow z_i + \Delta (R - 0.5) \end{aligned} \quad (3.3-1)$$

式中 R 是在 0 及 1 之间均匀分布的随机数。显然，逆尝试移动是等几率的（因此 α 是对称的）[●]。现今面临两个问题：选多大的 Δ ？企图同时移动所有的粒子还是每次一个粒子？对于后者，必

● 虽然几乎全部发表的有关原子及分子体系的模拟都是在以原始质心位置为中心的立方体中产生尝试位移，这绝不意味着仅此可能性。有时在球体内产生尝试移动更为便利，而且只要是逆向对称的，并不要求在此体积内的尝试移动的分布是均匀的。作为另一种抽样方法是更可取的，见 WGTKranendonk, D.Frenkel, MolPhys, 64; 403, 1988。

须随机选择被移动的分子以保证所含的马尔柯夫链是对称的。即使情况相同，必须选择最有效的抽样方法。不过为此首先要定义有效抽样的含义。用很含糊的话来说，抽样是有效的，即费用有所值。在模拟中有所值对应的是高的统计准确度，而费用则仅只是金钱：用于购置计算时间，甚至你自己的时间。此时假设平均水平的科学编程者的工资不高，这样担心的仅仅为计算机的预算[●]。可以采用如下的最佳抽样方法：对于一给定的计算机预算的开销，如一种 Monte Carlo 抽样方法。一般来说，计算机预算等于 CPU 时间。

由此定义显然看出原则上一种抽样方法对一种量是最佳的而对另一种则不然。事实上前述的定义几乎是不适用的（如同绝大多数定义）。例如，没有必要来测定不同的 Monte Carlo 抽样方法在固定长度的串级计算中的压力的误差估值。合理的假定是可测量的均方误差与在给定的 CPU 时间所访问的不相关的构型数目成反比。这意味着一个特定的易于应用的估算 Monte Carlo 抽样方法的效率的准则是，所有可接受的位移的平方和与计算时间的商。此值必须与单位时间的均方位移相区别，因为后者在无扩散时（如在固体和玻璃体）变为零，而前者不然。

采用此准则很容易证明对于凝聚相，最好是在一个时间执行一个粒子的随机位移（如后所见，此种情况和相关位移不同）。为说明为何偏爱单个粒子的移动，考察 N 个球形粒子以势能函数 $U(r^N)$ 相互作用的体系。若体系的势能变化远大于 $k_B T$ ，预计此尝试移动将被接受。同时我们试图使 Monte Carlo 的步长尽可能大，且具有可观的接受率。一般来说一次位移引起的势能增量为 $k_B T$ ，仍然会有合理的接受率。于是对于一个单粒子的尝试移动，可得到

$$\begin{aligned}\langle \Delta U \rangle &= \left(\frac{\partial U}{\partial r_i^\alpha} \right) \overline{\Delta r_i^\alpha} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r_i^\alpha \partial r_i^\beta} \right) \overline{\Delta r_i^\alpha \Delta r_i^\beta} + \dots \\ &= 0 + f(U) \Delta r_i^2 + O(\Delta^4)\end{aligned}\quad (3.3-2)$$

● 我们仍需强调的是，将大量时间花在开发仅比现存的简单方法略好的不同的计算方法上是不值得的，除非你的程序经常运行且速度是至关重要的。

式中尖括号表示系综平均，横杠表示对随机尝试移动的平均。 U 的二阶导数已含于函数 $f(U)$ 中，此处并不关心其精确形式。令式 (3.2-2) 右方等于 $k_B T$ ，可得到 $\overline{\Delta r_i^2}$ 的下述表达式：

$$\overline{\Delta r_i^2} \approx k_B T / f(U) \quad (3.3-3)$$

如果打算每次逐个移动 N 个粒子，绝大多数相关的计算都花费在能量变化的演变上。假使采用近邻列表或一个类似的省时办法（见附录 C），花费在能量变化计算上的总时间与 nN 成正比，此处 n 是每个分子平均的相互作用对象的数目。均方位移的加和将正比于 $N \overline{\Delta r^2} \sim N k_B T / f(U)$ 。因此单位 CPU 时间的均方位移正比于 $k_B T / [n f(U)]$ 。现假定我们想一次移动所有的粒子，所花的 CPU 时间仍然正比于 nN 。但采用如式 (3.3-2) 及式 (3.3-3) 中相同的推理，推算的均方位移之和，按系数 $1/N$ 而变小，因而总的效率会按此系数降低。此简单论点可解释为什么大多数模拟工作者采用单个而非集体粒子的移动。应当注意已假定集体的 MC 尝试移动由这些粒子的 N 个独立的尝试位移所组成。在 4.4 节将讨论到如果各个单个粒子的尝试位移都是独立选择的则可构成有效的集体 MC 移动。

随之，考察决定尝试移动的大小的参数 Δ 的选择。 Δ 应为多大？如果它很大，看来所得到的构型会有高能量，且尝试移动可能被拒受。如果它很小，势能的变化会小，且绝大多数移动会被接受。在文献中人们常会发现有些费解的陈述，即大约为 50% 的接受率是最佳的。此种陈述未必是真实的。最佳的接受率是导致构型空间最有效采样的那种接受率。将效率表示为单位 CPU 时间的均方位移，则很容易看出不同的 Monte Carlo 编码会有不同的最佳接受率。其理由是，如果检测一尝试移动是否可接受所需的计算量与移动的大小有关（见图 3-4），此时将有很显著的差别。在常用的 Metropolis 方法中，在一个移动可能被接受或拒受之前，所有的连续的相互作用都必须加以计算，因此对于连续势能，计算量与尝试移动的大小无关。相比之下，对于具有硬斥力核的分子的模拟，只有当察觉到与任何邻近分子的重叠时，该移动才被拒受。在这种情

形下，一次被拒受的移动较接受的移动的平均计算时间降低。其结果是硬核体系的接受率大大低于具有连续势能相互作用的体系。确切的多少取决于程序的情况，尤其程序是标量编码还是向量编码（在后一种情况，硬球体系类似于连续体系），近邻列表信息是如何存储的，甚至与随机数及取幂的计算费用有关。通常认为硬球体系的最佳接受率为更接近 20% 而非 50%，然而此经验法则仍需检验[●]。

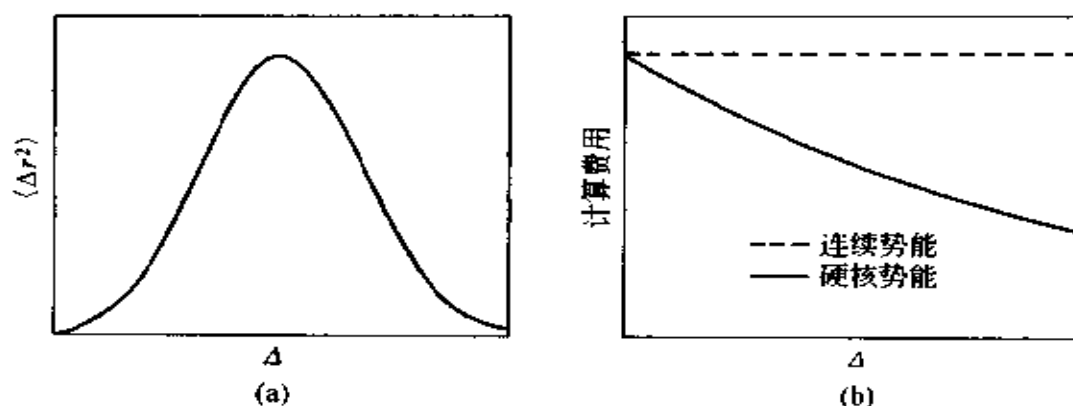


图 3-4 尝试移动是否可接受所需的计算量与 Δ 的关系

(a) 粒子的均方位移与尝试位移 Δ 的平均大小之间的典型关系；

(b) 尝试位移的计算费用与步长 Δ 的典型关系。对于连续势能，费用为常数，而对于硬核势能，则费用随尝试移动的大小而很快降低

前面所讨论的效率准则的一个突出缺点是无法检测构型空间的抽样是否是各态历经的。举一个特殊的例子，假定体系由大量被局限于不同的势能极小值中。显然，我们可以很好地在这些最小值附近抽样，但仍然是整个构型空间的完全不合理的抽样。Mountain 和 Thirumalai^[49] 已指出了能检测此种非各态历经性的一条准则。这两位作者考察了所有粒子的能量（势能）时均值的方差的不同。用 $e_j(t)$ 表示粒子 j 在时间间隔 t 内的能量时均值

$$e_j(t) = \frac{1}{t} \int_0^t e_j(t') dt'$$

● 在 12.1 节中我们证明一种方法，即使是对于连续势能情形，仍有可能在估算所有的相互作用之前拒受尝试移动。采用此抽样方法，硬核和连续势能抽样之间的差别完全消失。

且在此间隔内平均单个粒子能为

$$\bar{e}_t \equiv \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N e_j(t)$$

该方差为

$$\sigma_E^2(t) \equiv \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N [e_j(t) - \bar{e}(t)]^2$$

如果粒子抽样于整个构型空间, 当 $t \rightarrow \infty$ 时 $\sigma_E^2(t)$ 会趋向于零

$$\sigma_E^2(t)/\sigma_E^2(0) \rightarrow \tau_E/t$$

式中 τ_E 是获得非相关抽样的特征时间的度量。然而如体系是非各态历经的, 如在一(拉伸)玻璃体中 Ω_E 将不会衰减至零。Mountain 及 Thirumalai 指出一个好的优化 Monte Carlo 方法的办法是使 τ_E 与每次尝试移动的计算时间的积最小。采用此方法, Mountain 及 Thirumalai 得到结论, 即使是对于 Lennard-Jones 体系, 一尝试移动的接受率为 50%, 仍然是与最佳值相去甚远。他们发现 20% 的接受概率其效率要提高两倍。

当然, 基于一个粒子能量起伏的方略不太适用于监视硬球体系模拟的收敛速率。但此方法的本质在于不仅可表达能量的大小也可测定对子粒子的局部环境敏感的任一量。比如, 一个稳健的准则必须关注粒子的 Voronoi 信号的收敛性。不同的环境得到不同的信号。仅有每个粒子都对全部环境抽样, Voronoi 信号的变化才衰减为零。

当然, 在某些情况下基于各态历经性的效率准则是不实用的。就其含义, 它不能用于优化玻璃态的模拟。也只有当研究界面时(如固-液或液-气)各态历经性准则指出每个粒子一定要有充分的时间去探测两个共存相。毋庸置疑, 即使是平衡时间太小以致不能在两相中完全交换粒子, 冰也能与水处于平衡。

3.3.2 方位移动

若我们模拟分子而不是原子, 则必须产生改变分子方位的尝试移动。正如前已讨论, 很容易就可以产生满足基础马尔柯夫链的对称性要求的一种分布的平动尝试移动。对于转动, 情况则大为不

同。采用一种非对称方位抽样策略，则可轻易地在分子取向分布函数中引入系统偏倚。产生旋转位移的不同策略已在文献 [19] 中评述。此处我们仅提及一种可能的方法。

(1) 刚性线型分子

考察一含有 N 个线型分子的体系。我们用单位向量 $\hat{u}_i$ 表示第 i 个粒子的方位。用一个小的随机量去改变 $\hat{u}_i$ 的方法如下。首先我们以一随机方位产生单位向量 $\hat{v}$ 。如算法 H-2 所示，此点很易实现。随之用一标量因子 γ 乘以此随机单位向量 $\hat{v}$ 。 γ 的大小决定了尝试转动的大小。现将 $\gamma\hat{v}$ 和 $\hat{u}_i$ 相加，并用 t 表示所得到的向量和： $t = \gamma\hat{v} + \hat{u}_i$ 。注意 t 并非一个单位向量。最终我们将 t 归一化，结果为所需的尝试方位向量 $\hat{u}'_i$ 。现仍需要 γ ，其值决定了方位尝试移动的接受概率。 γ 的最佳值由基本上与平动相同的准则确定。迄今还未指明是否应同时执行平移及旋转尝试移动。两种方法都是可接受的。然而，如果旋转和平移对应独立的运动，则运动类型的选择必须是随机的而非确定的。

(2) 刚性非线性型分子

非线性型刚性分子的情况稍微复杂一些。通常用欧拉角 (ϕ, θ, ψ) 来表示非线性型分子的方位。然而由于所有的旋转运算必须随之用三角函数表示，对于大多数模拟而言，采用此角度并不方便。通常最好是用四元参数来表示此类分子（有关四元数在计算机模拟中的讨论见文献 [19]）。一个刚性体的旋转可以由单位范数的四元向量来确定。这种四元向量可以看成为在四维空间的单位向量：

$$Q \equiv (q_0, q_1, q_2, q_3) \quad \text{且} \quad q_0^2 + q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 = 1 \quad (3.3-4)$$

在四元分量 Q 及欧拉角之间存在着一对一的对应关系：

$$\begin{aligned} q_0 &= \cos \frac{\theta}{2} \cos \left(\frac{\phi + \psi}{2} \right) \\ q_1 &= \sin \frac{\theta}{2} \cos \left(\frac{\phi - \psi}{2} \right) \\ q_2 &= \sin \frac{\theta}{2} \sin \left(\frac{\phi - \psi}{2} \right) \end{aligned}$$

$$q_3 = \cos \frac{\theta}{2} \sin \left(\frac{\phi + \psi}{2} \right) \quad (3.3-5)$$

旋转矩阵 R 表示了实验范围内固定分子向量的旋转，可示为^[50]

$$R = \begin{pmatrix} q_0^2 + q_1^2 - q_2^2 - q_3^2 & 2(q_1q_2 - q_0q_3) & 2(q_1q_3 + q_0q_2) \\ 2(q_1q_2 + q_0q_3) & q_0^2 - q_1^2 + q_2^2 - q_3^2 & 2(q_2q_3 - q_0q_1) \\ 2(q_1q_3 - q_0q_2) & 2(q_2q_3 + q_0q_1) & q_0^2 - q_1^2 - q_2^2 + q_3^2 \end{pmatrix} \quad (3.3-6)$$

要产生非线性刚性体的尝试移动，我们必须在四维（4D）单元球上旋转向量 (q_0, q_1, q_2, q_3) 。所描述了的 3D 单位向量的旋转，很容易加以转化成 4D。Vesely^[50] 也已提出了在 4D 单元球上均匀地产生随机向量的有效方法。

(3) 非刚性分子

如果考察的分子是非刚性的，则必须考察改变分子内自由度的 Monte Carlo 尝试移动。实际上，是否已采用强制的刚性约束，如键长或某些键角以限制分子的内自由度，将会引起很大的差别。如果没有这样做，情况会相当简单：可以在分子的单个原子的笛卡儿坐标系上作通常的尝试移动（加上质心的移动）。如果某些原子强烈键合，最好是在这些粒子上作小的尝试移动（只要一个特定原子的各种移动都是由同一分布抽样，并无规定禁止对不同的原子采用不同大小的尝试移动）。

然而当不同的原子之间的键变成非常不易弯曲时，这种方法并不能有效地对分子构象的变化进行抽样。在分子动力学模拟中一个普遍的做法是用刚性约束取代非柔性的分子内部相互作用（见第 10 章）。对于 Monte Carlo 模拟，这也是可行的。事实上已为此开发了完美的各种方法^[51]。然而相应的 MD 方法^[52]对于大分子要好用得更多，以至除了对于具有内部约束的非常小的柔性分子以外，我们都不推荐采用 Monte Carlo 方法。

为了弄清楚为什么具有许多非柔性（甚至是刚性的）的键（或键角）的柔性分子的 Monte Carlo 模拟会变得更复杂，让我们回到函数的热平均的最初表达式（3.1-2）

$$\langle A \rangle = \frac{\int A(\mathbf{r}^N) \exp[-\beta H(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)] d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N}{\int \exp[-\beta H(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)] d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N}$$

如果要处理柔性分子，不在笛卡儿坐标 $\mathbf{r}^N$ 中，而是在广义坐标 $\mathbf{q}^N$ 中更方便，在上一情形中 q 可以是键长或一个内部角。现必须使用这些广义坐标及其共轭动量来表示式 (3.1-2) 中的哈密顿函数。最简单的做法是首先考察拉格朗日函数 $L = K - U$ ，其中 K 是体系的动能 [$K = \sum (1/2) m \dot{r}^2$]， U 是势能。当从笛卡儿坐标 $\mathbf{r}$ 转换成广义坐标 $\mathbf{q}$ ， L 变为

$$\begin{aligned} L &= \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial q_\alpha} \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial q_\beta} \dot{q}_\alpha \dot{q}_\beta - U(\mathbf{q}^N) \\ &\equiv \frac{1}{2} \dot{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{G} \cdot \dot{\mathbf{q}} - U(\mathbf{q}^N) \end{aligned} \quad (3.3-7)$$

在式 (3.3-7) 的第二行中，已定义了矩阵 $\mathbf{G}$ 。与 $\mathbf{q}^N$ 共轭的向量很容易由下式导出

$$p^\alpha \equiv \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_\alpha}$$

于是得到 $p^\alpha = G_{\alpha\beta} \dot{q}_\beta$ ，现可用广义坐标和共轭动量写出哈密顿函数

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{G}^{-1} \cdot \dot{\mathbf{p}} - U(\mathbf{q}^N) \quad (3.3-8)$$

如我们将此形式的哈密顿函数代入式 (3.1-2)，并对全部动量进行（高斯）积分，得到

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \frac{\int \exp[-\beta U(\mathbf{q}^N)] A(\mathbf{q}^N) d\mathbf{q}^N \int \exp[-\beta \mathbf{p} \cdot \mathbf{G}^{-1} \mathbf{p} / 2] d\mathbf{p}^N}{\int \exp[-\beta H] d\mathbf{q}^N d\mathbf{p}^N} \\ &= \frac{\int \exp[-\beta U(\mathbf{q}^N)] A(\mathbf{q}^N) |\mathbf{G}|^{\frac{1}{2}} d\mathbf{q}^N}{\int \exp[-\beta H] d\mathbf{q}^N d\mathbf{p}^N} \end{aligned} \quad (3.3-9)$$

式 (3.3-9) 带来的问题是 $|\mathbf{G}|^{\frac{1}{2}}$ 这一项。尽管对于小的柔性分子，

可以较容易地计算行列式 $|G|$ ，而对于较大的分子而言，其计算可能变得十分棘手。

至此，已考察了引入广义坐标后，仅对热平均表达的形式的影响。如果进一步考察一种其中的某些广义坐标为固定值的情形，则图像还会有变化，因为在拉格朗日运动方程的程度上加了上述这种硬性约束。因此硬性约束导出了不同的在式(3.3-8)中的哈密顿算子形式，并导出了在式(3.3-9)中的另一不同的行列式。此外，所有这些都必须在 Monte Carlo 抽样中加以考虑^[51]。此种 Monte Carlo 方法的例子是 Theoderou 及其作者^[53]所提出的一致旋转算法。这种算法的思想是在键（多至 7 个键）中选择一组骨架键。给这些键一种集体旋转，而键的其余部分则不受影响。相比之下，用分子动力学模拟具有硬性约束柔性分子的优点是这些约束可以直接加入到各个运动方程中去^[52]。由于可以用 MD 方法来产生集体的 Monte Carlo 移动（见 4.4 节），分子动力学与 Monte Carlo 之间的这种差别非常明显。在第 13 章中，我们将讨论其他的尤其适于柔性分子的 Monte Carlo 抽样方法。

3.4 应 用

本节中，给出了几个使用基本 NVT Monte Carlo 算法的实例研究。

【实例研究 3-1】 Lennard-Jones 流体的状态方程

分子模拟的一个比较重要的作用是计算给定模型体系的相图。事实上，在第 8 章中，将要探讨几个特别用于研究相变而开发的数值技术。这对读者来说或许不是浅显的，但有必要在第 8 章中对这些尖端的数值方法加以阐述。在本实例研究中，将阐述一些用标准的 Monte Carlo 模拟来计算相图时所遇到的问题。作为一个例子，我们将重点放在 Lennard-Jones 流体的气液平衡上。当然，正如 3.2.2 节中所述，相行为对所使用的分子间相互作用势能的具体形式十分敏感。在本实例研究中，近似的 Lennard-Jones 势能如下：

$$u(r) = \begin{cases} u^{\text{LJ}}(r) & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases}$$

式中截断半径 r_c 设为半个盒子边长。截断距离外粒子的贡献由通常的尾部校正估算，即对能量

$$u^{\text{tail}} = \frac{8}{3} \pi \rho \left[\frac{1}{3} \left(\frac{1}{r_c} \right)^9 - \left(\frac{1}{r_c} \right)^3 \right]$$

对压力

$$p^{\text{tail}} = \frac{16}{3} \pi \rho^2 \left[\frac{2}{3} \left(\frac{1}{r_c} \right)^9 - \left(\frac{1}{r_c} \right)^3 \right]$$

Lennard-Jones 流体的状态方程已被许多研究小组用分子动力学或 Monte Carlo 模拟研究过，最早的工作由 Wood 和 Parker^[44] 完成。Lennard-Jones 流体状态方程的系统研究由 Verlet 所报道^[13]。此后，有更多的研究发表。1979 年，那时可得到的数据被 Nicolas 等^[54] 编进了一个精确的状态方程。这一方程由 Johnson 等^[55] 在更多更新的数据下重新拟合。在此实例研究中，我们将数值结果与 Johnson 等的状态方程相比较。

我们用算法 3-1 和算法 3-2 进行了几次模拟。模拟中，我们计算每个粒子的能量和压力。压力由维里来计算

$$p = \frac{\rho}{\beta} + \frac{\text{vir}}{V} \quad (3.4-1)$$

式中维里的定义为

$$\text{vir} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_{j>i} f(r_{ij}) \cdot r_{ij} \quad (3.4-2)$$

式中 $f(r_{ij})$ 是分子间力。图 3-5 比较了模拟得到的压力和 Johnson 等^[55] 的状态方程的结果，吻合非常好（如同所期望的）。

图 3-5 还列出了临界温度以上的一条典型的等温线。如果将体系冷却到临界温度以下，将预期观测到气液共存。然而，小的模型体系的常规的 Monte Carlo 或分子动力学模拟不适合于研究两相间的共存。用 Johnson 状态方程，可以预测宏观 Lennard-Jones 体系的压力在两相区的行为（见图 3-5）。当密度在共存区内时，压力为恒定值且等于饱和蒸气压。如果现在对一个有限体系（500 个 Lennard-Jones 粒子）进行 Monte Carlo 模拟，发现计算的压力在两

相区并不为恒定值（见图 3-5）。事实上，我们观察到，在广阔的密度范围内，模拟体系是介稳的，甚至有一个负的压力。原因在于，在有限体系中，相当大的一部分自由能用在气液界面的形成。因此，对足够小的体系，体系根本不分相^[56]。很明显，这些问题对小体系最严重，这时界面自由能较大。为此，标准的 NVT 模拟并不被推荐用来计算气液共存曲线，或任何强烈的一阶相变。

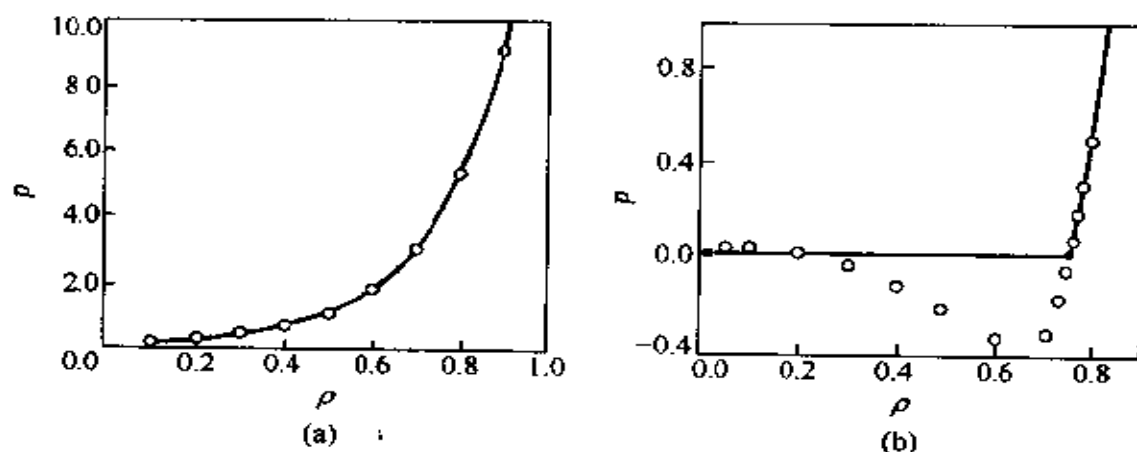


图 3-5 Lennard-Jones 流体的状态方程

(a) $T=2.0$ 时的等温线；(b) 临界点之下 ($T=0.9$) 的等温线

水平线是饱和蒸气压，实心圆圈是共存气液相密度。实线代表 Johnson 等^[55]的状态方程，圆圈为模拟结果 ($N=500$)。误差小于符号的大小

要计算气液共存曲线，我们需要计算共存曲线外大量状态点的 PVT 性质。然后，这些数据可以被拟合进一个解析的状态方程。有了状态方程，我们就可以计算气液共存曲线（这就是 Nicolas 等^[54]和 Johnson 等^[55]所采用的方法）。

当然，如果我们模拟一个由大量粒子组成的体系，有可能模拟与气相共存的液相。然而，这样的模拟很费时，因为这需要很长的时间来平衡两相体系。

【实例研究 3-2】 细致平衡的重要性

对一个在构型空间根据玻尔兹曼权重抽样的 Monte Carlo 模拟，对抽样算法强加细致平衡条件是充分的，但并不是必要的。当然，由于细致平衡条件比较苛刻，并不排除破坏细致平衡的正确抽样方

法的存在。然而，除非事实上可以证明非细致平衡方法产生正确的分布，并不推荐使用这样的方法。即便看上去合理的算法也可能产生严重的、系统的误差。

此处给出这种方法的例子。考虑一次普通的 NVT 移动，通过给予随机选择的粒子 i 一个随机位移来产生新的位置

$$x_n(i) = x_o(i) + \Delta_x(R - 0.5)$$

式中 Δ_x 是最大位移的两倍。现在用一个错误的方式来产生新的位置

$$x_n(i) = x_o(i) + \Delta_x(R - 0.0) \quad \text{错}$$

对粒子仅给出正位移。用这样的移动，细致平衡被破坏，因为逆移动——将粒子返回 x_o ——是不可能的。

对 Lennard-Jones 流体，可以使用实例研究 3-1 的程序来比较这两种抽样方法。这些模拟的结果示于图 3-6 中。注意，乍一看不正确的方法的结果看上去是合理的；事实上，低密度时这两种方法的结果并没有显著不同。但高密度时，错误方法过高估计了压力。当进行较长模拟时，特别要注意不正确的方法会导致不会消失的系统误差。

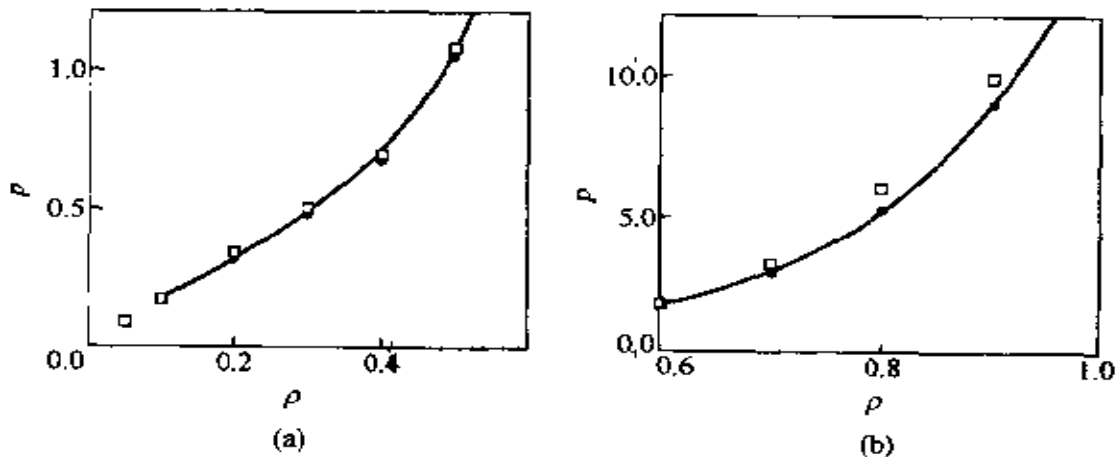


图 3-6 Lennard-Jones 流体的状态方程 ($T=2.0$)

遵守 (圆圈) 和不遵守 (方块) 细致平衡的移动方法的比较。

模拟中都用了 500 个粒子。实线是 Johnson 等^[55]的状态方程。

(a) 对应于低压区；(b) 对应于高压区

这个例子表明人们甚至可以用不正确的抽样方法来产生看上去

合理的数值结果。因此，将新的 Monte Carlo 程序得到的结果与已知的数值结果，最好还与某些极限情况（稀薄气体，致密固体……）的结果相比较总是很重要的。

在当前例子中，由于忽略细致平衡而导致的误差很明显。很多情况下，影响并不明显。最常见的非细致平衡抽样方法的来源如下：在许多程序中，可以从尝试移动库（如平动，转动，体积改变）中选择移动。这些尝试移动并不以固定次序执行。这一点很重要，因为其后逆移动是不可能的，因此细致平衡不再满足[●]。

【实例研究 3-3】 为什么再次计数老的构型？

Metropolis 抽样方法中一个有点违反直觉的特征是，如果尝试移动拒受，我们应当再一次计数老的构型对正在计算的平均的贡献 [见接受准则，式 (3.1-18)]。这个实例研究的目的是要表明这一再计数实在是必要的。在 Metropolis 方法中，从构型 o 到 n 的移动的接受准则是

$$P_{acc}(o \rightarrow n) = \exp\{-\beta[U(n) - U(o)]\} \quad \begin{matrix} U(n) \geq U(o) \\ = 1 \quad U(n) < U(o) \end{matrix}$$

这些接受准则导致一个转变概率

$$\pi(o \rightarrow n) = \exp\{-\beta[U(n) - U(o)]\} \quad \begin{matrix} U(n) \geq U(o) \\ = 1 \quad U(n) < U(o) \end{matrix}$$

注意这一转变概率必须是归一化的：

$$\sum_n \pi(o \rightarrow n) = 1$$

依照归一化原则，再次接受老的构型的几率为

$$\pi(o \rightarrow o) = 1 - \sum_{n \neq o} \pi(o \rightarrow n)$$

这一方程表明应当再次计数老的构型的贡献。

用实例研究 3-1 的 Lennard-Jones 程序来研究在接受构型求平均所产生的数值误差。事实上，这意味着在算法 3-2 中，我们连续

● 文献 [57] 表明细致平衡是保持平衡的充分但不是必要的条件。

尝试移动选定粒子直至一个尝试移动被接受为止[●]。在图 3-7 中，将正确方法的结果与在那些连续移动一个粒子直至一次移动被接受为止的方法所得到的结果相比较。这一结果看上去是合理的，但该图表明产生了巨大的系统误差。

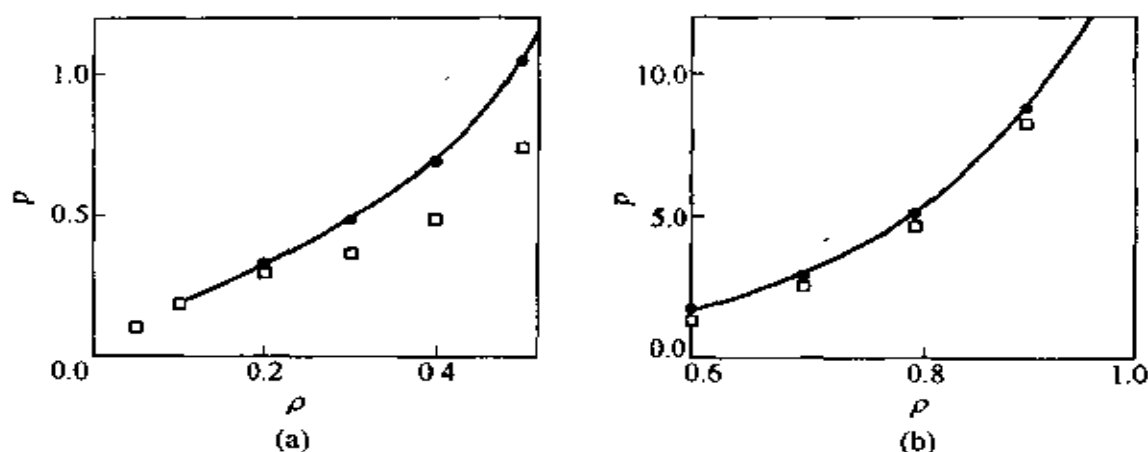


图 3-7 Lennard-Jones 流体的状态方程 ($T = 2.0$)

常规方法 (圆圈) 和直至移动被接受时才移动粒子的方法 (方块) 的比较。

模拟中都用了 108 个粒子。实线是 Johnson 等^[55] 的状态方程。

(a) 对应于低压区；(b) 对应于高压区

Monte Carlo 方法的一个重大缺点是它并不产生体系中粒子的自然的动力学。然而，有时该方法的这一限制也可变得对我们有利。在例 3-1 中表明 Monte Carlo 模拟的平衡过程可以通过使用非物理的尝试移动而加速几个数量级。

【例 3-1】硬碟混合物

在分子动力学模拟中，对于二元硬碟混合物（物种分别为 A 和 B，见图 3-8）构型空间被抽样的效率，由于浓度涨落衰减得很慢而大大降低（通常松弛时间为 $\tau \sim D_{AB}/\lambda^2$ ，其中 D_{AB} 是互扩散系数， λ 是浓度涨落的波长）。这表明需要很长的运算时间来确保混

● 如果试着计算一个能级为 E_0 和 E_1 的体系的平均能量，这一方法很容易导致错误的答案。如果在平均时仅包括接受的尝试构型，会发现 $\langle E \rangle = (E_0 + E_1) / 2$ ，与温度无关。

合物局部组成的平衡。在固态时，平衡可能根本不会发生（即便是在宏观时间尺度上）。相反，在 Monte Carlo 模拟中，允许进行变换物种 A 和 B 的身体的尝试移动。这样的移动，即便它们只有中等的接受概率（百分之几就可以），也大大加速了浓度涨落的抽样。

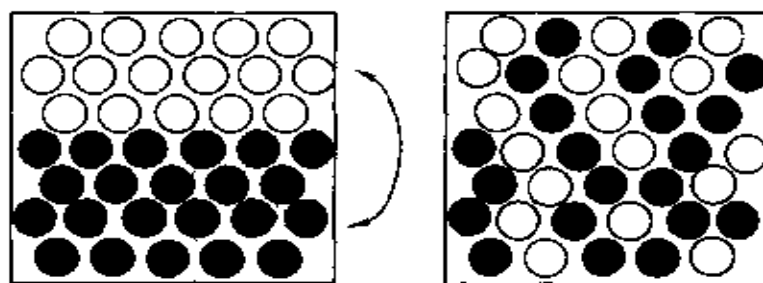


图 3-8 硬碟混合物，两种粒子身份的变换

4 分子动力学模拟

分子动力学模拟是一种用来计算一个经典多体体系的平衡和传递性质的方法。在本文中经典这个词意味着组成粒子的核心运动遵守经典力学定律。这对于许多材料来说是一个很好的近似。只有当我们处理到一些较轻的原子或分子 (He , H_2 , D_2) 的平动或转动时, 或振动频率 ν 满足 $h\nu > k_B T$ 的振动时, 我们才需要考虑量子效应。

当然, 我们对这一广阔的专题的讨论显然是不完全的。其他有关分子动力学模拟的专著详见文献 [19, 36~38]。

4.1 概 念

在许多方面, 分子动力学模拟都与真实的实验极为相似。当作一个真实实验时, 按以下步骤进行。准备一些我们想要研究的材料的试样。将这一试样同一测试仪器 (如温度计, 压力计或粘度计) 连结起来, 在一定的时间间隔内, 测量一下感兴趣的性质。如果测定服从统计噪音 (大多数实验测定都是这样), 那么测定的次数越多, 测定结果就越准确。在分子动力学模拟中, 遵守同样的方法。首先, 我们准备试样: 选择一个由 N 个粒子组成的模型体系, 解这样一个模型体系的牛顿运动方程直到体系的性质不再随时间改变 (即使体系达到平衡)。平衡以后, 就进行实际的测定。事实上, 在计算机模拟中一些最容易犯的错误与在真实实验过程中所犯的错误极为相似 (如试样未准备好, 测定时间太短, 体系在实验过程中经历一不可逆的变化, 或者并未测定想要测定的量)。

在分子动力学模拟中, 测定一个可观测的量, 我们必须首先能

将这一量表达为体系中粒子的位置与动量的函数。例如，在一个多体体系中，对温度的方便定义是采用在所有的自由度上的等配分能，以使它们以二次型进入哈密尔顿函数。特别是在每个自由度上的平均动能，可得到，

$$\left\langle \frac{1}{2} m v_a^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad (4.1-1)$$

在模拟中，用这一方程作为温度的实际定义。实际过程中，测量体系的总动能，并用它来除以体系的自由度数 N_f （对总动量固定的 N 个粒子的体系来说 $N_f = 3N - 3$ ），由于体系的总动能涨落，体系的瞬时温度也随之改变，

$$T(t) = \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2(t)}{k_B N_f} \quad (4.1-2)$$

温度的相对涨落的数量级在 $1/\sqrt{N_f}$ 左右。由于 N_f 通常为 $10^2 \sim 10^3$ ，因此温度的统计涨落约为 $5\% \sim 10\%$ 。要达到温度的一个准确的估计，应对许多涨落进行平均才行。

4.2 程 序

对分子动力学模拟的最好介绍是考察一个程序。所考察的程序必须尽可能简单以便阐明分子动力学模拟的一些重要特征。

程序按以下方式构成。

- 1) 读入指定运算条件的参数（如初始温度、粒子数、密度、时间等）。
- 2) 体系初始化（即选定初始位置和速度）。
- 3) 计算作用于所有粒子上的力。
- 4) 解牛顿运动方程。这一步和上一步构成了模拟的核心。重复这两步直至我们计算体系的演化到指定的时间长度。
- 5) 中心循环完成之后，计算并打印测定量的平均值，模拟结束。

算法 4-1 是一个对简单原子体系进行分子动力学模拟的简短的虚拟算法。我们将更详细地讨论程序中不同的步骤。

算法 4-1 一个简单的分子动力学程序

program md	简单的 MD 程序
call init	初始化
t = 0	
do while(t.lt.tmax)	MD 循环
call force(f,en)	计算力
call integrate(f,en)	积分运动方程
t = t + delt	
call sample	抽样平均
enddo	
stop	
end	

算法注解

子程序 init、force、integrate 和 sample 将各自在算法 4-2～算法 4-4 中介绍。子程序 sample 被用来计算平均值，如压力、温度。

算法 4-2 分子动力学程序的初始化

subroutine init	MD 程序的初始化
sumv = 0	
sumv2 = 0	
do i = 1, npart	
x(i) = lattice - pos(i)	将粒子放在晶格上
v(i) = (ranf() - 0.5)	给定随机速度
sumv = sumv + v(i)	质心速度
sumv2 = sumv2 + v(i)**2	动能
enddo	
sum = sumv / npart	质心速度
sumv2 = sumv2 / npart	均方速度
fs = sqrt(3*temp/sumv2)	速度的标定因子
do i = 1, npart	
v(i) = (v(i) - sumv)*fs	设定所需的动能和质心速度为零
xm(i) = x(i) - v(i)*dt	先前时间步的位置

```

enddo
return
end

```

算法注解

1) 函数 `lattice_pos` 给出了 i 格子的坐标。`ranf()` 给出一个 0~1 之间的随机数。对速度，并没有使用麦克斯韦尔-玻尔兹曼分布，但平衡时这一分布将变成一个麦克斯韦尔-玻尔兹曼分布。

2) 计算自由度数时，采用了三维体系（事实上， N_f 近似取为 $3N$ ）。

4.2.1 初始化

要启动模拟，应对体系中所有的粒子赋予初始位置和速度。所选粒子位置应与将要模拟的结构相容。在每一次安排中，粒子都不应放在会导致明显的原子或分子核心重叠的位置上。通常，这可通过将粒子初始放在一立方晶格上来完成，就像在 Monte Carlo 模拟一章中 3.2.2 节所介绍的那样。

在目前的实例中（算法 4-2），选取从一简单立方晶格来开始模拟。假设密度和初始温度的选取使得简单立方格子在力学上是不稳定的并很快融化。首先，我们将每一个粒子放在晶格上，然后对每一个粒子的分速度赋予一个在区间 $(-0.5, 0.5)$ 上随机分布的值。这一分布与麦克斯韦尔分布既不在形状上也不在宽度上一致。接着，改变所有粒子的速度以确保总动量为零，并标定速度以使平均动能为指定值。众所周知，热平衡时下式成立：

$$\langle v_\alpha^2 \rangle = k_B T / m \quad (4.2-1)$$

式中 v_α 是给定粒子速度的 α 分量。可使用这一关系来定义在 t 时刻的瞬时温度 $T(t)$ ：

$$k_B T(t) \equiv \sum_{i=1}^N \frac{m v_{\alpha,i}^2(t)}{N_f} \quad (4.2-2)$$

明显可以通过一个因子 $[T/T(t)]^{1/2}$ 来调整所有粒子的速度以使得瞬时温度与指定温度相一致。温度的这一初始设置并不重要，因为在平衡过程中温度还会改变。

如后文所示，在我们的算法中并不真正地使用速度本身来解牛

顿运动方程，而是使用所有粒子在当前步 x 和先前 x_m 时间步时的位置，结合作用于所有粒子上的力 f ，来预测在下一时间步的位置。当我们开始模拟时，必须回溯这一步骤以便产生近似的先前位置。不过分考虑何种力学定律而注重线性动量守恒，对某粒子在某一方向上的位置 x 近似用 $x_m(i) = x(i) - v(i)dt$ 表示。当然，可对每一粒子的先前位置做出更好的估计，但我们只是启动模拟，无需担心这些细微之处。

4.2.2 力的计算

下一步要做的是几乎所有的分子动力学模拟中最费时的部分，即计算作用于每一粒子上的力。对于一个有成对加和作用的模型体系（当前实例中就是如此），考虑所有邻近粒子对作用于 i 粒子上的力的贡献。如果仅考虑某粒子与另一粒子的最近邻映像的作用，这意味着对一个 N 粒子的体系，必须计算 $N(N-1)/2$ 的距离。

这意味着如果不使用任何技巧的话，力的计算时间与 N^2 成正比。有几种有效的方法可用来加速短程力和长程力的计算，这时计算时间与 N 成正比，而不是 N^2 。在附录 C 中将介绍几种较常用的加速模拟的方法。尽管附录中的例子是用于 Monte Carlo 模拟的，这些方法同样可用于分子动力学模拟。然而在当前的简单的例子中（见算法 4-3），我们并没有企图使得这一程序特别有效，事实上，只是详尽地考虑所有可能的粒子对。

首先计算每一对粒子 i, j 在 x, y, z 方向上的当前距离，这些距离用 xr 表示。像在 Monte Carlo 模拟中一样，使用周期性边界条件（见 3.2.2 节）。在目前的例子中，精确地计算分子间作用时，在距离 r_c 处使用了截断。 r_c 的选取要小于半个盒子边长。此时，总可以将 i, j 分子之间的相互作用限制在 i 及 j 的最近邻映像之间。

在当前的例子中，盒子的边长用 l_{box} 来表示（程序中用 box 表示）。如采用简单立方周期性边界条件， i 及 j 的最近邻映像在任一方向上的距离（绝对值）将总小于 $l_{\text{box}}/2$ 。计算 i 及 j 的最近邻映像间距离的一个简洁的方法是采用最近整数函数[在 Fortran 中为

算法 4-3 力的计算

subroutine force(f,en)	确定力和能量
en = 0	
do i = 1, npart	
f(i) = 0	设置力为零
enddo	
do i = 1, npart-1	
do j = i + 1, npart	
xr = x(i) - x(j)	
xr = xr - box*nint(xr/box)	周期性边界条件
r2 = xr**2	
if(r2.lt.rc2) then	检验截断距离
r2i = 1/r2	
r6i = r2i**3	
ff = 48*r2i*r6i*(r6i - 0.5)	Lennard-Jones 势能
f(i) = f(i) + ff*xr	更新力
f(j) = f(j) - ff*xr	
en = en + 4*r6i*(r6i - 1) - ecut	更新能量
endif	
enddo	
enddo	
return	
end	

算法注解

1) 由于效率的缘故, 因子 48 及 4 通常从力的循环中取出, 并在计算能量结束时加以考虑。

2) E_c (ecut) 这一项是 $r = r_c$ 时的势能值。对 Lennard-Jones 势能, 有

$$E_c = 4 \left(\frac{1}{r_c^{12}} - \frac{1}{r_c^6} \right)$$

nint (x)], nint 函数简单地将一个实数圆整到最近的整数。比如对 i 及 j 的任一周期性映像 x 在 x 方向上的距离, 用 i 及 j 的最近邻映像来计算它, 即 $xr = xr - box * nint (xr/box)$ 。这样计算 i 及 j

的最近邻映像间的向量距离 r_{ij} 的所有笛卡儿分量，即计算 r_{ij}^2 （程序中用 $r2$ 表示）。下面将检测 r_{ij}^2 是否小于截断半径的平方 r_c^2 。如否的话，则立即跳到 j 的下一个循环。或许值得强调的是我们并没有计算 $|r_{ij}|$ 本身，因为这是不必要的而且是费时的（因为这包括平方根的计算）。

如果给定的一对粒子足够近以至可发生作用的话，必须计算这些粒子之间的力及其对势能的贡献，假设希望计算 x 方向上的力

$$f_x(r) = -\frac{\partial u(r)}{\partial x} = -\left(\frac{x}{r}\right)\left(\frac{\partial u(r)}{\partial r}\right)$$

对 Lennard-Jones 体系（用对比单位），

$$f_x(r) = \frac{48x}{r^2} \left(\frac{1}{r^{12}} - 0.5 \frac{1}{r^6} \right)$$

4.2.3 运动方程积分

既已计算了所有粒子之间的力，就可以对牛顿运动方程积分了。算法被设计成能做此事。我们将更详细地讨论其中的某些要点。程序中（算法 4-4），我们使用了所谓的 Verlet 算法。这一算法不仅是最简单的，而且通常是最好的。

其推导可通过对在 t 时刻某粒子的坐标泰勒展开获得，

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2 + \frac{\Delta t^3}{3!}\ddot{r} + O(\Delta t^4)$$

相似地，

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v(t)\Delta t - \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2 - \frac{\Delta t^3}{3!}\ddot{r} + O(\Delta t^4)$$

将这两个方程相加，可得，

$$r(t + \Delta t) + r(t - \Delta t) = 2r(t) + \frac{f(t)}{m}\Delta t^2 + O(\Delta t^4)$$

或

$$r(t + \Delta t) \approx 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{f(t)}{m}\Delta t^2 \quad (4.2-3)$$

算法 4-4 积分运动方程

subroutine integrate(f,en)	积分运动方程
sumv = 0	
sumv2 = 0	
do i = 1, npart	MD 循环
xx = 2*x(i) - xm(i)*dt*f(i)	Verlet 算法(4.2-3)
vi = (xx - xm(i))/(2*dt)	速度(4.2-4)
sumv = sumv + vi	质心速度
sumv2 = sumv2 + vi**2	总动能
xm(i) = x(i)	更新先前步的位置
x(i) = xx	更新当前步的位置
enddo	
temp = sumv2/(3*npart)	瞬时温度
etot = en + sumv2/ (2 * npart)	总能量
return	
end	

算法注解

1) 总能量 etot 在模拟过程中应几乎保持为常数。这一量的漂移意味着明显的程序错误。因此，控制这一量是很重要的。相似地，质心速度 sumv 应当保持为 0。

2) 在这一子程序中，我们使用了 Verlet 算法 (4.2-3) 来积分运动方程。速度由式 (4.2-4) 计算得到。

新位置的这一估计有一 Δt^4 级别的误差，式中 Δt 是分子动力学模拟中的时间步长。注意 Verlet 算法并不使用速度来计算新的位置。然而，根据轨迹的知识可以求得速度，

$$r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t) = 2v(t)\Delta t + O(\Delta t^3)$$

或

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O(\Delta t^2) \quad (4.2-4)$$

速度的这一表达式的精度只在 Δt^2 级别左右。然而还可以用类似 Verlet 的算法 [如产生轨迹等同于式 (4.2-3) 的算法来得到速

度（以及动能）更精确的估计]。在我们的程序中，速度仅用来计算动能以及瞬时温度。

既已计算了新的位置，在 $t - \Delta t$ 时刻的位置即可丢弃。当前位置变为新的位置，新位置变为当前位置。

每一时间步之后，就计算当前温度（temp），在力的循环中计算当前势能（en）以及总能量（etot）。注意总能量守恒。

这就完成了对 MD 方法的介绍。读者现应能够写出一个由球形粒子组成的用于液体或固体的基本的 MD 程序。接下来，我们将做两件事。其一，将更详细地讨论可用于运动方程积分的方法。另一是将探讨在 MD 模拟中的测定。MD 模拟方面的一些主要扩展将在第 6 章中讨论。

4.3 运动方程

显然一个好的 MD 程序需要一个好的对牛顿运动方程积分的算法。在这一意义上，算法的选择极为重要。尽管容易识别一个差的算法，但一个好的算法应满足什么准则并不很明显。让我们来看一下要考虑的几个方面。

尽管一眼看上去，速度显得很重要，但这并不是很贴切，因为花在积分运动方程上的时间分率（相对于计算相互作用来说）很小，至少对原子或简单分子体系是这样。

准确度对较大的时间步长来说更重要，因为所能使用的时间步长越长，单位模拟时间内力的计算量越少。因此，这意味着采用允许用长时间步长的成熟算法是有利的。

要想获得允许使用长时间步的算法，必须将信息存储在粒子坐标的较高阶导数中。结果是这需要更多的内存。对于一个通常的模拟来说，这并不是一个严重的缺点。因为除非处理很大的体系，存储这些导数所需的内存与即便是在一个通常的工作站上所能获取的总量相比来说仍是很小。

能量守恒是一个重要的判据，但实际上需要区分两种能量守恒，即短时间的和长时间的。复杂的高阶算法通常在短时间内（如

在几个时间步内)有很好的能量守恒性,然而该方法通常会有所不期望的特征,即时间较长时总能量漂移。相比较而言,Verlet型的算法仅有中等的短时间能量守恒性,但并没有长时间漂移。

看来最重要的一点是要有一个算法能同时在短时间和长时间准确地预测所有粒子的轨迹。事实上,这样的算法并不存在。本质上对于用MD模拟所研究的所有体系,体系的轨迹穿过相空间(即由所有粒子坐标和动量所跨过的 $6N$ 维空间)时敏感地依赖于初始条件。这意味着两个初始靠得很近的轨迹随时间的演绎将会显著分开。我们可以将算法所导致的积分误差作为在体系的真实轨迹和模拟所产生的轨迹间的初始细微差别的来源。可以认为任何积分误差,不管它多小,总会导致模拟轨迹与同初始条件一致的真实轨迹显著分开。这一所谓的李雅普诺夫不稳定性(见4.3.4节)对整个MD模拟来说将是一个灾难性的打击,但我们有足够的理由认为这一问题不是很严重。

显然,这一陈述需要一些澄清。首先,应该认识到MD模拟的目标并不是精确地预测一个已知初始条件的体系将会发生什么。我们对统计预测感兴趣。希望预测一个准备好的已知其部分信息(如总能量)而不是全部信息的初始态体系的平均行为。在这一方面,MD模拟与预测卫星在空间轨道的数值方法有本质不同。在后一种情况下,我们希望预测真实的轨道,不能承受发射大量卫星并对他们的目的地作统计预测。然而,在MD模拟中,统计预测足够好。这也不能证实可使用不准确的轨迹,除非数值获得的轨迹在某种意义上与真实的轨迹相接近。

后一陈述一般被认为是正确的,尽管据我们所知,这一点对于开展MD模拟任一体系并没有被证明。然而大量的数据^[58]认为有所谓的影子轨道存在。影子轨道是一个多体体系的真实轨迹,与花在李雅普诺夫不稳定性发展上的时间相比,它跟随数值轨迹的时间要长。因此我们的模拟结果是相空间真实轨迹的表征,尽管我们不能预先得知。令人惊奇的(同时也是幸运的)是,对有初始条件的细微差别会导致轨迹的指数发散的体系来说,较之于不表现此种发

散的简单体系，影子轨迹表现更好（即跟踪数值轨迹更好）^[58]。尽管这是一个令人宽慰的证据，仍需强调的是这仅是证据，而不是证明。因此我们对可将 MD 模拟作为研究多体体系时间演绎的工具的信任在很大程度上是建立在信仰之上。在结束这一讨论之前，可以说显然仍有一些令人难以对付的事在其中。我们不会纠缠不体。欲知详情，参见文献 [25, 29]。

牛顿运动方程是时间可逆的，我们的算法也应如此。事实上，许多算法（例如预测-校正法，见附录 E，以及许多用来处理约束的方法）并不是时间可逆的。这就是说在这样的算法中未来和过去的相空间坐标并不对称。结果是如在某一瞬间将所有粒子的动量反向，体系并不在相空间上倒溯它的轨迹，即便是模拟可以以无穷的数值精度进行。只有在无穷短的时间步长的极限情况下，这样的算法才是可逆的。然而更为重要的是许多似乎合理的算法与哈密尔顿运动方程在另一重要方面有不同：真实的哈密尔顿动力学保持相空间体积元的大小不变，但许多数值方法，尤其是那些时间并不可逆的方法不重现这一面积保持性。这听起来像是对某算法的不公开的反对，但并非如此。此外，我们并不企图获得这一问题的严格解决，仅是注意到所有的对应于一个特定能量 E 的轨迹，它们被包含在相空间的一个（超）体积 Ω 中。如果让哈密尔顿运动方程作用于这一体积中的所有点上（即让体积随时间演绎变化），那么结束时，仍是同样的体积。然而，一个非面积保持的算法将会映射体积 Ω 到另一体积 Ω' （通常较大）上。足够长时间之后，预期非面积保持算法将会大大地扩展在相空间中体系的体积。这与能量守恒是不相容的。因此，有理由认为不可逆算法将会有严重的长时间能量漂移问题。可逆的面积保持算法不会改变相空间中体积元的大小。这一性质还不足以保证不会有长时间能量漂移，但至少它是与其一致的。检查一个算法是否是面积保持的可以通过计算与从老的到新的相空间坐标变换相联系的雅可比行列式来进行。

最后，应注意的是即便我们积分一个时间可逆的算法，我们会发现在数值实现时几乎不可能是真正时间可逆的。这是因为我们工

作用在用浮点运算且有有限精度的计算机上，这会导致截断误差（大小取决于机器的精度）。

在这一节的剩余部分，我们将更详细地讨论这些观点。在此之前，让我们先来看一下 Verlet 算法在这几点上的表现如何。第一，Verlet 算法是最快的，但我们已讨论过这一点相对来说并不重要。第二，它对于长时间步不是特别准确，因此应当计算作用于所有粒子上的力更频繁一些。第三，它需要的内存最少。这在模拟较大体系时是有用的，但一般来说这并不是一个关键的优点。第四，它的短时间能量守恒性尚可（尤其是用速度的较准确的表达式时），但更重要的是它很少有长时间能量漂移现象，这是由 Verlet 算法的时间可逆性和面积保持性造成的。事实上，尽管 Verlet 算法并不精确地使体系总能量不变，有力的证据表明在无限短的时间步长的极限时，它确实使一个拟哈密尔顿函数守恒，来逼近真实的哈密尔顿函数。Verlet 算法产生的轨迹的准确度并不给人以深刻印象，但尚无更好的算法。这一算法可以将轨迹误差不可避免的指数增长延迟几百步，但并没有算法会将轨迹在通常的 MD 模拟运算时间之内更好地如此逼近真实轨迹。

4.3.1 其他算法

现在，让我们简略地来看一下 Verlet 算法的一些替代方法。最简单的算法是基于粒子坐标的泰勒展开截断

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2 + \dots$$

如果我们将比 Δt^2 更高阶的项截断，我们就得到所谓的欧拉算法。尽管它看上去与 Verlet 算法很相似，总的来看，它实际上更差。尤其是它并没有时间可逆性或面积保持性。而且有（灾难性的）能量漂移现象。因此我们并不推荐欧拉算法。

有好几个算法与欧拉算法等价。其中最简单的是所谓的蛙跳法^[21]。这个算法在半个积分时间步时得到速度，并用这一速度来计算新的位置。从 Verlet 法导出蛙跳法，从如下的半个积分时间步长时的速度的定义开始。

$$v(t - \Delta t/2) \equiv \frac{r(t) - r(t - \Delta t)}{\Delta t}$$

和

$$v(t + \Delta t/2) \equiv \frac{r(t + \Delta t) - r(t)}{\Delta t}$$

基于旧的位置和速度，从后一方程可以立即得到新位置的表达式

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \Delta t v(t + \Delta t/2) \quad (4.3-1)$$

从 Verlet 算法，我们得到如下的更新速度的表达式

$$v(t + \Delta t/2) = v(t - \Delta t/2) + \Delta t \frac{f(t)}{m} \quad (4.3-2)$$

由于蛙跳法是从 Verlet 法导得的，它产生相同的轨迹。需注意的是速度并未与位置在同一时间定义，结果是动能和势能也并未同时定义。因此在蛙跳法中，不能直接计算总能量。

然而可以将 Verlet 算法重写成一种同时计算位置和速度的形式。这一速度——Verlet 法^[60]——看上去像对坐标的泰勒展开

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2 \quad (4.3-3)$$

然而速度的更新与欧拉法并不相同

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{f(t + \Delta t) + f(t)}{2m}\Delta t \quad (4.3-4)$$

注意，在这一算法中，计算完新的位置、新的力之后，才可以计算新的速度。该算法实际上等价于原来的 Verlet 算法，这并不很明显。为了表明这一点，我们记

$$r(t + 2\Delta t) = r(t + \Delta t) + v(t + \Delta t)\Delta t + \frac{f(t + \Delta t)}{2m}\Delta t^2$$

且式 (4.3-3) 可写为

$$r(t) = r(t + \Delta t) - v(t)\Delta t - \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2$$

相加得到

$$\begin{aligned} r(t + 2\Delta t) + r(t) &= 2r(t + \Delta t) + [v(t + \Delta t) - v(t)]\Delta t \\ &\quad + \frac{f(t + \Delta t) - f(t)}{2m}\Delta t^2 \end{aligned}$$

代入式 (4.3-4) 得到

$$r(t+2\Delta t) + r(t) = 2r(t+\Delta t) + \frac{f(t+\Delta t)}{m} \Delta t^2$$

这实际上是 Verlet 算法的坐标版本。

让我们讨论与 Verlet 算法产生相同轨迹但提供速度的两种更好的估计方法来结束对 Verlet 算法的讨论。第一个是所谓的 Beeman 算法。它看上去与 Verlet 算法相当不同：

$$r(t+\Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{4f(t) - f(t-\Delta t)}{6m} \Delta t^2 \quad (4.3-5)$$

$$v(t+\Delta t) = v(t) + \frac{2f(t+\Delta t) + 5f(t) - f(t-\Delta t)}{6m} \Delta t \quad (4.3-6)$$

然而通过式 (4.3-6)，从式 (4.3-5) 中消去 $v(t)$ ，很容易表明位置满足 Verlet 算法。但速度比原来的 Verlet 算法更准确。结果总能量守恒看起来更好些。Beeman 算法的缺点是速度的表达式并没有时间可逆对称性。这一问题一个很简单的解决方法是采用所谓的速度校正的 Verlet 算法，其中位置和速度的误差的级别为 $O(\Delta t^4)$ 。

速度校正的 Verlet 算法按如下方式导得。首先写下对 $r(t+2\Delta t)$ 、 $r(t+\Delta t)$ 、 $r(t-\Delta t)$ 及 $r(t-2\Delta t)$ 的泰勒展开，

$$r(t+2\Delta t) = r(t) + 2v(t)\Delta t + \dot{v}(t)(2\Delta t)^2/2! + \ddot{v}(2\Delta t)^3/3! + \dots$$

$$r(t+\Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \dot{v}(t)(\Delta t)^2/2! + \ddot{v}(\Delta t)^3/3! + \dots$$

$$r(t-\Delta t) = r(t) - v(t)\Delta t + \dot{v}(t)(\Delta t)^2/2! - \ddot{v}(\Delta t)^3/3! + \dots$$

$$r(t-2\Delta t) = r(t) - 2v(t)\Delta t + \dot{v}(t)(2\Delta t)^2/2! - \ddot{v}(2\Delta t)^3/3! + \dots$$

联立这些方程，有

$$12v(t)\Delta t = 8[r(t+\Delta t) - r(t-\Delta t)] - [r(t+2\Delta t) - r(t-2\Delta t)] + O(\Delta t^4)$$

或等价地

$$v(t) = \frac{v(t+\Delta t/2) + v(t-\Delta t/2)}{2} + \frac{\Delta t}{12} [\ddot{v}(t-\Delta t) - \ddot{v}(t+\Delta t)] + O(\Delta t^4) \quad (4.3-7)$$

注意这一速度只有在下一时间步之后才能计算，即要计算 $v(t)$ 必须知道在 $t+\Delta t$ 时刻的位置和力。

4.3.2 高阶算法

对于大多数 MD 应用来说, Verlet 型的算法已是足够了。但有时采用高阶算法 (即采用粒子坐标较高阶导数的方法) 更方便。这样的算法可使得采用较长的时间步长变为可能, 同时没有 (短时) 精度上的损失, 或者说在指定时间步长时达到更高精度。但正如前所述, 高阶算法需要更多的存储, 而且通常既不可逆也不面积保持。这对于 MD 模拟中最常用的高阶算法预测-校正算法来说, 尤其如此。考虑到完整性, 预测-校正算法将在附录 E1 中介绍。想知道 MD 模拟算法的相对优点的读者可参见 Berendsen 和 Gunsteren^[61] 的精辟评述。

4.3.3 时间可逆算法的刘维公式

至此, 已从应用数学的角度讨论了积分牛顿运动方程的不同算法。但最近 Tuckerman, Berne 和 Martyn^[62] 已经从经典力学的刘维定理系统地导得了时间可逆、面积保持的 MD 算法。Sexton 和 Weingarten^[63] 也在混合 Monte Carlo 模拟一文中提出了同样的方法。由于刘维定理对于什么使得一个算法成为一个好算法提供了许多深入见解, 因此让我们来简单地回顾一下刘维定理。

考虑任一依赖于在经典多体体系中 N 个粒子的坐标和动量的函数 f , 不言而喻, $f[\mathbf{p}^N(t), \mathbf{r}^N(t)]$ 项隐式与 t 相关, 即通过 $(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)$ 依赖于时间 t 。 f 的时间导数为 $\dot{f}$

$$\dot{f} = \dot{\mathbf{r}} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \dot{\mathbf{p}} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} \equiv iL f \quad (4.3-8)$$

式中 $\mathbf{r}^N$ 及 $\mathbf{p}^N$ 分别用了简写 $\mathbf{r}$ 及 $\mathbf{p}$, 方程最后一行定义了刘维算子

$$iL = \dot{\mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \dot{\mathbf{p}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \quad (4.3-9)$$

可对式 (4.3-8) 正式积分得到

$$f[\mathbf{p}^N(t), \mathbf{r}^N(t)] = \exp(iLT) f[\mathbf{p}^N(0), \mathbf{r}^N(0)] \quad (4.3-10)$$

在所有具有实际意义的情形中, 对这个正式解并无更多作为, 因为对式右边演算仍等价于对经典运动方程的精确积分。但只有在几种

简单情况下, 才可以有正式解。特别是, 假设刘维算子只含有式 (4.3-8) 右边的第一项。我们记其为 iL_r

$$iL_r \equiv \dot{r}(0) \frac{\partial}{\partial r} \quad (4.3-11)$$

式中 $\dot{r}(0)$ 是 $t=0$ 时 $\dot{r}$ 的值。如果在式 (4.3-10) 中插入 iL_r , 并对右边的指数进行泰勒展开, 可得到

$$\begin{aligned} f(t) &= f(0) + iL_r t f(0) + \frac{(iL_r t)^2}{2!} f(0) + \dots \\ &= \exp[\dot{r}(0)t \frac{\partial}{\partial r}] f(0) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{[\dot{r}(0)t]^n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial r^n} f(0) \\ &= f[p^N(0), (r + \dot{r}(0)t)^N] \end{aligned} \quad (4.3-12)$$

因此, 对 $\exp(iL_r t)$ 的影响仅是对坐标的移动。相似地, iL_p 定义为

$$iL_p \equiv \dot{p}(0) \frac{\partial}{\partial p} \quad (4.3-13)$$

对 $\exp(iL_p t)$ 的影响也仅是动量的移动。总的刘维算子 iL 等于 $iL_r + iL_p$ 。遗憾的是不能用 $\exp(iL_r t) \times \exp(iL_p t)$ 代替 $\exp(iL t)$, 因为 iL_r 及 iL_p 是非换位算子, 对于非换位算子, 有

$$\exp(A+B) \neq \exp(A)\exp(B) \quad (4.3-14)$$

但下述 (Trotter) 等同性确实存在,

$$e^{(A+B)} = \lim_{P \rightarrow \infty} (e^{A/2P} e^{B/P} e^{A/2P})^P \quad (4.3-15)$$

在 $P \rightarrow \infty$ 的极限时, 这一关系是严格成立的, 但并没有多大实际价值。对大的但有限的 P , 有

$$e^{(A+B)} = (e^{A/2P} e^{B/P} e^{A/2P})^P e^{O(1/P^2)} \quad (4.3-16)$$

将这一表达式代入到刘维方程的正式解上, 这时我们得到下列恒等式

$$\frac{A}{P} \equiv \frac{iL_r t}{P} \equiv \Delta \dot{p}(0) \frac{\partial}{\partial p}$$

及

$$\frac{B}{P} \equiv \frac{iL_r t}{P} \equiv \Delta \dot{r}(0) \frac{\partial}{\partial r}$$

式中 $\Delta = t/P$ 。这一思想现在通过离散的版本，式 (4.3-16)，来代替刘维方程的正式解。这一方法中，一个时间步长对应着运用算子 $e^{iL_r \Delta/2} e^{iL_p \Delta} e^{iL_r \Delta/2}$ 一次。看一下这一算子对粒子坐标及动量的影响是什么。首先将 $\exp(iL_p \Delta/2)$ 代入 f 且得到

$$e^{iL_p \Delta/2} f[p^N(0), r^N(0)] = f\left\{[p(0) + \frac{\Delta}{2} \dot{p}(0)]^N, r^N(0)\right\}$$

接下来，将 $\exp(iL_r \Delta)$ 代入先前步的结果之中，

$$\begin{aligned} e^{iL_p \Delta} f\left\{[p(0) + \frac{\Delta}{2} \dot{p}(0)]^N, r^N(0)\right\} \\ = f\left\{[p(0) + \frac{\Delta}{2} \dot{p}(0)]^N, [r(0) + \Delta \dot{r}(\Delta/2)]^N\right\} \end{aligned}$$

最后，再运用 $\exp(iL_p \Delta/2)$ 一次，得到

$$f\left\{[p(0) + \frac{\Delta}{2} \dot{p}(0) + \frac{\Delta}{2} \dot{p}(\Delta)]^N, [r(0) + \Delta \dot{r}(\Delta/2)]^N\right\}$$

注意先前顺序中的每一步对应着 r^N 或 p^N 的一次简单的位移运算。尤其重要的是须注意到 r 的位移仅是 p 的函数（因为 $\dot{r} = p/m$ ），而 p 的位移仅是 r 的函数 [因为 $\dot{p} = F(r^N)$]。从 $\{p^N(0), r^N(0)\}$ 到 $\{p^N(\Delta), r^N(\Delta)\}$ 的变换的雅可比行列式仅是三个基本变换的雅可比行列式的积。但由于每一个雅可比行列式等于 1，总的雅可比行列式也等于 1。换句话说，这一算法是面积保持的。

如果我们现在考虑这一串运算对位置和动量的总的影响，我们得到下式：

$$p(0) \rightarrow p(0) + \frac{\Delta}{2} [F(0) + F(\Delta)] \quad (4.3-17)$$

$$r(0) \rightarrow r(0) + \Delta \dot{r}(\Delta/2) = r(0) + \Delta \dot{r}(0) + \frac{\Delta^2}{2} F(0) \quad (4.3-18)$$

这些就是 Verlet 算法的方程（速度形式）。因而，我们已表明了 Verlet 算法是面积保持的。它是可逆地从过去和未来的坐标对称地进入算法之中这一事实直接得到。

刘维定理允许我们作为时间演绎算子 Trotter 展开的特例而求得 Verlet 算法。应认识到 iL 分解为 iL_r 与 iL_p 的和是任意的。其他分解方法也是可能的,且会导致更方便的算法。也应注意人们可以再次将 Trotter 展开应用到 $\exp(A/P)$ 型的算子中。这会导致所谓的多时间步 MTS 算法。再次,这些算法结构上是可逆的。两个应用尤为重要。其一是用 MTS 算法模拟有刚性内部键的分子的动力学。这一 MTS 方法的应用是引人注目的,因为有证据表明它至少与约束动力学一样有效(见第 10 章),而且它容易并行。第二个应用的重要领域是作为在计算上费时的势能函数的体系模拟中的省时方法。这里,MTS 方法提供了用省时的势能函数(即有效对势能)执行多时间步,然后每 n 步进行费时的校正的可能性。我们将在混合 MC 模拟一节(4.4 节)中回到这一讨论上。欲知详情,读者可参阅文献 [62, 64] ●。

最后,让我们来理解一下 Verlet 算法中的能量漂移现象。当用 Verlet 算法时,用 $\exp(iL_r\Delta t/2)\exp(iL_p\Delta t)\exp(iL_r\Delta t/2)$ 来替换真实的刘维算子 $\exp(iLt)$ 。这样做犯了一个错误,如果 L_p 和 L_r 的所有 (n 阶)换位算子存在(即如果哈密尔顿函数是 p^N 和 r^N 的无限可微分的函数),然后至少在原则上,可以得到包含在这一替换中的误差

$$\exp(iL_r\Delta t/2)\exp(iL_p\Delta t)\exp(iL_r\Delta t/2) = \exp(iL\Delta t + \epsilon) \quad (4.3-19)$$

式中 ϵ 是可以用 L_p 和 L_r 的变换来表达的算子,

$$\epsilon = \sum_{n=1}^{\infty} (\Delta t)^{2n+1} c_{2n+1} \quad (4.3-20)$$

式中 c_m 表示 m 阶换位的组合。比如首项是

$$-(\Delta t)^3 \left(\frac{1}{24} [iL_r, [iL_r, iL_p]] + \frac{1}{12} [iL_p, [iL_r, iL_p]] \right)$$

● Procacci 和 Marchi^[65]已用 MTS 的思想结合 Ewald 加和(见附录 B1)来减少计算长程作用的 CPU 时间。

现在要注意的有趣的事是如果式 (4.3-20) 的展开收敛, 那么就能定义一个拟刘维算子

$$iL_{\text{pseudo}} \equiv iL + \epsilon / \Delta t$$

这一拟刘维算子对应着一个拟哈密顿函数, 值得注意的是这一拟哈密顿函数 (H_{pseudo}) 通过 Verlet 型 (或广义的多时间步) 算法而严格守恒^[66-68]。守恒的拟哈密顿函数与真实的哈密顿函数之间的差的数量级为 $(\Delta t)^{2n}$ (其中 n 依赖于算法的阶数)。很明显, 通过选择小的 Δt (如果必要的话, 大的 n), 可以使得真实的与虚拟的哈密顿函数之间的差尽可能小。由于真实的哈密顿函数必须保持与一个守恒的量接近, 我们现在可以懂得为什么采用 Verlet 型的算法时没有长时间能量漂移现象。在某些情况下, 可以详尽地计算换位算子 (比如对一个谐振体系) 且能证实拟哈密顿函数真的是守恒的^[59]。尽管不能计算换位算子的全部系列, 首项将会给我们一个对拟哈密顿函数的改进的估计。Toxvaerd^[59] 已证实即便对一个真实的多体体系, 这样一个近似的拟哈密顿函数是很接近于一个运动常数的。

4.3.4 李雅普诺夫非稳定性

在结束算法的讨论之前, 我们想阐述一下轨迹对初始条件的细微差别的极端敏感性问题。 N 个粒子中某粒子在 t 时刻的位置为 r^N , 这一位置是 $t=0$ 时刻初始位置、动量的函数

$$r(t) = f[r^N(0), p^N(0); t]$$

如果扰动初始条件 (比如动量) 增加一个小量 ϵ , 再看一下 t 时刻的位置, 此时可以得到 r 在 t 时刻一个不同的值,

$$r'(t) = f[r^N(0), p^N(0) + \epsilon; t]$$

记 $r(t)$ 与 $r'(t)$ 之间的差为 $\Delta r(t)$, 足够短的时间之内, $\Delta r(t)$ 与 ϵ 成正比, 但线性相关系数呈指数发散, 即

$$|\Delta r(t)| \sim \epsilon \exp(\lambda t) \quad (4.3-21)$$

这一所谓的轨迹的李雅普诺夫不稳定性即是我们不能准确地预测轨迹的根源。指数 λ 被称为李雅普诺夫指数 (更精确地说是最大李

雅普诺夫指数，有很多这样的指数，实际为 $6N$ 个，但其中最大的决定了初始靠近的轨迹长时间后会指数发散)。假设希望在时间间隔 $0 < t < t_{\max}$ 内对 $|\Delta r(t)|$ 保持一个一定的限度 $\Delta_{\max}$ ，那么所能承受的初始误差 ε 能有多大呢？从式 (4.3-21) 可导得

$$\varepsilon \sim \Delta_{\max} \exp(-\lambda t_{\max})$$

因此，初始条件的可接受的误差随运行长度 $t_{\max}$ 呈指数下降。为了表明这种效应是真的，列出两个几乎相等的模拟结果，第二个与第一个的差别在于两个粒子（在 1000 个中）在 x 方向的速度被改变了 $+10^{-10}$ 和 -10^{-10} （以对比单位计）。统计所有粒子位置差的平方和

$$\sum_{i=1}^N |r_i(t) - r_i'(t)|^2$$

如图 4-1 所示，这一距离的测定确实随时间指数增长。

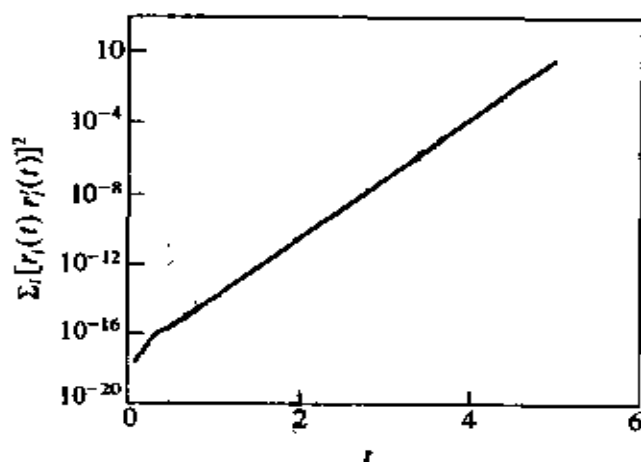


图 4-1 Lennard-Jones 体系模拟中李雅普诺夫不稳定性的阐述

这张图表明了两个初始靠得很近（见文中）的轨迹之间均方距离和的时间依赖性。总运行时间以对比单位计为 5，对应着 1000 个时间步。注意，在这一相对短的时间之内，两个轨迹变得在本质上不再相关

1000 时间步以后，初始很接近的两个体系变得几乎不相关。须强调的是，模拟进行时所使用的参数完全是正常的（密度、温度、时间步长）。该模拟惟一不真实的是它极为短暂。大多数 MD

模拟需要没有十万也有几万个时间步。

4.4 混合 Monte Carlo

以次质 MD 作为优质 MC。

在 MD 模拟一章中来探讨 Monte Carlo 方法看起来很奇怪。但混合 Monte Carlo 方法与 MD 模拟尤其是可逆的面积保持的算法的联系是如此紧密，它最好还是在这一章中介绍。

在 MD 模拟中，所有粒子的坐标同时更新。在一般的 MC 模拟中，只有少数几个粒子的坐标在一次尝试移动中被改变。其结果是集体的分子运动不能很好地被 MC 所描述，这可能对平衡速率有不利影响。与 MD 不同，MC 的优点在于它可以执行非物理的移动，而且在 MC 中，体系并没有被约束在一个哈密尔顿函数守恒的平面上移动。MD 中的时间步长受能量守恒的需要的限制。很明显，MC 中并没有用这些约束。鉴于此故，许多作者试图将 MD 的本质的动力学与在 MC 中构型空间的大的跃变联系起来。Allen 和 Tildesley^[19]描述了大量的类似方法（力偏倚 MC，即之万动力学，巧妙 MC），这些方法在进行一次集体的 MC 移动时都包括关于分子间力的部分或全部的信息。

在过去的几年中，获得较多关注的是混合 MC 方法^[69]。这一方法的基本思想是可以利用 MD 来产生 MC 尝试移动。初一看，这样做并没有什么优点。但那些构成了一个好的 Monte Carlo 尝试移动的准则比规定一个好的 MD 时间步长更为宽松。尤其是人们可以采用相对 MD 而言长得多的时间步长。能量在这样一次尝试移动中将不再守恒，但只要所用的算法是时间可逆且面积保持的（即在相空间中体积不变），这些一次集体的移动可以作为一次 Monte Carlo 尝试移动。幸运的是已有构筑时间可逆、面积保持的 MD 算法的系统方法，即采用 Tuckerman 等^[62]的多时间步 MD 方法。通常的 Metropolis 方法则可以被用来决定接受或拒绝一次移动^[70,71]。对每一次尝试移动，粒子的速度都从麦克斯韦尔分布上随机选取。事实上，由一系列 MD 步数来构筑一次尝试移动

是有利的。原因在于如果速度在其自相关函数自然衰减之前被随机分布得足够好的话，由于速度的随机化，体系的扩散系数会变得很小。

然而人们不能使一次混合 MC 移动的时间步长太长，因为那样接受率将会变得很小。其结果是混合 MC 的表现并不比相应的 MD 的要显著地好。而且，混合 MC 的定长移动接受率随体系增大而减小，因为能量的均方根误差随 $N^{\frac{1}{2}}$ 而增长。MD 就没有这一问题。也就是说，总能量的误差随 N 而增长，但 MD 算法的稳定性并不变差。因此，对于较大的体系，MD 总有优势。对于正常的体系大小，混合 MC 或许更有利。

对一个费时的（多体）势能函数，采用省时的成对势能模型作为第一近似，这在混合 MC 中是有意义的。我们可用这一省时的势能进行一系列步数的 MD 模拟。在集体的（MD）尝试移动结束后，我们可采用真实的势能函数及 Metropolis 准则来接受或拒绝构型。这一方法有许多变种。在任一种方法中，混合 MC 方法都是需要精细调节的^[71]。

Forrest 和 Suter 设计了一种采用广义坐标的拟动力学来对聚合物构型抽样的混合 MC 方法^[72]。与正常 MD 相比，这一方法对聚合物构型的抽样有所改进。文献 [72] 中所用动力学的一个有趣的特征是该方法使用一个具有与原聚合物模型同样位能函数的哈密尔顿函数。相反，哈密尔顿函数的动能部分被调整以加速构型变化。

4.5 计算机实验

现在，我们有一个可以运行的 MD 程序，希望用它来测量多体体系的所感兴趣的性质。什么性质是令人感兴趣的？首先，这些量必须能与真实的实验相比较。其中，最简单的是体系的热力学性质，像温度 T ，压力 p ，热容 C_v 。前曾述及，温度由计算每个自由度上的平均动能测量而得。对于一个自由度为 f 的体系，温度 T 可由下式给出：

$$T = \frac{\langle 2K \rangle}{f} \quad (4.5-1)$$

有几个不同的（但等价的）测量一个经典的 N 体体系压力的方法。其中最常用的基于维里方程。对于成对加和相互作用，可得^[73]

$$p = \rho k_B T + \frac{1}{dV} \left\langle \sum_{i < j} f(r_{ij}) \cdot r_{ij} \right\rangle \quad (4.5-2)$$

式中 d 是体系的维数， $f(r_{ij})$ 是粒子 i 和 j 在距离为 r_{ij} 时的力。注意压力的这一表达式是从恒 NVT 的系综导得的，而我们的模拟是在微正则系综（ NVE 不变）中进行的。事实上，微正则系综中的压力表达式与正则系综中的并不等价。Lebowitz 等^[74]导得了将平均值从一个系综到另一个系综进行转换的普遍化方法。对这些系综变换，一个较近期的（且较易于得到的）描述由 Allen 在文献 [38] 中给出。从这样的变换导得的关系式的一个例子是恒容时从微正则系综中动能的涨落得到的热容的表达式

$$\langle K^2 \rangle_{NVE} - \langle K \rangle_{NVE}^2 = \frac{3k_B^2 T^2}{2N} \left(1 - \frac{3k_B}{2C_v} \right) \quad (4.5-3)$$

但有一类热力学性质不能在一次模拟中被直接测定，即这些性质不能表达为体系中所有粒子坐标和动量的一些函数的简单平均。这些性质的例子有熵 S , Helmholtz 自由能 F , Gibbs 自由能 G 。在计算机模拟中，需要用单独的方法来导得这些热物性。计算这些性质的方法将在第 7 章中讨论。

第二类可观测的量是表征流体局部结构的函数。其中最著名的是所谓的径向分布函数 $g(r)$ 。对径向分布函数感兴趣有两个原因。一是对简单流体的中子散射、X 射线衍射实验以及对胶体悬浮液的光散射实验都产生关于 $g(r)$ 的信息。二是 $g(r)$ 在液体态理论中有重要作用。 $g(r)$ 的数值结果可与理论预测的相比较，从而可以作为检验一个特定理论的准则。在模拟中，测量 $g(r)$ 是很直接方便的。它仅是任一给定原子（为简化记，假设所有原子是相同的）在距离为 r 处的平均数密度 $\rho(r)$ 与在同样的总密度情况下的理想气体中某原子在距离为 r 处的密度之比。在算法 4-5 中，将描述一

算法 4-5 径向分布函数

subroutine gr(switch)	径向分布函数
	switch = 0 初始化, = 1 抽样, = 2 结果
if (switch.eq.0) then	
ngr = 0	
delr = box/(2*nhis)	子薄层的大小
do i = 1, nhis	nhis 薄层的总数目
g(i) = 0	
enddo	
else if (switch.eq.1) then	抽样
ngr = ngr + 1	
do i = 1, npart - 1	
do j = i + 1, npart	对所有的粒子对循环
xr = x(i) - x(j)	
xr = xr - box*nint(xr/box)	周期性边界条件
r = sqrt(xr**2)	
if (r.lt.box/2) then	仅在半个盒子边长之内
ig = int(r/delr)	
g(ig) = g(ig) + 2	粒子 i 和 j 的贡献
endif	
enddo	
enddo	
else if (switch.eq.2) then	确定 $g(r)$
do i = 1, nhis	
r = delg*(i + 0.5)	距离 r
vb = ((i + 1)**3 - i**3)*delg**3	箱子 i 及 $i + 1$ 间的体积
nid = (4/3)*pi*vb*rho	在体积 vb 中的理想气体分子数目
g(i) = g(i)/(ngr*npart*nid)	归一化 $g(r)$
enddo	
endif	
return	
end	

算法注解

1) 由于效率的缘故, 这一算法的抽样部分通常与力的计算组合在一起。

2) 因子 $\pi = 3.14159\cdots$

个计算径向分布函数的实现方法。在理想气体中, $g(r) = 1$ 。 $g(r)$ 的任何与 1 的偏差都反映了粒子之间由于分子间相互作用而导致的关联。

前所述及的热力学性质和结构性质都不依赖于体系的时间演绎, 它们是静态平衡平均。这些平均可以由 MD 模拟获得, 也可由 MC 模拟获得。但在 MD 模拟中, 除了静态平衡性质外, 我们还可以测定动态平衡性质 (而在 MC 模拟中则不行)。一眼看上去, 动态平衡性质似乎是个矛盾。平衡时, 所有的性质都不依赖于时间, 因此体系宏观性质的任何时间依赖性都应与非平衡行为相联系。这是对的, 但结果是微小扰动的体系的时间依赖行为完全可由体系的动态平衡性质所描述。后文将提供一个对这些在近平衡时的时间依赖过程理论中起关键作用的量的简单介绍, 尤其是所谓的时间相关函数。然而, 我们并不打算从非平衡过程的一般描述开始, 而从对一些简单的特定的例子开始, 这些例子介绍了必要的概念中的绝大部分。

4.5.1 扩散

扩散是将一个初始不均一的浓度分布 (如墨滴在水中) 在不存在流动 (没有搅拌) 的情况下平滑化的过程。扩散由流体中粒子的分子运动引起。描述扩散的宏观定律是 Fick 定律, 扩散粒子的通量 j 与该物种的浓度梯度的负数成正比

$$j = -D \nabla c \quad (4.5-4)$$

式中比例常数 D 被称为扩散系数。接下来, 我们将讨论扩散的一种特别简单的形式, 即扩散物种分子与其他分子是相同的, 除了有一个并不影响与其他分子相互作用的标记外。例如, 这一标记可以是扩散物种核自旋的一个特定的极化或是一个修饰过的同位素组成。有标记的物质在其他相同溶剂分子中的扩散被称为自扩散。

现在来计算一下标记粒子的浓度分布, 假定在时间 $t = 0$, 标记粒子被集中在坐标原点。为了计算浓度分布的时间演绎, 必须联立 Fick 定律和表达标记物质总量守恒的方程,

$$\frac{\partial c(r, t)}{\partial t} + \nabla \cdot j(r, t) = 0 \quad (4.5-5)$$

联立式 (4.5-5) 和式 (4.5-4) 得到

$$\frac{\partial^2 c(r, t)}{\partial t^2} - D \nabla^2 c(r, t) = 0 \quad (4.5-6)$$

可以在边界条件 $c(r, 0) = \delta(r)$ 下解式 (4.5-6) [$\delta(r)$ 是 Dirac delta 函数] 得到

$$c(r, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{d/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right)$$

如前所述, d 表示体系的维数。事实上, 我们并不需要 $c(r, t)$ 本身, 而是它的二阶矩的时间函数:

$$\langle r^2(t) \rangle \equiv \int c(r, t) r^2 dr$$

式中, 令

$$\int c(r, t) dr = 1$$

将式 (4.5-6) 乘以 r^2 并且在所有空间上积分, 可以直接得到 $\langle r^2(t) \rangle$ 的时间演化的方程。由此得到

$$\frac{\partial}{\partial t} \int r^2 c(r, t) dr = D \int r^2 \nabla^2 c(r, t) dr \quad (4.5-7)$$

这一方程的左边等于 $\frac{\partial \langle r^2(t) \rangle}{\partial t}$ 。对右边分部积分, 得到

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle r^2(t) \rangle}{\partial t} &= D \int r^2 \nabla^2 c(r, t) dr \\ &= D \int \nabla [r^2 \nabla c(r, t)] dr - D \int \nabla r^2 \cdot \nabla c(r, t) dr \\ &= D \int [r^2 \nabla c(r, t)] dS - 2D \int r \cdot \nabla c(r, t) dr \\ &= 0 - 2D \int [\nabla \cdot r c(r, t)] dr + 2D \int (\nabla \cdot r) c(r, t) dr \\ &= 0 + 2dD \int c(r, t) dr \\ &= 2dD \end{aligned} \quad (4.5-8)$$

式 (4.5-8) 将扩散系数 D 与浓度分布的宽度联系起来。这一关系

首先由爱因斯坦导得。应认识到, D 是一个宏观传递系数, 而 $\langle r^2(t) \rangle$ 则是一个微观解释, 它是标记分子在时间间隔 t 内所移动的均方距离, 这表明了计算机模拟中如何测定 D 。对于每个粒子 i , 我们测量在时间 t 内所经过的距离 $\Delta r_i(t)$, 并将其均方距离对时间 t 作图:

$$\langle \Delta r(t)^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \Delta r_i(t)^2$$

这张图将像后来要在图 4-6 中所展示的一样。我们应当对在周期性边界条件体系中粒子的位移意味着什么更关心。感兴趣的位移仅仅是标记粒子速度对时间的积分,

$$\Delta r(t) = \int_0^t v(t') dt'$$

事实上, 有一个关系式可直接用粒子的速度来表示扩散系数, 从下式开始

$$2D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\partial \langle x^2(t) \rangle}{\partial t} \quad (4.5-9)$$

式中为了简便, 仅仅考虑了均方位移的一个笛卡儿分量。如记 $x(t)$ 为标记粒子速度在 x 方向上对时间的积分, 则有

$$\begin{aligned} \langle x^2(t) \rangle &= \left\langle \left[\int_0^t v_x(t') dt' \right]^2 \right\rangle \\ &= \int_0^t \int_0^t \langle v_x(t') v_x(t'') \rangle dt' dt'' \\ &= 2 \int_0^t \int_0^{t'} \langle v_x(t') v_x(t'') \rangle dt' dt'' \end{aligned} \quad (4.5-10)$$

$\langle v_x(t') v_x(t'') \rangle$ 这一量被称为速度自相关函数。它测量某粒子速度在 t' 和 t'' 时刻的相关程度。速度自相关函数 VACF 是体系的平衡性质, 因为它反映了速度在沿着某平衡轨迹时在不同时刻之间的关系。由于平衡性质在时间源改变时并不改变, VACF 只依赖于 t' 和 t'' 的差, 因此有 $\langle v_x(t') v_x(t'') \rangle = \langle v_x(t' - t'') v_x(0) \rangle$ 。将式 (4.5-10) 代入式 (4.5-9), 我们得到

$$2D = \lim_{t \rightarrow \infty} 2 \int_0^t \langle v_x(t' - t'') v_x(0) \rangle dt''$$

$$D = \int_0^{\infty} \langle v_x(\tau) v_x(0) \rangle d\tau \quad (4.5-11)$$

在式 (4.5-11) 的最后一行, 我们引入了坐标 $\tau \equiv t - t''$, 于是可以看出我们能将扩散系数 D 与速度自相关函数的积分联系起来。传递系数与时间相关函数的关系被称为 Green-Kubo 关系 (详见附录 A)。对于许多其他传递系数, 也已由 Green-Kubo 关系导得, 如剪切粘度 η ,

$$\eta = \frac{1}{Vk_B T} \int_0^{\infty} \langle \sigma^{xy}(0) \sigma^{xy}(t) \rangle dt \quad (4.5-12)$$

同时有

$$\sigma^{xy} = \sum_{i=1}^N \left[m_i v_i^x v_i^y + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} x_{ij} f_y(r_{ij}) \right] \quad (4.5-13)$$

热导率 λ_T 为

$$\lambda_T = \frac{1}{Vk_B T^2} \int_0^{\infty} \langle j_z^e(0) j_z^e(t) \rangle dt \quad (4.5-14)$$

式中

$$j_z^e = \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N z_i \frac{1}{2} \left[m_i v_i^2 + \sum_{j \neq i} v(r_{ij}) \right] \quad (4.5-15)$$

电导率 σ_e 为

$$\sigma_e = \frac{1}{Vk_B T} \int_0^{\infty} \langle j_x^e(0) j_x^e(t) \rangle dt \quad (4.5-16)$$

式中

$$j_x^e = \sum_{i=1}^N q_i v_i^x \quad (4.5-17)$$

详见文献 [73]。在 MD 模拟中, 可以方便地测量时间相关函数。对于经典体系, 应强调指出, 用于 D 的 Green-Kubo 关系和爱因斯坦关系是严格等价的。出于实际原因, 人们或许宁愿采用某一方法, 而不是其他方法, 但这并没有本质上的区别。算法 4-6 将介绍均方位移和速度自相关函数的计算。

算法 4-6 扩散

subroutine dif(switch, nsamp)	扩散
	switch = 0 初始化, = 1 抽样, = 2 结果
if (switch .eq. 0) then	初始化
ntel = 0	时间计数器
dtime = dt * nsamp	两次抽样间的时间
do i = 1, tmax	时间步 $t_{\max}$ 的总的数目
ntime(i) = 0	对时间 i 的抽样数目
vacf(i) = 0	
r2t(i) = 0	
enddo	
else if (switch .eq. 1) then	抽样
ntel = ntel + 1	
if (mod(ntel, it0) .eq. 0) then	决定采用一个新的时间 $t = 0$
t0 = t0 + 1	更新 $t = 0$ 的数目
tt0 = mod(t0 - 1, t0max) + 1	见注解 1)
time0(tt0) = ntel	将 $t = 0$ 时的时间存起来
do i = 1, npart	
x0(i, tt0) = x(i)	存储给定的 $t = 0$ 时的位置
vx0(i, tt0) = vx(i)	存储给定的 $t = 0$ 时的速度
enddo	
endif	
do t = 1, min(t0, t0max)	在 $t = 0$ 时更新 vacf 及 r2
delt = ntel - time0(t) + 1	减去 $t = 0$ 的真实时间
if (delt .lt. tmax) then	
ntime(delt) = ntime(delt) + 1	
do i = 1, npart	
vacf(delt) = vacf(delt) +	更新速度自相关函数
+ vx(i) * vx0(i, t)	
r2t(delt) = r2t(delt) +	更新均方位移
+ (x(i) - x0(i, t)) ** 2	
enddo	

endif	
enddo	
else if (switch.eq.2) then	确定结果
do i = 1, tmax	
time = dtime*(i + 0.5)	时间
vacf(i) = vacf(i)/(npart*ntime(i))	速度自相关函数
r2t(i) = r2t(i)/(npart*ntime(i))	均方位移
enddo	
endif	
return	
end	

算法注解

1) 在每调用这一子程序 i_{t_0} 次以后, 定义一个新的 $t=0$ 。对每一个 $t=0$, 存储当前位置和速度。 $t_{0\max}$ 是所能存的 $t=0$ 的最大数目。如果抽样比较多, 第一个 $t=0$ 将被除去而被一个新的代替。这限制了能累积数据的最大时间 $t_{0\max} i_{t_0}$, 这一数值不应小于想要抽样的总时间步长 $t_{\max}$ 。

2) 由于 nsamp 给出了这一子程序被调用的频率, 两次调用之间的时间为 $\text{nsamp} * \text{delt}$, 其中 delt 为时间步长。

4.5.2 测定相关性的 n -阶算法

从时间相关函数的积分或从普遍化的爱因斯坦关系来计算传递系数, 需要很多内存和 CPU 时间, 尤其是在涨落衰减很慢的情况下。作为一个例子, 我们再来考虑一下速度自相关函数的计算和扩散系数的计算。在稠密介质中, 速度自相关函数在通常的微观时间尺度内变化很快。因此, 在连续的速度取样中, 用一个较短的时间间隔很重要。然而在测定速度自相关函数的长时间衰减行为时, 没有必要用同样的频率抽样。一般的测量相关函数的方法不允许使用可调的抽样频率。这里, 介绍一种允许在最低计算成本情形下同时对快速和慢速衰减进行测定的算法。这一方法可以用来测量相关函数本身, 但在我们讨论的例子中, 将展示如何用它来计算传递系数。

记连续测定体系中粒子速度的时间间隔为 Δt 。可按下式来定

义某给定粒子速度的分区求和：

$$v^{(i)}(j) = \sum_{l=(n-1)j+1}^{jn} v^{(i-1)}(l) \quad (4.5-18)$$

且

$$v^{(0)}(l) \equiv v(l) \quad (4.5-19)$$

式中 $v(l)$ 是粒子在 l 时刻的速度。式 (4.5-18) 是在 i 级及 $i-1$ 级之间分区求和的递归关系。变量 n 决定了加和中的项数。例如, $v^{(3)}(j)$ 可写为

$$\begin{aligned} v^{(3)}(j) &= \sum_{l_1=(n-1)j+1}^{jn} v^{(2)}(l_1) \\ &= \sum_{l_1=(n-1)j+1}^{jn} \sum_{l_2=(n-1)l_1+1}^{l_1 n} \sum_{l_3=(n-1)l_2+1}^{l_2 n} v(l_3) \\ &= \sum_{l=(j-1)n^3+1}^{n^3 j} v(l) \\ &= \int_{l=(j-1)n^3+1}^{n^3 j} v(t) dt = \frac{r(n^3 j) - r[n^3(j-1) + 1]}{\Delta t} \end{aligned}$$

很明显, 速度的分区求和与粒子在时间间隔 $n^i \Delta t$ 内的位移有关。在图 4-2 中, 阐述了分区运算。从前面的分区求和, 用随时间增长而下降的分辨率来计算速度自相关函数是很直接明了的。在每一分区级上, 需要存储 $n \times N$ 个分区求和, 其中 N 是粒子数。对一次模拟时间长度为 $t = n^i \Delta t$ 的模拟, 每一个粒子的总存储为 $i \times n$ 。

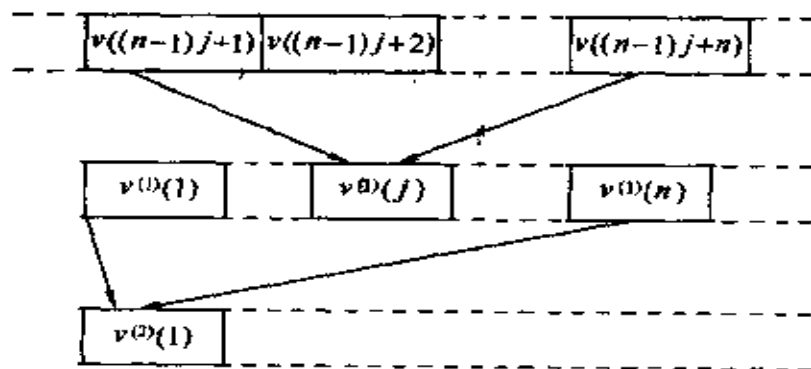


图 4-2 速度的初始结构

这应与每个粒子的存储为 n' 的常规方法相比较,以便研究在相同的时间间隔内的相关程度。在相关函数的常规计算中,浮点运算数与 t^2 (如果采用了快速傅立叶技术,与 $t \ln t$) 成正比。相对照的是,目前的方法中,运算数与 t 成正比。每一时间步,都必须更新 $v^{(0)}(t)$ 并将它与 $v^{(0)}$ 数组中的所有 n 个元素相关联,下一分区求和也必须更新并每 n 时间步关联一次,第三个分区求和每 n^2 时间步关联一次,依此类推。这可得到总的运算数,

$$\frac{t}{\Delta t} \times n \left(1 + \frac{1}{n} + \frac{1}{n^2} + \cdots + \frac{1}{n^i} \right) < \frac{t}{\Delta t} n \frac{n}{n-1}$$

用这一方法,可以快速有效地计算大量的时间和空间相关函数。然而,应强调指出每一次分区运算都会导致更粗糙的精度。因此,这种相关函数长时间行为中的任何高频调制将被冲掉。

有意思的是,尽管速度自相关函数本身在长时间内是近似的,仍可在并没有准确度损失的情况下计算速度自相关函数的积分(即,扩散系数)。下面,我们将详细讨论用这一方法来计算扩散系数。

定义

$$\Delta \bar{r}^{(i)}(j) \equiv \sum_{l=0}^{j-1} v^{(i)}(l) \Delta t = r(n') - r(0) \quad (4.5-20)$$

粒子在时间间隔 $n' \Delta t$ 内的均方位移可写为

$$(\Delta \bar{r}^2)^{(i)}(j) = [r(n') - r(0)]^2 = \Delta \bar{r}^{(i)}(j) \cdot \Delta \bar{r}^{(i)}(j) \quad (4.5-21)$$

要计算扩散系数,应当跟踪均方位移与时间的关系。作为第一步,必须确定所有 i 和 j 的 $\Delta \bar{r}^{(i)}(j)$ 。事实上,为提高统计精度,希望用每一个抽样点作为一个新的时间源。为达到这一点,再次创建一个长为 n 的数组。但这些数组并不像以前那样包含同样的分区求和,而是部分分区求和(见算法 4-7)。

1) 在每个时间间隔 Δt , 最低阶的分区运算通过下列步骤完成。

a. 首先考虑一下所有的低阶累积器已经至少被填充过一次的情形(如果 $t > n \Delta t$, 这是对的)。当前速度 $v(t)$ 被加入,

对 $j=1$ 或 $n-1$ 有 $v_{\text{sum}}(1,j) = v_{\text{sum}}(1,j+1) + v(t)$,

对 $j=n$ 有 $v_{\text{sum}}(1,j) = v(t)$ 。

b. 这些运算得到 $v_{\text{sum}}(1,j) = \sum_{j=t-n+1}^{j=t} v(t)$ 。这一方程允许对用于 $l=1, 2, \dots, n$ 的均方位移的累积器进行更新,

$$(\Delta r^2)^{(0)}(l) = (\Delta r^2)^{(0)}(l) + v_{\text{sum}}^2(1,l) \Delta t^2$$

2) 如当前时间步为 n 的倍数, 就进行第一次分区运算, 如果它是 n^2 的倍数, 则第二次, 依此类推。进行第 i 个分区运算包括下列步骤:

a. 像以前一样, 首先考虑一下所有的 i 阶累积器已至少被填充过一次 (即 $t > n^i \Delta t$) 的情形。用第 $i-1$ 阶分区求和 $v_{\text{sum}}(i-1,1)$, 对 $j=1, n-1$, 用下式更新

$$v_{\text{sum}}(i,j) = v_{\text{sum}}(i,j+1) + v_{\text{sum}}(i-1,1) \quad (4.5-22)$$

而对于 $j=n$ 则

$$v_{\text{sum}}(i,j) = v_{\text{sum}}(i-1,1) \quad (4.5-23)$$

b. 这些运算得到 $v_{\text{sum}}(i,l) = \sum_{j=n-l+1}^{j=n} v_{\text{sum}}(i-1,j)$ 。

在实例研究 4-3 中, 对目前的算法和常规的算法用于 Lennard-Jones 流体的扩散进行了详细比较。

算法 4-7 扩散: n -阶算法

subroutine dif(switch, nsamp)	扩散
	switch = 0 初始化, = 1 抽样, = 2 结果
if (switch .eq. 0) then	初始化
ntel = 0	时间计数器
dtime = dt * nsamp	两次抽样间的时间
do ib = 1, ibmax	ibmax 分区的最大值
ibl(ib) = 0	当前分区的长度
do j = 1, n	n 为一个分区中时间步数
tel(ib,j) = 0	平均次数的计数器

delr2(ib,j) = 0	求均方位移的平均
do i = 1, npart	
vxsum(ib,j,i) = 0	粒子 i 的初始化的速度
enddo	
enddo	
else if (swtich.eq.1) then	抽样
ntel = ntel + 1	
iblm = MaxBlock(ntel,n)	可能的分区运算的最大值
do ib = 1, iblm	
if (mod(ntel,n**(ib-1)).eq.0) then	检验 n_{step} 是否是 n^{ib} 的倍数
ibl(ib) = ibl(ib) + 1	增加当前分区长度
inm = max(ibl(ib),n)	设定最大分区长度至 n
do i = 1, npart	
if (ib.eq.1) then	第0个分区: 正常的速度
delx = vx(i)	
else	
delx = vxsum(ib-1,1,i)	先前的分区速度
endif	
do in = 1, inm	
if (inm.ne.n) then	检验分区长度是否等于 n
inp = in	
else	
inp = in + 1	
endif	
if (in.lt.inm) then	
vxsum(ib,in,i) =	式(4.5-22)或式(4.5-25)
+ vxsum(ib,inp,i) + delx	
else	
vxsum(ib,in,i) = delx	式(4.5-23)或式(4.5-26)
endif	
enddo	
do in = 1, inm	

tel(ib,i) = tel(ib,i) + 1	更新计数器
delr2(ib,i) = delr2(ib,i) +	更新式(4.5-24)
+ vxsum(ib,inm - in + 1,i)**2	
enddo	
enddo	
endif	
enddo	
else if (switch.eq.2) then	打印结果
do ib = 1,max(ibmax,iblm)	
do j = 2,min(ibl(ib),n)	
time = dtime*j*n**(ib - 1)	时间
r2 = delr2(ib,j)*dtime**2/tel(ib,j)	均方位移
enddo	
enddo	
endif	
return	
end	

算法注解

1) MaxBlock (ntel, n) 给出了可以对当前时间步 n_{tel} 所进行的分区运算的最大数。

2) 这些方程允许更新用于均方位移的累积器, 式 (4.5-21), 对 $l = 1, 2, \dots, n$:

$$(\Delta r^2)^{(i)}(l) = (\Delta r^2)^{(i)}(l) + v_{sum}^2(i, l) \Delta t^2 \quad (4.5-24)$$

3) 最后, 必须考虑如何处理未完全填充的数组。考虑一下含有第 i 级加和的数组的 n 个位置中只有 n_{max} 个被初始化的情形。在那种情况下, 应当按如下方式进行。

a. 更新当前分区长度, $n_{max} = n_{max} + 1$ ($n_{max} < n$)。

b. 对 $j = 1$ 或 $n_{max} - 1$

$$v_{sum}(i, j) = v_{sum}(i, j) + v_{sum}(i - 1, 1) \quad (4.5-25)$$

c. 对 $j = n_{max}$

$$v_{sum}(i, j) = v_{sum}(i - 1, 1) \quad (4.5-26)$$

式 (4.5-21) 的更新仍是同样的。

4.6 一些应用

用一个例子来阐述前几节中的结果。与在 Monte Carlo 模拟一章中一样，选择 Lennard-Jones 流体作为模型体系。采用一个截断的移位势能（见 3.2.2 节），

$$u^{\text{tr-sh}}(r) = \begin{cases} u^{\text{lj}}(r) - u^{\text{lj}}(r_c) & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases}$$

式中 $u^{\text{lj}}(r)$ 是 Lennard-Jones 势能，且对这些模拟 $r_c = 2.5\sigma$ 。

【实例研究 4-1】 Lennard-Jones 流体的静态性质

在一个简单立方晶格上对 108 个粒子开始模拟。体系的初始温度 $T = 0.728$ ，密度 $\rho = 0.8442$ ，接近 Lennard-Jones 流体的（气-液-固）三相点^[75~77]。

在图 4-3 中，显示了总能量、动能及势能的演化。注意到总能量不变且在整个模拟过程中并无（缓慢的）漂移是很重要的。动能及势能在初期（平衡期）确实改变，但模拟结束时它们在其平衡值附近摆动。这张图表明对平均势能或动能的计算，需要大约 1000 时间步来使模拟体系平衡。这张图也表明势能的明显涨落可在它们消失前持续几百步。

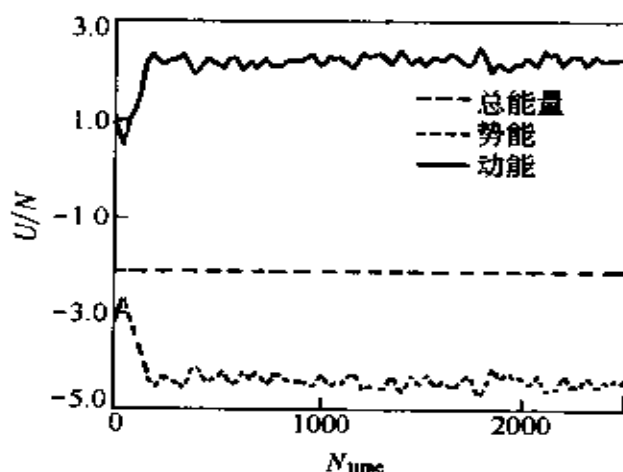


图 4-3 作为时间步长数 N_{time} 的函数的每个粒子的总能量、势能及动能

附录 D 中详细地展示了如何对模拟数据计算统计误差。在这个例子中，使用 Flyvbjerg 和 Petersen 的方法^[78]对数据点进行了下列运算：从对所有数据点的统计偏差的计算开始，然后，将连续的两个数据点组合起来，再次测定新的、分块的数据集的标准偏差。这一数据集包含原集数据点的半数。重复这一步骤直至没有足够的数据点来计算标准偏差，进行这样的运算的次数被称为 M 。我们可以从中了解什么呢？

首先，假设两次抽样间的时间足够大以至于数据点是不相关的。如果数据点是不相关的，标准偏差（根据附录 D 中的公式计算，即校正只有少数数据点的事实）对这一分区运算应是不变的，且得到一个不依赖于 M 的标准偏差。然而在模拟中，两个数据点间的时间太短以至于不能得到统计上独立的抽样，其后果是连续的数据点（高度）相关。如果我们用这些数据来计算标准偏差，这些标准偏差将会使人过于乐观。分区运算的影响将会是在将连续的两个数据点组合以后，两个新数据点间的相关性变小。但这会增大标准偏差，数据会有更大的噪音，因为连续的数据点不再如此相似。这一作为分区运算数目函数的准确度的下降将会持续到组合很多数据点，以至于两个连续数据点确实不相关为止。这就是想要测定的标准偏差。尤其应当指出，应当确保正在监测的标准偏差是有意义的。因此，不得不同时测定标准偏差的误差。

这一对势能误差的计算结果显示于图 4-4 中。正如所期望的，对较低的 M 值，误差增大直至达到一个平台。对较高的 M 值，我们只有几个数据点，会导致标准偏差的误差很大。这一方法的优点在于我们有一种方法，它可以发现是否模拟得很充分。如果没有发现这样一个平台，模拟一定是太短了。另外，还求得了标准偏差的一个可靠的估计。这张图也显示了以因子 4 增加模拟总长度的影响，势能的统计偏差确实以因子 2 下降。

用这样的方法，得到了如下的结果。对于势能 $U = -4.4190 \pm 0.0012$ 和动能 $K = 2.2564 \pm 0.0012$ ，后者对应于一个平均温度 $T = 1.5043 \pm 0.0008$ 。而压力为 5.16 ± 0.02 。

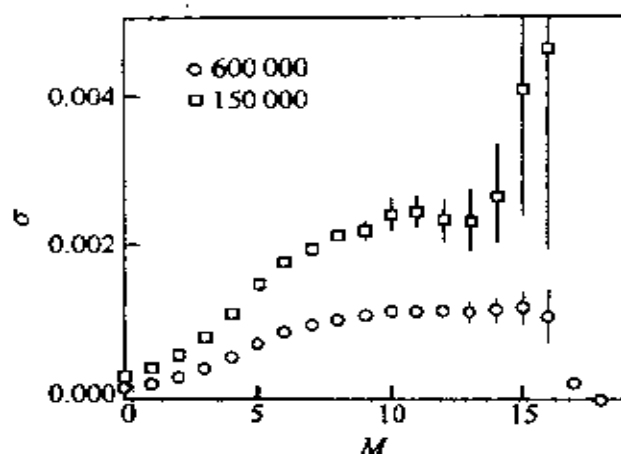


图 4-4 作为分区运算数 M 的势能的标准偏差 σ
在 150000 和 600000 时间步的模拟中。这一方差由式 (D3-4) 计算

图 4-5 给出了径向分布函数。我们使用了算法 4-5 来确定这一函数。这一分布函数显示了稠密流体的特性。可以利用径向分布函数来计算能量和压力。每个粒子的势能可以用下式来计算

$$\begin{aligned} U/N &= \frac{1}{2} \rho \int_0^{\infty} u(r) g(r) dr \\ &= 2\pi \rho \int_0^{\infty} r^2 u(r) g(r) dr \end{aligned} \quad (4.6-1)$$

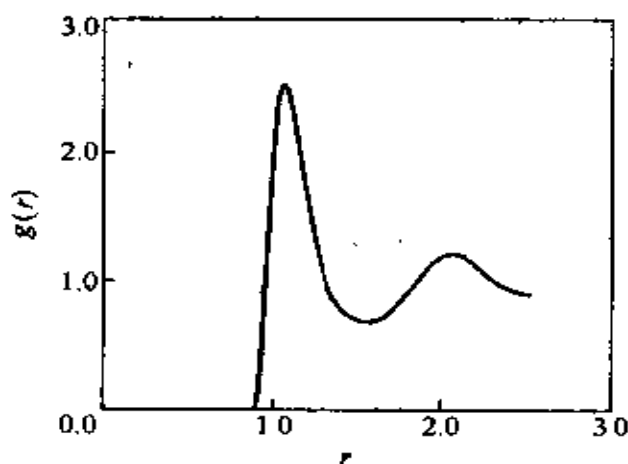


图 4-5 靠近三相点的 Lennard-Jones
流体的径向分布函数

$$T = 1.5043 \pm 0.0008, \rho = 0.8442$$

压力用下式来计算

$$\begin{aligned} p &= \rho T - \frac{1}{3} \frac{1}{2} \rho^2 \int_0^\infty \frac{du(r)}{dr} r g(r) dr \\ &= \rho T - \frac{2}{3} \pi \rho^2 \int_0^\infty \frac{du(r)}{dr} r^3 g(r) dr \end{aligned} \quad (4.6-2)$$

式中 $u(r)$ 是成对作用势能。

式 (4.6-1) 及式 (4.6-2) 可以用来检验能量和压力计算的一致性以及径向分布函数的测定。在例子中, 从径向分布函数得到的势能 $U/N = -4.419$ 以及压力 $p = 5.181$, 与直接计算得到的吻合良好。

【实例研究 4-2】 Lennard-Jones 流体的动力学性质

作为动力学性质的例子, 我们已确定了扩散系数。正如前一节所示, 扩散系数可从均方位移或速度自相关函数求出。我们已经用算法 4-6 确定了这些性质。

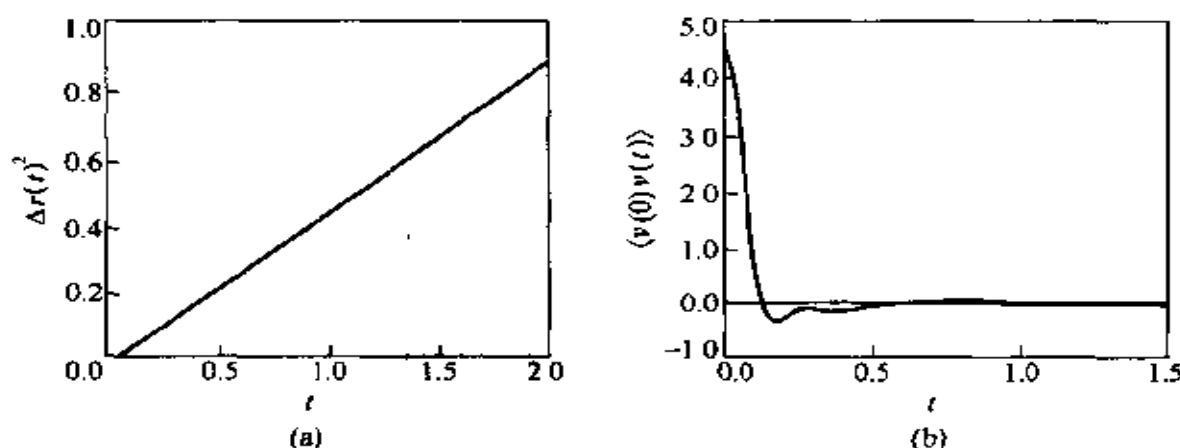


图 4-6 均方位移作为时间的函数

(a) 作为模拟时间 t 的函数的均方位移 $\Delta r(t)^2$ 。注意长时间时, $\Delta r(t)^2$ 随 t 线性变化。斜率为 $2dD$, 其中 d 是体系的维数, D 是自扩散系数; (b) 作为模拟时间 t 的函数的均方位移 $\langle v(0) \cdot v(t) \rangle$

图 4-6 中, 均方位移作为时间的函数被列出。从均方位移, 可以用式 (4.5-9) 确定扩散。这一方程在 $t \rightarrow \infty$ 的极限时才成立。实际情况中, 这意味着不得不证实已模拟得足够长以至于均方位移确实与 t 成正比而不是 t 的其他幂形式。

可以用速度自相关函数作一独立的方法来检验扩散系数的计算。扩散系数从式(4.5-11)而来。这一方程中,应积分至 $t \rightarrow \infty$ 。知道是否已模拟得足够来可靠地进行这一积分等价于均方位移斜率的测定。一个简单的技巧是测定扩散系数作为积分截断的函数。如果经过足够数量的积分极限达到了一个平台,那么计算可能是可靠的。

【实例研究 4-3】 计算均方位移的算法

在这一实例研究中,对用来计算均方位移的常规方法(算法4-6)和 n -阶方法(算法4-7)作了比较。确定了 Lennard-Jones 流体的均方位移以用于此比较。

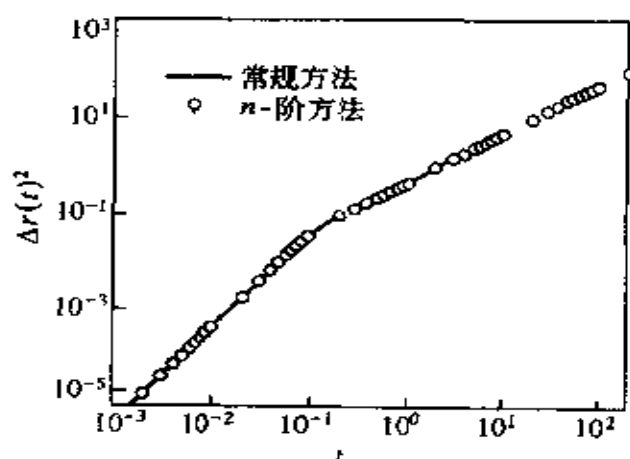


图 4-7 作为模拟时间 t 的函数的
Lennard-Jones 流体的均方位移
 $\rho=0.844$, $N=108$, $T=1.50$; 常规方法
和 n -阶方法的比较

图 4-7 中,用常规方法计算得到的均方位移与时间的关系和从 n -阶方法得到的作了比较。因为缺少内存,不增加两次抽样的时间步数,用常规方法就不能计算超过 $t > 10$ 的时间。有了 n -阶方法,计算就可以毫无困难地延长至长得多的时间。对两种方法的准确度进行比较是很有意义的。在常规方法中,用当前时间步粒子的速度来更新所有时间间隔的均方位移。在 n -阶方法中,当前时间步只用来更新 v_{sum} 的最低阶数组(见算法4-7)。 i 级的分区加和仅

每 n' 时间步更新一次。因此对总时间步为 M 的模拟，抽样数对 n -阶算法来说要少得多。对于常规方法，对所有的时间步，有 M 个样品；而对于 n -阶方法，对第 i 个分区速度，有 M/n^i 个样品。人们会天真地认为常规方法会更准确。但在常规方法中，连续的抽样将会有更多的相关性，因此是不独立的。为了研究这些相关性对结果准确性的影响，我们采用了 Flyvbjerg 和 Petersen^[78] 的方法（见附录 D3 和实例研究 4-1）。在这一方法中，标准偏差作为数据分区数目的函数而被计算。如果数据是相关的，标准偏差将不会随分区数而改变。这一极限值是有意义的标准偏差。

在这些模拟中，时间步长为 $\Delta t = 0.001$ ，分区长度设定为 $n = 10$ 。对于两种方法，总时间步数是相等的。在常规方法中，我们对所有时间用了 100000 个样本来计算均方位移。对 n -阶算法，对 $t \in [0, 0.01]$ ，我们用了 100000 个样本，对 $t \in [0.01, 0.1]$ ，10000 个样本，对 $t \in [0.1, 1]$ ，1000 个样本等。这表明 n -阶算法中的样本数明显少于常规方法中的，而结果的精度是一样的。对 $t = 0.1$ 和 $t = 10$ ，这一点显示在图 4-8 中。既然总的的数据分区数目依赖于总样本数，分区运算的数目对 n -阶方法而言较少。图 4-8 还显示了 $t = 0.1$ 时， n -阶方法得到的标准偏差。在三次数据分区运算之后，它实际上不变，这表明样本是独立的。而用常规方法得到的标准偏差则在第一个 6 ~ 8 个数据分区运算中表现出增长。对 $t = 1.0$ ， n -阶方法不依赖于数据分区数，而常规方法只是在 10 个数据分区之后。这意味着人们必须对 $2^{10} \approx 1000$ 个连续的样本进行平均，来得到两个独立的数据点。另外，对这两种方法，标准偏差的平台值是一样的，这也意味着对这种情况，两种方法是等准确度的。

图 4-9 中，比较了两种算法对固定总时间步数的模拟所需的 CPU 时间。这张图表明了总 CPU 模拟时间随均方位移的计算总时间的增长。用 n -阶算法，CPU 时间应几乎不依赖于我们测定确实要观测的均方位移的时间。但对常规方法，所需 CPU 时间在长时间时显著增长。在 $t = 1.0$ 时， n -阶方法的总 CPU 时间增长为 17%，而常规方法的增长为 130%。

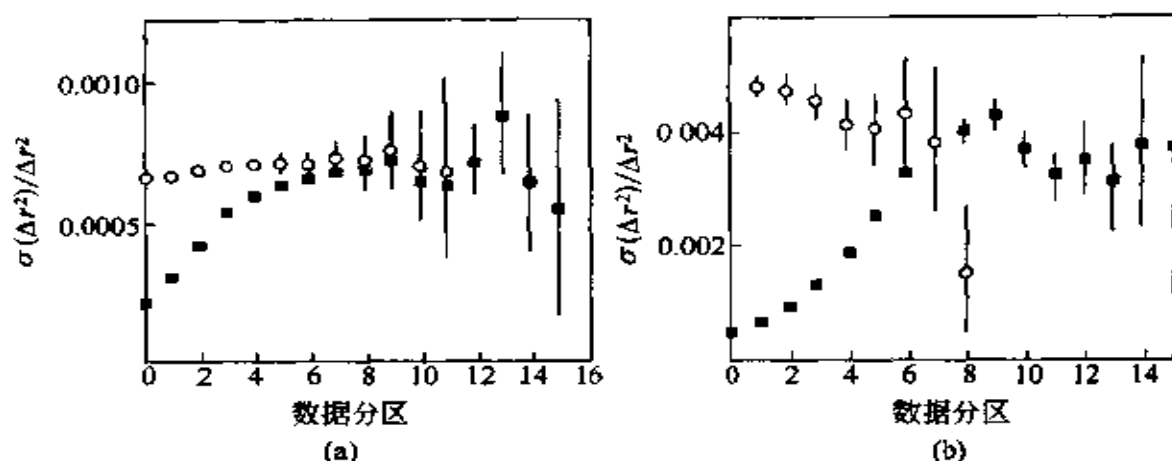


图 4-8 由 Flyvbjerg 和 Petersen 作为数据分区数目的函数的
均方位移的相对误差

这张图比较了测定均方位移的常规方法（实心方块）和 n -阶算法（圆圈）。

(a) 对 $t=1.0$; (b) 对 $t=0.1$

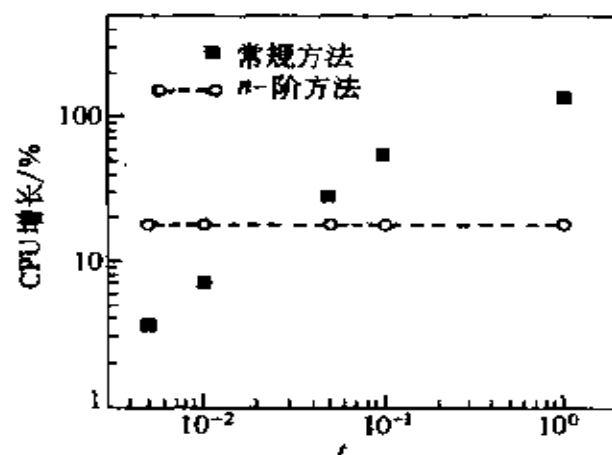


图 4-9 作为测定均方位移总时间函数
的总 CPU 时间的增长

对图 4-7 中同一体系；常规方法和
 n -阶方法的比较

这一例子表明在节约内存和 CPU 时间方面， n -阶方法是有效的，尤其是在我们对长时间的均方位移感兴趣时。

第二部分

系 综

5 不同系综中的 Monte Carlo 模拟

在一般的分子动力学模拟中，总能量 E 和总线性动量 P 是运动常量。因此分子动力学模拟计算的系综中的（时间）平均和微正则系综（即恒 NVE - P 系综）模拟非常相似^[79]。相对而言，一般的 Monte Carlo 模拟研究的是正则（即恒定的 NVT ）系综。系综的不同导致 MD 和 MC 计算统计平均的不同。这些不同在热力学极限情况下将消失，而且在只有几百个分子的小体系中已变得相当小。然而，在计算热力学量的均方值时，选择不同的系综会有不同的结果。幸运的是，存在很多与不同系综涨落相关的方法^[74]。而且，现在一般常见的不是在微正则系综而是在别的系综中进行 MD 模拟。实际上，在恒压，恒应力，恒温下进行 MD 是可能的（见第 6 章）。对 MC 模拟来说，系综的选择更广泛：等压，等温，恒应力-等温，巨正则系综（恒 μVT ）和微正则系综^[80~85]。在这一系列系综中又增加了一种使用 Gibbs 系综技术^[86]的 Monte Carlo 方法，提出此方法是为了研究中等密度下（多组分）流体的相共存曲线。Gibbs 系综方法的详细讨论在第 8 章。

正如 3.1 节所述，重要性抽样的基本思想是使用 Monte Carlo 方法在对系综平均有重要贡献的相空间区域产生随机行走，选择接受准则以致于可通过期望的概率分布决定的频率来产生这些构型。3.1 节已证明这种方法确实产生正确的构型分布。Monte Carlo 方法抽样表明我们期望的分布是细致平衡条件。更确切地说，实际上细致平衡这个条件太苛刻了。然而只要服从细致平衡，就可保证有一个正确的抽样方法。如果某方法不服从细致平衡，而有正确的分

布，这是非常可能的。在 Monte Carlo 中很容易产生偏差，因此必须非常小心。我们将举出一些例子，这些例子能证明不满足细致平衡，则结果会产生系统误差。已经发现，观察到奇怪结果的所有实例都不满足细致平衡条件。

5.1 一般方法

在接下来的几节中，使用以下方法来证明此 Monte Carlo 算法是正确的。

1) 确定想要的抽样分布。这个分布，记作 N ，将依赖于系综的详细信息。

2) 强加细致平衡条件

$$K(o \rightarrow n) = K(n \rightarrow o) \quad (5.1-1)$$

式中 $K(o \rightarrow n)$ 是构型 o 到 n 的流动。此流动是在构型 o 中的概率和产生构型 n 的概率以及接受此移动的概率的积。

$$K(o \rightarrow n) = N(o) \times \alpha(o \rightarrow n) \times P_{acc}(o \rightarrow n) \quad (5.1-2)$$

3) 确定产生特定构型的概率。

4) 推导接受准则需要满足的条件。

5.2 正则系综

把前面的方案应用到一般的 Metropolis 方法中是有意义的。在正则系综中分子数，温度和体积是常数（见图 5-1），配分函数为

$$Q(N, V, T) \equiv \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int \exp[-\beta U(r^N)] dr^N \quad (5.2-1)$$

式中 $\Lambda = \sqrt{h^2 / (2\pi m k_B T)}$ 是德布罗意波长。由配分函数可知，发现构型 r^N 的概率分布为

$$N(r^N) \propto \exp[-\beta U(r^N)] \quad (5.2-2)$$

式 (5.2-1) 和式 (5.2-2) 是正则系综模拟的基本方程。

5.2.1 Monte Carlo 模拟

在正则系综中，我们必须对分布式 (5.2-2) 抽样，这可通过以下方法来实现：

1) 随机选择一个分子, 计算此构型的能量 $U(o)$ 。

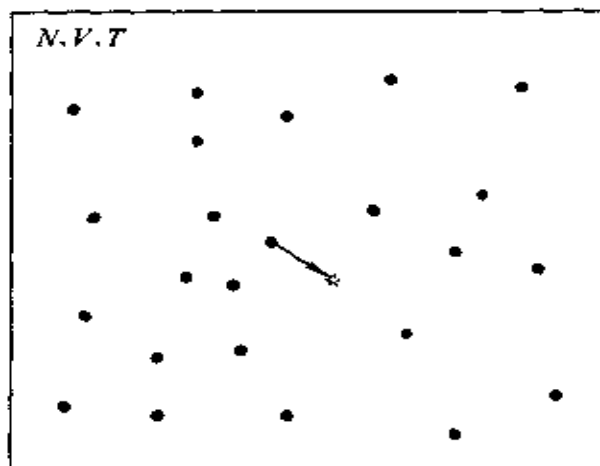


图 5-1 正则系综

分子数, 体积和温度是固定的。图中示意了 Monte Carlo 移动, 即一个粒子被移动

2) 给此分子一随机位移 (见图 5-1)

$$r(o) \rightarrow r(o) + \Delta(R - 0.5)$$

其中 $\Delta/2$ 是最大位移, 选择的 Δ 值应使此抽样方法最优 (见 3.3 节)。新构型用 n 表示, 其能量为 $U(n)$ 。

3) 接受此移动的概率 (见式 3.1-17) 为

$$P_{acc}(o \rightarrow n) = \min(1, \exp\{-\beta[U(n) - U(o)]\}) \quad (5.2-3)$$

如果拒受, 则维持旧构型。

Metropolis 方法的基本实现细节在 3.2 节中 (算法 3-1 和算法 3-2)。

5.2.2 算法的证明

产生一特殊构型的概率是常数, 它独立于该体系的构象

$$\alpha(o \rightarrow n) = \alpha(n \rightarrow o) = \alpha$$

把此方程代入细致平衡条件式 (5.1-1), 把期望的分布式 (5.2-2) 代入接受准则条件可得

$$\frac{P_{acc}(o \rightarrow n)}{P_{acc}(n \rightarrow o)} = \exp\{-\beta[U(n) - U(o)]\} \quad (5.2-4)$$

这直接证明了接受准则式 (5.2-3) 服从此条件。

5.3 微正则 Monte Carlo

大多数实验是在恒定的 NpT 下进行，有时在恒 μVT 下进行，偶尔在 NVT 下进行。至少可以这么说，在 NVE 下的实验很少见。你希望在什么条件下进行 NVE 系综 Monte Carlo 模拟呢？假设你对模拟稠密液体或固体感兴趣的话，答案几乎是不可能的。也有微正则 Monte Carlo 方法模拟的情形，Creutz^[85] 首先建议使用此方法。实际上，你可能担心劣质的随机数发生器将在玻尔兹曼分布中引入偏差，或者担心玻尔兹曼指数因子 $\exp\{-\beta[U(n) - U(o)]\}$ 不能解释不可忽略的计算时间。

微正则 Monte Carlo 方法不使用随机数来确定某移动的接受，而是用以下方法来实现。从体系的一个构型 q^N 开始，此状态的势能用 $U(q^N)$ 表示。把此体系的总能量固定在 $E > U$ 的某个值上，最后引入一附加的自由度来表示此体系能量的剩余部分： $E_D = E - U$ ， E_D 总是非负值。这时开始 Monte Carlo 运算。

1) 每个尝试移动之后，计算此体系能量的改变。

$$\Delta U = U(q'^N) - U(q^N)$$

2) 如果 $\Delta U < 0$ ，接受此移动且增加由 $|\Delta U|$ 决定的守护程序 (demon)。如果 $\Delta U > 0$ 检查维护体是否有充足的能量可以弥补这个能量差，否则，拒受此尝试移动。

注意，在此运算中没有使用随机数，利用统计力学原理容易明白，平衡之后发现有能量 E_D 的维护体的概率密度服从玻尔兹曼分布

$$N(E_D) = (k_B T)^{-1} \exp[-E_D/k_B T]$$

因此守护程序 (demon) 可作为一个温度计。注意，此方法并未真正进行微正则系综模拟，保持恒定的是体系的总能量。但是可以通过对动能的每个二次方项中引入一个守护程序来模仿真正的 NVE 系综，然后可以用与前面相同的准则，随机选择一个守护程序来支付或接受每个尝试移动的势能改变。

用微正则系综 Monte Carlo 来模拟分子体系是十分罕见的。

5.4 等温等压系综

等压-等温 (恒 NpT) 系综在 Monte Carlo 模拟中得到了广泛的运用。这并不奇怪, 因为大多数的实验都是在给定压力和温度的条件下进行, 而且恒 NpT 模拟能用来计算模型体系的状态方程, 甚至能计算不易计算的维里压力表达式。例如, 这不仅适于非球形硬核分子的某种模型, 而且更重要的是可用于每个新构型都可数值地计算势能 (非成对加和) 的这类模型。最后, 用恒 NpT Monte Carlo 模拟临近一阶相变的体系是方便的。因为在恒压下, 体系会自由地 (当然要给足够的时间) 完全地转变到低 (Gibbs) 自由能的状态。然而在恒 NVT 模拟中体系可能维持在某个密度, 该密度本可分离为两个不同密度的主体相, 但是由于有效尺度的影响而不能分离。

恒压下 Monte Carlo 模拟首先是由 Wood^[80] 在二维硬盘的模拟一文中提出的。虽然 Wood 提出的方法非常好, 但是它不容易应用到有任意连续势的体系。McDonald^[81] 首先应用恒 NpT 方法模拟了有连续分子作用力 (Lennard-Jones 混合物) 的体系。McDonald 恒压法现正广泛应用, 下面我们将讨论它。

5.4.1 统计力学基础

我们以一种非常复杂的方法来推导恒压 Monte Carlo 基本方程。但是, 此方法的优点是这些框架能使用在后面讨论的其他非 NVT Monte Carlo 方法中。为了方便起见, 一开始就假设我们处理的是有 N 个相同原子的体系, 则此体系的配分函数为

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int_0^L \cdots \int_0^L \exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}^N \quad (5.4-1)$$

用一种稍微不同的方式来重写式 (5.4-1) 更为方便。假设此体系是在边长为 $L = V^{1/3}$ 的立方盒子中, 则可定义标度坐标 $\mathbf{s}^N$ 为

$$\mathbf{r}_i = L\mathbf{s}_i \quad \text{对于 } i=1, 2, \cdots, N \quad (5.4-2)$$

如果在式 (5.4-1) 中插入这些标度坐标, 则得

$$Q(N, V, T) = \frac{V^N}{\Lambda^{3N} N!} \int_0^1 \cdots \int_0^1 \exp[-\beta U(\mathbf{s}^N, L)] d\mathbf{s}^N \quad (5.4-3)$$

在式 (5.4-3) 中, 用 $U(s^N; L)$ 来表明 U 与分子间的实际距离而不是标度距离有关, 此体系的 Helmholtz 自由能表达式为

$$\begin{aligned} F(N, V, T) &= -k_B T \ln Q \\ &= -k_B T \ln \left[\frac{V^N}{\Lambda^{3N} N!} \right] - k_B T \ln \int \exp[-\beta U(s^N; L)] ds^N \\ &= F^{\text{id}}(N, V, T) + F^{\text{ex}}(N, V, T) \end{aligned} \quad (5.4-4)$$

在此方程的最后一行, 把上一行的 Helmholtz 自由能定义为两部分: 理想气体部分和超额部分。假设该体系通过一活塞●和理想气体粒子源隔开 (见图 5-2), 则该体系的总体积加粒子源体积是一定值 V_0 , 分子的总数是 M , 因此 $M-N$ 个理想分子占用的体积是 $V_0 - V$ 。整个体系的配分函数是子体系的配分函数的简单乘积

$$Q(N, M, V, V_0, T) = \frac{V^N (V_0 - V)^{M-N}}{\Lambda^{3N} N! (M-N)!} \iint \exp[-\beta U(s^N, L)] ds^{M-N} ds^N \quad (5.4-5)$$

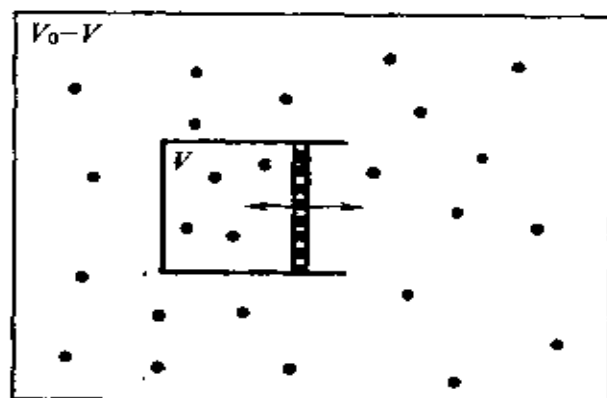


图 5-2 理想气体和 N 粒子体系交换体积

理想气体 m 个粒子, 体积为 $V_0 - V$;

N 粒子体系体积为 V

注意, 理想气体在 s^{M-N} 标度坐标上的积分为 1。为了简洁起见, 假设理想气体分子的热力学波长也等于 Λ , 这个联合体系的总自

● 实际上, 不需要假设一个实际的活塞。体积 V 和 $V_0 - V$ 这两个体系都是独立的, 都有它们各自的 (周期) 边界条件。我们使用的约束是两体系的体积加和为 V_0 。

由能是 $F^{\text{tot}} = -k_B T \ln Q(N, M, V, V_0, T)$ 。假设在两子体系间的活塞可以自由移动, 使得有 N 个分子的子体系的体积会有涨落。当然, 最可能的 V 值是综合体系自由能最小值时的 V 值。具有体积 V 的 N 分子子体系的概率密度为

$$N(V) = \frac{V^N (V_0 - V)^{M-N} \int \exp[-\beta U(s^N; L)] ds^N}{\int_0^{V_0} V^N (V_0 - V)^{M-N} dV \int \exp[-\beta U(s^N; L')] ds^N} \quad (5.4-6)$$

考虑粒子源趋向于无穷大的边界极限情形 $[V_0 \rightarrow \infty, M \rightarrow \infty, (M-N)/V_0 \rightarrow \rho]$ 。在此极限下, 小体系的体积变化不能改变大体系的压力。换句话说, 大体系是小体系的热浴。此时我们能简化式 (5.4-5) 和式 (5.4-6)。注意, 在 $V/V_0 \rightarrow 0$ 的极限下, 可得 $(V_0 - V)^{M-N} = V_0^{M-N} [1 - (V/V_0)]^{M-N} \rightarrow V_0^{M-N} \exp(-mV/V_0)$

应予以指出, $M - N \rightarrow \infty$, $\exp[-(M-N)V/V_0] \rightarrow \exp(-\rho V)$ 。但是粒子源包含的是理想气体, 因此 ρ 能写作 βp 。有了这些代换, 综合配分函数可写为

$$Q(N, p, T) \equiv \frac{\beta p}{\Lambda^{3N} N!} \int V^N \exp(-\beta p V) dV \int \exp[-\beta U(s^N, L)] ds^N \quad (5.4-7)$$

式中为了使 $Q(N, p, T)$ 无因次化, 我们已用了因子 βp 。经此替换可将式 (5.4-6) 写成

$$N_{N,p,T}(V) = \frac{V^N \exp(-\beta p V) \int \exp[-\beta U(s^N; L)] ds^N}{\int_V^{V_0} V^N \exp(-\beta p V) dV \int \exp[-\beta U(s^N; L')] ds^N} \quad (5.4-8)$$

在相同的极限下, 在 N 分子子体系不存在时, 联合体系与理想气体体系间的自由能的差是熟知的 Gibbs 自由能 G :

$$G(N, p, T) = -k_B T \ln Q(N, p, T) \quad (5.4-9)$$

式 (5.4-8) 是恒 NpT Monte Carlo 模拟的出发点。此思想是发现给定体积 V 内包含 N 个原子 (由 s^N 规定) 的特定构型中的小体系的概率密度, 可表示为

$$N(V; s^N) \propto V^N \exp(-\beta p V) \exp[-\beta U(s^N; L)] \\ = \exp\{-\beta[U(s^N, V) + pV - N\beta^{-1} \ln V]\} \quad (5.4-10)$$

现在我们能对比坐标 s^N 和体积 V 内进行 Metropolis 抽样。

在恒 NpT Monte Carlo 方法中, V 被简单地处理为附加坐标。在 V 中的尝试移动和在 s 中的尝试移动必须满足相同的准则 (我们尤其应保持基本的马尔科夫链的对称性)。假设尝试移动包含体积从 V 到 $V' = V + \Delta V$ 的改变, 其中 ΔV 是均匀分布在区间 $[-\Delta V_{\max}, \Delta V_{\max}]$ 上的随机数。在 Metropolis 方法中, 随机的体积变动的接受概率为

$$P_{\text{acc}}(o \rightarrow n) = \min(1, \exp\{-\beta[U(s^N; V') - U(s^N, V) \\ + p(V' - V) - N\beta^{-1} \ln(V'/V)]\}) \quad (5.4-11)$$

人们可在盒子边长 $l^{[81]}$ 或者体积的对数^[87]上构建尝试移动来代替体积本身的随机改变。只要保持了基本的马尔科夫链的对称性, 则此尝试移动合法。但是这种替代方法产生了与式 (5.4-11) 稍有不同公式, 其配分函数可写为

$$Q(N, p, T) = \frac{\beta p}{\Lambda^{3N} N!} \int V^{N+1} \exp(-\beta p V) d(\ln V) \\ \int \exp[-\beta U(s^N; L)] ds^N \quad (5.4-12)$$

此方程表明, 如果我们在 $\ln V$ 上执行随机步, 则发现体积 V 的概率为

$$N(V; s^N) \propto V^{N+1} \exp(-\beta p V) \exp[-\beta U(s^N; L)] \quad (5.4-13)$$

按下面的接受准则进行抽样, 则能产生上面的分布:

$$P_{\text{acc}}(o \rightarrow n) = \min(1, \exp\{-\beta[U(s^N; V') - U(s^N, V) \\ + p(V' - V) - (N+1)\beta^{-1} \ln(V'/V)]\}) \quad (5.4-14)$$

5.4.2 Monte Carlo 模拟

应采用的尝试移动体积的频率依赖于那一部分体积空间被抽样的效率。如果像前面一样, 则可使用效率准则:

$$\frac{\text{采用的体积变化平方和}}{t_{\text{CPU}}}$$

显而易见，我们想移动的频率依赖于他们的时间花销。一般来说，一次体积尝试移动需要计算所有的分子间相互作用。因此体积移动在分子位置上执行 N 个尝试移动的花销是可以比较的。在这种情形下，最常见的是对位置尝试移动的每个循环进行一次体积尝试移动。注意，为了保持基本的马尔科夫链的对称性，在进行了一定数目 N 的位置尝试之后，应周期性地进行一次体积移动。最好是在每一步有一个 $1/N$ 概率的体积移动代替分子移动。和分子移动的优化接受准则相比，体积移动的最优接受准则没有什么不同。

在一类势能函数中，体积尝试移动是非常容易的。在该类势能中总相互作用势能可写成原子距离平方和

$$\begin{aligned} U_n &= \sum_{i < j} \epsilon(\sigma/r_{ij})^n \\ &= \sum_{i < j} \epsilon[\sigma/(LS_{ij})]^n \end{aligned} \quad (5.4-15)$$

或者此类势能可能是这些势能加和的线性组合（著名的 Lennard-Jones 势能是后种类型的实例）。注意，如果体积改变后使体系的线性维数从 L 改变到 L' ，则式 (5.4-15) 中的 U_n 是以一般的方式改变

$$U_n(L') = \left(\frac{L}{L'}\right)^n U_n(L) \quad (5.4-16)$$

显然此时计算体积改变尝试移动的接受概率是非常容易的。因此产生这样的尝试移动可以采用像分子移动一样高的频率。如果使用了势能截断距离 r_c ，则在使用标度特性式 (5.4-16) 时应非常小心。式 (5.4-16) 的使用暗示着截断距离 r_c 与 L 有关，因此 $r'_c = r_c (L'/L)$ 。相应的势能的尾部（和维里）校正也应该重新计算以考虑两体系的不同密度和不同截断半径的情形。

算法 3-2，算法 5-1 和算法 5-2 表示了 NpT 系综模拟的基本结构。

最后，在恒压模拟期间，计算维里压力总是有用的。平均来看，维里压力总是等于外压，这很容易证明如下：首先注意，体积 V 内的 N 分子体系的维里压力 $p_v(V)$ 等于

$$p_v(V) = - \left[\frac{\partial F}{\partial V} \right]_{N,T} \quad (5.4-17)$$

在等温等压系综中，发现体系体积为 V 的概率密度 $\rho(V)$ 等于
 $(\exp[-\beta[F(V) + pV]])/Q(NpT)$

式中

$$Q(NpT) \equiv \beta p \int \exp[-\beta[F(V) + pV]] dV$$

现在我们可以计算维里压力的平均值：

$$\begin{aligned} \langle p_v \rangle &= \frac{\beta p}{Q(NpT)} \int [\partial F(V)/\partial V] \exp[-\beta(F(V) + pV)] dV \\ &= \frac{\beta p}{Q(NpT)} \int \beta^{-1} [\partial \exp[-\beta F(V)]/\partial V] \exp[-\beta pV] dV \\ &= \frac{\beta p}{Q(NpT)} \int p \exp[-\beta(F(V) + pV)] dV \\ &= p \end{aligned} \quad (5.4-18)$$

此方程的第三行可由分部积分求出。

算法 5-1 基本的 NpT 系综模拟

PROGRAM mc_npt	基本的 NpT 系综模拟
do icycl = 1, ncycl	执行 n_{cycl} 次 MC 循环
ran = ranf()*(npart + 1) + 1	
if(ran.le.npart) then	
call mcmove	进行分子移动
else	
call mcvol	进行体积改变
endif	
if(mod(icycl, nsamp).eq. 0)	
+ call sample	样本平均
enddo	
end	

算法注解

1) 此算法确保每个 MC 步之后，细致平衡满足。并且在执行的每个循环

中（平均）将进行 n_{part} 次粒子移动尝试和一次体积改变尝试。

2) 子程序 `mcmove` 企图移动随机选择的分子（算法 3-2）。子程序 `mcvol` 企图改变体积（算法 5-2）。子程序 `sample` 在每 n 个抽样循环更新系综平均。

算法 5-2 体积改变尝试

SUBROUTINE <code>mcvol</code>	体积改变尝试
<code>call toterg(box, eno)</code>	旧构型的总能量
<code>vo = box**3</code>	计算旧体积
<code>lnvn = log(vo) + (ranf() - 0.5)*vmax</code>	在 $\ln V$ 上执行随机步
<code>vn = exp(lnvn)</code>	
<code>boxn = vn**(1/3)</code>	新盒子边长
<code>do i = 1, npart</code>	
<code>x(i) = x(i)*boxn/box</code>	重新标定质心
<code>enddo</code>	
<code>call toterg(boxn, enn)</code>	新构型的总能量
<code>arg = -beta*((enn - eno) + p*(vn - vo)</code> <code>+ - (npart + 1)*log(vn/vo)/beta)</code>	合适的权重函数
<code>if(ranf().gt.exp(arg) then</code>	接受准则(5.2-3)
<code>do i = 1, npart</code>	拒受
<code>x(i) = x(i)*box/boxn</code>	恢复旧位置
<code>enddo</code>	
<code>endif</code>	
<code>return</code>	
<code>end</code>	

算法注解

1) 使用接受准则，在 $\ln V$ 上进行随机行走。

2) 子程序 `toterg` 计算总能量。一般来说，旧构型的能量是已知的，因此该子程序仅调用一次。

至此我们已讨论了纯原子体系情形的恒压 Monte Carlo。将该方法扩展到混合物是很容易的，该方程也能容易地应用到分子体系。然而在后种情形，关键要注意到在体积移动时记录的仅仅是分

子的质心坐标，而不是组成分子的原子的相对位置。这有一个实际的理由，即简单的标度关系从来不能对点位-点位相互作用的分子使用。原因是即使分子间的质心距离可用体系大小的简单次方来计算，而点位-点位距离却不能。

5.4.3 应用

【实例研究 5-1】 Lennard-Jones 流体的状态方程

恒压下的模拟能用来计算纯组分的状态方程。模拟时，密度是压力与温度的函数。对 Lennard-Jones 流体，图 5-3 示出了 NpT 系综的模拟结果。该结果与实例研究 3-1 中的数据吻合得很好。在实际分子模型的模拟中，如果想知道在常温常压下模型流体和实际流体是否有相同的密度，应在 1atm 附近执行几组 NVT 模拟来计算其密度。在 NpT 模拟中能得到在简单模拟中得到的结果。而且，相对来说 1atm 是低压，在 NVT 模拟中需花很长的模拟时间来计算压力。但是一般来说，在 NpT 模拟中能准确地计算密度。

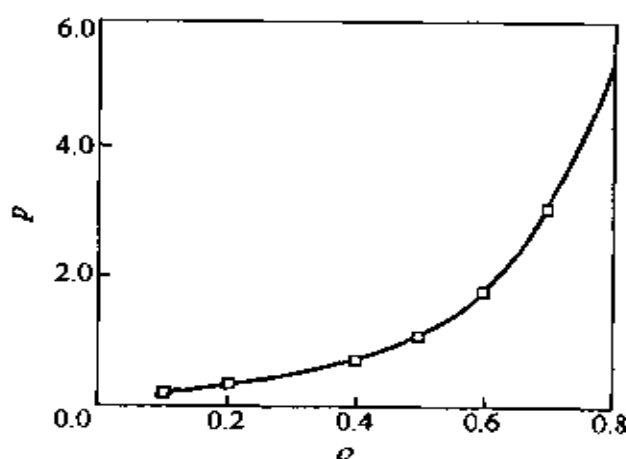


图 5-3 从 NpT 系综得到的 Lennard-Jones 流体的状态方程

$T=2.0$ 的等温线。实线为 Johnson 等^[55]的状态方程；方块是模拟结果， $N=108$

【实例研究 5-2】 恒压模拟下的相平衡

在实例研究 3-1 和实例研究 4-5 中，用 NVT 或 NpT 系综模拟计算了纯物质的状态方程。如果拟合这些状态方程数据，则可得到状态方程的解析表达式（例如，范德华状态方程或该方程的改进形式）。根据麦克斯韦等面积法可以计算气液共存曲线。尽管计算气液

共存曲线的这种方法对所有的体系确保有效,但它需要大量的模拟,因此是一个相当繁琐的方法。已开发出从一次模拟中测定气液共存曲线的替换方法,在此实例研究中,我们研究其中之一:零压模拟。

零压模拟提供了得到液相共存曲线密度估计值的(不大严格的)快速方法。如果在零压下从比液体更大的密度开始模拟,在不太长的模拟中得到的平均密度将与共存密度很接近。此模拟不会花很长时间,因为很可能此体系将经历大的密度涨落,如果此涨落是朝更低的密度进行,体系的尺寸将变得无限大。因为在零压下,平衡密度是确切地为零。图 5-4 表示了 Lennard-Jones 流体的结果。如果不在临界温度附近,则能通过简单模拟得到液相密度的合理估计值。值得注意的是,此估计值与真实的共存密度之间有系统偏差,所以不应该用此方法来计算共存曲线。不过要得到共存曲线的一个初步估计,此方法是很有用的。

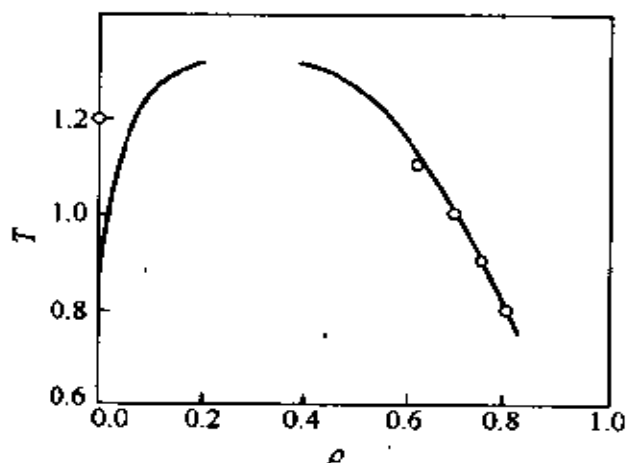


图 5-4 Lennard-Jones 流体的气液共存曲线
 对一个给定的温度,实线给出了气相共存密度(左曲线)和
 液相共存密度(右曲线)。圆圈是在零压下 NpT 模拟的
 平均密度。值得注意的是,在 $T=1.2$ 时,零压
 方法没有成功地预测共存曲线

正如表述在式 (5.4-17) 下面的那样,发现一个体积为 V 的体系的概率密度 $p(V)$ 和 $\exp[-\beta[F(V) + pV]]$ 成正比。通过构建模拟期间某一固定体积 V 的倍数的直方图,此概率密度

能从一个恒压模拟得到。一旦知道 $F(V)$ 是 V 的函数, 则可找到共存点。和实例研究 5-2 中使用的零压模拟相比, 直方图方法也能进行共存密度估计。此方法常常用在晶格模型中, 因为它系统地研究了有效尺寸的影响。实际上除非使用特殊的抽样方法 (见 7.4 节), 否则从 $p(V)$ 推导 $F(V)$ 的方法仅仅在临界点^[88-91]附近有效。

5.5 等张力等温系综

对均相流体, NpT -MC 方法完全足够。但是对非均相体系, 特别是晶格固体, 在模拟盒子能改变大小时, 它是不够的。一般来说, 我们感兴趣的是晶体从一种结构到另一种结构的转变或者是晶体元胞随温度和应力发生的形状改变。在这种情形下, 模拟盒子的形状有足够的自由来考虑没有产生粒面 (grain) 边界或其他高应力构型晶格结构的变化。Parrinello 和 Rahman^[92,93] 首先处理了这个问题, 他们扩展了 Andersen^[94] 提出的恒压 MD 方法。Parrinello 和 Rahman 的方法能直接应用于 Monte Carlo 模拟 (实际上此方法在 MC 中比在 MD 中更简单)。

据悉, 首先发表恒应力 Monte Carlo 论文的是 Najafabadi 和 Yip^[82]。恒应力 Monte Carlo 方法的核心是从标度坐标 s 到真实坐标 q 间的变换。如果模拟盒子不是立方的或正交的, 在 s 和 r 之间的变换是通过矩阵 H : $\gamma_\alpha = H_{\alpha\beta} s_\beta$ 来实现的。模拟盒子的体积 V 等于 $|\det H|$ 。不失一般性, 我们选择 H 为对称矩阵, 在恒应力 Monte Carlo 模拟运算的某些移动中包含改变 H 中某个元素或者更多元素的企图。实际上, 它是 (但不是完全等价) 对公制张量元素 $G = H'H$ 进行抽样, 其中 H' 是 H 的转置。如果仅有流体静外压, 则恒应力 Monte Carlo 和恒压 Monte Carlo[●] 几乎是等价的。在非静压力下 (即均匀轴应力), 对于决定怎样应用这种变形张力有一些自由的选择。大概最正规的方法 (此方法最接近地反映了变形固体的统

● 人们从来不对均相体系使用恒应力方法, 因为后者可能产生单位盒子的变形和非常奇怪的 (平铺, 拉伸等) 盒子形状的变形。这可能会有严重的后果, 因为模拟的体系在任何一维上都有可观的收缩, 而表现出显著的有限尺度效应。

计热力学)是用所谓的热力学张力来表示所有的外部变形应力^[95]。

5.6 巨正则系综

至此,我们已探讨的系综都有固定的分子总数目。但是对一些系综,人们总想得到与外部环境有关的体系内分子平均数目的信息。例如,在研究吸附时,要知道的被吸附的物质的量是该物质接触的粒子源的压力与温度的函数。一个普通的且理论上可行的方法是使用 MD 方法(微正则系综)模拟真实情形,即和气体接触的吸附剂(见图 5-5)。此模拟仅对很简单的体系有效。在真正的实验中,平衡可能要花几分钟甚至几个小时,这与分子的种类有关。这些平衡时间将反映在 MD 模拟中,不同的是实验 1min 将在计算机上花费 10^9 s,而且在大多数实例中,我们对气相的性质是不感兴趣的,但是该相在模拟中将花费大量的 CPU 时间。最后在该模拟中气相和沸石之间会形成一界面。在界面区域,体系的特性和我们感兴趣的主体特性是不一样的。因为在模拟中,体系相对较小,所以我们不得不模拟一个非常大的体系来将界面区域的影响减至最小[●]。

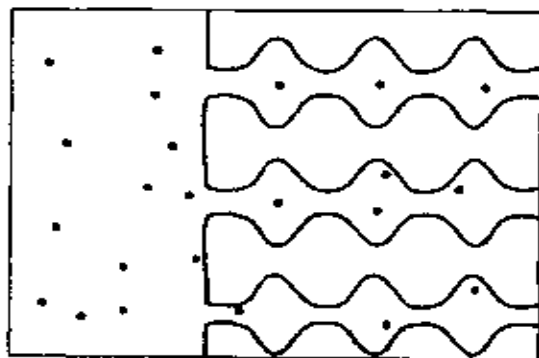


图 5-5 直接和气体接触的
吸附剂(例如沸石)

这些问题中的大多数可通过仔细选择体系而得到解决。在研究吸附时,一个最自然的系综是巨正则系综(μVT 系综)。在此系综中,温度、体积和化学势是固定的。在实验的开始,被吸附气体和粒子源中的气体处于平衡态。平衡条件是吸附剂内气体和吸附剂外气体的温度与化学势相等[●]。和吸附剂接触的气体是粒子源,此粒

● 如果对此区域感兴趣,当然这种模拟是值得的。

● 注意,在沸石内部不能定义压力。因此,压力不是平衡量。然而,压力是通过状态方程与化学势相关,并且计算对应于某一固定化学势的气体的压力总是可能的。

子源在被吸附气体上施加了一温度和化学势（见图 5-6）。因此我们可以用粒子源的温度和化学势来计算吸附剂内的平衡组成。这就是确实在巨正则系综中要模拟的。在模拟期间，温度和化学势是固定的而分子数可变，这和一般的固定分子数的系综模拟是不同的。

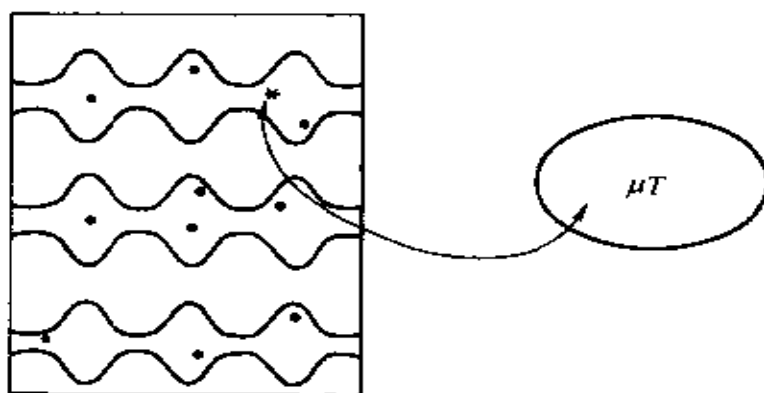


图 5-6 通过粒子和能量的交换，吸附剂与具有恒定化学势和温度的源接触

5.6.1 统计力学原理

在 3.1.2 节，引入了 Metropolis 抽样方法来计算函数 $A(r^N)$ 的热力学平均，此函数依赖于我们正在研究的 N -体体系的分子坐标。这样的力学性质的例子是势能或维里对压力的贡献。但是 Metropolis 方法不能用来计算积分 $\int \exp[-\beta U(r^N)] dr^N$ 本身。该函数表征了体系可使用的构型空间的体积。因此，最初的 Metropolis 方法不能用来计算明确依赖构型积分的体系的热力学量。这些热力学性质的例子有 Helmholtz 自由能 F ，熵 S 和 Gibbs 自由能 G 。然而，尽管 Metropolis 方法不能直接计算自由能，但是它能计算 N -体体系两种可能状态之间自由能的差。这种思想首先由 Norman 和 Filinov^[83] 在巨正则系综模拟经典流体中得到应用。随后，被很多其他的研究组扩展和改进^[84, 96~103]。巨正则 Monte Carlo 方法的基本思想陈述如下。

为了理解巨正则 Monte Carlo 方法的统计力学原理，返回 5.4

节的式 (5.4-5) 中。该方程是在体积 V 内有 N 个相互作用的分子和在体积 $V_0 - V$ 内有 $M - N$ 个理想气体分子的综合体系的配分函数：

$$Q(N, M, V, V_0, T) = \frac{V^N (V_0 - V)^{M-N}}{\Lambda^{3M} N! (M - N)!} \iint \exp[-\beta U(s^N)] ds^{M-N} ds^N$$

现在不允许两体系交换体积，看看如果体系还能交换粒子的话，会发生什么现象（见图 5-7）？更精确地说，假设两子体积中是同一种分子，仅仅不同的是，当分子都在体积 V 中，它们相互作用。而当它们都在体积 $V_0 - V$ 中，它们不相互作用。如果我们把体积 $V_0 - V$ 中 i 分子的对比坐标 S_i 变换成体积 V 中的相同的对比坐标，则势能函数 U 从 $U(s^N)$ 变为 $U(s^{N+1})$ 。在两子体积内的 M 个分子的所有可能的分布的体系的总配分函数为

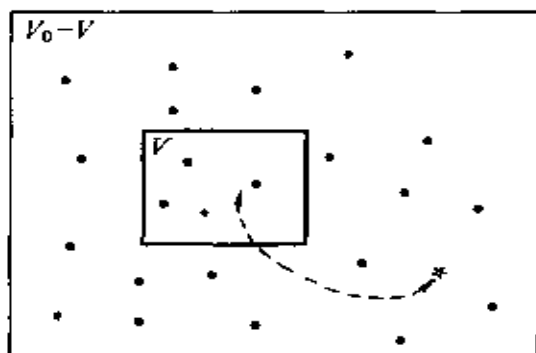


图 5-7 和 N 分子体系交换分子的理想气体

N 分子体系体积为 V ；理想气体
 $M - N$ 个分子，体积为 $V_0 - V$

$$Q(M, V, V_0, T) = \sum_{N=0}^M \frac{V^N (V_0 - V)^{M-N}}{\Lambda^{3M} N! (M - N)!} \iint \exp[-\beta U(s^N)] ds^{M-N} ds^N \quad (5.6-1)$$

依照 5.4 节的方法，这里给出发现一个在体积 $V' = V_0 - V$ 内及在对比坐标 s^{M-N} 下有 $M - N$ 个分子，和在体积 V 内在对比坐标 s^N 下有 N 个分子的体系的概率密度为：

$$N(s^M; N) = \frac{V^N V'^{M-N}}{Q(M, V, V', T) \Lambda^{3M} N! (M - N)!} \exp[-\beta U(s^N)] \quad (5.6-2)$$

现考虑一尝试移动。在该移动中，一个分子从 V' 转移到了 V 中，并且有相同的标度坐标。我们应确信构建的基本的马尔科夫链是对

称的。在此情形下，对称意味着把分子从 V' 移动到 V 的先验概率等于逆移动的先验概率。从体积 V 中移去一分子或把一分子插入到体积 V 中的尝试移动的接受概率可通过相应的概率密度比 (5.6-2) 来计算：

$$\alpha(N \rightarrow N+1) = \frac{V(M-N)}{V'(N+1)} \exp\{-\beta[U(s^{N+1}) - U(s^N)]\} \quad (5.6-3)$$

$$\alpha(N+1 \rightarrow N) = \frac{V(N+1)}{V'(M-N)} \exp\{-\beta[U(s^N) - U(s^{N+1})]\} \quad (5.6-4)$$

考察这样一种极限，即理想气体体系比相互作用体系大很多： $M \rightarrow \infty$ ， $V' \rightarrow \infty$ ， $(M/V') \rightarrow \rho$ 。注意，理想气体的化学势 μ 和分子密度 ρ 相关：

$$\mu = k_B T \ln \Lambda^3 \rho$$

因此，在 $(M/N) \rightarrow \infty$ 的极限下，配分函数 (5.6-1) 变为

$$Q(\mu, V, T) \equiv \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\exp(\beta\mu N) V^N}{\Lambda^{3N} N!} \int \exp[-\beta U(s^N)] ds^N \quad (5.6-5)$$

其相应的概率密度为

$$N_{\mu VT}(s^N; N) \propto \frac{\exp(\beta\mu N) V^N}{\Lambda^{3N} N!} \exp[-\beta U(s^N)] \quad (5.6-6)$$

式 (5.6-5) 和式 (5.6-6) 是巨正则系综 Monte Carlo 模拟中的基本方程组。应当指出，在这组方程中，都没有表示出以理想气体为参考体系。

5.6.2 Monte Carlo 模拟

在巨正则模拟中，必须对分布式 (5.6-6) 进行抽样。可接受的尝试移动为

1) 粒子的移动。随机选择一粒子，并给出一新构型（例如在原子体系情形下的随机移动）。该移动接受的概率为

$$P_{\text{acc}}(s \rightarrow s') = \min\{1, \exp[-\beta[U(s'^N) - U(s^N)]]\} \quad (5.6-7)$$

2) 粒子的插入与删除。在随机位置插入一粒子或者随机删除一粒子，接受插入粒子的概率为

$$P_{\text{acc}}(N \rightarrow N+1) = \min\left[1, \frac{V}{\Lambda^3(N+1)} \exp\{\beta[\mu - U(N+1) + U(N)]\}\right] \quad (5.6-8)$$

删除粒子成功的概率为

$$P_{\text{acc}}(N \rightarrow N-1) = \min\left[1, \frac{\Lambda^3 N}{V} \exp\{-\beta[\mu + U(N-1) - U(N)]\}\right] \quad (5.6-9)$$

附录 F 证明了粒子源的化学势与粒子源的压力是相关的。算法 5-3 表明了巨正则系综模拟的基本结构。

算法 5-3 基本的巨正则系综模拟

PROGRAM mc_gc	基本的 μVT 系综模拟
do icycl = 1, ncycl	进行 n_{cycl} 次 MC 循环
ran = int(ranf()*(npart + nexc)) + 1	
if(ran.le.npart) then	
call mcmove	移动粒子
else	
call mcexc	和粒子源交换粒子
endif	
if(mod(icycl, nsamp).eq.0)	
+ call sample	样本平均
enddo	
end	

算法注解

1) 该算法保证每步 MC 之后，细致平衡满足。平均来说，我们进行的每次循环中包含 n_{part} 次粒子移动尝试以及 n_{exc} 次和粒子源交换粒子的尝试。

2) 子程序 mcmove 企图移动一个粒子（算法 3-2）。子程序 mcexc 企图和粒子源交换粒子（算法 5-4）。子程序 sample 计算每 n 个抽样循环的平均。

算法 5-4 和粒子源交换粒子

SUBROUTINE mcexc	和粒子源交换粒子
if(ranf().lt.0.5)then	决定删除或插入粒子
if(npart.eq.0)return	测试是否有粒子
o = int(npart*ranf()) + 1	选择要删除的粒子
call ener(x(o), eno)	计算粒子 o 的能量
arg = npart*exp(beta*eno)/(zz*vol)	接受准则(5.6-9)
if(ranf().lt.arg)then	
x(o) = x(npart)	接受:删除粒子 o
npart = npart - 1	
endif	
else	
xn = ranf()*box	在随机位置插入粒子
call ener(xn, enn)	新粒子的能量
arg = zz*vol*exp(- beta*enn)	接受准则(5.6-8)
+ /(npart + 1)	
if(ranf().lt.arg)then	
x(npart + 1) = xn	接受:增加新粒子
npart = npart + 1	
endif	
endif	
return	
end	

算法注解

我们已定义 $zz = \exp(\beta\mu) / \Delta$, 子程序 ener 计算在给定位的粒子的能量。

5.6.3 算法的证明

证明接受准则式(5.6-7)~式(5.6-9)确实产生一个抽样分布式(5.6-6)是有意义的。通过在体系中插入一个粒子,考察一个从包含 N 个粒子的构型开始向包含 $N + 1$ 个粒子的构型进行的移动。记住我们必须证明它满足细致平衡

$$K(N \rightarrow N + 1) = K(N + 1 \rightarrow N)$$

其中

$$K(N \rightarrow N+1) = N(N) \times \alpha(N \rightarrow N+1) \times P_{\text{acc}}(N \rightarrow N+1)$$

在算法 5-3 中的每一个 Monte Carlo 步中，删除一个粒子的概率等于插入一个粒子的概率

$$\alpha_{\text{gen}}(N \rightarrow N+1) = \alpha_{\text{gen}}(N-1 \rightarrow N)$$

式中下标 gen 表示 α 表征产生尝试移动的概率。把此方程和式 (5.6-6) 代入细致平衡条件，则得

$$\begin{aligned} \frac{P_{\text{acc}}(N \rightarrow N+1)}{P_{\text{acc}}(N+1 \rightarrow N)} &= \frac{\exp[\beta\mu(N+1)] V^{N+1} \exp[-\beta U(s^{N+1})]}{\Lambda^{3N}(N+1)!} \\ &\quad \times \frac{\Lambda^{3N} N! \exp[\beta U(s^N)]}{\exp(\beta\mu N) V^N} \\ &= \frac{\exp(\beta\mu) V}{\Lambda^{3N}(N+1)} \exp\{-\beta[U(s^{N+1}) - U(s^N)]\} \end{aligned}$$

这直接表明了接受准则式 (5.6-8) 和式 (5.6-9) 服从此条件。

巨正则 Monte Carlo 方法最突出的特征是模拟时化学势固定，而粒子数可变。在模拟期间，可以计算其他的热力学量，像压力 p ，平均密度 $\langle \rho \rangle$ 和内能 $\langle U \rangle$ 。如果知道 μ ，则能导出所有其他热力学量，例如 Helmholtz 自由能或熵。这看上去有些惊奇。不过在 3.1 节，我们已陈述过 Metropolis 抽样法不能用来对绝对自由能和相对量进行抽样，但是用巨正则 Monte Carlo 似乎可以做到这一点。实际的答案是它也不能。我们计算的不是绝对而是相对自由能。在巨正则 Monte Carlo 中，密度为 ρ 的理想气体分子的化学势（对理想气体我们知道怎样计算 μ ）和在有相互作用的体系中密度为 ρ' 的相同物质的化学势是相等的。

如果增加粒子或者删除粒子的尝试移动的接受率不是很低，则巨正则 Monte Carlo 模拟最有效。对原子流体，此条件有效的最大密度大约为两倍的临界密度。扩展巨正则 Monte Carlo 模拟方法到某些高密度下^[101]则需要一些特殊的技巧。巨正则 Monte Carlo 模拟混合物和非均相体系，如界面附近的流体，是很容易的。实际上，巨正则系综 Monte Carlo 方法最好的应用就在这些方面。尽管

巨正则 Monte Carlo 能应用到非球形分子的简单模型，但它需要特殊的技术，因为除了最小的多原子分子之外，该方法对所有其他体系收敛性很差。这些方法中的一部分将在 13.5 节中讨论。

5.6.4 应用

【实例研究 5-3】 Lennard-Jones 流体的状态方程

在实例研究 3-1 和实例研究 5-1 中，我们用 NVT 和 NpT 模拟确定了 Lennard-Jones 流体的状态方程。确定状态方程的第 3 种方法是用温度和化学势来计算密度和压力。这个计算的实例示于图 5-8 中。这并不是最合适的方法，因为压力和密度都是可变量，因此在计算这两个量时都会产生偏差。而在 NpT 系综中，压力或者密度是固定的，因此不会有统计偏差。当然如果想了解体系的化学势的信息，巨正则模拟是有用的。

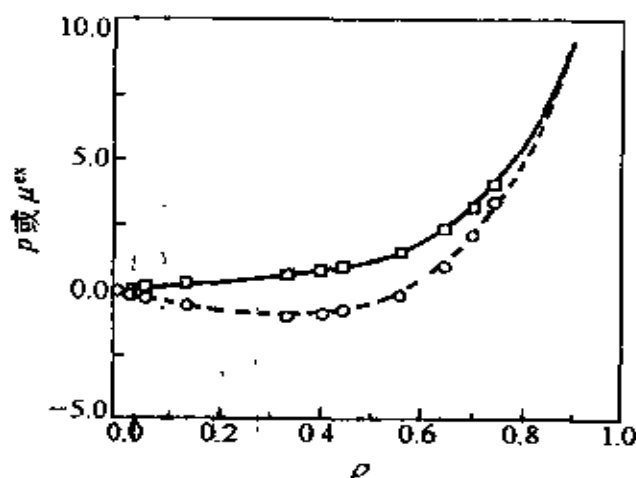


图 5-8 Lennard-Jones 流体的状态方程
 $T=2.0$ 时的等温线。实线是 Johnson 等^[55] 的状态方程，方块是巨正则系综模拟结果（体积 $V=256.047$ ）。虚线是从 Johnson 等的状态方程计算的超额化学势，圆圈是模拟的结果

【例 5-1】沸石的吸附等温线

沸石是一种有三维网络微孔的晶状无机聚合物（见图 5-9）。这些微孔可以容纳不同的分子。巨大的内表面，热力学稳定性

和酸基的存在使沸石成了石油化学应用中的一类重要催化材料。为了合理利用沸石，必须知道沸石孔内被吸附的分子的行为。因为实验很难得到这方面的情况，因此模拟是一种吸引人的替代方法。Stroud 等^[104]首先提出了研究吸附在沸石里的分子的热力学性质的想法。在文献 [105] 中，考察了计算机模拟沸石的不同应用情形。

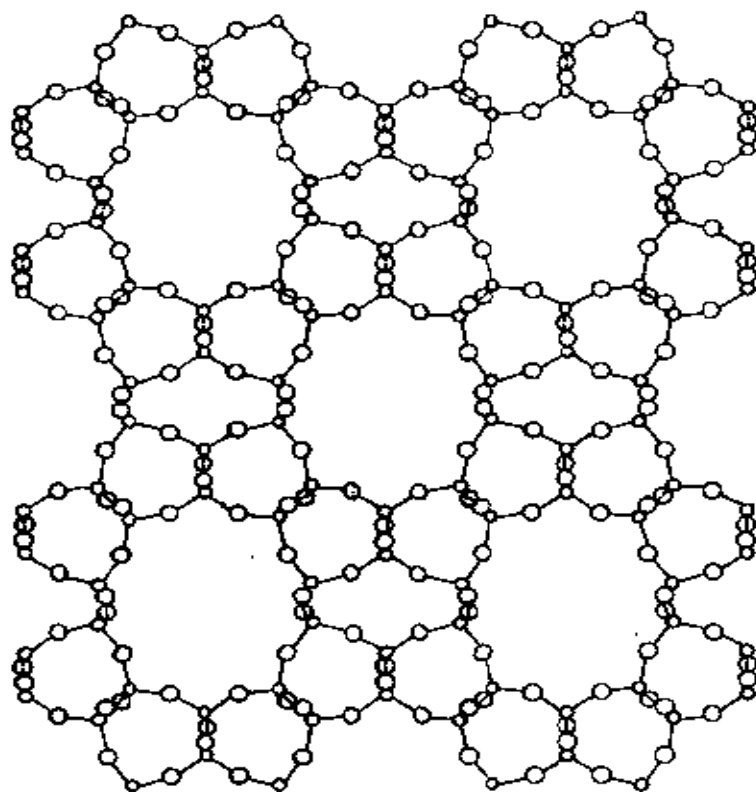


图 5-9 沸石结构示例 (Theta-1)

孔的大小为 $4.4\text{\AA} \times 5.5\text{\AA}$ ($1\text{\AA} = 10^{-10}\text{m}$)。

硅原子有 4 个键，氧原子有两个键

对于像甲烷或稀有气体这样的小吸附质，能应用巨正则 Monte Carlo 计算它们在不同沸石中的吸附等温线^[106~112]，甲烷在沸石硅胶中的吸附等温线的例子示意在图 5-10 中，这些计算是在 Goodbody 等^[108]的模型基础上进行的，其计算结果和实验数据吻合良好。这也表明，对那些被表征得较好的体系，模拟可给出与实验相当的数据。

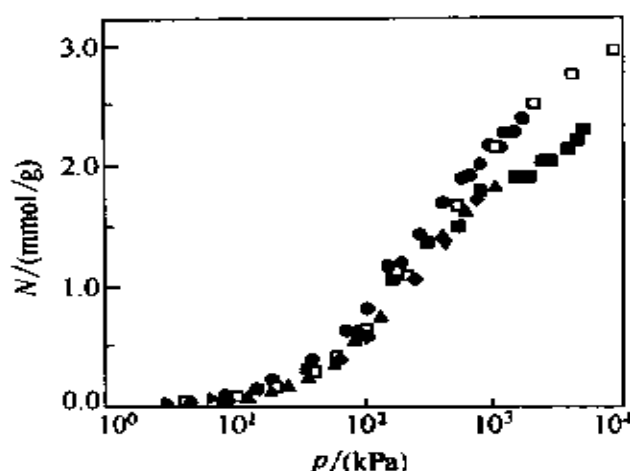


图 5-10 甲烷在沸石硅胶中的吸附等温线
甲烷的吸附量随外压改变的图像。黑色符号是实验数据（详见 [113]），空心方块是使用文献 [108] 中的模型的巨正则系综模拟结果

对于长链烷烃（丁烷和更长的链），进行一次成功的插入是非常困难的。在几乎所有情形下，分子的某个原子都会和沸石的某个原子重叠。因此，要和粒子源成功地交换很多次，尝试的次数将是天文数字，在第 13 章我们将展示如何解决这一问题。

6 不同系综中的分子动力学

第4章中所讨论的分子动力学是一种研究在体积 V 中 N 个粒子的经典体系的自然的时间演绎的方法。在这些模拟中，总能量 E 是运动的常数。若我们假设时间平均等效于系综平均，那么在一般的 MD 模拟中得到的时间平均等价于在微正则系综（恒 NVE ）的系综平均。但正如我们在第5章中所讨论的，在其他系综（如 NVT 或 NpT ）中进行模拟更方便。一眼看上去，在不是微正则的其他系综中进行 MD 模拟是不可能的。幸运的是，这并不是实际情况。已提出了两种相当不同的解决这一问题的方法。一种是基于这样一种思想，即其他系综的动力学模拟可以通过混合牛顿力学的 MD 和一定的 Monte Carlo 移动来实现。另一种方法完全源自动力学，它基于对体系拉格朗日运动方程的重新推导。

两种方法在 MD 模拟的许多领域都时有出现，我们并不企图将它们全部列出。特别地，扩展的拉格朗日法，首先由 Andersen 在恒压 MD 模拟中^[94]提出，已成为扩展 MD 模拟应用的最重要的方法之一。在被认为较著名的例子中，这一方法已用于 Parrinello-Rahman 方法中来模拟在恒应力^[92,93]条件下的结晶固体。在这一方法中，晶胞的体积和形状都允许波动。其结果是 Parrinello-Rahman 方法特别适用于研究固体中的位移相变。

本章并不企图给出一个全面的或甚至是历史性的非 NVE MD 模拟的陈列，而是选择一个（但重要的）例子，即恒温模拟。我们将相当详细地讨论这一例子，因为它允许我们阐述不同方法的主要特征。另外，我们简单阐述如何将扩展的拉格朗日法用于实时优化问题。使用扩展的拉格朗日函数用于这一目的的方法的第一个、而

且是最著名的例子是 Car-Parrinello 的从头计算 MD 方法^[114]。因为量子模拟超出了本书的讨论范围，这里将不讨论该方法。此处将用一个纯经典的例子阐述 Car-Parrinello 优化方法的思想。

有了这一背景，分子动力学方法在其他应用上的相关文献应更容易为读者所接受。

6.1 恒温下的分子动力学

在考虑进行恒温 MD 模拟的不同方法之前，让我们首先指定恒温意味着什么。从统计力学的观点，这是毋庸置疑的：通过将它与一个巨大的热浴进行热接触（见 2.1 节），我们可以对一个体系强加一个温度。在这些条件下，发现体系处在一个给定的能态的几率由玻尔兹曼分布给出，且对一个经典体系，麦克斯韦尔-玻尔兹曼速度分布服从下式：

$$P(p) = \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{\frac{3}{2}} \exp[-\beta p^2/(2m)] \quad (6.1-1)$$

重要的是，随之可得到强加的温度 T 与每个粒子的平动动能间的简单关系：

$$k_B T = m \langle v_\alpha^2 \rangle$$

式中 m 为粒子的质量， v_α 为其速度的 α 分量。正如第 4 章中所讨论的，这一关系常用来测量在一个微正则 MD 模拟中的温度。然而，恒温的条件并不等价于每个粒子动能恒定的条件。为了表明这一点，考虑在一个正则系综中每个粒子动能的相对变化。如果约束动能总等于它们的平均值，那么变化就会逐渐消失。现在，考虑与热浴处于热平衡的体系。任一给定粒子的动能的相对变化只是简单地与麦克斯韦尔-玻尔兹曼分布的二阶矩与四阶矩相联系，

$$\begin{aligned} \langle p^2 \rangle &= \int p^2 P(p) dp = \frac{3m}{\beta} \\ \langle p^4 \rangle &= \int p^4 P(p) dp = 15 \left(\frac{m}{\beta} \right)^2 \end{aligned}$$

该粒子的动能的相对变化为

$$\frac{\sigma_p^2}{\langle p^2 \rangle^2} \equiv \frac{\langle p^4 \rangle - \langle p^2 \rangle^2}{\langle p^2 \rangle^2} = \frac{15(m/\beta)^2 - (3m/\beta)^2}{(3m/\beta)^2} = \frac{2}{3}$$

如果用每个粒子的动能作为瞬时温度的度量，那么会发现在正则系综中，这一温度（记作 T_k ）涨落的相对方差为

$$\begin{aligned} \frac{\sigma_{T_k}^2}{\langle T_k \rangle_{NVT}^2} &= \frac{\langle T_k^2 \rangle_{NVT} - \langle T_k \rangle_{NVT}^2}{\langle T_k \rangle_{NVT}^2} \\ &= \frac{N\langle p^4 \rangle + N(N-1)\langle p^2 \rangle\langle p^2 \rangle - N^2\langle p^2 \rangle^2}{N^2\langle p^2 \rangle^2} \\ &= \frac{1}{N} \frac{\langle p^4 \rangle - \langle p^2 \rangle^2}{\langle p^2 \rangle^2} = \frac{2}{3N} \end{aligned}$$

因此事实上，在一个有限体系的正则系综中，瞬时动力学温度 T_k 将会波动。实际上，如果将每个粒子的平均动能保持严格恒定，如同所谓的等动能 MD 方法或更简单的速度标定方法，那么并未模拟真正的恒温系综。实践中，等动能和正则系综方法的不同通常是可以忽略的。但如等动能模拟用于测量对涨落敏感的平衡平均量时，可能会有问题。而且，人们应当区分文献 [20] 的等动能方法与其他或多或少的特别的速度标定方法。Evans 和 Morriss 的等动能方法运行良好，在这种意义上，对所有的只依赖于粒子位置的性质，它产生正确的正则系综平均^[20,115]。

特定的方法仅产生所需的每个粒子的内能，而并不对应于任何一种已知的系综。而且，这些方法中的许多种，既不时间可逆，也不而积保持，因此未被建议用来模拟恒温体系。当然，在提供一个处在所需温度的体系时（即在平衡前），任何一种温度调节可以被采用，不管是如何非物理的。但由于确有一种有效的 MD 方法，它能产生一个真实的正则分布，没有必要采用更令人疑惑的方法来固定温度。这里我们讨论两种最常用的正则系综方法。

6.1.1 Andersen 热浴

在 Andersen^[94]提出的恒温方法中，体系与一强加了指定温度的热浴相耦合。与热浴的耦合由偶尔作用于随机选取的粒子上的随机脉冲力表示。这些与热浴的随机碰撞可以看做 Monte Carlo 移动，

将体系从一个等能面运输到另一个等能面。在随机碰撞之间，体系根据标准的牛顿运动定律，在恒定能量的情况下演化。随机碰撞保证可根据它们的玻尔兹曼权重来遍历所有可能的等能面。

在开始这样的模拟之前，应当首先选择与热浴耦合的强度。这一耦合强度由随机碰撞频率所决定且记频率为 ν 。如果连续的碰撞是不相关的，那么在两次连续的随机碰撞的时间间隔分布 $P(t; \nu)$ 服从泊松分布

$$P(t; \nu) = \nu \exp[-\nu t] \quad (6.1-2)$$

一个恒温模拟现由以下步骤组成。

1) 从初始的一组位置和动量 $\{r^N(0), p^N(0)\}$ 开始并积分运动方程。

2) 一个粒子在一个时间步长 Δt 内经历一次随机碰撞的几率为 $\nu \Delta t$ 。

3) 如粒子 i 被选中经历一次碰撞，其新速度将从对应于所需温度 T 的麦克斯韦尔-玻尔兹曼分布上获得。所有其他粒子不受这次碰撞影响。

牛顿力学与随机碰撞的混合将 MD 模拟变成一个马尔科夫过程^[43]。如文献 [94] 中所展示的，在重复应用 Andersen 算法时，相空间中的正则分布不变。再考虑到 Markov 链也是不可还原的和非周期性的^[94,116,117]，这意味着 Andersen 算法确实产生正则分布。在算法 6-1、算法 6-2 中，我们将展示如何在 MD 模拟中应用 Andersen 方法。

算法 6-1 分子动力学：Andersen 热浴

program md_Andersen	恒温 MD
call init(temp)	初始化
call force(f,en)	确定力
t = 0	
do while(t.lt.tmax)	MD 循环
call integrate(1,f,en,temp)	运动方程的第一部分
call force(f,en)	确定力

call integrate(2,f,en,temp)	运动方程的第二部分
t = t + delt	
call sample	抽样平均
enddo	
stop	
end	

算法注解

1) 算法的这一部分与简单的 MD 程序 (算法 4-1) 很相似。不同之处在于用速度 Verlet 算法 (见 4.3 节) 来对运动方程积分:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{f(t + \Delta t) + f(t)}{2m}\Delta t$$

这一算法用两步完成, 在第一步中, 调用 integrate(1, f, en, temp), 已知 t 时刻的力和速度, 更新 $r(t)$ 且得到

$$v' = v(t) + \frac{f(t)}{2m}\Delta t$$

然后, 在调用 force(f,en)时, 得到在 $t + \Delta t$ 时的力; 最后在第二步, 调用 integrate(2,f,en,temp), 得到在 $t + \Delta t$ 时刻的速度,

$$v(t + \Delta t) = v' + \frac{f(t + \Delta t)}{2m}\Delta t$$

子程序 integrate 在算法 6-2 中介绍。

2) 子程序 init 和 force 各自在算法 4-2 和算法 4-3 中描述。子程序 sample 用于计算系综平均。

算法 6-2 运动方程: Andersen 热浴

subroutine	用 Andersen 热浴积分运动方程
integrate(switch,f,en,temp)	
if (switch.eq.1) then	速度 Verlet 法的第一步
do i = 1, npart	
x(i) = x(i) + dt*v(i) + dt*dt*f(i)/2	更新当前位置
v(i) = v(i) + dt*f(i)/2	第一次更新速度

enddo	
else if (switch.eq.2) then	速度 Verlet 法的第二步
tempa = 0	
do i = 1, npart	
v(i) = v(i) + dt*f(i)/2	第二次更新速度
tempa = tempa + v(i)**2	
enddo	
tempa = tempa/(s*npart)	瞬时温度
sigma = sqrt(tempa)	Andersen 热浴
do i = 1, npart	
if(ranf().lt.nu*dt)then	检验与热浴的碰撞
v(i) = gauss(sigma)	给出粒子的高斯速度
endif	
enddo	
endif	
return	
end	

算法注解

- 1) 在这一子程序中，使用了速度 Verlet 算法^[60]（见算法 6-1 的注解）。
- 2) 函数 gauss (sigma) 返回一个从平均值为 0 且标准偏差为 sigma 的高斯分布上取的值（见算法 H-4）；ranf () 是 [0, 1] 之间的一个随机数。
- 3) 与热浴的碰撞为泊松分布 (6.1-2)。碰撞频率 nu 在模拟开始时设定。
- 4) 在这一算法中，总能量、总动量都不守恒。

【实例研究 6-1】 Lennard-Jones, Andersen 热浴

在这一实例研究中，我们论述一下 Andersen 热浴的一些优点和缺点。首先最重要的是这一热浴确实产生一个正则分布。不幸的是，我们只能间接地证明这一点。我们可以检验 Andersen 热浴是否重现正则系综的已知性质。在图 6-1 中，我们将由 Andersen 热浴产生的 Lennard-Jones 流体的速度分布与精确的麦克斯韦尔-玻尔兹曼分布式 (6.1-1) 作了比较。该图表明所需的分布产生，且与碰撞频率 ν 的值无关。

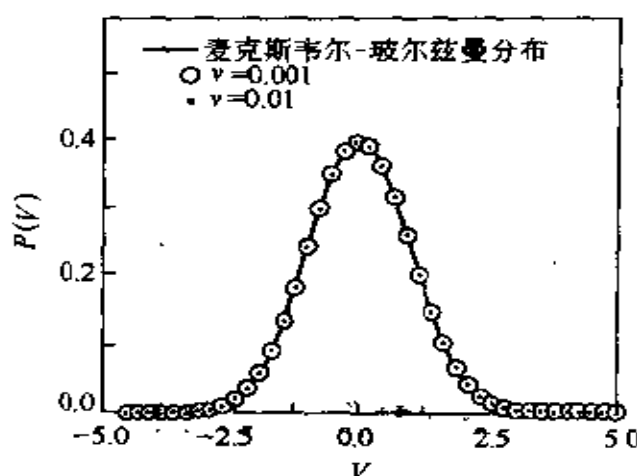


图 6-1 Lennard-Jones 流体的速度分布
 实线为麦克斯韦-玻尔兹曼分布 (6.1-1), 符号从
 碰撞频率为 $v=0.02$ 和 $v=0.002$ 时的模拟而来。
 $T=2.0$, $\rho=0.8442$, $N=108$

恒 NVT 的 MD 模拟结果应与图 3-5 所示的正则 Monte Carlo 模拟结果相同。在作这一比较时应当小心, 因为 Monte Carlo 模拟是对一个截断的移位的 Lennard-Jones 势能模型, 适当的尾部校正在其后加入。在我们的 MD 程序中, 也使用了截断和移位的 Lennard-Jones 势能模型, 同样, 适当的尾部校正也在其后加入 (见 3.2.2 节)。对 Lennard-Jones 流体, 压力的尾部校正为

$$p^{\text{tail}} = \frac{16}{3} \pi \rho^2 \epsilon \sigma^6 \left[\frac{2}{3} \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^9 - \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^3 \right]$$

图 6-2 比较了 MD 和 MC 的模拟结果。另外, 我们也将它们与解析的状态方程数据^[55]作了比较。很明显, 正则 MD 和 MC 模拟得到同样的结果且与状态方程的数据吻合良好。这一实例研究表明 Andersen 热浴对不依赖于时间的性质可得到较好的结果, 如对状态方程。然而, 由于该方法是一个随机方法, 人们或许会疑惑它是否可用来测定动力学性质, 如扩散系数。一般来说, 答案是否定的。随机碰撞以一种不真实的方式扰乱了动力学, 它导致了粒子速度的随机相关性减弱。这一效应会导致速度自相关函数陡降, 因此扩散系数 (即速度自相关函数的积分) 也改变。很明显, 当碰撞频率 v

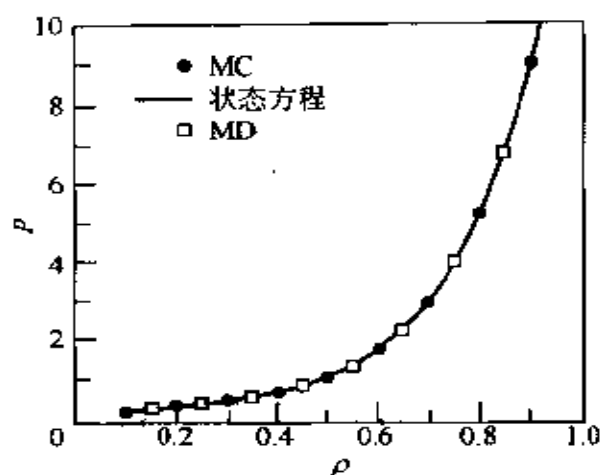


图 6-2 Lennard-Jones 流体的状态方程
Andersen 热浴 (空心符号) MD 模拟结果, MC 模
拟结果 (实心符号) 以及 Johnson 等^[55]的
状态方程的比较。T = 2.0, N = 108

增加时, 这一效应会增强。事实上, Tanaka 等^[118]测量了不同频率值时 Lennard-Jones 流体的扩散系数。他们观察到扩散系数只在一个相当窄的频率范围内与 ν 无关。这一效应如图 6-3 所示。实际情况中, ν 的选取通常要保证模拟中能量涨落的下降速率与包埋于一个无限热浴中同样大小的体系的能量涨落的下降速率相当。通常,

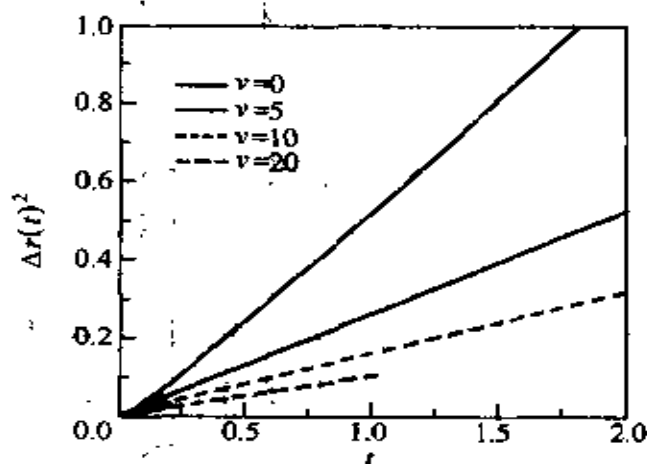


图 6-3 不同碰撞频率 ν 下 Lennard-Jones
流体的均方位移随时间的变化
T = 2.0, N = 108

这可通过相对较小的碰撞频率来得到，因此碰撞对动力学的影响可能较小^[94]。尽管如此，人们应当记住 Andersen 热浴所产生的动力学是非物理的。因此当研究动态性质时，用 Andersen 方法是危险的。图 6-3 表明随机碰撞的频率对均方位移与时间的关系有很大影响。均方位移只有在很低的碰撞频率的极限时才变得不依赖于 ν 。然而，所有的静态性质，如压力或势能均与碰撞频率无关。

6.1.2 Nose-Hoover 热浴

在等温 MD 模拟的 Andersen 方法中，恒定的温度由与严格热浴随机碰撞而获得。Nose 已向人们展示了也可进行恒定温度下的确定的 MD 模拟^[115,119]。Nose 的这一方法基于扩展的拉格朗日函数的巧妙的使用，即拉格朗日函数包括附加的、人为指定的坐标和速度。扩展的拉格朗日函数方法由 Andersen^[94] 在恒压 MD 模拟中引入。但目前，扩展的拉格朗日方法不仅广泛用于恒 NVE 以外的其他系综的模拟，而且作为一种稳定和有效的方法进行各种模拟，在这些模拟中每一个时间步都必须执行费时的优化。我们讨论 Nose 热浴作为对扩展拉格朗日方法的阐述。但对恒温 MD 模拟，现在更多使用在 Hoover^[120,121] 公式中的 Nose 算法。因此我们讨论所谓的 Nose-Hoover 热浴。

(1) 扩展的拉格朗日公式

为了构筑等温 MD，Nose 在经典 N 体体系中引入了一个附加的坐标 s

$$L_{\text{Nose}} = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} \dot{\mathbf{r}}_i^2 - U(\mathbf{r}^N) + \frac{Q}{2} \dot{s}^2 - \frac{g}{\beta} \ln s \quad (6.1-3)$$

式中 g 是一个参数，以后要指定。 Q 是与 s 相联系的有效“质量”。与 $\mathbf{r}_i$ 共轭的动量及 s 可直接从式 (6.1-3) 得到

$$\mathbf{p}_i \equiv \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{r}}_i} = m_i \dot{\mathbf{r}}_i \quad (6.1-4)$$

$$\mathbf{p}_s \equiv \frac{\partial L}{\partial \dot{s}} = Q \dot{s} \quad (6.1-5)$$

这给出了 N 个粒子与附加坐标 s 所构成的扩展体系的哈密尔顿

函数

$$H_{\text{Nose}} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i s^2} + U(r^N) + \frac{p_s^2}{2Q} + g \frac{\ln s}{\beta} \quad (6.1-6)$$

考虑一个含 N 个原子的体系，扩展系统产生一个有 $6N+2$ 个自由度的微正则系综。这一系综的配分函数为

$$\begin{aligned} Q_{\text{Nose}} &= \frac{1}{N!} \int \delta(E - H_{\text{Nose}}) dp_s ds d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \\ &= \frac{1}{N!} \int s^{3N} \delta \left[\sum_{i=1}^N \frac{p_i'^2}{2m_i s^2} + U(r^N) + \frac{p_s^2}{2Q} \right. \\ &\quad \left. + g \frac{\ln s}{\beta} - E \right] dp_s ds d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \end{aligned} \quad (6.1-7)$$

式中我们引入

$$\mathbf{p}' = \mathbf{p}/s$$

定义

$$H(\mathbf{p}', r) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i'^2}{2m_i} + U(r^N) \quad (6.1-8)$$

对函数 $h(s)$ 的一个 δ 函数，可得到

$$\delta[h(s)] = \delta(s - s_0) / |h'(s)|$$

式中 $h(s)$ 是一个在 s_0 处有单根的函数。如果将这一表达式代入式 (6.1-7) 并使用式 (6.1-8)，我们发现，对于配分函数有

$$\begin{aligned} Q_{\text{Nose}} &= \frac{1}{N!} \int \frac{\beta s^{3N+1}}{g} \\ &\quad \delta \left[s - \exp \left[-\beta \frac{H(\mathbf{p}', r) + p_s^2/(2Q) - E}{g} \right] \right] dp_s d\mathbf{p}'^N d\mathbf{r}^N ds \\ &= \frac{1}{N!} \frac{\beta \exp[E(3N+1)/g]}{g} \\ &\quad \int \exp \left[-\beta \frac{3N+1}{g} p_s^2/(2Q) \right] dp_s \\ &\quad \int \exp \left[-\beta \frac{3N+1}{g} H(\mathbf{p}', r) \right] d\mathbf{p}'^N d\mathbf{r}^N \\ &= C \frac{1}{N!} \int \exp \left[-\beta \frac{3N+1}{g} H(\mathbf{p}', r) \right] d\mathbf{p}'^N d\mathbf{r}^N \end{aligned} \quad (6.1-9)$$

如果我们在这一扩展系综中进行模拟，一个依赖于 p' , r 的量的平均为

$$\bar{A} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau A[p(t)/s(t), r(t)] dt = \langle A(p/s, r) \rangle_{Nose} \quad (6.1-10)$$

在 $g = 3N + 1$ 时，这一系综平均还原成正则平均●

$$\begin{aligned} & \langle A(p/s, r) \rangle_{Nose} \\ &= \frac{\int A(p', r) \exp[-\beta H(p', r)(3N+1)/g] dp'^N dr^N}{\int \exp[-\beta H(p', r)(3N+1)/g] dp'^N dr^N} \\ &= \frac{(1/N!) \int A(p', r) \exp[-\beta H(p', r)] dp'^N dr^N}{Q(NVT)} \\ &= \langle A(p/s, r) \rangle_{NVT} \end{aligned} \quad (6.1-11)$$

详细地考虑变量 s 的作用是很有意义的。在式 (6.1-11) 的系综平均里，相空间由坐标 r 及标度动量 p' 来遍历经。由于标度动量与可观测的量的联系最直接，称 p' 为真实动量，而 p 为虚拟动量。对其他变量也在真实的和虚拟之间作一类似区分。真实变量由一个撇号表示，以区别于它们未加撇号的虚拟量。真实与虚拟变量的关系如下：

$$r' = r \quad (6.1-12)$$

$$p' = p/s \quad (6.1-13)$$

$$s' = s \quad (6.1-14)$$

$$\Delta t' = \Delta t/s \quad (6.1-15)$$

式 (6.1-12) 从式 (6.1-11) 而来。这一方程的最后两行来自于此观察，即比率 $t/s = t'/s'$ 有物理意义^[119]。因为在变换 $t \rightarrow t/a$ 和 $s \rightarrow s/a$ 下，哈密尔顿函数不变，式中 a 是一个常数。

从式 (6.1-15) 看出， s 可解释为时间步的标度因子。这意味着真实的时间步在一次模拟中是波动的。式 (6.1-10) 的抽样在以

● 对于一个含分子而不是原子的体系， g 应等于自由度数加 1。

(虚拟) 时间步长 Δt 的整数倍时进行, 这对应着真实时间步时并不是恒定的。也可以在真实时间等间隔时抽样。这时, 测量的是一个稍微不同的平均。代入式 (6.1-10), 可得到

$$\lim_{\tau' \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau'} \int_0^{\tau'} A[\mathbf{p}(t')/s(t'), \mathbf{r}(t')] dt' \quad (6.1-16)$$

式 (6.1-15) 表明真实的和虚拟的测量时间 τ' 和 τ 通过下式来联系

$$\tau_r = \int_0^{\tau_0} 1/s(t) dt$$

对式 (6.1-16), 这给出了

$$\begin{aligned} & \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} A[\mathbf{p}(t)/s(t), \mathbf{r}(t)] dt \\ &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{\tau}{\tau} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} A[\mathbf{p}(t)/s(t), \mathbf{r}(t)] dt \\ &= \frac{\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} A[\mathbf{p}(t)/s(t), \mathbf{r}(t)]/s(t) dt}{\lim_{\tau_0 \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau_0} \int_0^{\tau_0} 1/s(t) dt} \quad (6.1-17) \\ &= \langle A(\mathbf{p}/s, \mathbf{r})/s \rangle / \langle 1/s \rangle \end{aligned}$$

如再考虑配分函数 (6.1-9), 可将系综平均写成

$$\begin{aligned} & \frac{\langle A(\mathbf{p}/s, \mathbf{r})/s \rangle}{\langle 1/s \rangle} \\ &= \frac{\left\{ \int A(\mathbf{p}', \mathbf{r}) \exp[-\beta H(\mathbf{p}', \mathbf{r}) 3N/g] d\mathbf{p}'^N d\mathbf{r}^N \right\}}{\left\{ \int \exp[-\beta H(\mathbf{p}', \mathbf{r}) 3(N+1)/g] d\mathbf{p}'^N d\mathbf{r}^N \right\}} \\ &= \frac{\left\{ \int \exp[-\beta H(\mathbf{p}', \mathbf{r}) 3N/g] d\mathbf{p}'^N d\mathbf{r}^N \right\}}{\left\{ \int \exp[-\beta H(\mathbf{p}', \mathbf{r}) 3(N+1)/g] d\mathbf{p}'^N d\mathbf{r}^N \right\}} \\ &= \frac{\int A(\mathbf{p}/s, \mathbf{r}) \exp[-\beta H(\mathbf{p}', \mathbf{r}) 3N/g] d\mathbf{p}'^N d\mathbf{r}^N}{\int \exp[-\beta H(\mathbf{p}', \mathbf{r}) 3N/g] d\mathbf{p}'^N d\mathbf{r}^N} \\ &= \langle A(\mathbf{p}/s, \mathbf{r}) \rangle_{NVT} \quad (6.1-18) \end{aligned}$$

在最后一步, 假设 $g = 3N$ 。因此, 如果采用在真实时间中等步长的抽样方法, 我们就必须对 g 用一个不同的值。

从哈密尔顿函数 (6.1-6), 可以导得对于虚拟变量 p 、 r 、 t 的运动方程

$$\begin{aligned}\frac{dr_i}{dt} &= \frac{\partial H_{\text{Nose}}}{\partial p_i} = p_i / (m_i s^2) \\ \frac{dp_i}{dt} &= -\frac{\partial H_{\text{Nose}}}{\partial r_i} = -\frac{\partial U(r^N)}{\partial r_i} \\ \frac{ds}{dt} &= \frac{\partial H_{\text{Nose}}}{\partial p_s} = p_s / Q \\ \frac{dp_s}{dt} &= -\frac{\partial H_{\text{Nose}}}{\partial s} = \left(\sum_i p_i / (m_i s^2) - \frac{g}{\beta} \right) / s\end{aligned}$$

用真实变量, 这些方程可以写为

$$\frac{dr'_i}{dt'} = s \frac{dr_i}{dt} = p_i / (m_i s^2) = p'_i / m_i \quad (6.1-19)$$

$$\begin{aligned}\frac{dp'_i}{dt'} &= s \frac{dp_i/s}{dt} = \frac{dp_i}{dt} - \frac{1}{s} p_i \frac{ds}{dt} \\ &= -\frac{\partial U(r'^N)}{\partial r'_i} - (s' p'_s / Q) p'_i\end{aligned} \quad (6.1-20)$$

$$\frac{1}{s} \frac{ds'}{dt'} = \frac{s}{s} \frac{ds}{dt} = s' p'_s / Q \quad (6.1-21)$$

$$\begin{aligned}\frac{d(s' p'_s / Q)}{dt'} &= \frac{s^2 dp_s / s}{Q} + \frac{p_s ds}{Q dt} \\ &= \left(\sum_i p'_i / m_i - \frac{g}{\beta} \right) / Q\end{aligned} \quad (6.1-22)$$

对这些运动方程, 下列量是守恒的

$$H'_{\text{Nose}} = \sum_{i=1}^N \frac{p'^2_i}{2m_i} + U(r'^N) + \frac{s'^2 p'^2_s}{2Q} + g \frac{\ln s'}{\beta} \quad (6.1-23)$$

应强调, H'_{Nose} 并不是哈密尔顿函数, 因为运动方程不能由它导得。

(2) 实现

在前节中展示了如何在拉格朗日函数中引入一个附加的动力学量 s 来进行约束（此时为恒温）下的 MD 模拟。我们再次强调这一扩展拉格朗日函数方法的重要性超出了这一特定应用。另外，在 Nose-Hoover 方法的数值实现过程中遇到的问题在很广的一类算法中（即那些力精确地依赖于速度的算法）具有代表性。正是为此，我们将更详细地（见附录 E2）讨论 Nose-Hoover 热浴的数值实现。

Nose-Hoover 运动方程可以写成虚拟变量或真实变量的形式。在模拟中，用波动的时间间隔是不方便的。因此推荐使用真实变量的公式。Hoover^[121]指出 Nose 导出的方程可进一步简化^[122]。在式 (6.1-19)、式 (6.1-20) 和式 (6.1-22) 中，变量 s' ， p'_s 和 Q 仅以 $s'p'_s/Q$ 出现。为了简化这些方程，可以引入热力学摩擦因子 $\xi = s'p'_s/Q$ 。则运动方程变为（省去了撇号且用点表示时间导数），

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{p}_i / m_i \quad (6.1-24)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial U(\mathbf{r}^N)}{\partial \mathbf{r}_i} - \xi \mathbf{p}_i \quad (6.1-25)$$

$$\dot{\xi} = \left(\sum_i \mathbf{p}_i^2 / m_i - \frac{g}{\beta} \right) / Q \quad (6.1-26)$$

$$\dot{s}/s = \frac{d \ln s}{dt} = \xi \quad (6.1-27)$$

注意最后一个方程事实上是多余的，因为式 (6.1-24) ~ 式 (6.1-26) 已构成了一个封闭集。但如果也想求解 s 的运动方程，可以用式 (6.1-23) 作为一个诊断工具，因为 H' 在模拟过程中必须是守恒的。用式 (6.1-24) ~ 式 (6.1-27) 中的变量表示， H 为

$$H_{\text{Nose}} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + U(\mathbf{r}^N) + \frac{\xi^2 Q}{2} + g \frac{s}{\beta} \quad (6.1-28)$$

由于在这套方程中用了真实变量的公式，故必须令 $g = 3N$ 。

Hoover^[121]得到的一个重要结果是运动方程式 (6.1-24) ~ 式 (6.1-26) 是惟一的，这意味着其他运动方程不能生成正则分布。在附录 E2 中，我们讨论实现 Nose-Hoover 方法的有效方法。

(3) 应用

我们在 Lennard-Jones 流体的 Nose-Hoover 模拟中阐明以上讨论的几点。

【实例研究 6-2】 Lennard-Jones, Nose-Hoover 热浴

像在实例研究 6-1 中一样, 首先展示 Nose-Hoover 方法可再现恒 NVT 下体系的行为。在图 6-4 中, 将 Nose-Hoover 热浴所产生的速度分布与有同样温度 (6.1-1) 的正确的麦克斯韦尔-玻尔兹曼分布作了比较。该图表明速度分布确实不依赖于所选择的耦合常数 Q 的值。

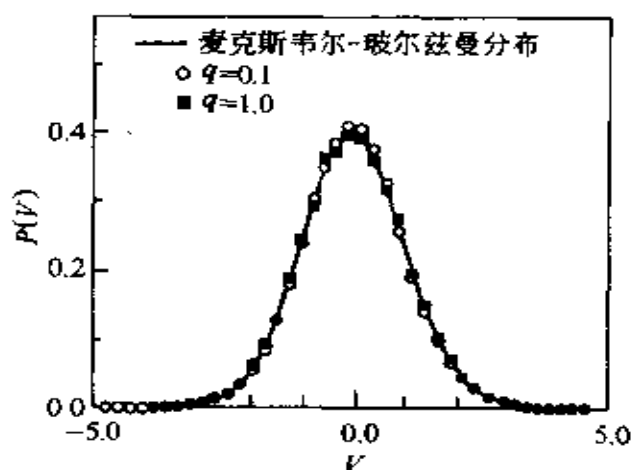


图 6-4 Lennard-Jones 流体的速度分布

$T = 1.0$, $\rho = 0.75$ 及 $N = 256$ 实线为麦克斯韦尔-玻尔兹曼分布 (6.1-1), 图标表示由 Nose-Hoover 热浴模拟得到

看一看体系对给定的温度的突然改变是如何反应的是很有意义的。图 6-5 给出了体系动态温度的演化。在 12000 时间步后, 外加温度突然从 $T = 1$ 增加到 $T = 1.5$ 。该图阐明了耦合常数 Q 的作用。小的 Q 值对应着热浴的较低的惯量, 会引起温度的急速波动。较大的 Q 值会导致对温度跃变的缓慢及减幅振荡响应。

下面, 我们考虑一下 Nose-Hoover 耦合常数 Q 对扩散系数的影响。如图 6-6 所示, 这一影响比 Andersen 方法的小得多。但如认为扩散系数不依赖于 Q 则是不对的。Nose-Hoover 方法较之粒子突然得到新的随机速度的 Andersen 方法提供了一种保持温度不变的更

缓和的方法。对于传递性质的计算,优先采用简单的 NVE 模拟。

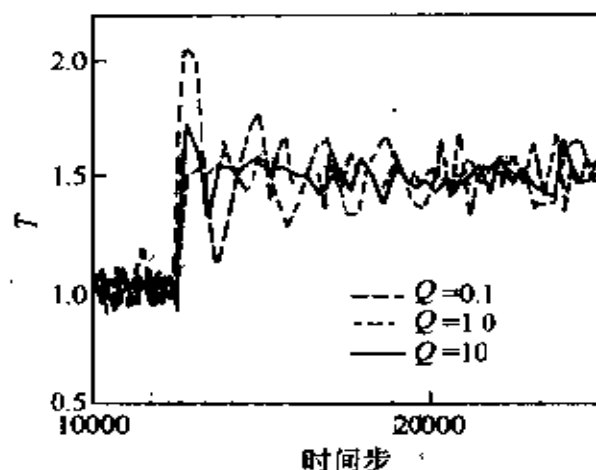


图 6-5 体系对强加的温度的突然增加的响应
不同的线表明了在不同的 Nose-Hoover 耦合常数 Q 时体系的
真实温度随时间步数的变化 (Lennard-Jones 流体,
 $\rho = 0.75$, $N = 256$)

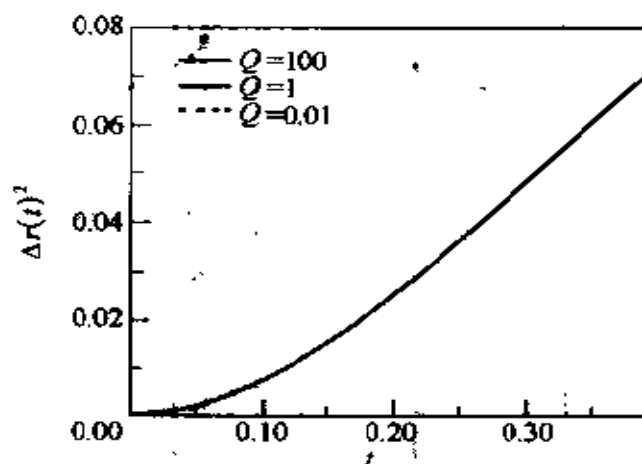


图 6-6 耦合常数 Q 对 Lennard-Jones
流体的均方位移的影响

$T = 1.0$, $\rho = 0.75$ 及 $N = 256$

6.1.3 Nose-Hoover 链

前面的例子中,已将 Andersen 和 Nose-Hoover 热浴用于 Lennard-Jones 流体。对这一体系,我们展示一些支持两种方法确实产生正则分布的证据。但有时 Nose-Hoover 热浴会遇到各态历经

性问题，并不能得到所需的分布。为了阐述这一点，考虑一个特别反常（但不是很不真实的）情况，即一维谐振子。

(1) 【实例研究 6-3】 [谐振子 (I)]

由于谐振子的运动方程可以解析得到，这一模型体系常用来检验算法。但谐振子也是一个很不典型的动力学体系。这在将热浴算法运用到该模型上时，会明显地表现出来。

谐振子的势能函数为

$$u(r) = \frac{1}{2} r^2$$

牛顿运动方程为

$$\dot{r} = v$$

$$\dot{v} = -r$$

如果在一套给定的初始条件下求解谐振子的运动方程，则可以在相空间中追溯体系的轨迹。图 6-7 以一种闭环形式显示了谐振子的典型的相空间轨迹，这是周期性运动的特征。用 Andersen 热浴（见 6.1.1 节）来模拟恒温时的谐振子是很容易的。这一轨迹也列于图 6-7 中。这种情况下，轨迹是未用线连起来的点。这是由于与热浴的随机碰撞。这一例子中，允许谐振子与热浴在每一时间步都相互作用。结果是相空间密度是离散的点的集合。最后的速度分布用高斯分布来构建。对位置我们也发现了高斯分布。

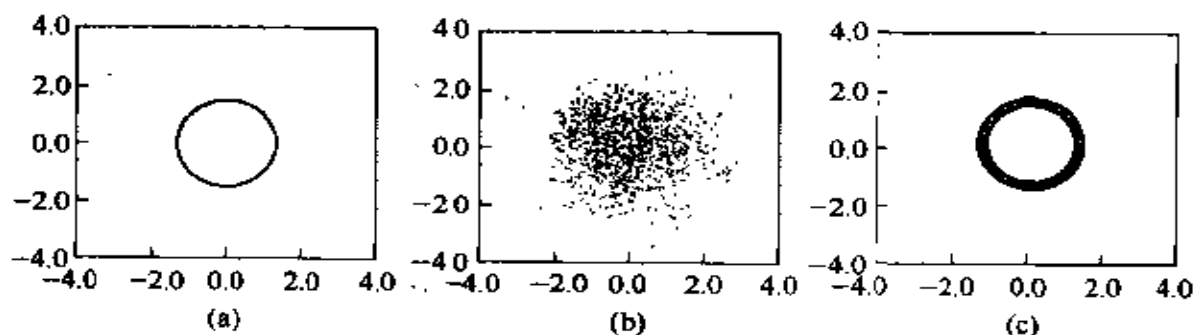


图 6-7 谐振子的轨迹

(a) 在微正则系综中；(b) 用 Andersen 方法；(c) 用 Nose-Hoover 方法。

y 轴为速度，x 轴为位置

也可以用附录 E2 中所描述的算法进行恒温 Nose-Hoover 模拟。

由 Nose-Hoover 方法产生的谐振子的典型轨迹也列于图 6-7 中。图 6-7 的最显著特征是，与 Andersen 方法不同，Nose-Hoover 方法在相空间并不能得到正则分布。即使是对于非常长的模拟，全部轨迹也会位于图 6-7 中相同的带状图形中，而且轨迹的带宽依赖于初始构型。Nose-Hoover 算法的这一非各态历经性首先由 Hoover^[120] 发现。Toxraerd 和 Olson 标明在模拟丁烷的真实模型时^[123]，也可观察到类似的效应。未发现正则分布的原因在于谐振子的动力学不能处于足够的混乱状态，得以在全部相空间中抽样。其结果是时间平均不等价于系综平均。然而，在导得 Nose 算法时，都假设这两种平均的等价性成立。

(2) Nose-Hoover 链

在大多数 MD 模拟研究中，如实例研究 5-2 中的 Lennard-Jones 流体的研究，粒子的运动足够随机以确保 Nose-Hoover 热浴确实产生一个正则分布。但正如实例研究 5-3 中所示，对小体系或高频振动模式，Nose-Hoover 热浴不能产生正则分布。当然，Andersen 热浴并没有这一问题，但它的动力学较不真实。为了避免 Nose-Hoover 热浴的各态历经性问题，Martyna 等^[124]提出了一种方法，Nose-Hoover 热浴与其他热浴，或者如果必要的话与一热浴链相耦合，这种耦合使热浴波动成为可能。而在原来的 Nose-Hoover 方法中，不发生热浴变量的波动。文献[124]表明这一原来的 Nose-Hoover 方法的普遍化仍能产生正则分布（只要它是各态历经的）。

与 M 个 Nose-Hoover 链相耦合的 N 个粒子体系的运动方程（用真实变量）可示为

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{p}_i / m_i \quad (6.1-29)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial U(\mathbf{r}^N)}{\partial \mathbf{r}_i} - \xi_1 \mathbf{p}_i \quad (6.1-30)$$

$$\dot{\xi}_1 = \frac{1}{Q_1} \left(\sum_i \mathbf{p}_i^2 / m_i - g k_B T \right) - \xi_1 \xi_2 \quad (6.1-31)$$

$$\dot{\xi}_j = \frac{1}{Q_j} \left(Q_{j-1} \xi_{j-1}^2 - k_B T \right) - \xi_j \xi_{j+1} \quad (6.1-32)$$

$$\dot{\xi}_M = \frac{1}{Q_M} (Q_{M-1} \xi_{M-1}^2 - k_B T) \quad (6.1-33)$$

对这些运动方程，有一个守恒的拟哈密顿函数

$$H_{\text{NHC}} = U(\mathbf{r}^N) + \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \sum_{j=1}^M \frac{Q_j \xi_j^2}{2} + g k_B T_{s_1} + \sum_{j=2}^M k_B T_{s_j} \quad (6.1-34)$$

可以用这一守恒的量来检验积分方法。为此必须同时解 s_j 的 M 个运动方程：

$$\dot{s}_j = \xi_j \quad (6.1-35)$$

尤应注意，附加的 $M-1$ 个运动方程构成了一个简单的一维链，因此它们在实现上相对简单。在附录 E2 中，描述了一个适用于有 Nose-Hoover 热浴链的速度 Verlet 算法。

(3) 【实例研究 6-4】 [谐振子 (II)]

谐振子是检验 Nose-Hoover 热浴链的明显的模型体系。如用一个有两个耦合参数的链，运动方程为

$$\dot{r} = v$$

$$\dot{v} = -r - \xi_1 v$$

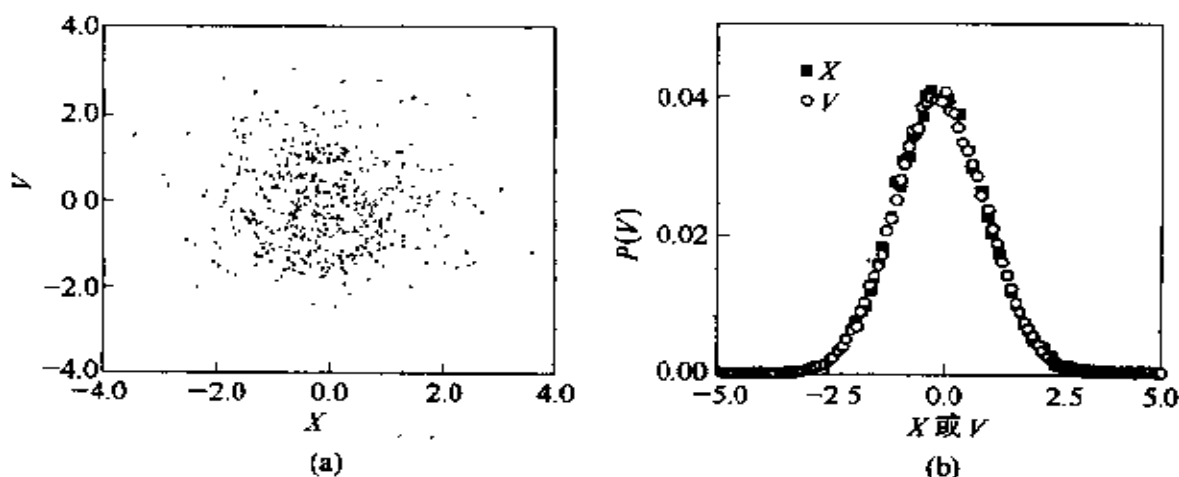


图 6-8 与 Nose-Hoover 热浴链相耦合的谐振子相空间轨迹的验证

(a) 显示了轨迹的一部分，点对应着连续的 10000 个时间步；(b) 表明了速度和位置的分布。由于单位选择的缘故，两个分布应都是等宽度的高斯分布

$$\dot{\xi}_1 = \frac{v_2 - T}{Q_1} - \xi_1 \xi_2$$

$$\dot{\xi}_2 = \frac{Q_1 \xi_1^2 - T}{Q_2}$$

Nose-Hoover 链产生的典型的轨迹列于图 6-8 中。谐振子的速度和位置的分布也列于图 6-8。与 Andersen 热浴的结果（见实例研究 6-3）相比，即便是对谐振子，Nose-Hoover 链也确实产生正则分布。

6.2 在线优化：Car-Parrinello 方法

至此，我们已考虑了将扩展的拉格朗日函数用到不同于微正则系综的模拟中。但扩展的拉格朗日函数的另一个重要应用是对执行受到费时的变分约束的模拟。Car 和 Parrinello^[114]在从头计算 MD 方法一文中首先将扩展的拉格朗日函数用于维持约束。Car-Parrinello 方法是一种 MD 方法，其中电子密度泛函理论（局部密度近似）用来实时计算价电子的能量和密度^[114]。假设体系处于电子的基态，且电子绝热地随着核运动。体系总处于电子基态的条件意味着电子能量最小化应在每一 MD 时间步进行。通常这需要一个迭代措施。而且这一能量最小化应执行到高准确度是很重要的，因为部分收敛的电子密度会滞后于核运动，因此对核施加一个系统的电力。基于扩展的拉格朗日函数方法，Car-Parrinello 所展示的是这一最小化的替代方案。在 Car-Parrinello 方法中，尽管在每一时间步，体系并不精确地在其基态上，且电子并不对核施加一个系统的电力，电子密度却在其最优绝热值附近波动，这是关键的一点。我们将更详细地讨论 Car-Parrinello 方法的这一方面，但并不在电子结构的计算上，因为这一话题超出了本书的范围。欲知 Car-Parrinello 方法用于电子结构计算详情的读者，可参阅 Galli 和 Pasquarello^[125]及 Remler 和 Madden^[126]的精彩评述。从头计算 (ab initio) MD 的最近的经典类似方法是由 Lowen^[127,128]开发用来模拟反离子筛分聚电解质胶体悬浮液的方法。在^[127]一文的方法中，反离子由经典的密度泛函理论来描述，且用扩展的拉格朗日函数方法来使反号离子

的自由能接近其最小值。

这里，我们考查一个将 Car-Parrinello 方法用于经典体系的稍显更简单的应用。与以前一样，这一方法的目标是用一个省时的扩展动力学方法来代替费时的迭代优化措施。作为一个特殊的例子，考虑一个点状可极化分子流体。该分子有一个并未指定的静态电荷分布（即，我们可以处理离子、偶极子或四极子）。记分子的极化率为 α 。体系的总动能为

$$U = U_0 + U_{\text{pol}}$$

式中 U_0 是不包括极化的那部分势能。诱导能 U_{pol} ^[129] 为

$$U_{\text{pol}} = - \sum_i \mathbf{E}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_i + \frac{1}{2\alpha} \sum_i (\boldsymbol{\mu}_i)^2$$

式中 $\mathbf{E}_i$ 是作用于粒子 i 上的局部电场， $\boldsymbol{\mu}_i$ 是由这一电场在粒子 i 上的诱导偶极。当然，局部场依赖于体系中所有其他电荷的值。比如，对偶极分子

$$\mathbf{E}_i = \mathbf{T}_{ij} \cdot \boldsymbol{\mu}_j^{\text{tot}}$$

式中 $\mathbf{T}_{ij}$ 是偶极-偶极张量， $\boldsymbol{\mu}_j$ 是 j 分子的总的（永久加诱导）偶极矩。假设诱导偶极绝热地跟随核运动，且 U_{pol} 总在其最小值。相对子 $\boldsymbol{\mu}_i$ 求 U_{pol} 的最小值，可得到

$$\boldsymbol{\mu}_i = \alpha \mathbf{E}_i \quad (6.2-1)$$

因此，为了适当地考虑一个 N 粒子体系的分子极化率，不得不在每一时间步解一个包含 $3N$ 个线性方程的方程组。如果迭代解这一方程组，必须保证解已经完全收敛，否则，局部场将会对诱导偶极施加一个系统的电力，体系将不能保持能量守恒。

现在考虑将 Car-Parrinello 方法用于优化问题。将扩展的拉格朗日函数法用于可极化的分子已由 Rahman 及其同事们^[130] 以及 Sprik 和 Klein^[131] 提出。其后一个与此相关的方法由 Wilson 和 Madden^[132] 所倡导。其基本思想是将诱导偶极看做包括在拉格朗日函数中的附加的动力学变量

$$L(\mathbf{r}^N, \boldsymbol{\mu}^N) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m \dot{\mathbf{r}}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N M \dot{\boldsymbol{\mu}}_i^2 - U \quad (6.2-2)$$

式中 M 是与偶极运动相联系的质量。由此拉格朗日函数可得下列偶极矩的运动方程

$$M\ddot{\mu}_i = \frac{\partial L}{\partial \mu_i} = -\frac{\mu_i}{\alpha} + E_i$$

方程右边可以看做是作用于偶极子上的广义力，在广义力恰好为零的极限时，恢复迭代方法。如果与偶极子动能相联系的温度足够低的话，偶极子将会在它们的最低能量构型附近波动。更重要的是，没有系统的曳力作用于偶极子上，因此体系的能量不会漂移。

为了确保偶极子确实接近于它们的基态构型，我们应当保持诱导偶极子自由度的温度较低。然而同时，偶极子应能迅速地（绝热地）适应改变以确保在整个模拟过程中维持能量最小的条件。这意味着与诱导偶极子相联系的质量应较小。总之，应做到

$$T_\mu \ll T_r$$

$$M \ll m$$

式中诱导偶极子的温度定义为

$$T_\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N M \dot{\mu}_i^2$$

此时，平动温度则与通常的动能相联系，

$$T_r = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m \dot{\mathbf{r}}_i^2$$

诱导偶极子的温度应比平动温度低得多的条件看起来是一个问题，因为在通常的模拟中，诱导偶极矩与平动运动的耦合会导致热交换。这一热交换会继续，直至诱导偶极子温度与平动温度相等为止。因此，看来我们不能固定诱导偶极子的温度而不依赖于平动温度。然而这里我们可以再次利用 Nose-Hoover 热浴。Sprik 和 Klein^[131]已向人们展示了可以用两个独立的 Nose-Hoover 热浴来控制平动温度和（低的）极化温度^[133]。选取合适的与诱导偶极相联系的质量 M ，以确保应选取使得极化松弛时间与液体中的最快松弛正好处在同一数量级。

第三部分

相 平 衡

7 自由能计算

计算机模拟的目标之一就是预测给定物质的相行为。用于研究相图的方法，主要依赖于相变的特征。尤其在研究一阶相变及其用于分析连续相变附近的临界现象方面，它们所使用的工具是十分不同的。本章仅讨论一阶相变。从计算的角度来看，连续相变与一阶相变没有太大的区别^[33~35,134]。但是，连续相变与自由能无关。

应用计算机分子模拟研究相变的最直接方法，即改变给定模型体系的温度、压力，然后只是简单地等待相变的发生。例如，准备一稳定的晶相，加热直至其熔化，就可以使用这种方法，而且在某些情况下，已经应用了这一方法^[76,77,135~139]。但是一般来说，它有一严重的缺点，即一阶相变通常会发生滞后现象。因此，若有一稳定相变出现的话，相变将不可逆地超出共存点。普遍发生于一阶相变中的滞后现象，其原因即是在共存相或其附近有一较大的自由能垒分开了两相。能垒高度由分开共存相的界面自由能决定，界面区域越大，自由能垒越高。所以，可以从一个已存在的界面开始来直接模拟一阶相变，也可用一界面完全消失的体系来模拟。

已有的一些研究共存相的方法并没有创建界面。在流体方面，最著名的方法就是 Panagiotopoulos 的 Gibbs 系综方法^[86,140~142]，将在第 8 章进行讨论。Gibbs 系综方法的主要局限性在于：当两相中的一相（至少一相）变得稠密（如为稠密液体、晶体或固体），以致两相间不能有效地进行粒子交换时，Gibbs 系综方法就会显得无能为力。

克服这一相共存问题中存在的局限性的一个较为直接的方法，就是 Kofke 开发的 Gibbs-Duhem 积分方法^[143~145]（详见 9.4 节）。

一旦确定了相包线中的一个点，就可以用这一方法追踪出其整个相包线。然而，Kofke 方法只能与在相包线上产生出初始点的一些方法结合起来使用。

早在 20 世纪 80 年代，Parrinello 和 Rahman^[92,93] 开发的 MD 方法专门用于固-固相变（详见 5.5 节）。这一方法可用于某些相变，在晶胞内没有分子的其他重排的情况下，这些相变会引起晶胞的畸变。即使是这些条件都满足，Parrinello-Rahman 方法也需要一些假设。需强调的是，当两固相具有非常不同的单位元胞时，则不能使用 Parrinello-Rahman 方法。

由上述讨论可知，必须用有效的方法来确定共存相曲线。以下将简要地回顾一下应用计算机模拟来研究一阶相变的几个方法。

7.1 热力学积分

当对几个相的相对稳定性感兴趣时，为什么自由能是至关重要的呢？根据热力学第二定律，对于一封闭体系，能量 E 、体积 V 及粒子数 N 固定不变，当体系处于平衡时，其熵 S 取最大值。从热力学第二定律出发，可以简单地导出与环境进行热、粒子或体积交换的体系的相应的平衡条件。特别地，若体系与一恒温热浴相接触，以致其温度 T 、体积 V 及粒子数 N 固定不变，则在体系处于平衡时，Helmholtz 自由能 $F \equiv E - TS$ 为最小。同样，对于一含有 N 个粒子的体系，在恒温恒压条件下，体系处于平衡时，Gibbs 自由能 $G \equiv F + pV$ 为最小。

如果希望了解在给定温度及密度的情形下，两相（分别用 α 、 β 表示）中的哪一相是稳定的，则只需简单地比较各相的 Helmholtz 自由能 F_α 及 F_β 的值。看来，似乎最明确要做的只是简单地通过计算机模拟来测定 F_α 及 F_β 。但模拟时要直接计算自由能（或熵）是不可能的。熵、自由能及其相关量并非是体系相空间坐标函数的简单平均，而是与受体系影响的相空间的体积直接相关。例如，在经典统计力学中，Helmholtz 自由能 F 与正则配分函数 $Q(N, V, T)$ 有直接的关系，见式 (2.1-14)

$$F = -k_B T \ln Q(N, V, T)$$

$$\equiv -k_B T \ln \left[\frac{\int \exp[-\beta H(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)] d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N}{\Lambda^{dN} N!} \right] \quad (7.1-1)$$

式中 d 为体系的维数。显然， $Q(N, V, T)$ 不是对相空间的正则平均的形式。这就是为什么不能通过模拟来直接得到 F , S , G 的原因。我们将这样一些量称之为直接与相空间体积有关的热力学量。

不能在模拟中直接得到这些热力学量，这并没有什么奇怪。在现实中，这些量也不能直接从实验中测得。所以，当考虑求算这些量的数值方法时，常可参照现实中是如何解决这一问题的。实验中一般通过确定自由能的某一导数，如关于体积 V 或温度 T 的导数，来间接得到这些量。

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{NT} = -p \quad (7.1-2)$$

和
$$\left(\frac{\partial (F/T)}{\partial (1/T)} \right)_{VT} = E \quad (7.1-3)$$

因为压力 p 及能量 E 是一力学量，所以可以在模拟中得到。在给定的温度及密度下，为了计算体系的自由能，可以在 V - T 图上找到一可逆路径，即将所考察状态与已知自由能的状态相连接构成一路径。沿着这一路径，可通过热力学积分法，也即对式 (7.1-2) 和式 (7.1-3) 进行积分，简单地计算出 F 的变化。已知某一物质的自由能的热力学状态甚少。其一为理想气体相；另一是低温下的谐振晶体相。其中一著名的例子就是通过对状态方程的积分来求得液体的自由能。在这种情况下，其参考态是理想气体。

计算机模拟时，情形与其十分相似。为了计算稠密液体的自由能，可以与很稀薄的气相构建一可逆路径，而并非真正需要与一理想气体相联结，但至少是一足够稀薄的状态以保证通过取压缩因子 $pV/(Nk_B T)$ 的维里展开的前两项，或通过其他计算化学势的方

法准确地计算出化学势 (例子详见 7.2.1 节及 7.2.3 节)。对于固体, 理想气体作为参考态显得不太有效, 应使用另一种方法, 此方面的问题的讨论详见第 9 章。

在模拟时, 并不局限于使用一物理的热力学积分路径, 即实验中能遵循的路径, 而是可以使用势能函数中的所有参数作为热力学变量。例如, 如果已知 Lennard-Jones 流体的自由能, 则可以通过在 Lennard-Jones 流体上计算加入偶极作用后引起的可逆功来确定 Stockmayer 流体的自由能^[146]。用于计算这种自由能差的方法, 即 Kirkwood 耦合参数方法^[147]。考查一含 N 个粒子、势能函数为 U 的体系。假设 U 与耦合参数 λ 满足线性关系, 且当 $\lambda = 0$ 时, U 对应于参考体系的势能 (用体系 I 表示), 而当 $\lambda = 1$ 时, 则为所考察的真实体系的势能 (用体系 II 表示)

$$\begin{aligned} U(\lambda) &= (1-\lambda)U_I + \lambda U_{II} \\ &= U_I + \lambda(U_{II} - U_I) \end{aligned} \quad (7.1-4)$$

在本例中, 体系 I 对应于 Lennard-Jones 流体, 而体系 II 对应于 Stockmayer 流体。假定体系 I 的自由能为已知 (从表达式或通过数值方法得到), 则相应于 0 与 1 之间的某一 λ 值的体系, 其配分函数 $Q(N, V, T, \lambda)$ 为

$$Q(N, V, T, \lambda) = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int \exp[-\beta U(\lambda)] d\mathbf{r}^N$$

Helmholtz 自由能 $F(\lambda)$ 对 λ 的导数, 可写为系综平均的形式,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda} \right)_{N, V, T} &= - \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln Q(N, V, T, \lambda) \\ &= - \frac{1}{\beta Q(N, V, T, \lambda)} \frac{\partial Q(N, V, T, \lambda)}{\partial \lambda} \\ &= - \frac{\int [\partial U(\lambda) / \partial \lambda] \exp[-\beta U(\lambda)] d\mathbf{r}^N}{\int \exp[-\beta U(\lambda)] d\mathbf{r}^N} \\ &= \left(\frac{\partial U(\lambda)}{\partial \lambda} \right)_\lambda \end{aligned} \quad (7.1-5)$$

式中 $\langle \dots \rangle_\lambda$ 表示具有势能函数 $U(\lambda)$ 为式 (7.1-4) 的体系

的系综平均。

通过对式 (7.1-5) 积分, 可以得到体系II和体系I的自由能差

$$F(\lambda = 1) - F(\lambda = 0) = \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} \left\langle \frac{\partial U(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda} d\lambda \quad (7.1-6)$$

不像自由能, 该结果的重要性在于, 它将自由能差表示成系综平均, 而系综平均可以通过模拟直接得到。一般只要 $U(\lambda)$ 可微, 且满足边界条件 $U(\lambda=0) = U_I$, $U(\lambda=1) = U_{II}$ 总可以对任意函数 $U(\lambda)$ (通常为非线性) 进行热力学积分。然而, 对式 (7.1-4) 进行线性内插尤为方便。因为这种情况下已知 $\partial^2 F / \partial \lambda^2$, 对式 (7.1-5) 直接差分, 表示如下

$$\left(\frac{\partial F^2(\lambda)}{\partial \lambda^2} \right)_{N, V, T} = -\beta \{ \langle (U_{II} - U_I)^2 \rangle_{\lambda} - \langle U_{II} - U_I \rangle_{\lambda}^2 \} \leq 0$$

总之 $(\partial F / \partial \lambda)$ 恒为递减函数。这一 Gibbs-Bogoliubov 不等式可用于测试模拟结果的可靠性及准确性。实际应用时, 式 (7.1-6) 的积分需进行数值积分, 如高斯求积。当然, 只有式 (7.1-6) 中的被积函数与 λ 有较好的函数关系时, 才能进行数值积分。然而, 在式 (7.1-6) 中, 当 $\lambda \rightarrow 0$ 时, $U(\lambda)$ 的线性参量化偶尔可能导致一弱的 (相对来说无害的) 奇异性, 这一点, 将在 9.2.1 节中作详细的讨论。热力学积分法的应用实例可参见文献 [148~161]。

人工热力学积分常用于计算相似却不同种分子间的超额自由能差, 而在生物分子模型化方面尤为重要^[162]。例如, 由此可以计算化合物分子对酶的键合强度方面的作用。在这类计算中, 热力学积分包括分子的一部分被另一构造基团逐渐替代的过程 (如 H 原子被转变成 CH_3 基团)。

值得注意的是, 基于式 (7.1-6) 的热力学积分法是本征态, 即自由能的导数可以通过一系列平衡模拟获得 (通过 Monte Carlo 方法或分子动力学 MD 方法)。Watanabe 和 Reinhardt^[163] 建议用本征动力学方法来计算自由能。此法也依赖于实际状态点与简单参考体系间的可逆过程的存在。然而, 文献 [163] 的方法是基于绝热变化的概念。如果封闭体系的哈密顿函数变化得足够慢

(与所考虑体系的最慢的自然时间尺度相比), 则体系的熵不变。实际上, 绝热变换在力学与热力学上的关系较弱是微妙的。在经典多体体系中, 其哈密尔顿函数的依时性外部扰动将不改变被体系占据的相空间的总体积。然而, 若外扰动太快, 则体系的最终能量将依赖于初始条件。因此, 起初被热力学变量 N, V, E 表征的体系, 将终止于并不与任何已知的系综相对应的状态。相比之下, 若哈密尔顿函数的变化确实是绝热的, 则体系的能量 E 为时间的单变量函数 $E(t)$ 。在每一时间步 t , 体系可以被一系列的参数 $N, V, E(t)$ 所表征, 而体系的熵仍为常数 (因为相空间体积守恒)。

从 N, V, E_1 表征的微正则体系转变为 N, V, E_2 体系的绝热变化的必要条件可作为计算机模拟的判据。理想的情况是, 具有能量 E_1 的不同构型应用这种绝热变化都将以相同的能量 E_2 为终态。如果这一条件不满足, 则说明变化过快。严格地说, 这种变化是非绝热的。然而 Watanabe 和 Reinhardt 指出, 实际应用中这一条件过于苛刻。可以证明平均终态能量 E_2 变得独立于具体的过程。在这一阶段, 对任意体系应用绝热热力学积分的优化方法相对来说还知之甚少。

显然, Watanabe 和 Reinhardt 方法是为 MD 模拟, 而并非为 MC 模拟开发的。然而, 这一方法并不局限于微正则系综, 可以扩展到其他系综 (如 NVT 系综)。在这些系综中, 它成了计算自由能差的方法^[163]。应当注意的是, 一些作者已经使用具有依时性哈密尔顿函数的 MD 模拟计算自由能差^[164]。尽管如文献 [163] 所指出的那样, 这些模拟可以从绝热变化方法得到, 但其精髓与 MC 方法相近。

7.2 化 学 势

在前面章节中, 讨论了几种直接的方法来计算多体体系的热力学性质。然而在许多情况下, 达到相同的结果而计算成本又较低的方法才是可行的。尤其在单次 MC 或 MD 模拟中, 存在几种方法来

测定给定样本的化学势。这似乎与 7.1 节中所阐述的在模拟中不能直接测定热力学性质的论点相矛盾。然而，仔细观察将会发现，我们测定的并非化学势本身，而是超额化学势，即给定样本的化学势与相同条件下理想气体的化学势之差。

7.2.1 粒子插入法

粒子插入法是一特别简单而又完美的用于测定纯流体或混合物样本的化学势的方法（通常称之为 Widom 方法^[165]）。作为该法的理论基础——统计机理十分简单。考虑样本 a 的化学势 μ_a 定义，将 μ 定义为

$$\mu_a = \left(\frac{\partial G}{\partial N_a} \right)_{p, T, N_b \neq a} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_a} \right)_{V, T, N_b \neq a} = \left(\frac{\partial S}{\partial N_a} \right)_{V, E, N_b \neq a} \quad (7.2-1)$$

式中 G ， F 及 S 分别为 Gibbs 自由能，Helmholtz 自由能及熵。本节重点讨论单组分体系。为简便起见，略去下标 a。首先，假设考虑一含 N 个原子的恒温体系，其直径为 L ，体积为 $V = L^d$ 。这一体系的经典配分函数可由下式给出

$$Q(N, V, T) = \frac{V^N}{\Lambda^{3N} N!} \int_0^1 \cdots \int_0^1 \exp[-\beta u(s^N; L)] ds^N \quad (7.2-2)$$

式中引入标度坐标 $s^N = r^N/L$ 。式 (7.2-2) 中的 $u(s^N; L)$ 表明 u 为粒子间实际距离而不是标度距离的函数。体系 Helmholtz 自由能的表达式为

$$F(N, V, T) = -k_B T \ln Q$$

$$\begin{aligned} &= -k_B T \ln \left(\frac{V^N}{\Lambda^{3N} N!} \right) - k_B T \ln \left\{ \int \exp[-\beta u(s^N; L)] ds^N \right\} \\ &= F_{id}(N, V, T) + F_{ex}(N, V, T) \end{aligned} \quad (7.2-3)$$

上式的最后一行将原先式中的 Helmholtz 自由能表示为两部分贡献项，即理想气体部分和超额部分。显然，对于足够大的 N ，从式 (7.2-1) 可以得出化学势的表达式

$$\mu = -k_B T \ln (Q_{N+1}/Q_N)$$

若将式 (7.2-3) 中的 Q_N 用显式表示, 则有

$$\begin{aligned} F(N, V, T) &= -k_B T \ln(Q_{N+1}/Q_N) \\ &= -k_B T \ln\left(\frac{V/\Delta^d}{N+1}\right) - k_B T \ln\left\{\frac{\int \exp[-\beta u(s^{N+1})] ds^{N+1}}{\int \exp[-\beta u(s^N)] ds^N}\right\} \\ &= \mu_{id}(\rho) + \mu_{ex} \end{aligned} \quad (7.2-4)$$

式 (7.2-4) 的最后一行, 将化学势分成理想气体贡献部分 μ_{id} 和超额部分 μ_{ex} 。因为 $\mu_{id}(\rho)$ 可以导出其解析式, 所以重点放在 μ_{ex} 的计算上。现在, 将 $N+1$ 个粒子体系的势能分解成 N 个粒子体系的势能加上第 $N+1$ 个粒子与其他 N 个粒子的相互作用: $\Delta u \equiv u(s^{N+1}) - u(s^N)$ 。使用这种分解的方法, 可以将 μ_{ex} 写成

$$\mu_{ex} = -k_B T \ln \int \langle \exp(-\beta \Delta u) \rangle_N ds_{N+1} \quad (7.2-5)$$

式中 $\langle \cdots \rangle_N$ 表示对 N 个粒子体系的构型相空间的正则系综平均。这一表达式的重要意义在于将 μ_{ex} 表示为系综平均, 而系综又可以通过常规的 Metropolis 方法^[6]来抽样。式 (7.2-5) 中平均的显著特点就是它与计算机模拟中通常被抽样的量不同, 必须计算对第 $N+1$ 个粒子的空间位置进行积分的平均。这最后的积分项可通过强制性 (非权重) MC 抽样法进行抽样。实际应用中, 其过程如下: 对 N 个粒子的体系进行一常规的 NVT 系综 MC 模拟, 模拟中每一固定的间隔随机地产生 s_{N+1} 的坐标 (s 为标度坐标)。对 s_{N+1} 计算 $\exp(-\beta \Delta u)$ 。通过 $\exp(-\beta \Delta u)$ 对所有产生的尝试位置进行平均, 即可得到式 (7.2-5) 的平均值。所以, 得到的平均值实际上是与 N 个粒子体系中随机插入一粒子相关的玻尔兹曼因子平均, 可是从不接受任何这种粒子的尝试插入, 因为我们不必再计算任何在式 (7.2-5) 中需要的样本平均。Widom 法提供了一非常行之有效的方法来计算 (不太稠密的) 原子或简单分子的化学势。算法 7-1 论述了在模拟中如何来使用这种方法。

算法 7-1 Widom 测试粒子插入法

Subroutine Widom	通过插入测试粒子来计算超额化学势
xtest = box*rant()	随机产生一位置
call ener(xtest, entest)	计算能量
wtest = wtest + exp(- beta*entest)	更新式(7.2-5)中的玻尔兹曼因子
return	
end	

算法注解

1) 这一算法列出了 NVT 系综的 Widom 测试粒子法的基本框架。这一子程序通常在 MC 模拟的抽样步骤中调用, 如算法 3-1 中的 Sample 子程序通常需插入许多这种测试粒子以得到可靠的统计。

2) 超额化学势满足 $\beta\mu_{ex} = -\ln(w_{test}/M)$; 式中 M 为插入测试粒子的总次数, $\beta\mu_{ex}$ 的精度可用 $\sigma_{\beta\mu_{ex}} = \sigma_{wtest}/w_{test}$ 作估算。

3) 子程序 ener 用于计算测试粒子的能量。注意测试粒子的插入是虚拟的且从不被接受。

4) 对子成对分子的作用, 计算化学势时可近似地通过尾部校正来修正分子间相互作用受截断的影响。这一校正的计算为每个粒子势能的两倍大 (可见实例研究 7-1)。

这些式子从空间均相体系获得。Widom^[166]也考虑了空间非均相体系的情况。这时, μ_{ex} 是空间位置 r 的显函数。然而, 在体系处于平衡时, 其化学势本身是一常数, 即

$$\mu = k_B T \ln \left(\frac{\rho(r)}{\langle \exp[-\beta \Delta u(r)] \rangle_N} \right)$$

【实例研究 7-1】 化学势: Widom 法

在本实例研究中, 用 Widom 测试粒子插入法来确定 Lennard-Jones 流体的超额化学势。所用算法结合了 NVT 系综 MC 模拟的基本算法 (算法 3-1 及算法 3-2) 与确定超额化学势的算法 7-1。

化学势的尾部校正类似却又不同于势能的尾部校正。在 Widom 测试粒子法中, 能量差由下式表示

$$\Delta u = u(s^{N+1}) - u(s^N)$$

尾部校正为

$$\begin{aligned}
 \beta\mu^{\text{tail}} &= u(s^{N+1})^{\text{tail}} - u(s^N)^{\text{tail}} \\
 &= (N+1)u^{\text{tail}}(N+1)/V - Nu^{\text{tail}}(N/V) \\
 &= \left[(N+1) \frac{N+1}{V} - N \frac{N}{V} \right] \frac{1}{2} 4\pi \int_{r_c}^{\infty} r^2 dr \\
 &\approx \frac{2N}{V} \frac{1}{2} 4\pi \int_{r_c}^{\infty} r^2 u(r) dr \\
 &= 2u^{\text{tail}}(\rho)
 \end{aligned} \tag{7.2-6}$$

在实例研究 4-7 中，应用了巨正则系综 MC 模拟以确定 Lennard-Jones 流体的状态方程。巨正则系综中，化学势及温度是给定的（密度由模拟来确定）。当然，在模拟时，也用 Widom 法计算化学势。图 7-1 所示为给定的与模拟计算的化学势的比较。

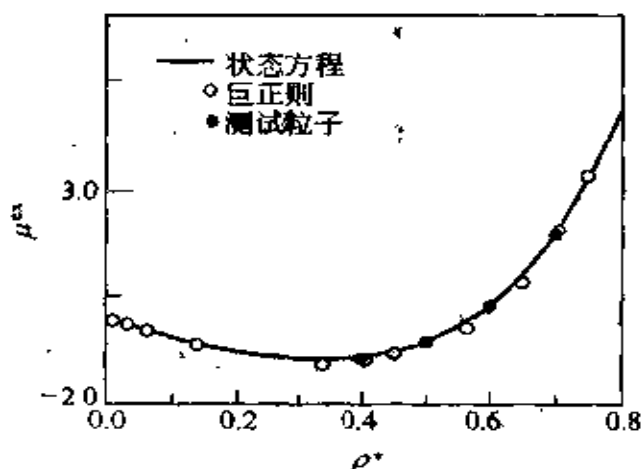


图 7-1 超额化学势

7.2.2 其他系综

Widom 法可以扩展到其他系综，尤其对 NpT 及 NVE 系综来说，相对较为直接。然而，对于这些系综仅用式 (7.2-5) 是不正确的，因这一点在文献中不总是完全感兴趣，故将在此简要讨论 Widom 法在 NpT 系综^[167,168] 及 NVE 系综^[149,169,170] 中的应用。为了得到 NpT 系综中化学势的表达式，可从 Gibbs 自由能的表达式开始

$$G(N, p, T) = -k_B T \ln \left\{ \int \frac{V^N \exp(-\beta p V)}{\Lambda^{dN} N!} dV \int \exp[-\beta u(s^N; V)] ds^N \right\}$$

计算 $\mu = (\partial G / \partial N)_{p, T}$ 。与 NVT 系综的情况完全类似，此时化学势

$$\mu = G(N+1, p, T) - G(N, p, T)$$

则

$$\begin{aligned} \mu &= -k_B T \ln \left\langle \frac{V}{\Lambda^{d(N+1)}} \int \exp(-\beta \Delta u) ds_{N+1} \right\rangle \\ &= -k_B T \ln(k_B T / p \Lambda^d) - k_B T \ln \\ &\quad \left\langle \frac{p V}{(N+1) k_B T} \int \exp(-\beta \Delta u) ds_{N+1} \right\rangle \\ &= \mu_{id}(p) + \mu_{ex}(p) \end{aligned} \quad (7.2-7)$$

必须注意两点，首先，现在所定义的理想气体参考态与所研究体系具有相同的压力而不是相同的平均密度；其次，求平均的波动量不再是 $e^{-\beta \Delta u}$ 而是 $V e^{-\beta \Delta u}$ 。实际上，若可能出现大的体积波动（如临界区），则式（7.2-7）中只有扰动的体积项才是至关重要的，但常常精确计算化学势以确定接近临界点时的相变。

在恒 NVE 系综中，即已被常规的 MD 模拟所证明的系综中，从以下关系式开始：

$$\mu / T = -(\partial S / \partial N)_{VE}$$

微正则系综中，熵与所有可得的状态总数 $\Omega(N, V, E)$ 有关，即 $S = k_B \ln \Omega(N, V, E)$ 。 $\Omega(N, V, E)$ 的经典表达式为

$$\Omega(N, V, E) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \delta[H(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) - E] d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \quad (7.2-8)$$

其导出过程与先前的一样，但现在必须计算 $\Omega(N+1, V, E) / \Omega(N, V, E)$ ，这略为有些繁琐^[149]。在此，仅引用其最终结果

$$\beta \mu_{ex} = -\ln \left\{ \langle T \rangle^{-\frac{3}{2}} \langle T^{\frac{3}{2}} \exp(-\Delta u / k_B T) \rangle \right\} \quad (7.2-9)$$

式中 T 为（波动）温度（因其由粒子的瞬时动能决定）。当体系的热容较大时，这种波动也趋于增大^[74]。

对有限的周期体系进行广泛的超额化学势的研究表明超额化学

势相当强烈地依赖于体系的尺度^[84,171]。计算机模拟进行的是一典型的周期体系，其基本元胞包含 $10^2 \sim 10^3$ 个粒子，同时，作一修正至无限体系，所以其体系是一大的体系。当然，可通过模拟不同的粒子数 N 用经验来估算体系尺度的校正，但这种方法很耗时。因为可根据模拟相对较小的体系中获得的结果来估计热力学极限时的化学势，若可以直接估计体系尺度的校正，显然是较为方便的。事实上，Siepmann 等^[172] 已导出了一以 $O(1/N)$ 表示与体系尺度相关的超额化学势表达式

$$\Delta\mu_{\text{ex}}(N) = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right) \left[1 - k_B T \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right) - \rho k_B T \frac{(\partial^2 p / \partial \rho^2)}{(\partial p / \partial \rho)^2} \right] \quad (7.2-10)$$

详见文献 [172]。这一表达式与一维硬针分子的结果相当吻合，也与二维的硬碟分子获得的数值结果吻合得相当好。

可将粒子插入法作一改进以用来确定混合物中样本 α 及 β 的化学势差。在这种情况下，尝试扰动包括样本 α 的一个粒子转换成样本 β 的粒子（当然，从不接受这样的尝试移动），具体细节读者可参见文献 [168, 173]。最后应当强调的是，粒子的插入和交换方法并不局限于测定化学势。实际上，一大类偏摩尔量，如偏摩尔熵 h_a 或偏摩尔体积 v_a 都可以用这种方法来测定^[168,174]。

7.2.3 重叠分布法

读者也许想知道为什么在先前的章节中讨论的只是企图将一粒子加入体系中的尝试移动，而不是相反的移动。毕竟，化学势也可写作

$$\begin{aligned} \mu &= +k_B T \ln(Q_N / Q_{N+1}) \\ &= \mu_{\text{id}} + k_B T \ln \langle \exp(+\beta \Delta u) \rangle_{N+1} \end{aligned} \quad (7.2-11)$$

式中 Δu 表示第 $N+1$ 个粒子与其余 N 个粒子的相互作用能。似乎式 (7.2-11) 可以通过直接的 Metropolis MC 抽样。然而，一般并非如此。其理由是，原则上函数 $\exp(\beta \Delta u)$ 是无界的，随着 Δu 的增大， $\exp(\beta \Delta u)$ 会变成任意地大。顺便说一句，对 $\exp(-\beta \Delta u)$ 却不一样。因为体系必须满足经典统计机理所描述的条件之一就是势能函数有一较低的界限；式 (7.2-11) 的问题在于很

大的积分值恰好与很小的玻尔兹曼因子 $O[\exp(-\beta\Delta u)]$ 相一致 (其中玻尔兹曼因子是在 Monte Carlo 模拟运行中决定某一构型被抽样到的概率)。结果模拟时式 (7.2-11) 中对平均不容忽视的一部分贡献来自于几乎不或实际上从不被抽样到的那部分构型空间。硬球提供了一很好的说明, 因为非重叠硬球的势能函数总是为零, 所以式 (7.2-11) 中对于稠密的硬球流体, 其简单的 MC 抽样总是得到一不敏感的估计 $\mu_{\text{ex}} = 0$ (然而事实上, 在凝固时 $\mu_{\text{ex}}/k_B T$ 约为 15)。对从包含粒子的插入与删除的模拟过程中获得化学势的方法^[175,176], Shing 和 Gubbins 对其作了简要的说明。然而, 我们发现根据前文来讨论测定自由能差的一般性问题是便利的。首先, 介绍一下 Bennett^[177] 开发的重叠分布法。

考虑两粒子数为 N 的体系, 分别表示为 0、1, 其配分函数为 Q_0 、 Q_1 。为方便起见, 假设两体系具有相同的体积 V , 但这并不是必要条件。从式 (5.4-4) 可得到自由能差 $\Delta F = F_1 - F_0$ 为

$$\begin{aligned}\Delta F &= -k_B T \ln(Q_1/Q_0) \\ &= -k_B T \ln \left[\frac{\int \exp[-\beta u_1(s^N)] ds^N}{\int \exp[-\beta u_0(s^N)] ds^N} \right] \quad (7.2-12)\end{aligned}$$

假设对体系 1 的构型空间进行抽样 (如 Metropolis 抽样), 对于体系 1 抽样中每一访问的构型可以计算相同构型下体系 0 的势能 $u_0(s^N)$, 由此得到势能差 $\Delta u = u_1(s^N) - u_0(s^N)$ 。用这一信息来构建测定势能函数差 Δu 的概率密度的直方图, 用 $p_1(\Delta u)$ 表示这一概率密度。对于正则系综, $p_1(\Delta u)$ 可表示为

$$p_1(\Delta u) = \frac{\int \exp(-\beta u_1) \delta(u_1 - u_0 - \Delta u) ds^N}{q_1} \quad (7.2-13)$$

式中用除 q 的方式 (如 $q_1 = \int \exp[-\beta u_1(s^N)] ds^N$) 来表示标度的配分函数的构型部分。式 (7.2-13) 中的 δ 函数可以在玻尔兹曼因子中对 u_1 减去 $u_0 + \Delta u$, 因此,

$$\begin{aligned}
p_1(\Delta u) &= \frac{\int \exp[-\beta(u_1 + \Delta u)] \delta(u_1 - u_0 - \Delta u) ds^N}{q_1} \\
&= \frac{q_0}{q_1} \exp(-\beta \Delta u) \\
&\quad \frac{\int \exp[-\beta(u_1 + \Delta u)] \delta(u_1 - u_0 - \Delta u) ds^N}{q_0} \\
&= \frac{q_0}{q_1} \exp(-\beta \Delta u) p_0(\Delta u) \quad (7.2-14)
\end{aligned}$$

式中 $p_0(\Delta u)$ 是找到体系 1 和 0 间的势能差 Δu 的概率密度, 而玻尔兹曼抽样在体系 0 可得的构型中进行, 因为体系 1 和 0 的自由能差可简单地表示为

$$\Delta F = -k_B T \ln(q_1/q_0)$$

从式 (7.2-14) 可以发现

$$\ln p_1(\Delta u) = \beta(\Delta F - \Delta u) + \ln p_0(\Delta u) \quad (7.2-15)$$

在实际情况中, 为了从式 (7.2-15) 中得到 ΔF , 可以方便地定义两个函数 f_0 及 f_1 :

$$f_0(\Delta u) = \ln p_0(\Delta u) - \frac{\beta \Delta u}{2}$$

$$f_1(\Delta u) = \ln p_1(\Delta u) + \frac{\beta \Delta u}{2}$$

因此有

$$f_1(\Delta u) = f_0(\Delta u) + \beta \Delta F$$

假设测定到了两体系各自的 f_0 及 f_1 (其一为体系 0 中抽样, 另一个为体系 1 中抽样), 为得到 ΔF 可通过拟合 f_0 及 f_1 这两个仅常数不一样的 Δu 的函数多项式。两多项式的常数项可产生一估计的 ΔF 。注意, 为了进行这种拟合, 甚至不必考虑可测得 f_0 及 f_1 的 Δu 的存在范围。但缺乏这一重叠范围时, 统计精度通常不太好。

现考虑粒子的插入-删除问题。假设体系 1 有 N 个相互作用粒子, 而体系 0 有 $N-1$ 个相互作用粒子及 1 个理想气体粒子, 则两体系的自由能差显然等于 μ_{ex} 。对此情况, 应用式 (7.2-15), 有

$$\beta\mu_{\text{ex}} = f_1(\Delta u) - f_0(\Delta u) \quad (7.2-16)$$

式 (7.2-16) 等价于 Shing 和 Gubbins 得到的结果。应用重叠分布法, 结合尝试粒子插入-删除法可得到较准确的化学势估算, 这是可能的。在 7.3.1 节中, 讨论了将 Bennett 方法扩展到多直方图法, 同时对该领域的最新发展作了简要论述^[34,178]。

【实例研究 7-2】 化学势: 重叠分布

在实例研究 7-1 中, 应用 Widom 测试粒子法来确定 Lennard-Jones 流体的化学势, 但该方法不适用于高密度流体。对于高密度流体, 大多数测试粒子能量很高, 以至可以忽略式 (7.2-5) 中的玻尔兹曼因子, 同时可找到流体中对这一玻尔兹曼因子具有非零贡献的空穴。然而, 因为很少有机会能够观察到这些非零贡献, 所以抽样计算超额化学势的统计准确度将较低, 重叠分布法对发现这种抽样问题提供了一好的分析工具。

对于重叠分布法, 必须进行两次模拟: 针对 $N+1$ 个粒子的体系 (体系 1) 的模拟, 在包含 N 个粒子及 1 个理想气体的体系 (体系 0) 中进行的模拟。对于每一个体系, 确定式 (7.2-13) 及式 (7.2-14) 能量差的分布。对于体系 1, 能量差被定义为当一个粒子被转换成理想气体粒子时体系总能量的改变。我们必须作一该体系粒子能量的直方图, 算法 3-2 可较方便地实现。算法 3-2 中, 随机选取的粒子能量在这一粒子作离开的尝试以前即被计算出能量分布 $p_1(\Delta u)$ 。

对于体系 0, 我们必须确定, 当理想气体粒子转换成有相互作用的粒子时, 体系 0 的总能量差 Δu 。这一能量差等于 Widom 方法 (7.2.1 节) 中测试粒子的能量, 同时当确定 $p_0(\Delta u)$ 时, 可从 Widom 粒子插入法中得到超额化学势 μ_{ex} 的估算值。

图 7-2 给出了 $\rho = 0.7$ 及 $\rho = 1.0$ 时 Lennard-Jones 流体的 $f_0(\Delta u)$, $f_1(\Delta u)$ 及 $\mu_{\text{ex}}(\Delta u)$ [见式 (7.2-16) 定义] 与 Δu 的函数关系图。为了比较, 同时示出了应用 Widom 粒子插入法得到的结果。图中当 $\rho = 0.7$ 时, 有一足够大的两函数重叠的能量差范围 ($-10 < \Delta u < -5$), 所以重叠分布函数法的结果与 Widom 方法的

结果吻合较好。在 $\rho = 1.0$ 时, 重叠范围仅限于直方图 p_0 及 p_1 的侧翼, 而在侧翼处统计准确度较低。因此对 $\mu_{ex}(\Delta u)$ 的估算不是一常数 (而本身应该是常数), 而是明显地与 Δu 有关, 而且重叠分布法的结果与 Widom 粒子插入法的不一致。

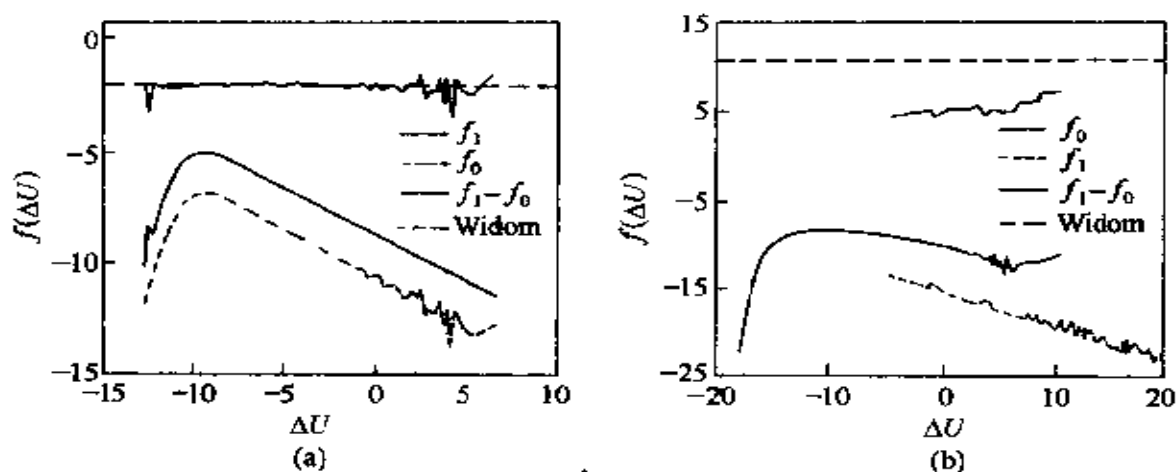


图 7-2 $T=1.2$ 时用重叠分布函数法及 Widom 测试粒子法

测定 Lennard-Jones 流体化学势的比较

实线为粒子插入结果, 虚线为重叠分布法 ($\beta\mu_{ex} = f_1 - f_0$) 得到的结果。 $\beta\mu_{ex}$ 的单位与 $f(\Delta u)$ 同。(a) 相应于中等密度的情况 ($\rho = 0.7$), 此时, 分布相重叠且两种方法产生同样的结果; (b) 则为密度 $\rho = 1.0$ 时的液体, 此时插入概率很低, f_0 及 f_1 的分布几乎不重叠。 $\beta\mu_{ex}$ 的两种不同估算结果不一致

应予注意, 应用重叠分布法, 必须进行两次独立的模拟以确定超额化学势。读者也许会认为粒子的插入-删除直方图只需在 N 个粒子的体系中模拟就可得到。如果从 $N+1$ 个粒子的体系及 N 个粒子的体系中删除粒子没有区别的话, 则确实如此。然而, 重叠分布法通常应用于只有几百个粒子及密度相对较高的体系中。在这些条件下, 可以感知到 μ_{ex} 对体系尺度的依赖。否则, 在单次模拟中要保持对 $p_0(\Delta u)$ 及 $p_1(\Delta u)$ 的跟踪, 只需简单地检查其两分布间是否重叠就足够了。

7.3 其他自由能方法

本节介绍逾越能垒问题的较为重要的自由能方法 (也可见第

11章),也就是说或者计算两个状态(相、构象)间的自由能垒,或者计算不能用常规的方法平衡的体系的自由能(因为这体系的自由能能量曲线由被高能垒分开的许多能谷组成)。所以本节讨论的数值方法并不是专门针对计算自由能开发的,同时也适用于玻璃态体系。这是较为一般的问题,应尤为注意。然而,我们以7.2.3节中的重叠分布法的简单拓展开始,在该节仅侧重于方法的应用以计算两体系间的自由能差。现将以一般的形式及不同的内容,即作为一研究高自由能垒的方法来讨论该方法。这种能垒不能用常规的 Monte Carlo 或分子动力学模拟进行研究,因为自发的波动将体系引入能垒峰的概率小至几乎为零。

7.3.1 多直方图

如7.2.3节所示,重叠分布函数法即使在两个分布并不真正重叠时也能使用,然而,它们不应相隔太远。在 f_0 及 f_1 间有较大的间隔时,对哈密尔顿函数的中间值进行一附加的模拟通常是有效的。由此可得到一系列分布函数 $f_0, f_1, f_2 \cdots f_n$,以致 f_0 与 f_1 重叠, f_1 与 f_2 重叠等等。于是体系0与体系 n 的自由能差可通过 $\Delta F_{0,1} + \Delta F_{1,2} + \cdots + \Delta F_{n-1,n}$ 得到。这一问题的问题在于每个自由能差 $\Delta F_{i,i+1}$ 的统计误差在最后结果中以二次项的形式累加。值得欣慰的是,已有方法来防止这类误差的传播,其中一个方法就是由Fernenberg和Swendsen^[178]建议的,在不假设任何特殊的函数形式的情况下,基于直方图来构建一自洽估计。接下来,定义所考虑的较为一般形式的分布就方便了。假设所研究的原先体系用势能函数 u_0 来表征。现定义一组 n 个由势能函数 $u_i \equiv u_0 + w_i$ ($i = 1, 2 \cdots n$)表征的相关模型。例如 w_i 可以是 $\lambda_i (u_1 - u_0)$,其中 $0 < \lambda < 1$,可以选择 w_i 为一些序参数或反应坐标的 $Q(r^N)$ 的函数。不失一般性,可采用后者,因为 $w_i = \lambda_i (u_1 - u_0)$ 可以解释为序参数 $Q(r^N) \equiv u_1 - u_0$ 的函数。现考虑将直方图 $p_i(Q)$ 定义成如下的形式:

$$p_i(Q) = \frac{\int \exp[-\beta(u_0 + w_i)] \delta[Q - Q(r^N)] dr^N}{Z_i}$$

式中 Z_i 由下式给出：

$$Z_i \equiv \int \exp[-\beta(u_0 + w_i)] dr^N \quad (7.3-1)$$

原先体系由序参数分布表征

$$p_0(Q) = \frac{\int \exp[-\beta u_0] \delta[Q - Q(r^N)] dr^N}{Z_0}$$

在某些情况，我们对比率 Z_0/Z_n 感兴趣，因为它决定体系 0 和 n 间的自由能差。但是，通常分布函数 $p_0(Q)$ 本身是最为关心的，因为它允许我们计算作为序参数 Q 的函数的原始体系的 Landau 自由能 $F_{\text{Landau}}(Q) = -k_B T \ln p_0(Q)$ 。

以下讨论自洽直方图法。

在模拟中，直方图 $p_i(Q)$ 通过测定 $H_i(Q)$ 加以估计， $H_i(Q)$ 是势能函数为 $u_0 + w_i$ 的体系的值在 Q 和 $Q + \Delta Q$ 数量级之间的次数。若在直方图 i 中收集到的点数用 M_i 表示，则

$$p_i(Q) \Delta Q = \langle H_i(Q) \rangle / M_i$$

式中 $\langle \dots \rangle$ 表示系综平均。当然，在有限长度的模拟中，比值 $H_i(Q) / M_i$ 将在 $p_i(Q) \Delta Q$ 附近波动。若假设在直方图 i 中的点数用泊松分布确定，则 $p_i^{\text{est}}(Q) \Delta Q$ 的方差，即 $p_i(Q) \Delta Q$ 的估计可由下式给出

$$\frac{\langle H_i^2(Q) \rangle - \langle H_i(Q) \rangle^2}{M_i^2} = \frac{\langle H_i(Q) \rangle}{M_i^2} = \frac{p_i(Q) \Delta Q}{M_i} \quad (7.3-2)$$

不失一般性，假设选择单位使得 $\Delta Q = 1$ 。当然这种选择并非必不可少，但其简化了表达式，且不影响结果。一旦得到了一组直方图，就可以试图结合其信息来得到 $p_0(Q)$ 的估计值，或者用同样的方法得到 $F_{\text{Landau}}(Q)$ 的估计值。首先应该注意，原则上 p_0 可以从每一直方图 $p_i(Q)$ 重新构设，尽管实际上并非如此：

$$p_0(Q) = \exp(+\beta W_i) \frac{Z_i}{Z_0} p_i^{\text{est}}(Q) \quad (7.3-3)$$

实际上，这种方法几乎从不发挥作用，因为 $p_0(Q)$ 及 $p_i(Q)$ 不为零的 Q 值范围不必重叠。因此，对 $p_0(Q)$ 的大部分重要贡

献来自于 $\exp(+\beta w_i)$ 很大而 $p_i(Q)$ 几乎小至为零的 Q 值范围, 我们将试图通过基于不同直方图的估算的线性结合来构建 $p_0^{\text{est}}(Q)$ 的估计值。

$$p_0^{\text{est}}(Q) = \sum_{i=1}^n w_i(Q) \exp(+\beta W_i) \frac{Z_i}{Z_0} p_i^{\text{est}}(Q) \quad (7.3-4)$$

式中 $w_i(Q)$ 为一尚未确定的权重函数, 它满足条件

$$\sum_{i=1}^n w_i(Q) = 1 \quad (7.3-5)$$

应予注意, 这一阶段比率 Z_i/Z_0 的值也尚未知。现选择一权重 $w_i(Q)$ 以致 $p_0^{\text{est}}(Q)$ 的估计方差为最小, 基于不同的模拟中波动为非相关的这一事实, 方差可以由下式给出

$$\begin{aligned} & \langle p_0^{\text{est}}(Q)^2 \rangle - \langle p_0^{\text{est}}(Q) \rangle^2 \\ &= \sum_{i=1}^n w_i^2(Q) \exp(+\beta W_i) \left(\frac{Z_i}{Z_0} \right)^2 \langle p_i^{\text{est}}(Q)^2 \rangle - \langle p_0^{\text{est}}(Q) \rangle^2 \\ &= \sum_{i=1}^n w_i^2(Q) \exp(+\beta W_i) \left(\frac{Z_i}{Z_0} \right)^2 p_i(Q) / M_i \\ &= p_0(Q) \sum_{i=1}^n w_i^2(Q) \exp(+\beta W_i) \frac{Z_i}{Z_0} / M_i \end{aligned} \quad (7.3-6)$$

式中最后一行, 应用了式 (7.3-2) 及式 (7.3-3)。接下来, 必须确定满足 $p_0^{\text{est}}(Q)$ 的最小方差的 $w_i(Q)$ 。对式 (7.3-2) 进行差分, 并在式 (7.3-5) 的约束条件下得到

$$w_i(Q) = \alpha \exp(+\beta W_i) M_i \frac{Z_0}{Z_i} \quad (7.3-7)$$

式中 α 为一待定系数, 可通过 $p_0^{\text{est}}(Q)$ 的归一化条件来确定:

$$\alpha = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \exp(-\beta W_i) M_i Z_0 / Z_i} \quad (7.3-8)$$

将式 (7.3-7) 代入式 (7.3-4) 中可得

$$p_0^{\text{est}}(Q) = \frac{\sum_{i=1}^n H_i(Q)}{\sum_{i=1}^n \exp(-\beta W_i) M_i Z_0 / Z_i} \quad (7.3-9)$$

最后须确定 Z_i 的值, 这可以通过将式 (7.3-9) 及式 (7.3-3) 代入 Z_i 的定义式 [式 (7.3-1)] 得到:

$$\begin{aligned} Z_i &= \int \exp[-\beta(u_0 + W_i)] dr^N \\ &= \int Z_0 p_0(Q) \exp(-\beta W_i) dQ \\ &= \int \exp(-\beta W_i) \frac{\sum_{j=1}^n H_j(Q)}{\sum_{k=1}^n \exp(-\beta W_k) M_k / Z_k} dQ \quad (7.3-10) \end{aligned}$$

这是一关于 Z_i 的隐式, 必须自洽地解出 Z_i 。事实上, 不能确定所有 Z_i 的绝对值, 而只能得到其比值。所以可设定 Z_i 中的某个, 如 Z_1 为常数, 则直到自洽条件满足时, 可以解出一组非线性方程 (7.3-10) 的其余的 Z_i 值。因此, 体系 n 及体系 1 间的自由能差可以简单地由下式算出: $\Delta F = -k_B T \ln (Z_n / Z_1)$ 。

为了给出一特殊的例子, 假设只模拟了势能函数分别为 u_1 及 $u_2 = u_1 + \Delta u$ 的两个体系, 即体系 1 和体系 2。而且为简单起见, 假设两个模拟得到的直方图项目数 ($M = M_1 = M_2$) 相同, 则式 (7.3-10) 变成

$$\begin{aligned} Z_2 &= \int \exp(-\beta \Delta u) \frac{H_1(\Delta u) + H_2(\Delta u)}{M[1/Z_1 + \exp(-\beta \Delta u)]/Z_2} d\Delta u \\ \frac{Z_2}{Z_1} &= \int \exp(-\beta \Delta u) \frac{p_1(\Delta u) + p_2(\Delta u)}{[1 + \exp(-\beta \Delta u)](Z_1/Z_2)} d\Delta u \quad (7.3-11) \end{aligned}$$

应用 $\beta \Delta F = -\ln (Z_2 / Z_1)$, 将式 (7.3-11) 重写为

$$\int \frac{p_1(\Delta u)}{1 + \exp[-\beta(\Delta u - \Delta F)]} d\Delta u = \int \frac{p_2(\Delta u)}{1 + \exp[-\beta(\Delta u - \Delta F)]} d\Delta u$$

等价于 Bennett 接受率法^[177]中应用满足 ΔF 自洽性条件来求解的方程。Bennett 接受率法将在 7.3.2 节中讨论。这令人有些惊奇, 因为接受率法被开发用来使两体系的自由能差的估计误差达最小。相比之下, 式 (7.3-10) 使 $p_0(Q)$ 的估算达到最小误差。如果直方图数目大于 2, 则这一表达式不能完全等价于通过使体系 1 及 n (比方说为 n) 间自由能差的误差达到最小的方式所得的方程。但可直接得到使在粒子自由能差的估算中误差达到最小的一组 $\{Z_i\}$ 方程。

【例 7-1】 外场中的理想气体分子

为了阐述自洽直方图法, 让我们考虑一个普通的例子, 即理想气体分子在外场中的模拟

$$u(z) = \begin{cases} z & z > 0 \\ \infty & z \leq 0 \end{cases}$$

对于该体系, 在 z 位置找到理想气体分子的概率可通过如下压力分布给出:

$$p_0(z) = C \exp[-\beta u(z)]$$

作为坐标 z 的函数的 Landau 自由能, 此时简单地等于势能

$$F(z) = -k_B T \ln[p_0(z)] = u(z) = z$$

式中选择 $z=0$ 为参考点。如果 $\beta u(z) \gg 1$, 则压力高度分布的直接模拟得到较差的统计。这就是为什么使用自洽直方图法的原因。对于窗口 i , 应用以下窗口势能:

$$w_i(z) = \begin{cases} \infty & z < z_i^{\min} \\ 0 & z_i^{\min} < z < z_i^{\max} \\ \infty & z > z_i^{\max} \end{cases}$$

仅允许相邻的窗口重叠, 则

$$\begin{aligned} z_{i-2}^{\max} &< z_i^{\min} < z_{i-1}^{\max} \\ z_{i+2}^{\min} &> z_i^{\max} > z_{i+1}^{\min} \end{aligned}$$

对于每一窗口, 执行 M 次抽样以估计在 z 处发现理想气体粒子的概率 $p_i(z)$ 。此模拟结果如图 7-3 所示。自洽直方图方法通常用于重新构造所需的分布 $p_0(z)$ 。根据式 (7.3-9) 及式 (7.3-1), 此分布可由下式给出:

$$p_0^{\text{est}}(z) = \frac{\sum_{i=1}^n p_i(z)}{\sum_{i=1}^n \exp(-\beta w_i) Z_0 / Z_i}$$

式中

$$Z_i = \int \exp(-\beta w_i) \frac{\sum_{j=1}^n p_j(z)}{\sum_{k=1}^n \exp(-\beta w_k) / Z_k} dz$$

$$\begin{aligned}
&= \int_{z_i^{\min}}^{z_i^{\max}} dz \frac{\sum_{j=1}^N p_j(z)}{\sum_{k=1}^N \exp(-\beta w_k)/Z_k} \\
&= A_i \frac{Z_i Z_{i-1}}{Z_{i-1} + Z_i} + (B_i + 1)Z_i + C_i \frac{Z Z_{i+1}}{Z_{i+1} + Z_i}
\end{aligned}$$

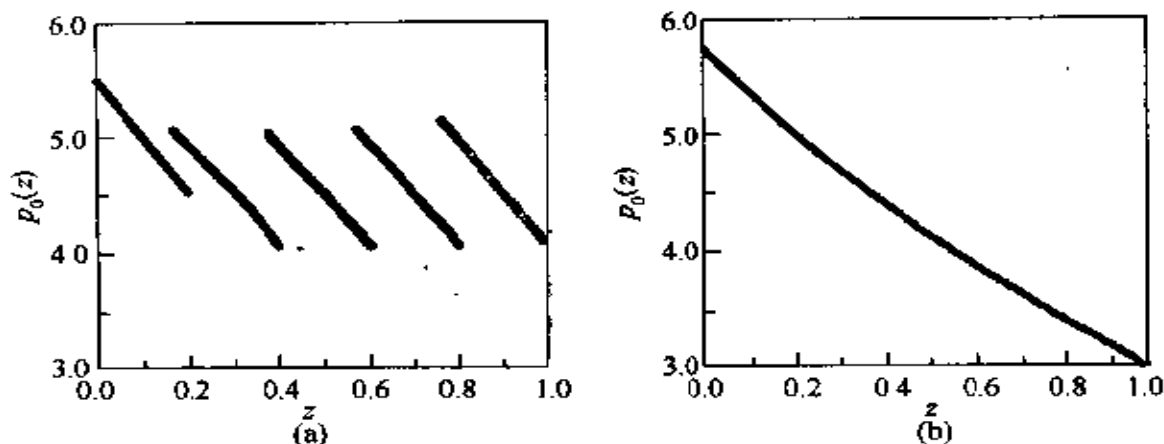


图 7-3 在 z 位置找到一理想气体粒子的概率

(a) 为不同窗口的结果；(b) 为从自洽直方图法得到的重构分布函数

所以可得到以下 Z_{i+1} 的递归关系：

$$Z_{i+1} = - \frac{Z_i Z_{i-1} A_i + (Z_i Z_{i-1} + Z_i Z_i) B_i}{Z_{i-1} A_i + (Z_{i-1} + Z_i) B_i + (Z_{i-1} + Z_i) C_i}$$

式中 A_i , B_i , C_i 定义为

$$A_i = \int_{z_i^{\min}}^{z_i^{\max}} [p_{i-1}(z) + p_i(z)] dz$$

$$B_i = -1 + \int_{z_{i-1}^{\max}}^{z_{i+1}^{\min}} p_i(z) dz$$

$$C_i = \int_{z_{i+1}^{\min}}^{z_i^{\max}} [p_i(z) + p_{i+1}(z)] dz$$

若令 $Z_1 = 1$, 且假设窗口 1 只与窗口 2 ($A_1 = 0$) 重叠, 则从递归关系式可得 Z_2 为

$$Z_2 = \frac{-B_1}{B_1 + C_1}$$

再代入递归关系式，又可得 Z_3 ，同样得 Z_4 等等。计算结果如图 7-3 所示。

对于这个例子，容易证明，如果应用 A_i 、 B_i 及 C_i 的表达式，我们确实可以完全重现 $p_0(Z)$ 。实际上，直方图（由此 A_i 、 B_i 及 C_i ）将会遭到统计上的波动，较一般的情况，式 (7.3-1) 需迭代求解。还有，可用刚刚所述的递归方法得到各个 Z_i 的初始估算值。

7.3.2 接受率法

接受率法是由 Bennett 开发^[177]的。通过它从两次模拟（其一为体系 0，其二为体系 1）来估算体系 0 及 1 间的自由能差。为了推导这种方法，考虑以下恒等式：

$$\begin{aligned}\frac{Q_0}{Q_1} &= \frac{Q_0 \int w(r^N) \exp[-\beta(u_0 + u_1)] dr^N}{Q_1 \int w(r^N) \exp[-\beta(u_0 + u_1)] dr^N} \\ &= \frac{\langle w \exp(-\beta u_0) \rangle_1}{\langle w \exp(-\beta u_1) \rangle_0}\end{aligned}\quad (7.3-12)$$

对于任意 w ，式 (7.3-12) 都成立。问题是如何选择 w 使得 $\beta\Delta F = \ln(Q_0/Q_1)$ 有最好的统计精度？首先将 ΔF 写成 w 的形式

$$\beta\Delta F = \ln\langle w \exp(-\beta u_0) \rangle_1 - \ln\langle w \exp(-\beta u_1) \rangle_0 \quad (7.3-13)$$

接着，从式 (7.3-13) 右边两项被独立的抽样数 n_0 及 n_1 除后的方差，计算 $\beta\Delta F$ 的统计误差

$$\begin{aligned}\sigma_{\beta\Delta F}^2 &= \frac{\langle [w \exp(-\beta u_1)]^2 \rangle_0 - \langle w \exp(-\beta u_1) \rangle_0^2}{n_0 \langle w \exp(-\beta u_1) \rangle_0^2} \\ &\quad + \frac{\langle [w \exp(-\beta u_0)]^2 \rangle_1 - \langle w \exp(-\beta u_0) \rangle_1^2}{n_1 \langle w \exp(-\beta u_0) \rangle_1^2} \\ &= \int |[(Q_0/n_0) \exp(-\beta u_1) + (Q_1/n_1) \exp(-\beta u_0)] \\ &\quad \times w^2 \exp[-\beta(u_0 + u_1)]| dr^N \\ &\quad \times \frac{1}{\left\{ \int w \exp[-\beta(u_0 + u_1)] dr^N \right\}^2} - \frac{1}{n_0} - \frac{1}{n_1}\end{aligned}\quad (7.3-14)$$

注意，若乘以一常数 w ，式 (7.3-14) 右边不变，所以不失

一般性, w 的归一化式子可写作

$$\int w \exp[-\beta(u_0 + u_1)] d\mathbf{r}^N = \text{常数} \quad (7.3-15)$$

然而以式 (7.3-15) 作为约束条件, 使 $\beta\Delta F$ 统计误差相对于 w 为最小。这一过程使用 Lagrange 待定系数法最为方便。

$$0 = [(Q_0/n_0)\exp(-\beta u_1) + (Q_1/n_1)\exp(-\beta u_0)] \exp[-\beta(u_0 + u_1)] w \delta w - \lambda \exp[-\beta(u_0 + u_1)] \delta w \quad (7.3-16)$$

或

$$w = \frac{\text{常数}}{[(Q_0/n_0)\exp(-\beta u_1) + (Q_1/n_1)\exp(-\beta u_0)]} \quad (7.3-17)$$

如果将 w 的这一表达式代入式 (7.3-12), 则可得

$$\frac{Q_0}{Q_1} = \frac{\langle \{1 + \exp[\beta(u_0 - u_1 + C)]\}^{-1} \rangle_1}{\langle \{1 + \exp[\beta(u_1 - u_0 - C)]\}^{-1} \rangle_0} \exp(-\beta C) \quad (7.3-18)$$

式中定义 $\exp(\beta C) \equiv (Q_0 n_1) / (Q_1 n_0)$ 。可用 Femi-Dirac 函数 $f(x) \equiv 1/[1 + \exp(\beta x)]$ 表示式 (7.3-18) 如下:

$$\frac{Q_0}{Q_1} = \frac{\langle f(u_0 - u_1 + C) \rangle_1}{\langle f(u_1 - u_0 - C) \rangle_0} \exp(-\beta C) \quad (7.3-19)$$

注意, 式 (7.3-19) 对任意选择的 C 均成立。不过选取 $C = \ln [(Q_0 n_1)/(Q_1 n_0)]$ 为最优。

乍一看, 这种选取 C 的方法似乎有问题, 因为它事先假设已知想要计算的量 (Q_0/Q_1) 。实际上, C 是通过自洽性需要来确定的, 以下将予以阐述。

假设得到了 $\langle f(u_0 - u_1 + C) \rangle_1$ 及 $\langle f(u_1 - u_0 - C) \rangle_0$ 在某一 C 范围内的数值估算

$$\begin{aligned} \langle f(u_0 - u_1 + C) \rangle_1 &= \frac{1}{n_1} \sum_m f_m(u_0 - u_1 + C) \\ \langle f(u_1 - u_0 - C) \rangle_0 &= \frac{1}{n_0} \sum_m f_m(u_1 - u_0 - C) \end{aligned} \quad (7.3-20)$$

式中 Σ_m (Σ_m) 表示在体系 1 (0) 的 Monte Carlo 模拟中, 对所有被抽样到的构型加和。将式 (7.3-20) 及式 (7.3-19) 代入式 (7.3-13), 可得

$$\beta\Delta F = \ln \frac{\sum_1 f(u_0 - u_1 + C)}{\sum_0 f(u_1 - u_0 - C)} - \ln(n_1/n_0) + \beta C \quad (7.3-21)$$

而 C 的最优选择可重写为

$$\beta\Delta F = -\ln(n_1/n_0) + \beta C \quad (7.3-22)$$

显然只有满足下式,式(7.3-21)与式(7.3-22)才是一致的。

$$\sum_m f_m(u_0 - u_1 + C) = \sum_{m'} f_{m'}(u_1 - u_0 - C) \quad (7.3-23)$$

实际情况中, C 将被当作一可调参数, 让其变化直至式 (7.3-22) 成立, 对于此 C 值, 则 $\beta\Delta F$ 即可满足式 (7.3-22)。

7.4 伞形抽样

在 7.2.3 节中, 介绍了分布函数 $p_0(\Delta u)$ 及 $p_1(\Delta u)$ 。这些函数表达了在平衡构型 s^N 中发现体系 0/1 的概率, 而体系 1 与体系 0 的势能差为 Δu 。乍一看, 似乎知道 p_0 或 p_1 就足以估计体系 0 和体系 1 的自由能差。毕竟, 式 (7.2-15) 认为 $p_1(\Delta u) = p_0(\Delta u) \exp[\beta(\Delta F - \Delta u)]$, 方程两边对 Δu 积分, 可得

$$\int_{-\infty}^{\infty} p_1(\Delta u) d\Delta u = \exp(-\beta\Delta F) \int_{-\infty}^{\infty} p_0(\Delta u) \exp(-\beta\Delta u) d\Delta u$$

$$1 = \exp(-\beta\Delta F) \langle \exp(-\beta\Delta u) \rangle_0 \quad (7.4-1)$$

或 $\exp(-\beta\Delta F) = \langle \exp(-\beta\Delta u) \rangle_0$

尽管式 (7.4-1) 对于估计两个相差不大的体系的自由能差是非常有效的, 但其应用有限。问题是在许多实际上感兴趣的情况, 对 $\langle \exp(-\beta\Delta u) \rangle_0$ 的最大贡献来自 $p_1(\Delta u)$ 很小而 $\exp(-\beta\Delta u)$ 很大的构型空间区域, 结果 ΔF 的统计误差较大。

为了获得 ΔF 的较准确的估算, 一个方法就是 Torrie 和 Valleau^[179] 建议的伞形抽样方法。伞形抽样方法的基本观点在于为了得到体系 0 和体系 1 自由能差的精确估算, 则将分别对体系 0 和体系 1 可得的两部分空间构型抽样。为了在单次模拟中达到这一目的, 必须修正控制构型空间抽样的马尔科夫链。通过用一非负的权

重函数 $\pi(r^N)$ 来代替体系的玻尔兹曼因子即可完成。结果，访问构型空间中的一个 r^N 点的概率正比于 $\pi(r^N)$ ， $\langle \exp(-\beta\Delta u) \rangle_0$ 的表达式变为 [见式 (7.2-12)]

$$\langle \exp(-\beta\Delta u) \rangle_0 = \frac{\int \pi(r^N) \exp[-\beta u_1(r^N)] / \pi(r^N) dr^N}{\int \pi(r^N) \exp[-\beta u_0(r^N)] / \pi(r^N) dr^N} \quad (7.4-2)$$

或引入符号 $\langle \dots \rangle_\pi$ 来表示正比于 $\pi(r^N)$ 的概率分布的平均，

$$\langle \exp(-\beta\Delta u) \rangle_0 = \frac{\langle \exp(-\beta u_1) / \pi \rangle_\pi}{\langle \exp(-\beta u_0) / \pi \rangle_\pi} \quad (7.4-3)$$

因为式中分子、分母均为非零，所以在体系 0 和 1 被抽样到的构型空间区域， $\pi(r^N)$ 应有一定数量的重叠， w 的这一桥梁性质正是伞形抽样名字的含义所在。

初一看，可在一次运行中抽样到所有相关构型的这样一种方式来简化 w 的计算，似乎具有优越性。令人吃惊的是，情况并非如此。通常较好的方法就是在重叠的窗口要进行几次伞形抽样。为了说明这一点，让我们定义一个序参数 ϕ ，它是体系 0 和体系 1 间给定构型位置的一个量度。例如， ϕ 可以是势能或密度（在等压模拟中）。分别用 $\phi_{\max}$ 、 $\phi_{\min}$ 表示体系 1，0 中 ϕ 的平均值。假设在 n 次伞形抽样模拟中，抽样间隔为 $\phi_{\max} - \phi_{\min} \equiv \Delta\phi$ 。显然，最优的 n 是以最小的机时来抽样。为了估计这一时间，假设在 $\Delta\phi/n$ 窗口内的 ϕ 空间中，体系作一随机行走，和该随机行走相关的是扩散常数 D_ϕ 。对 $\Delta\phi/n$ 抽样所需的特征时间为

$$\tau_n = \frac{(\Delta\phi/n)^2}{D_\phi}$$

显然，抽样所有窗口的总时间为

$$\tau_{\text{tot}} = n\tau_n = \frac{(\Delta\phi)^2}{nD_\phi}$$

需注意的是，计算时间随 n 的增大而减小。然而，假设将 n 选得尽可能大的话，这是不正确的。在某一窗口 ϕ 中，运行的实际平衡时间同时也依赖于被抽样到与 ϕ 正交的所有坐标的比率。如果

用 $\tau_{\perp}$ 来表示这一时间，显然，一旦 $\tau_{\perp}$ 明显地大于 τ_n ，则总计算量将是 $n \times \tau_{\perp}$ 倍，故建议 n 的最优值选在当 $\tau_n \approx \tau_{\perp}$ 时。详细的讨论可参见文献 [180]。

以下举一简单的例子来说明伞形抽样方法的效率。考虑一正丁烷的模型，除了扭转角 ϕ 外，其所有键长、键角都固定。假设已知与分子构象变化相关的分子内部能量函数 $u_{\text{intra}}(\phi)$ ，在稀薄气体中，发现扭转角的概率正比于 $\exp[-\beta u_{\text{intra}}(\phi)]$ 。对于正丁烷，在 $\phi=0$ 处，其分布有一最大值，而在 $\phi \approx 120^\circ$ 时有两个较低的谷与旁式构象相对应。假设当分子溶解于原子液体中时，在两个旁式构象的过渡态中，发现一个分子的概率又将会怎样呢？此分子与溶剂的总势能函数为

$$u_{\text{tot}} = u_{\text{inter}}(r^N; \phi_1) + u_{\text{intra}}(\phi_1)$$

发现某特定扭转角 ϕ 的概率密度 $p(\phi)$ 由下式给出●

$$p(\phi) = \frac{\int \exp(-\beta u_{\text{tot}}) \delta(\phi - \phi_1) dr^N d\phi_1}{\int \exp(-\beta u_{\text{tot}}) dr^N d\phi_1}$$

现选取权重函数 w 为 $\exp(+\beta u_{\text{intra}})$ ，由此可重写 $p(\phi)$ 如下：

$$\begin{aligned} p(\phi) &= \frac{\int \exp(-\beta u_{\text{tot}}) w [\delta(\phi - \phi_1)/w] dr^N d\phi_1}{\int \exp(-\beta u_{\text{tot}}) w w^{-1} dr^N d\phi_1} \\ &= \frac{\int \exp(-\beta u_{\text{inter}}) [\delta(\phi - \phi_1) \exp(-\beta u_{\text{intra}})] dr^N d\phi_1}{\int \exp(-\beta u_{\text{inter}}) \exp(-\beta u_{\text{intra}}) dr^N d\phi_1} \\ &= \frac{\langle \delta(\phi - \phi_1) \exp(-\beta u_{\text{intra}}) \rangle_{\text{inter}}}{\langle \exp(-\beta u_{\text{intra}}) \rangle_{\text{inter}}} \quad (7.4-4) \end{aligned}$$

但是，因 u_{intra} 仅依赖于 ϕ ，所以式 (7.4-4) 可重写为

$$p(\phi) = \frac{\exp[-\beta u_{\text{intra}}(\phi)]}{\langle \exp[-\beta u_{\text{intra}}(\phi)] \rangle_{\text{inter}}} p_{\text{inter}}(\phi)$$

● 为方便起见，我们忽略了从直角坐标到标准化坐标的雅可比变换。

式中 $p_{\text{inter}}(\phi)$ 为在无分子间扭转能垒时发现一具有内角 ϕ 的构象的概率。即使在由于存在内势能垒 u_{intra} 而 ϕ 值非常靠不住的真实体系中, 也可以准确地计算出 $p_{\text{inter}}(\phi)$ 。

尽管伞形抽样在原则上是一种较有力的方法, 但其缺点是函数 π 事先并不知道, 而是通过利用可得的体系 0 和 1 的玻尔兹曼权重方面的信息来构造。构造一好的抽样分布通常需要技巧和耐心。然而, 过去几年, 取得的一些发展使伞形抽样走出了黑箱。事实上, 相当大数量的论文得到了相同的结果。接下来, 我们简要地介绍一些较新的进展。

(1) 最近的进展

首先, 若伞形抽样用于计算大范围密度和温度条件下的体系性质, Valleau^[181~183] 建议用一对称的方法去计算所需的权重函数 π 。此问题早在 1967 年已被开发伞形抽样方法前身的 McDonald 和 Singer^[15, 184, 185] 考虑到。

在仅以温度为标度的情况下, 伞形抽样法相当直接。假设在上下限温度 T_U 和 T_L 范围内, 对体系的构型性质作统计, 则可将将在所考察温度间隔中的一组离散点的玻尔兹曼权重的线性组合作为抽样函数:

$$\pi(r^N) = \sum_{i_L}^{i_U} w_i \exp[-\beta_i u(r^N)] \quad (7.4-5)$$

式中 $\beta_i = 1/k_B T_i$, w_i 为一指定的非负权重。为了得到尽可能相同的抽样, w_i 的逻辑选择为 $w_i \sim \exp[+\beta_i F_{\text{ex}}(T_i; V)]$ 。因这种选择保证式 (7.4-5) 的每一项对 π 的构型空间积分产生相同的贡献。当然, $F_{\text{ex}}(T_i; V)$ 事先未知, 因此, 必须作一合理的估算 (基子状态方程), 然而这并非难事。

当我们试图应用相同的处理方法, 包括对密度范围抽样时, 事情变得较为微妙。初一看, 似乎可用几乎与式 (7.4-5) 相同的表达式 (但为了需要应用标度坐标 $s = r/V^{1/d}$), 则权重函数变为

$$\pi(s^N) = \sum_{i_L, j_L}^{i_U, j_U} w_{i,j} \exp[-\beta_i u([V_j^{1/d} r]^N)] \quad (7.4-6)$$

式中 V_j 为处于上下限 V_U 及 V_L 中的一个体积。又我们可选择 $w_{i,j} \sim \exp[+\beta_i F_{ex}(T_i; V_j)]$, 但这一方法并非总起作用, 其原因是抽样函数条件太宽, 以至于它允许某粒子接近另一个粒子到体系具有最低密度时的硬核直径的距离。将这一距离记作 $s_{\min} = \sigma / (V_U^{1/d})$ 。若用式 (7.4-6) 中所给的函数对构型空间进行抽样, 则对除最小体系外的所有体系, 将至少有一对粒子具有接近 $s_{\min}$ 的距离。对于 $V < V_n$ 的体系, 这一距离将相应于一能量非常高的构型, 因为真实的粒子对距离将有 $r_{\min} = \sigma (V/V_U)^{1/d}$ 。结果, 分布 π 并非真正的桥链分布。Valleau^[181] 建议通过作一依赖于体系中最短粒子对距离的显式权重函数 $\pi(r^N)$ 来考虑此问题。尽管此问题对于 Valleau 讨论的例子有效, 但这不是一般性的问题。在其他情况下, 也许需要另外一些技巧。

下面将阐述一类算法, 它基本上与伞形抽样相同, 但更稳健(例如不需太多的考虑)。

(2) 参数跳变

让我们考虑一组哈密尔顿函数 $H_1, H_2 \cdots H_m$ 的一般情况。伞形抽样的权重函数将为如下形式

$$\pi(r^N) = \sum_{i=1}^m w_i \exp[-H_i(r^N)] \quad (7.4-7)$$

为方便起见, 将注意力集中于哈密尔顿函数中的温度上。回顾一下伞形抽样中的桥链分布, 它是一理想的设计以使式 (7.4-7) 加和中的每一项对 π 的积分具有相同的贡献。我们可通过另一途径得到相同的结果。不是在分布函数 π 固定时对 r^N 抽样, 而是对一给定的哈密尔顿函数 H_i 的体系进行玻尔兹曼抽样。但是, 不像常规的 Monte Carlo 方法, 我们也允许在改变其哈密尔顿函数的体系中扰动。这种扰动的接受概率为

$$P_{acc}(H_i \rightarrow H_j) = \min\left(1, \frac{w_j \exp[-H_j(r^N)]}{w_i \exp[-H_i(r^N)]}\right) \quad (7.4-8)$$

调整哈密尔顿函数跳变的过渡比率, 如 w_i , 以使每一哈密尔顿函数被等几率地抽样。显然, 若 $w_i \sim \exp(+\beta_i F)$, 将能做到这一点。

因此, 只要涉及对构型空间抽样, 则抽样方法就可用于伞形抽样的区域上, 且以一种更稳健的方式。而且, 被伞形抽样方法抽样到的构型是不真实的, 即分布 π 不与任何真实的哈密尔顿函数相对应。而现在的方法每一步都将根据真实的玻尔兹曼分布来抽样。此方法被 Lyubartsev 等^[186]称之为扩展系综法 (the method of extended ensemble), Marinari 和 Parisi^[187]则称之为模拟调和法 (simulated tempering), Geyer^[188]则称之为拟-Bayes Metropolis-耦合马尔科夫链 Monte Carlo 法 (欣慰的是, 他为节省篇幅在随后的论文中采用了术语“模拟调和”)。在 Widom 测试粒子插入法的阐述中, Nezbeda 和 Kolafa^[189]建议了较为相近的有关方法, 而 Shing 和 Azadipour^[190]以及后来的 Vega^[191]等将这一方法较谨慎的近似版本引入到巨正则 Monte Carlo 和分子动力学模拟中。

(3) 玻璃态哈密尔顿函数的抽样

在参数跳变法中, 大多感兴趣的不是相关的自由能, 而是在研究具有多个本征自由能能峰的体系 [如 (自旋) 玻璃] 的平衡行为方面, 成为一真正有用的工具。在低温下处于一个局部能谷的体系现可以过渡到较高的温度且能从完全不同的构型返回。事实上, 此方法的这种特性早已由 Frantz 等^[192]以略微不同 (同时又以略微近似) 的方式得到推广, Frantz 等称之为 J-跳变法 (J-Walking, 其中 J 表示跳的意思)。

在粘弹性流体的模拟中, 一个非常有趣的发展就是 Geyer^[188] 的交换 (swapping) 算法。在这一算法中, 真实体系与每一个哈密尔顿函数相关, 然而, 有时体系也许会交换哈密尔顿函数。这时, 每一哈密尔顿函数总有一体系与之对应。交换接受概率可以很高, 在接受概率中, 不需知道 (或给定) 常数 w_i (式中只是不存在 w_i)。然而, 可以应用多直方图法 (或相关的方法) 计算所需的自由能差。交换法的一个重要优点是它提供了一种克服玻璃态体系中波动逐渐衰弱的的能力: 不论交换何时被接受, 体系总以一个完全不同且独立的构型延续。这时, 原先构型从其漂移处返回, 且有机会在较高的温度 (或不管怎样, 在各态历经的条件) 下平衡。

8 无界面的共存相

在许多方面，计算机模拟与实验有相似之处。然而，在研究一阶相变时，似乎有一些不同。实验时，一阶相变易于确定：在一定的密度和温度条件下，可观察到原来的单相体系将变成由一界面分成的两相体系。共存相的性质的测定则很直接。相比之下，模拟时，常通过计算各相的热力学性质来确定一阶相变，然后找到一个两相的温度、压力、化学势相等的点。

在模拟中，为什么通常强制使用这种间接的途径呢？其原因就是与所研究的体系较小有关。若在这样的体系中两相共存，则相当大的一部分粒子滞留在分开两相的界面中或界面附近。为了估计这种影响，考虑理想化的情况，即一相中包含了具有一立方区域的另一相。假设立方体中的最外层粒子属于界面，而其余的为似主体相。粒子在界面中的分布依赖于体系的尺度。正如表 8-1 所示，小于 1000 个粒子的体系是界面占优势的，即使十分大的体系，粒子在界面上的分率也是较大的，所以，必须用一相对较大的体系来计算得到一可靠的共存性质。不幸的是，这样大的体系，平衡需很长的时间，不仅因为体系中粒子较多，还因为两相体系中的平衡时间比单相体系中的趋于更长。

表 8-1 在包含 N 个粒子的立方区域的界面上粒子的分率 (P_{int})

N	125	1 000	64 000	1 000 000
$P_{int} (\%)$	78	49	14	6

注：假设只有最外层的粒子才属于界面。

所以一阶相共存的直接模拟通常是计算上十分耗时的[●]。然而，在 20 世纪 80 年代中期，Panagiotopoulos^[86]开发了一种研究一阶相变的新的计算方法。该方法有许多直接模拟相共存的优点，而几乎无所不能。通常将该方法称之为 Gibbs 系综方法，应用这种方法，可减少机时，且平衡可在一次模拟中完成。现在，Gibbs 系综方法在气-液、液-液平衡方面几近完美。然而如同正则系综的模拟，该法依赖于合理的粒子插入数目，以达到组分的平衡，因此，Gibbs 系综不能用于有稠密相参与的平衡研究。据我们所知，没有有效的数值方法可进行如多组分固液共存体系的直接模拟。但是，有一种方法给这类相平衡提供了很方便的数值研究，即所谓的 Kofke 和 Glandt^[193]的半巨正则系综法。本章将详细讨论两种模拟相平衡的方法。

8.1 Gibbs 系综法

两相或多相 I, II, …… 共存的条件为各相的压力、温度及各组分的化学势必须相等，即

$$\begin{aligned} p_{\text{I}} &= p_{\text{II}} = \cdots = p \\ T_{\text{I}} &= T_{\text{II}} = \cdots = T \\ \mu_{\text{I}}^{\alpha} &= \mu_{\text{II}}^{\alpha} = \cdots = \mu^{\alpha} \end{aligned}$$

式中 α 为组分。因此，读者也许会倾向于认为用于研究的最好“系综”将会是“ $\mu p T$ 系综”，系综上的引号是特意加上的。因为，严格地说，这种系综并不存在，原因十分简单：若我们只指定强度性质，如 p 、 T 、 μ ，则容量性质（如 V ）为无约束的。另外这组 p 、 T 、 μ 为线性相关的。为了得到合适格的系综，我们必须至少固定一个容量性质的量。在恒压 Monte Carlo 模拟中，这个量为粒子数 N ，而在巨正则 Monte Carlo 模拟中，体系的体积 V 固定。

通过上述介绍，可惊奇地发现 Panagiotopoulos^[86,141]的 Gibbs

● 必须指出，尽管如此，随着计算机功能更强、计算更快，直接计算方法也因其简单化而变得十分引人注目。

系综法远不能在共存相的压力、温度及化学势相等的条件下模拟相平衡。这一方法能发挥作用的原因是，尽管不同相中的化学势差是固定的（即 $\Delta\mu = 0$ ），但其绝对量还是未确定的。在此，我们将展示怎样导出 Gibbs 系综法，以承接先前章节中讨论的方法。

本节将着重介绍 Gibbs 系综方法。其两个模拟盒子的总粒子数、总体积保持不变，即总体系处于在 N 、 V 、 T 恒定的条件下。有关恒 NpT 的 Gibbs 系综模拟的描述，可参见文献 [141]。恒压法只可用于两或多组分体系，因单组分体系，两相区在 p - T 坐标上为一条线，因此，实际上，任何将处于相变中的特定 p 、 T 的概率几乎为零。相比之下，在 p - T 坐标平面上对于两组分体系，两相区相应于一有限区域。

值得注意的是，在 Gibbs 方法的公式中，总粒子数是固定的。该方法可扩展用于研究非均相体系^[140]，尤其适用于研究多组分混合物的相平衡^[141]。文献 [194] 回顾了 Gibbs 系综方法的应用。与常规的研究相共存的方法相比，Gibbs 方法的最大优点在于它能同时“发现”体系共存相的密度及组成，所以不需计算相关的在许多不同组成下的化学势随压力的变化而构造共存曲线。

8.1.1 配分函数

在 Panagiotopoulos 的最初论文中，将 Gibbs 系综作为 NVT 、 NpT 、 μVT 系综的综合来介绍。在前面章节中，认为 Gibbs 系综不是“恒 μpT 系综”，但不知实际上它与什么系综相对应。至于这个问题，可详见附录 G，它论述了对于热力学极限，恒定 V 的 Gibbs 系综大致等价于正则系综。

现以 N 个粒子分配在两个体积分别为 V_1 及 $V_2 = V - V_1$ 的体系中，来开始讨论配分函数的表达式 [见式 (5.6-1)]

$$Q(N, V_1, V_2, T) = \sum_{n_1=0}^N \frac{V_1^{n_1} (V - V_1)^{N-n_1}}{\Lambda^{3N} n_1! (N - n_1)!} \int ds_2^{N-n_1} \int \exp[-\beta u(s_1^{n_1})] ds_1^{n_1}$$

为了得到巨正则系综的配分函数 (5.6 节)，假设体积 V_2 中的

粒子具有理想气体分子的行为，现考虑两体积的粒子具有相同的分子间作用，及 V_1 、 V_2 可以变化，而总体积 V 保持不变（见图 8-1）。这时，对 V_1 积分，得到配分函数

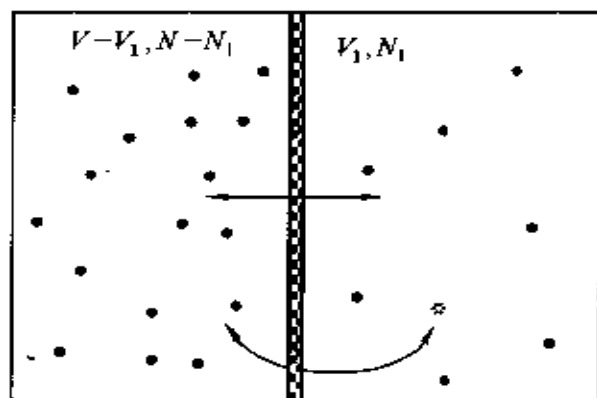


图 8-1 Gibbs 系综简图

两体系在总体积 V 及总粒子数 N 固定的条件下可进行体积和粒子交换

$$Q_G(N, V, T) \equiv \sum_{n_1=0}^N \frac{1}{V \Lambda^{3N} n_1! (N - n_1)!} \int V_1^{n_1} (V - V_1)^{N-n_1} dV_1 \\ \times \int \exp[-\beta u(s_1^{n_1})] ds_1^{n_1} \int \exp[-\beta u(s_2^{N-n_1})] ds_2^{N-n_1} \quad (8.1-1)$$

从以前的表达式可以得出，在盒子 1 中，发现一具有 n_1 个粒子、体积为 V_1 、位置为 $s_1^{n_1}$ 及 $s_2^{N-n_1}$ 构型的概率为

$$N(n_1, V_1, s_1^{n_1}, s_2^{N-n_1}) \propto \frac{V_1^{n_1} (V - V_1)^{N-n_1}}{n_1! (N - n_1)!} \exp \{-\beta[u(s_1^{n_1}) + u(s_2^{N-n_1})]\} \quad (8.1-2)$$

可由式 (8.1-2) 得到 Gibbs 系综模拟中尝试移动的接受规则。

8.1.2 Monte Carlo 模拟

式 (8.1-2) 建议以下 Monte Carlo 方法对可进行粒子及体积交换的两体系的所有可能的构型抽样。在该法中，考虑以下尝试扰动（见图 8-2）：

- 1) 随机选择的粒子的移动；

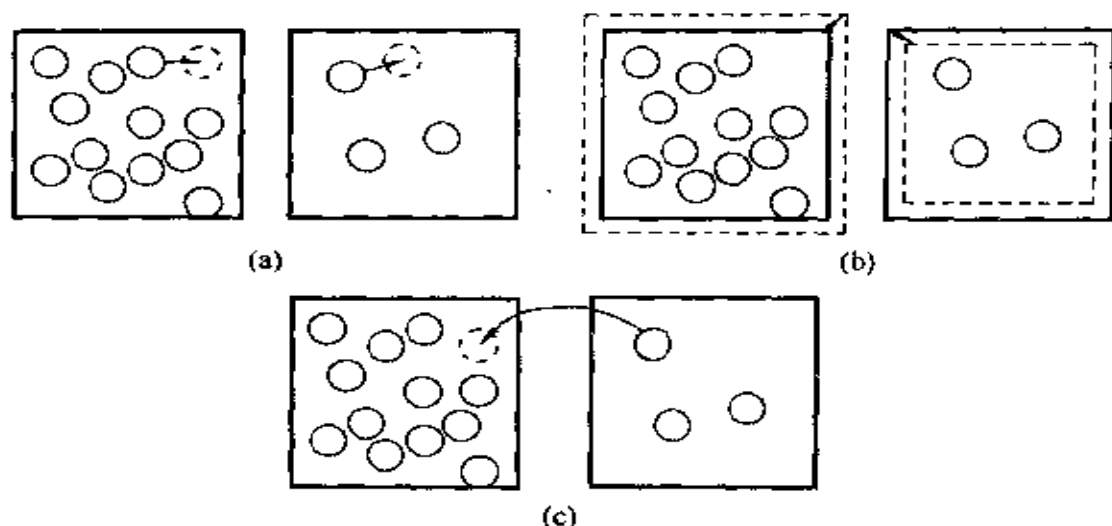


图 8-2 在 Gibbs 系综方法中 Monte Carlo 步骤

(a) 粒子移动; (b) 体积改变; (c) 粒子交换

2) 在总体积不变的条件下体积的变化;

3) 随机选择的粒子从一盒子移到另一盒子。

在 Gibbs 系综中, 这些步骤的接受规则, 可从细致平衡条件得到

$$\kappa(o \rightarrow n) = \kappa(n \rightarrow o)$$

式中 $\kappa(o \rightarrow n)$ 为构型 o 到 n 的流, 它等于处于构型 o 的概率、产生新构型的概率及接受扰动的概率的乘积:

$$\kappa(o \rightarrow n) = N(o) \times \alpha(o \rightarrow n) \times P_{\text{acc}}(o \rightarrow n)$$

(1) 粒子移动

假设状态 n 由盒子 1 中随机选取的粒子从状态 o 经移动后得到, 这两构型的统计权重比由下式给出

$$\frac{N(n)}{N(o)} = \frac{\exp[-\beta u(s_n^i)]}{\exp[-\beta u(s_o^i)]}$$

将上式代入细致平衡条件式 (5.1-1), 得接受规则为

$$P_{\text{acc}}(o \rightarrow n) = \min(1, \exp\{-\beta[u(s_n^i) - u(s_o^i)]\}) \quad (8.1-3)$$

它与用于常规 NVT 系综模拟的接受规则一致。

(2) 体积变化

在盒子 1 中, 体积改变 ΔV 量, $V_1^n = V_1^o + \Delta V$, 其体积变化前后, 构型的统计权重比为

$$\frac{N(n)}{N(o)} = \frac{(V_1^n)^{n_1} (V - V_1^n)^{N-n_1} \exp[-\beta u(s_n^n)]}{(V_1^o)^{n_1} (V - V_1^o)^{N-n_1} \exp[-\beta u(s_o^n)]}$$

由满足的细致平衡条件, 可得体积变化的接受规则

$$P_{\text{acc}}(o \rightarrow n) = \min \left\{ 1, \frac{(V_1^n)^{n_1} (V - V_1^n)^{N-n_1} \exp[-\beta [u(s_n^n) - u(s_o^n)]]}{(V_1^o)^{n_1} (V - V_1^o)^{N-n_1}} \right\} \quad (8.1-4)$$

这种体积变化的方式最初由 Panagiotopoulos 等^[86,141]提出。在体积变化步骤中, 一种较自然的选择就是用 $\ln [V_1 / (V - V_1)]$ 代替 V_1 作随机的扰动 (也可参见第 5 章中的 NpT 系综), 它有一个优点, 就是这一随机扰动的区域恰好与 V_1 所有可能的值相一致, 进而, 平均步长对密度变得不太敏感。为了使 Gibbs 系综适合此法, 体积变化接受规则必须作一些修正。

如果对 $\ln [V_1 / (V - V_1)]$ 作一随机的扰动, 则式 (8.1-1) 可重写为

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \sum_{n_1=0}^N \binom{N}{n_1} \times \int \frac{V_1 (V - V_1)}{V} V_1^{n_1} (V - V_1)^{N-n_1} \\ \times \left[\frac{V_1}{V - V_1} \right]^{n_1} \times \int \exp[-\beta u(s_{n_1}^{n_1})] ds_{n_1}^{n_1} \\ \times \int \exp[-\beta u(s_{N-n_1}^{N-n_1})] ds_{N-n_1}^{N-n_1}$$

具有体积 V_1 的构型 n 的统计权重正比于

$$N(n) \propto \frac{(V_1^n)^{n_1+1} (V - V_1^n)^{N-n_1+1}}{V n_1! (N - n_1)!} \exp[-\beta u(s_n^n)]$$

根据细致平衡条件, 得扰动的接受规则

$$P_{\text{acc}}(o \rightarrow n) = \min \left\{ 1, \left(\frac{V_1^n}{V_1^o} \right)^{n_1+1} \left(\frac{V - V_1^n}{V - V_1^o} \right)^{N-n_1+1} \exp[-\beta [u(s_n^n) - u(s_o^n)]] \right\} \quad (8.1-5)$$

必须注意, 这一修正并不影响粒子移动或粒子交换的接受规则。

(3) 粒子交换

假设在盒子 1 中, 构型 o (含有 n_1 个粒子) 通过删去其中的一

个粒子，并将其插入盒子 2 中以产生构型 n 。构型的权重比为

$$\frac{N(n)}{N(o)} = \frac{n_1!(N-n_1)!V_1^{n_1-1}(V-V_1)^{N-n_1+1}}{(n_1-1)!(N-(n_1-1))!V_1^{n_1}(V-V_1)^{N-n_1}} \exp\{-\beta[u(s_n^N) - u(s_o^N)]\}$$

满足细致平衡条件，得到其接受规则为

$$P_{acc}(o \rightarrow n) = \min \left\{ 1, \frac{n_1(V-V_1)}{(N-n_1+1)V_1} \exp\{-\beta[u(s_n^N) - u(s_o^N)]\} \right\} \quad (8.1-6)$$

8.1.3 方法的实施

产生尝试构型的一个较方便的方法就是用循环的方式来模拟。一个循环（一般地）包括三个部分：在一随机选取的盒子中， N_{part} 次移动随机选取粒子的尝试， N_{vol} 次改变子体系体积的尝试，以及在两个盒子间进行 N_{swap} 次粒子交换的尝试。应当强调的是，必须保证模拟中的每一步都满足微观可逆性条件，可能的 Gibbs 系综算法见算法 8-1~算法 8-3。

算法 8-1 基本的 Gibbs 系综模拟

Program mc_Gibbs	Gibbs 系综模拟
do icycl=1,ncycl	执行 ncycl 轮 MC 循环
ran = ranf()*(npart + nvol + nswap)	
if(ran.le.npart)then	
call mcmove	粒子移动尝试
else if(ran.le.(npart + nvol))	
call mcvol	体积改变尝试
else	
call mcswap	粒子交换尝试
endif	
call sample	抽样系综平均
enddo	
end	

算法注解

1) 这一算法能确保在每一步 Monte Carlo 模拟中, 遵守细致平衡条件。一般地, 每一轮循环中, 执行 n_{part} 次粒子移动的尝试, n_{vol} 次体积变化的尝试, 以及 n_{swap} 次两个盒子间的粒子交换的尝试。

2) 子程序 mcmove 为一随机选取粒子的移动尝试, 非常类似于算法 3-2 (但必须记住, 粒子处于两个不同的盒子中), mcvol 为两个盒子体积的变化尝试 (见算法 8-2), mcswap 为两盒子间粒子的交换尝试 (见算法 8-3), 而 sample 为抽样系综平均。

算法 8-2 Gibbs 系综中体积改变尝试

Subroutine mcvol	体积改变尝试
call toterg(box1,en1o)	
call toterg(box2,en2o)	计算盒子1,2的旧的构型能
vol = box1**3	
vo2 = v - vol	盒子1,2的旧的体积
lnvn = log(vol/vo2) + (ranf() - 0.5)*vmax	在 $\ln(V_1/V_2)$ 上的随机移动
v1n = v*exp(lnvn)/(1 + exp(lnvn))	
v2n = v - v1n	盒子1,2的新体积
box1n = v1n**(1/3)	
box2n = v2n**(1/3)	盒子1,2的新盒子边长
do i = 1, npart	
if (ibox(i).eq.1) then	决定对哪个盒子进行操作
fact = box1n/box1o	
else	
fact = box2n/box2o	
endif	
x(i) = x(i)*fact	按比例缩放的构型
enddo	
call toterg(box1n,en1n)	
call toterg(box2n,en2n)	计算盒子1,2中的新构型能
arg1 = -beta*((en1n-en1o) + (npbox(1)+1)*log(v1n/v1o)/beta)	
arg2 = -beta*((en2n-en2o) +	适当的权重函数下的接受规则

$(\text{npbox}(2) + 1) * \log(v2n/v2o) / \beta$	(8.1-5)
if(ranf().gt.exp(arg1 + arg2)) then	
do i = 1, npart	拒受新构型
if (ibox(i).eq.1) then	决定对哪个盒子进行操作
fact = box1o/box1n	
else	
fact = box2o/box2n	
endif	
x(i) = x(i)*fact	重新恢复旧的构型
enddo	
endif	
return	
end	

算法注解

1) $\text{ibox}(i) = 1$ 表明粒子 i 处于盒子 1 中, $\text{npart} = \text{npbox}(1) + \text{npbox}(2)$; 其中 $\text{npbox}(i)$ 为盒子 i 中的粒子数。

2) 本算法中, 对 $\ln V$ 进行一随机的扰动, 并应用接受规则 (8.1-5)。

3) 子程序 `toterg` 计算两盒子中某一盒子的总能量。大多数情况下, 旧构型的能量已知, 故不必取代体积步骤中开始时的总能量。

算法 8-3 在两个盒子间交换粒子的尝试

Subroutine mcswap	两盒子间粒子交换尝试
if (ibox(i).eq.1) then	决定对哪个盒子进行粒子增删
in = 1	
out = 2	
else	
in = 2	
out = 1	
endif	
xn = ranf()*box(in)	新粒子的随机位置
call ener(xn, enn, in)	盒子 in 中的新粒子作用能
w(in) = w(in) + vol(in)*exp(-beta*enn)	按式(8.1-7)更新化学势

<code>/(npbox(in) + 1)</code>	
<code>if(npbox(out).eq.0) return</code>	如果盒子为空则返回
<code>ido=0</code>	找到一删除的粒子
<code>do while (ido.ne.out)</code>	
<code>o= int(npart*ranf()) + 1</code>	
<code>ido=ibox(o)</code>	
<code>enddo</code>	
<code>call ner(x(o),eno,out)</code>	盒子 out 中粒子 o 的能量
<code>arg= exp(- beta*(enn-eno +</code>	接受规则(8.1-6)
<code>log(vol(out)*npbox(in) + 1)</code>	
<code>/(vol(in)*npbox(out))) /beta))</code>	
<code>if(ranf().ltarg) then</code>	
<code>x(o) = xn</code>	加入一个新粒子
<code>ibox(o) = in</code>	
<code>nbox(out) = npbox(out) - 1</code>	
<code>nbox(in) = npbox(in) + 1</code>	
<code>endif</code>	
<code>return</code>	
<code>end</code>	

算法注解

- 1) 算法中应用接受规则式 (8.1-6)。
- 2) 子程序 ener 计算粒子在给定位置及给定盒子中的能量。
- 3) 在模拟结尾, 化学势可采用 $\mu_{\text{box}} = -\ln\langle w_{\text{box}} \rangle / \beta$ 由 $w(\text{box})$ 计算得出。

与原先实施的 Gibbs 系综模拟方法相比, 进行的计算略有些不同^[86]。在每一 Monte Carlo 步骤中, 不是将不同的扰动类型 (粒子移动、体积变化及粒子交换) 按一定顺序进行, 而是代之以扰动类型的随机选取。对于前者, 首先作 N 次尝试以连续移动每一粒子 (NVT 部分), 其次, 再作一次体积改变尝试 (NpT 部分), 最后, 作 N_{try} 次粒子交换尝试 (μVT 部分)。然而, 若在模拟中, 从这些尝试扰动中选择扰动类型是可能的话, 则推荐随机选择扰动类型, 因这样可保证微观可逆性。执行固定次序的扰动的一个附加的缺

点，即在程序中物理性质的测定的所在的位置（例如，进行 NVT 部分后再 NpT 或 μVT 部分），可能会有所差别。若尝试扰动是随机选取的，则所有扰动一般是等价的，且经过预先确定的若干轮 MC 循环后，可简单地测定。

在 Gibbs 系综模拟中，粒子移动、体积变化等的实施都非常类似于在常规 NVT 或 NpT 系综模拟中的尝试扰动。然而，应注意粒子交换的尝试。为了保证遵守细致平衡，重要的是先随机地选取要删去粒子的盒子，然后从这盒子中随机地选取粒子。另一种方法为首先随机地选取一粒子，然后再试图将这一粒子移至其他模拟盒子中，然而，此时接受规则将被不同于式 (8.1-6) 的形式所取代^[197]。

交换粒子尝试的次数依赖于体系的条件，例如，可以预期在接近临界温度时的接受粒子交换的百分比将高于接近三相点时的情形。作为可能检查尝试次数是否足够的方法即计算化学势。因为将被插入粒子的计算能量正好与测试粒子的能量相对应，所以计算化学势不需额外的 CPU 时间，详见附录 G。在 Gibbs 系综中，化学势可从下式得到

$$\mu_1 = -k_B T \ln \frac{1}{\Lambda^3} \left\langle \frac{V_1}{n_1 + 1} \exp[-\beta \Delta u_1^+] \right\rangle_{\text{Gibbs, box1}} \quad (8.1-7)$$

式中 Δu_1^+ 为盒子 1 中虚幻粒子 (Ghost Particle) 的能量， $\langle \dots \rangle_{\text{Gibbs, box1}}$ 表示限制于盒子 i 中的 Gibbs 系综的系综平均。必须指出的是，这一系综平均，只有在模拟过程中，当盒子不改变类别时才是合理的。

配分函数式 (8.1-1) 的结果表明，允许 $n_1 = 0$ (盒子 1 为空) 或 $n_1 = N$ (盒子 2 为空)，以正确计算系综平均。所以，程序可确保处理其中一盒子为空的情况。

从式 (8.1-6) 可以清楚地看到，接受规则被构建以至于它确实可以拒绝从一个空盒子中迁移粒子的尝试。然而，若在粒子交换步骤中，同时也计算化学势，则必须小心。为了正确地计算化学势 (见附录 G)，当盒子中的某一盒子充满时，应继续加入“测试

粒子”。

【实例研究 8-1】 Lennard-Jones 流体的相平衡

为了说明 Gibbs 系综方法的应用，我们以确定 Lennard-Jones 流体的气-液共存曲线为例。在实例研究 3-1、5-1 及 5-3 中，已确定了这种流体的状态方程部分，而实例研究 5-2 则从零压模拟估计了液相共存密度。

两盒子中的流体密度与（如算法 8-1 中所定义）Monte Carlo 循环次数的关系示于图 8-3。模拟以两盒子具有相同密度开始，在第一个 1000 轮 MC 循环，体系还无法确定哪个盒子将用于确定液体密度，哪个盒子将用于确定汽相密度。5000 轮 MC 循环以后，体系达到平衡，共存性质也可确定了。

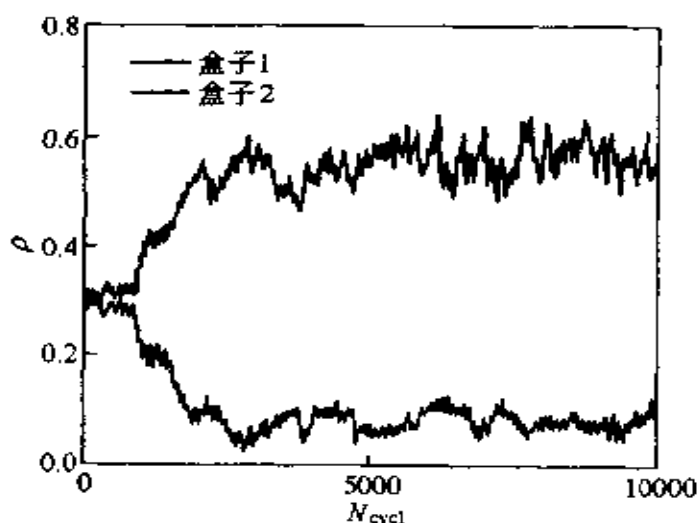


图 8-3 两盒子中流体密度与 Monte Carlo 循环次数的关系

对于 Lennard-Jones 粒子的体系，以 Monte Carlo 循环次数作为函数的 Gibbs 系综两盒子的密度，粒子数 $N = 256$ 、温度 $T = 1.2$

在图 8-4 中，将从 Gibbs 系综方法模拟得到的 Lennard-Jones 流体的相图与 Nicolas 等^[54]从状态方程所得到的相图作了比较。Gibbs 系综法的结果与 Nicolas 等从状态方程所得的结果符合甚好，接近临界点时，其结果有所偏离，因为 Nicolas 等以临界点与 Verlet^[13]的估计值 $T_c = 1.35$ 及 $\rho_c = 0.35$ 较相一致的方式来拟合状态方程。Gibbs 系综模拟^[48]给出临界点的估计 $T_c = 1.316 \pm 0.006$,

$\rho_c = 0.304 \pm 0.006$ 。Lofti 等^[198]用 NpT 模拟与测试粒子插入法相结合以确定共存曲线。Lofti 等临界点的估计 ($T_c = 1.310$ 及 $\rho_c = 0.314$) 与 Gibbs 系综法得到的结果吻合较好。Gibbs 系综模拟及 Lofti 等的模拟表明 Verlet 临界温度的估计较高。Johnson 等^[55]用这一临界点的新估算结合附加的状态方程数据来改进 Nicolas 等的状态方程。

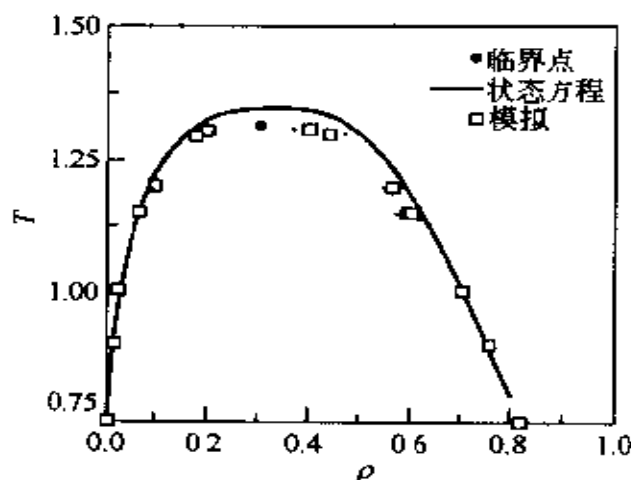


图 8-4 Lennard-Jones 流体的相图

□为通过 Gibbs 系综方法得到，—为通过 Nicolas 等的状态方程得到，●为临界点的估计值

8.1.4 结果分析

假定我们有一可行的算法来完成 Gibbs 系综的模拟，则现在也许会提出模拟取得的结果是否可靠的问题。首先，平衡条件必须满足：

- 1) 两子体系的压力必须相等；
- 2) 两相的化学势必须相等。

不幸的是，液相的化学势和压力波动较大，因此，仅仅在统计误差范围内对平衡条件的观察常常是不够的，故常用另外的方法来分析数据，并判断其模拟是否有效。

(1) 模拟结果的图表分析

在附录 G 中，阐述了用图表法来分析 Gibbs 系综的模拟结果。在这种方法中，将盒子 i 中的所有粒子的分率 (n_i/N) 对被这一

盒子占据的总体积分率 V_i/V 作图。在 x - y 坐标平面上, $x = n_i/N$, $y = V_i/V$, 坐标平面上的每一点代表模拟时的一样本点。

在热力学极限时, 在 x - y 坐标平面上, 只有两个抽样点, 即相应于气液共存相的密度 (见附录 G)。对于一个有限尺度的体系, 我们预期将观察到这些点周围的波动。图 8-5 所示为恰好在临界温度以下两共存相模拟的 x - y 图。模拟结果聚集在相应于气液共存相的两点的这一事实, 说明了体系较好地达到了平衡。若 Gibbs 系综的模拟在远离临界温度以下进行, 一般地, 分析结果是不成问题的。平衡后, 哪一相为气相, 哪一相为液相变得较为明了。共存相的密度可简单地通过一定间隔的密度抽样得到。因为测得的密度并非独立地抽样得到的, 故当估计模拟精度时应当小心。在估计模拟结果的标准偏差时, 应考虑这一点 (详细讨论可见文献 [199] 或附录 A)。

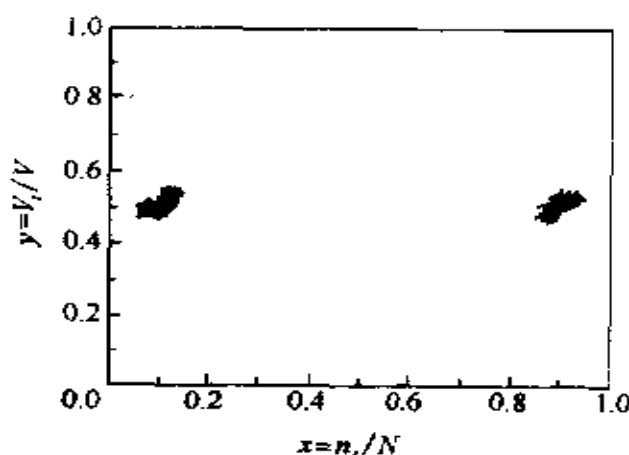


图 8-5 恰好在临界温度以下两共存相模拟的 x - y 图

示恰好在临界温度以下 ($T=1.15$, $N=500$) 一成功的

Lennard-Jones 流体模拟在 x - y 坐标平面上的概率

然而, 接近临界点时, 盒子可能会在模拟过程中连续地改变其类别 (即气相或液相区域)。图 8-6 所示为在接近临界点时, 模拟过程密度的变化。在此体系中, 两盒子中的任一盒子内的平均密度将趋于总密度 N/V 。此时, 可方便地构造概率密度 $P(\rho)$ 的直方图以观察任一盒子中的密度 ρ 。在模拟过程中, 即使盒子改变了类别, $P(\rho)$ 的最大值还是能较好地确定, 如附录 G 所示。在热

力学极限时, $P(\rho)$ 的两最大值, 除了恰好在临界点位置以外, 均与共存的气液相密度相对应 [对 $P(\rho)$ 临界行为的讨论见^[38]]。因 $P(\rho)$ 是通过对两盒子中的密度抽样而得, 则当盒子改变类别时, 结果并不受影响。图 8-6 所示为这种密度分布的一个例子。在这一实例中, 在离临界点相当近处模拟。这时, 密度直方图的解释较为复杂, 因两盒子中会形成界面, 结果可观察到三个峰, 旁边两峰相应于共存的气液相, 解释中间峰存在的简单模型的讨论见文献 [142]。

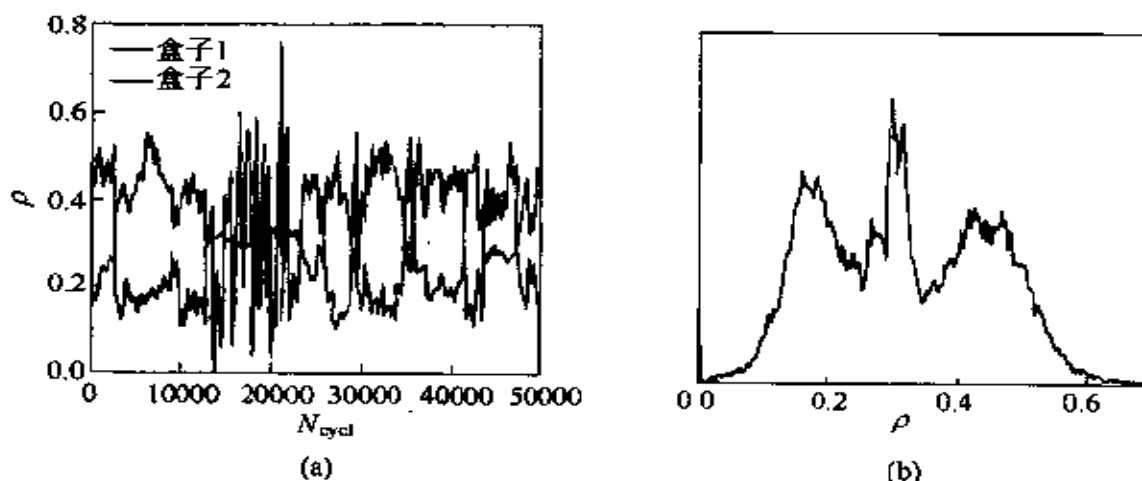


图 8-6 近临界温度下 Gibbs 系综模拟两盒子中的密度
(a) 为模拟时两盒子中密度的变化; (b) 为相应的概率密度
模拟体系为 $T=1.30$ 粒子数 $N=256$ 的 Lennard-Jones 流体

(2) 临界点的确定

近临界点时, 与气液界面的形成有关的自由能变得很小, 结果, 在任一盒子中形成界面的困难变小, 而这种界面的形成从熵的角度来说是有利的。因此, 正好在临界点以下, 在 Gibbs 系综模拟中^[142], 不能再观察到气液共存现象, 所以, 能观察到共存现象的最高温度不是体系临界温度的一恰当估计。为了估算临界温度, 可应用直线对径定律^[200]来拟合得到

$$\frac{\rho_l + \rho_g}{2} = \rho_c + A(T - T_c) \quad (8.1-8)$$

式中 ρ_l (ρ_g) 为液 (气) 相的密度, ρ_c 为临界密度, T_g 为临

界温度。进而，根据标度定律^[201]，温度与共存相密度差相关得

$$\rho_l - \rho_g = B(T - T_c)^\beta \quad (8.1-9)$$

式中 β 为临界指数[●]（对于三维体系 $\beta \approx 0.32$ ，而二维体系 $\beta = 0.125^{[201]}$ ）。 A 和 B 与体系无关，且可通过拟合得到。

这些方程应当慎用。严格地说，它们不能用于有限尺度体系的模拟。原因在于，临界点处，测量自发的密度涨落的空间区域的相关长度发散。然而，在一有限尺度的体系，这些波动将受模拟盒子尺度的限制。如果不考虑长程波动，事实上它是一模型化的经典体系，具有一平均场的临界指数，所以，我们可期望观察到一转型温度。在这一温度以下，抽样所有相关的波动，可望观察到非经典的行为，在这一温度以上，可观察到经典的行为，转型温度将依赖于模拟中所用系综的类型。Panagiotopoulos^[202]对二维及三维 Lennard-Jones 流体应用 Gibbs 系综分析了有限尺度对体系的影响（见例 8-1）。研究结果表明对于非晶格体系，这一转型温度很接近于临界温度，从这可认为应用式（8.1-8）及式（8.1-9）来估算临界温度是安全可靠的。不过，在认为有限尺度效应有意义的情况下，也有可能进行一些不同体系尺度的模拟（尽管理应对较大体系进行这种附加的模拟，然而，对于较小的体系，不难从模拟中得到有限尺度效应重要性的估计）。当然，如果对有限尺度效应或临界指数精度的确定特别关注的话，则可作较仔细和适当的有限尺度标度分析（实例见 Rovere 等^[89,91,203]、Wilding 和 Bruce^[90]的工作）。对于这种计算，Gibbs 系综方法并不特别适合。

【例 8-1】 Gibbs 系综中有限尺度的影响

大多数 Gibbs 系综模拟，在相对较小的体系中进行（ $64 \leq N \leq 500$ ），所以，人们期望观察到有限尺度实质性的影响，尤其在临界

● 严格地说，用非经典临界指数的标度定律与直线对径定律的使用不一致，然而，在模拟精度范围内，直线对径定律的偏差将难以观察到。

区。确实，在晶格上的 100 个 Ising 转子[●] 的体系的模拟中，观察到相共存的温度将高出无限体系的临界温度 25% 之多。与晶格气体中发现的结果相比，Lennard-Jones（二维或三维）流体^[47,86,141,142]相图的首例 Gibbs 系综研究并未显示实质性的有限尺度效应。与晶格模型相比，这一显著差别促使详细考察二维 Ising 模型的 Gibbs 系综的尺度效应。对于二维 Ising 模型来说，临界温度和临界指数都是已知的。Mon 和 Binder 确定了各种体系尺度 L ，则序参数 $M_L(T)$ [见方程 (8.1-9)] 为

$$M_L(T) = \frac{\rho_l(T) - \rho_c}{\rho_c} = (1 - T/T_c)^\beta$$

式中 $\rho_l(T)$ 为液（气）相的密度， ρ_c 、 T_c 分别为临界密度及临界温度， β 为临界指数。

Mon 和 Binder 的模拟结果如图 8-7 所示。其中，序参数 $M_L(T)$ 以 $M_L^{1/\beta}(T)$ 对 T/T_c 作图。这一序参数的图表可以确定体系的临界指数。如果体系行为比较经典，则临界指数有一平均场值

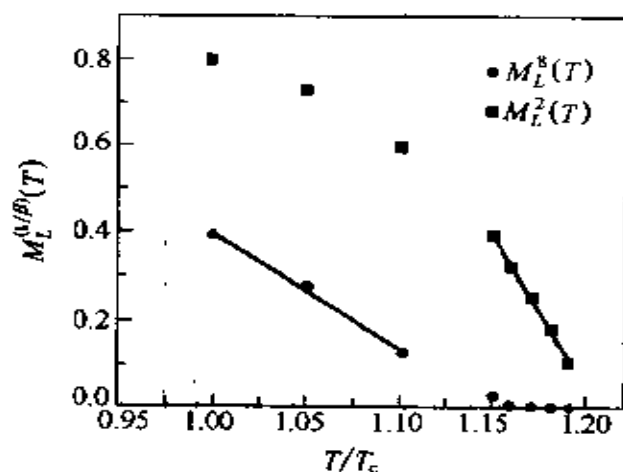


图 8-7 二维 Ising 模型 Gibbs 系综模拟中有限尺度的影响

当 $L=10$ （如 $L \times L=100$ 转子）时，阶数参量 $M_L^{1/\beta}(T)$ 与 T/T_c 的关系图。

T_c 为无限体系的确切临界温度，线为点拟合所得。模拟数据来自文献 [204]

● Ising 模型相当于流体的晶格气体模型，而后者为表示气液转变的最简单的模型。

$\beta = 1/2$, 且可得到 $M_L^2(T)$ 的线性行为, 另一方面, 若体系呈现非经典的行为, $\beta = 1/8$, 则将得到 $M_L^8(T)$ 的一直线。图 8-7 表明远离临界点, 与序参数有关的温度最好用指数 $\beta = 1/8$ 来描述。与临界点较近, 体系可包含所有相关的波动, 且呈现出非经典的行为。但是在近临界点时, 体系太小以致不能包含所有的波动, 因此观察到的是平均场行为。另外, 图 8-7 表明在温度高于无限体系的临界温度 20% 以上时, 仍可观察到气液共存现象, 这表明了体系有限尺度的影响。Mon 和 Binder 的研究表明, 对于晶格模型流体, 有限尺度对气液共存曲线的影响是很明显的。特别注意的是, 在 Gibbs 系综的晶格体系中, 体积不变化, 所以与非晶格的情况相比, 较小的波动是可能的。

Mon 和 Binder 的发现与 Lennard-Jones 流体早期的模拟结果之间存在着惊人的差别, 这激发了 Panagiotopoulos 重新在二维及三维 Lennard-Jones 流体^[202]的 Gibbs 系综模拟中对有限尺度效应进行详细的研究。Panagiotopoulos 的模拟结果如图 8-8 所示。对于 Lennard-Jones 流体, 序参数定义为

$$M_L(T) = \rho_l - \rho_g$$

二维 Lennard-Jones 流体的结果在数量级上与 Mon 和 Binder 的结果相似。在低温时, 可观察到似 Ising 行为; 而在近临界点时, 可观察到似平均场行为。一个重要的差别是有限尺度效应的数量级。图 8-8 所示为两种体系尺度, 结果非常相似。有限尺度效应最多为 5%。另外, 图 8-8 也表明了为什么对 Lennard-Jones 流体最初的 Gibbs 系综的研究并不呈现明显的有限尺度效应。所有这些研究应用方程 (8.1-8) 及方程 (8.1-9) 来确定临界点。如果应用这些方程, 则隐含了直到临界点的非经典行为的假设。图 8-8 相应于 $\beta = 1/8$ 时, 拟合数据点得到的曲线的外推。外推这些曲线至 $M_L^8(T) = 0$ 可得到临界点, 这一临界点不仅独立于体系的尺度, 而且也很接近于无限体系的真实临界点。

对于三维 Lennard-Jones 流体, 在 Gibbs 系综研究较为方便的温度区域 ($T < 0.98 T_c$), 从似 Ising 到平均场行为, Pana-

giotopoulos 没有观察到转型点, 对于方阱流体的液液平衡, Recht 和 Panagiotopoulos^[205]及 de Miguel 等^[206]同样也没有观察到这种转型点。而对于三维 Lennard-Jones 流体, 在偏离 T_c 且很接近 T_c 时, 这种体系有限尺度的影响可以忽略。

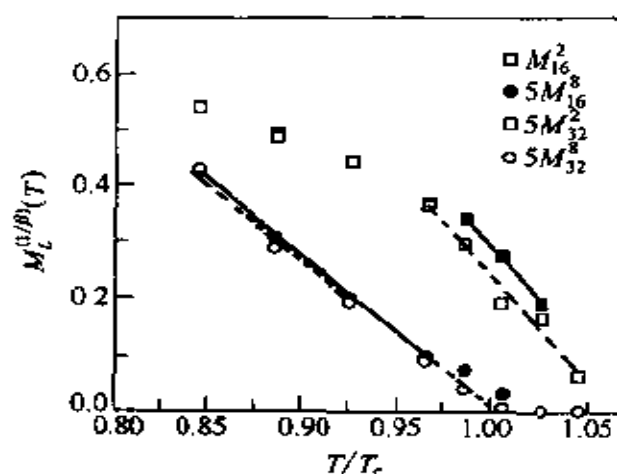


图 8-8 拟合曲线外推

用 Gibbs 系综模拟研究二维 Lennard-Jones 流体气液共存曲线中的有限尺度效应 (截断势能在 $r_c=5.0\sigma$ 处)。序参数 M 相应于共存气液相的密度差。

图示为不同体系尺度 L 下 $M_c^{1/2}(T)$ 与 T/T_c 的关系。 T_c 为无限体系的估算临界温度 ($T_c=0.497 \pm 0.003$)。模拟数据来自文献 [202]

8.2 应 用

Gibbs 系综方法已用于研究各种各样体系的相行为, 模拟结果可在文献 [194, 207, 208] 中回顾。在此, 我们将讨论一些 Gibbs 系综的应用, 其算法与 8.1.3 节中所阐述的方法有实质性的不同。

【例 8-2】稠密液体

在高密度下, 粒子交换步骤的数目可变得很大, 这样, 模拟需花大量的 CPU 时间。这一问题也出现在常规的巨正则 Monte Carlo 模拟中。扩展巨正则系综到较高密度的各种模拟方法, 也可适用于 Gibbs 系综。其中一例就是所谓的排除体积图抽样法。这一基于 Deitrick 等^[209]和 Mezei^[101]思想的方法已被 Stapleton 和 Pana-

giotopoulos^[210]应用于 Gibbs 系综。在计算必须插入的粒子能量以前，由接受的子体系构造一图，并将子体系分成许多最多只能容纳一个粒子的小盒子，每个盒子均作一标识，以表明盒子是空的还是包含一个粒子，则这一图可作为核查表以检查是否有空间以供粒子插入。如果没有空间，则尝试构型即遭拒绝。当应用排除体积图法时，需一些附加的登记以保证细致平衡^[101]。

【例 8-3】 偶极和离子流体

因为偶极和电荷的长程作用，偶极和电荷势不能简单地予以截断。因此开发了一些特殊的方法，如 Ewald 加和或反应场方法（见附录 B1），在模拟中以考虑其势能的长程特点。分子间相互作用以盒子边长的一半作为简单截断，会导致相共存曲线的不正确估计，加上偶极或电荷作用不允许截断，因此，如果势能截断在周期盒子边长一半处，则就会出现問題。随着模拟时模拟盒子尺度的波动，有效势能也会发生变化，因此，在大模拟盒子中的粒子，比小盒子中的粒子更易“感受”到非常不同的作用势能。其结果是，在所描述的“不同”势能的两体系间，应用不同尺度盒子的 Gibbs 系综模拟，会出现明显的相共存现象。事实上，这一问题并非仅存在于电荷或偶极作用中，相对来说，即使对短程的 Lennard-Jones 势能，具体细节对势能的截断也是很敏感的（见 3.2.2 节）。将 Gibbs 系综方法应用于具有电荷作用的流体中的一个例子，就是 Panagiotopoulos^[211]用简单模型，即限制性原始模型[●]，对离子溶液进行研究。由这种模拟方法得到的临界点位置的估计，明显不同于先前通过截断电荷势在盒子边长一半处得到的结果^[181,212]。当 Ewald 加和方法用于考虑电荷或偶极作用时，Gibbs 系综模拟的结果对体系尺度的依赖，通常是很小的，例如，在用 Gibbs 系综模拟 Stockmayer 流体^[213,214][●]的气液相转变时，证实了这种体系尺度的弱依赖性。

● 限制性原始模型是具有一点电荷的硬核势。

● Stockmayer 势为 Lennard-Jones 势加上一偶极。

对于一个密切相关的偶极硬球流体体系，Gibbs 系综模拟会对气液临界点位置这个问题提供新的见解。乍一看，对于偶极硬球流体的气液相变，似乎没有什么特别的。因为两偶极取向作用的平均导致了似范德华 $1/r^6$ 吸引。Gennes 和 Pincus 猜测其气液共存现象将与常规的范德华流体的相似^[215]。Kalikmanov^[216]用这一猜测估算了临界点，较先进的液态理论^[217]也得出了类似的定性结果（尽管在定量上存在差异）。确实，早期的 Ng 等^[218]的恒 NVT Monte Carlo 模拟发现了这种气液共存迹象，从而给出了偶极硬球流体气液共存的理论预测。然而，较近的模拟发现没有这种气液相变^[219,220]的迹象。更准确地说，对在不同的理论预测的温度范围内，这些模拟没有发现气液共存迹象。即使在可进行研究的最低温度条件下，也没有观察到气液共存现象，而是发现在低温下偶极子首尾相接排列，并形成链^[220,221]。这些链使体系很难达到平衡。因此，这使得在两种可能性间难以区分：体系或处于热力学稳定，形成单相；或将分为气液两相，但这种相分离在动力学上受到抑制。无论上述哪种情况，模拟表明偶极硬球流体的气液相变的理论描述需予以修正。

【例 8-4】 混合物

Gibbs 系综方法的一重要应用就是混合物的相行为模拟^[141,222,223]。研究液液相共存的主要问题之一，即两相通常是十分稠密的，所以在两相间难以交换粒子。对于两物种中的较大物种，问题尤为严重。所幸的是，并非所有的物种都需进行粒子交换，以保证共存相的化学势相等。只需其中一组分，记为 i ，在两相中的化学势相等就足够了。对于其他组分 j ，令 $\mu_j - \mu_i$ 在两相中相等。当然，这隐含了当 μ_i 在两相中相等时，所有 μ_j 在两相中也相等。然而在模拟中， $\mu_j - \mu_i$ 固定的条件较易成立。实际上，通过改变粒子类别（如从 i 到 j ）的尝试扰动来完成。给定的化学势差决定了这种尝试扰动的接受概率。Panagiotopoulos^[224]首次将这一方法应用于混合物的 Gibbs 系综模拟。在这些模拟中，只有较小的粒子在两个模拟盒子间进行交换，而较大的粒子只作改变类别

的尝试扰动。

当研究对称混合物时，情况就尤为简单。此时，共存相的密度是相等的，而盒子 I 及 II 中的摩尔分率是对称相关的 ($x_I = 1 - x_{II}$)。因此，在这种对称体系的 Gibbs 系综模拟中，不需进行体积变化^[225,226]或盒子间的粒子交换^[206]。

8.3 半巨正则系综

有一种可选择的方法用于研究混合物的相行为。这种方法也是基于如下观察：一旦固定了混合物中某一组分的化学势，则其他所有组分的化学势可通过改变粒子类别的尝试扰动来给出。将这种模拟称之为“半巨正则系综模拟”^[193]。

为了解释半巨正则系综模拟背后所蕴含的基本思想，回顾一下 7.2.1 节中得出的结果是十分有益的。从那可以看出，流体中分子的超额化学势与在原 N 个粒子流体中随机地插入一个分子相联系的平均玻尔兹曼因子有关 [式 (7.2-5)]

$$\mu_{ex} = -k_B T \ln \langle \exp(-\beta \Delta u) \rangle_{N ds_{N+1}}$$

假设我们想模拟二元混合物的相行为，这时需计算每摩尔混合物的 Gibbs 自由能，它是组分的函数

$$G(x_A) = x_A \mu_A + x_B \mu_B \quad (8.3-1)$$

式中 $x_A (=1-x_B)$ 为物种 A 的摩尔分率， μ_A 、 μ_B 分别为混合物组分的化学势。假设已经计算得到了某一纯相的 Gibbs 自由能 (例如，通过 7.1 节中所描述的某一热力学积分法)。初看似乎为了计算作为 x_A 的函数 G ，必须对许多 x_A 值重复这一热力学积分。幸好通常并非如此。不是重复计算许多组成的 $G(x)$ ，而是研究 $G(x)$ 随 x 的变化，即必须有一“微观”表达式

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G(x_A)}{\partial x} \right)_{p,T,N} &= \mu_A - \mu_B \\ &= (\mu_A - \mu_B)_{id} + (\mu_A - \mu_B)_{ex} \end{aligned} \quad (8.3-2)$$

在方程 (8.3-2) 的第一行，我们应用了 Gibbs-Duhem 关系式。假

设已知理想气体对 A、B 的化学势贡献，则需计算的量为 $\Delta\mu_{\text{ex}} \equiv (\mu_A - \mu_B)_{\text{ex}}$ 。也许，我们会天真地通过应用粒子插入法得到 A、B 的 μ_{ex} ，然后相减的方法来试图计算 $\Delta\mu_{\text{ex}}$ 。在原则上，尽管这种方法是正确的，但其较费机时，且很不精确。所幸的是， $\Delta\mu_{\text{ex}}$ 可通过计算与虚拟的尝试扰动相联系的玻尔兹曼因子较直接地获得。这种虚拟的尝试扰动即是随机选择的 B 物种粒子转变成 A 物种粒子^[167,168,227]（见图 8-9）。我们将其作为练习留给读者，以推导得到以下 $\Delta\mu_{\text{ex}}$ 的表达式

$$\Delta\mu_{\text{ex}} = -k_B T \ln \left\langle \frac{N_B}{N_A + 1} \exp(-\beta \Delta u^{+-}) \right\rangle \quad (8.3-3)$$

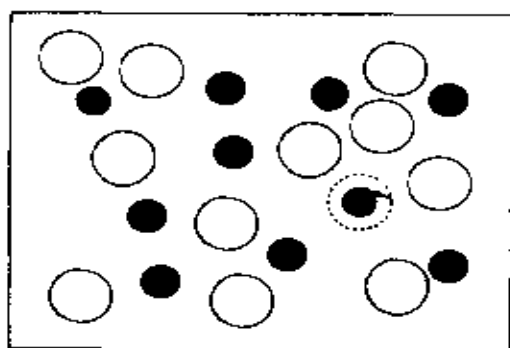


图 8-9 改变分子类别的 Monte Carlo

扰动尝试的半巨正则系综方法图示

图中为将小分子转变成大分子的尝试

式中 $\Delta\mu^{+-}$ 为若一 B 物种的粒子转变成 A 物种粒子时，体系势能的改变， $-k_B T \ln(N_B/[N_A + 1])$ 只是理想混合对化学势的贡献部分。对式 (8.3-3) 应注意的是，对子一完美的混合物（如 A 和 B 有相同的分子间相互作用）， $\ln \langle \exp(-\beta \Delta\mu^{+-}) \rangle$ 恒等于零。也就是说，即使

当某物种的超额化学势的直接计算将产生较差的统计时，对 $\Delta\mu_{\text{ex}}$ 也可得到很好的统计。

介绍半巨正则系综有双重目的。首先，式 (8.3-3) 表明在混合物中，与粒子类别改变相联系的玻尔兹曼因子，与参与相互交换的两物种的超额化学势差有关；其次，当用于计算某一物种的超额化学势的粒子插入法失败时，例如在晶相固体中^[228]，对 $\Delta\mu_{\text{ex}}$ 得到一好的统计似乎成为可能。我们应记住，巨正则 Monte Carlo (GCMC) 方法与粒子插入法有相同的应用范围。合理的推断是一定有可能建立一种基于粒子交换的模拟方法，它必然可以用于 GCMC 无效的情况下，这一方法即半巨正则 Monte Carlo (SGCMC) 方法。

SGCMC 方法将如何发挥作用呢？让我们首先考虑 n 组分混合物的配分函数表达式

$$\Xi(\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n, T, V) = \sum_{N_1, N_2, \dots, N_n} \prod_{i=1}^n \frac{q_i^{N_i} \exp(\beta \mu_i N_i)}{N_i!} V^N \int \exp[-\beta u(s^N)] ds^N \quad (8.3-4)$$

式中 $N \equiv \sum_i N_i$ ， $u(s^N)$ 为 n 个组分混合物的势能函数， q_i 为物种 i 对配分函数的“动能”贡献。接下来，考虑一相关的配分函数 Ξ' ，即对 Ξ 的归一化，除了约束条件 $N = \sum_i N_i$ 固定以外，如果 N 固定，可以从式 (8.3-4) 加和中消去 N_i 中的某一量，如 N_1 ，则得到

$$\Xi' = \sum_{N_1, N_2, \dots, N_n} q_1^N \exp(\beta \mu_1 N) \prod_{i=1}^n \left(\frac{q_i}{q_1} \right)^{N_i} \frac{\exp[\beta(\mu_i - \mu_1)N_i]}{N_i!} V^N \times \int \exp[-\beta u(s^N)] ds^N \quad (8.3-5)$$

上述方程两边同乘以 $\exp(-\beta \mu_1 N)$ ，且定义一新的配分函数 $y \equiv \Xi' \exp(-\beta \mu_1 N)$

$$y = \sum_{N_1, N_2, \dots, N_n} q_1^N \prod_{i=1}^n \left(\frac{q_i}{q_1} \right)^{N_i} \frac{\exp[\beta(\mu_i - \mu_1)N_i]}{N_i!} V^N \int \exp[-\beta u(s^N)] ds^N \quad (8.3-6)$$

接下来的处理比较巧妙。我们将重新解释方程 (8.3-4) 及方程 (8.3-6) 中对所有 N_i 的加和。在这些方程中，假设对每一组分 $N_1, N_2, \dots, N_n$ ，在加和式中都有一项与之对应。现让我们看看略微不同的观点：假定这些不同的物种是相同“粒子”的所有表现形式。这听起来很奇怪，为了便于理解，故用类比来解释之。让我们考虑这样一个问题：有 100 个人组成的群体，由吃、喝、睡三组小群体构成。事实上，用总数是固定的约束条件来考虑这些群体的所有可能组合，其中一种组合，即 30 人吃，30 人喝，40 人睡。发现同一人可以是吃、喝或睡，但不能同时具备这些身份。现对所有组

合的加和就变得不同了：有 100 个可以是三种身份中任何一种人。在这种情况下，有许多种，即 $100! / (30! 30! 40!)$ ，组成 30 人吃，30 人喝，40 人睡的方式。如果我们希望像以前那样在加和中有相同的总项数，则必须除以这一因子。

从这个例子回到式 (8.3-6) 对所有粒子的加和上来。我们用对所有粒子所有可能的身份的加和代替对物种 i 的粒子数加和。但是，必须通过除 $N! / (N_1! N_2! \cdots N_n!)$ 来校正双重计数。若此，则式 (8.3-6) 变为

$$y = \sum_{\text{identities}} \frac{q_1^N}{N!} \prod_{i=1}^n \left(\frac{q_i}{q_1} \right)^{N_i} \exp[\beta(\mu_i - \mu_1) N_i] V^N \int \exp[-\beta u(s^N)] ds^N \quad (8.3-7)$$

最后，在恒压下考虑相应的系综较为方便。这样，配分函数变成

$$y' = \beta P \int \exp(-\beta P V) \frac{(V q_1)^N}{N!} dV \times \left(\sum_{\text{identities}} \prod_{i=1}^n \left(\frac{q_i}{q_1} \right)^{N_i} \exp[\beta(\mu_i - \mu_1) N_i] \int \exp[-\beta u(s^N)] ds^N \right) \quad (8.3-8)$$

为便于表达，将式 (8.3-8) 改写为逸度 f_i 的形式，而不是化学势 μ_i 的形式。回顾物种 i 的逸度定义式

$$\mu_i(p, T, \{x_i\}) \equiv \mu_i^0(T) + k_B T \ln(f_i) \quad (8.3-9)$$

式中 $\mu_i^0(T)$ 为物种 i 的理想气体参考态 ($p=1$) 的化学势，应用压力 p 下理想气体化学势的表达式。记住对于理想气体 $f=p$ ，直接可得

$$\mu_i^0(T) = -k_B T \ln(k_B T q_i) \quad (8.3-10)$$

将式 (8.3-10) 代入式 (8.3-8) 中，可得

$$y' = \beta p \int \exp(-\beta p V) \frac{(V q_1)^N}{N!} dV \sum_{\text{identities}} \prod_{i=1}^n \left(\frac{f_i}{f_1} \right)^{N_i} \int \exp[-\beta u(s^N)] ds^N \quad (8.3-11)$$

经过从一系综到下一系综的这一变换，我们得到了什么结果呢？为

了回答这一问题，可以看一下与前面介绍过的各种配分函数相联系的热力学特征函数，以巨正则系综开始来阐述。与热力学之间的联系以下式给出

$$\beta p V = \ln \Xi(V, T, \{\mu_i\}) \quad (8.3-12)$$

这种对 y 的变换，即式 (8.3-6)，对应了热力学变量的改变

$$\beta(pV - \mu_1 N) = \ln y(V, T, N, \{\mu_i | i \neq 1\}) \quad (8.3-13)$$

最后变化到恒压，即意味着热力学特征函数变成

$$\beta \mu_1 N = -\ln y'[p, T, N, \{\ln(f_i/f_1) | i \neq 1\}] \quad (8.3-14)$$

不是将 $\ln(f_i/f_1)$ 作为独立变量，更为方便的是仿效文献 [193] 并使用逸度分率 ξ_i ，其定义为

$$\xi_i \equiv \frac{f_i}{\sum_j f_j} = 1 f_j \quad (8.3-15)$$

其优点是当我们从纯 1 变化到纯 i 时， $\ln(f_i/f_1)$ 在 $-\infty$ 到 $+\infty$ 范围内变化，而 ξ_i 却在 0 到 1 范围内变化。显然，

$\beta \mu_1 N$

$$= -\ln \left\{ \beta p \int \exp(-\beta p V) \frac{(V q_1)^N}{N!} dV \sum_{\text{identities}} \prod_{i=1}^n \left(\frac{\xi_i}{\xi_1} \right)^{N_i} \int \exp[-\beta u(s^N)] ds^N \right\} \quad (8.3-16)$$

参与物种的化学势 μ_1 是如何随其他物种的逸度分率变化的呢？为了了解这一点，考虑式 (8.3-16) 关于 ξ_i 的微分

$$\left(\frac{\partial \beta \mu_1 N}{\partial \xi_i} \right)_{N, p, T, \{\xi_j | j \neq i\}} = - \left\langle \frac{N_i}{\xi_i} + \frac{N - N_i}{\xi_1} \right\rangle \quad (8.3-17)$$

式中使用了 $d\xi_i = -\sum_{j \neq i} d\xi_j$ 。式 (8.3-17) 给出了当改变物种 1 与其他物种间的化学势差时，如何计算 μ_1 的变化。考虑二元混合物中相共存的应用问题。此时仅对 ξ_2 进行变化。首先，计算包含纯物种 1 的相 I，以及包含纯物种 2 的相 II 的超额化学势（例如通过热力学积分），接着当 ξ_2 从 0 开始递增时，计算相 I 中 μ_1 的变化，以及当 ξ_2 从 1 递减时，计算相 I 中 μ_1 的相应变化。当

$\mu_1^{(I)}(\xi_2) = \mu_1^{(II)}(\xi_2)$ 时的这一点为共存点。因为此时, $f_1^{(I)} = f_1^{(II)}$ 及 $f_2^{(I)} = f_2^{(II)}$ 。注意, 我们并未特指相 I 及相 II 的相态, 它们可以是液、固或液晶态。

遗留的惟一实际问题就是, 式 (8.3-17) 中 $-\langle N_i/\xi_i + (N - N_1)/\xi_1 \rangle$ 的 Monte Carlo 抽样。应予指出, N_i 为独立变量。对于一确定的模拟过程, ξ_i 是给定的。除通常的粒子移动和体积变化外, 现也需考虑粒子改变类别的扰动。最后, 随机地从 N 个粒子中选取一粒子, 并以相同的概率从 n 种可能的类别中选择一种。这一尝试扰动的接受概率为

$$P_{acc}(\xi_i \rightarrow \xi'_i) = \min \left\{ 1, \frac{\xi'_i}{\xi_i} \exp[-\beta \Delta u(s^N)] \right\} \quad (8.3-18)$$

式中 $\Delta u(s^N)$ 表示如果一随机选取的粒子其类别从 i 变化到 i' 时, 体系势能的变化。

从半巨正则系综的这一讨论中, 我们可以得出以下结论。首先, SGCMC 非常适用于研究多组分体系, 且同时具有化学平衡的相平衡; 其原因是每一化学平衡只是简单地满足参与反应的物种逸度间的关系, 因此, 化学平衡的惟一影响就是独立的逸度数目减去 1 (见例 8-5)。半巨正则系综方法以其最简单的形式只可用于研究分子总数守恒的化学反应平衡。对于分子总数不守恒的化学反应, 可用 Johnson 等^[229] 及 Smith 和 Triska^[230] 描述的方法。然而这一方法除类别改变之外还需要粒子插入与删除的 Monte Carlo 扰动。

【例 8-5】 $\text{Br}_2\text{-Cl}_2\text{-BrCl}$ 的气-液平衡

三元体系 $\text{Br}_2\text{-Cl}_2\text{-BrCl}$ 的气-液平衡曲线是一各组分同时处于化学平衡的相平衡问题的例子, 所关心的化学反应为



平衡常数

$$K(T) = \frac{f_{\text{BrCl}}^2}{f_{\text{Br}_2} f_{\text{Cl}_2}} \quad (\text{a})$$

这一平衡常数约为 10 (在 $T = 273\text{K}$ 下)。因为在这一化学反应中, 分子总数是守恒的, 所以可用标准的半巨正则系综方法来确定气-

液共存曲线。

首先考察进行常规的 NpT 模拟以确定气液共存曲线的方法。此时，将确定两相中的三组分的逸度（化学势），然后找到满足式 (a) 的两相中各组分逸度相等的点。Kofke 和 Glandt^[193] 已表明半巨正则系综可简化这一过程。

以 Br_2 作为参考组分，在半巨正则系综的恒压情况下，将以下变量作为独立变量：压力、温度、粒子总数及三组分中两组分的化学势差。然而，这两组分化学势差并不独立，因为其逸度必须满足式 (a)。以逸度分率式 (8.3-15) 的归一化代替式 (a)，

$$\xi_{\text{BrCl}} + \xi_{\text{Br}_2} + \xi_{\text{Cl}_2} = 1 \quad (\text{b})$$

得到的二次方程中将 ξ_{BrCl} 和 ξ_{Cl_2} 作为 ξ_{Br_2} 的函数来表示。接着是沿由式 (a) 和 (b) 所定义的路径计算气液两相中 Br_2 的逸度。物种 1 (本例中为 Br_2) 沿随机路径 $\xi_i = \xi_i(v)$ 的化学势变化可表示成

$$\beta\mu_1^{(b)} - \beta\mu_1^{(a)} = \int_{v^{(a)}}^{v^{(b)}} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \beta\mu_1 N}{\partial \xi_i} \right)_{N, p, T, \{\xi_j | j \neq i\}} \frac{d\xi_i}{dv} dv \quad (\text{c})$$

应用式 (8.3-17)，可将此表达式写为

$$\beta\mu_1^{(b)} = \beta\mu_1^{(a)} + \int_{v^{(a)}}^{v^{(b)}} \left\langle \left[\frac{1}{\xi_1} \frac{d\xi_1}{dv} - \sum_{i=2}^n \frac{x_i}{\xi_i} \frac{d\xi_i}{dv} \right] \right\rangle dv \quad (\text{d})$$

对于本例体系，积分变量 $v = \xi_{\text{Br}_2}$ ，式 (d) 可用于确定沿式 (a) 及 (b) 所定义的路径的参考组分逸度的化学势变化。

实际上模拟过程如下。对于液相，进行以下步骤：

1) 从一状态点出发，对式 (d) 进行积分。这一状态点的参考组分的化学势相对来说较易计算。最自然的起始点就是应用第 7 章中所阐述的方法之一来确定纯液体 Br_2 的逸度。

2) 对式 (d) 从 $v^{(a)} = \xi_{\text{Br}_2} = 1$ 到 $v^{(b)} = \xi_{\text{Br}_2} = 0$ 进行积分，并计算式 (d) 中的被积函数。在半巨正则系综模拟中，这个被积函数为一能较方便地确定的系综平均。一旦 ξ_{Br_2} 给定， ξ_{Cl_2} 及 ξ_{BrCl} 也将确定。在模拟过程中，尝试扰动包括粒子的移动尝试，或改变粒子类别的尝试。粒子类别的改变的接受概率由式 (8.3-18) 给出。

原则上可用相同的方法计算气相 Br_2 的化学势。然而若气相较为稀薄时，通常计算混合物的最小数目的维里系数较为方便。这样就可从这些维里系数的信息中分析得出 Br_2 的化学势。

一旦已知两相中逸度分率 ξ_{Br_2} 与 Br_2 的化学势的关系，就可确定气相中 μ_{Br_2} 相等的点。由此推之，则其他类别分子的化学势在两相中也相等。

与 Gibbs 系综方法相比，半巨正则系综方法 (SGCMC) 的缺点就是需对 (至多) 两个参考点的自由能 (其计算较费机时) 进行计算。其优点是一旦已知参考点的自由能信息，半巨正则系综即可用于稠密相，如固体相。SGCMC 方法也可用于模拟连续多分散体系，包括多分散固体的相平衡。最后，对于混合物，它十分有利于与 Gibbs 系综方法相结合。此时在两模拟盒子中的逸度比率保持相等，即允许改变任一盒子中的粒子类别而仍保留在该盒子中。但是，还允许参考物种 1 的粒子从一盒子移到另一盒子中的尝试扰动。选择交换的粒子可如下：首先，以相同的概率选择盒子 I 或盒子 II，接着，在被选取的盒子中选择类别 1 的任何分子，并试图将其插入到另一盒子中。这一扰动的接受概率由式 (8.1-4)● 给出，参考物种 1 的自然选择，显然是那些能有效地进行交换的粒子，即体系中最小的分子。

● 必须指出在此建议的方法略微不同于文献 [193] 中提倡的方法，而与 Stapleton 等^[231]的方法较为接近。

9 含固体的相平衡

当冷却或压缩时,几乎所有液体可经历一阶相变到固态。这是用于预测凝点位置的十分实用的重要方法。本章旨在阐述应用模拟来确定固-液共存相位置的各种方法。读者也许会问为什么单独成章以介绍确定固-液共存曲线的数值方法,毕竟在第8章的气液相变中已讨论了确定一阶共存曲线的方法。当然,其原因是适用于中等密度的液体以及气体的大多数方法对固体并不适用。以 Gibbs 系综方法为例来看,为保证这一方法可行,最基本的就是两共存相间能够进行粒子交换。在固相中引入一粒子,需在晶格中有空穴存在。这种晶格缺陷确实存在于真实的固体中,但其浓度太低(例如,在接近熔化的硬球晶体中,8 000 个粒子的体系中平均也只有一个缺陷),以致在模拟时需一非常大的晶体才能得到一较合理的空穴数目。因此在原则上 Gibbs 系综方法尽管是合理的,但在研究固-液或固-固共存时,已是非常不切实际的。

9.1 热力学积分

热力学积分是在研究固液相变方面最普遍使用的一种方法。对于液相,计算较为直接,且已在 7.1 节中作了讨论。从一流体的行为等效于一理想气体的低密度状态出发,通过对状态方程进行积分来确定液体的 Helmholtz 自由能 F :

$$\frac{F(\rho)}{Nk_B T} = \frac{F^{\text{id}}(\rho)}{Nk_B T} + \frac{1}{k_B T} \int_0^\rho \left(\frac{p(\rho') - \rho' k_B T}{\rho'^2} \right) d\rho' \quad (9.1-1)$$

式中作为密度 ρ 的函数的状态方程用 $p(\rho)$ 表示, $F^{\text{id}}(\rho)$ 为在密度 ρ 时,理想气体的自由能。式 (9.1-1) 的一重要条件就

是其积分路径应是可逆的。如果积分路径跨过一较强的一阶相变，则将会发生回滞现象，式 (9.1-1) 不再适用。对于液相，这一问题可通过分两步进行积分予以避免，在恰恰高于临界温度时的温度开始模拟，并沿等温线压缩到所需密度以确定状态方程。接着在恒密度下，体系降温至所需温度。这时自由能变化可由下式给出

$$\frac{F(T = T_{II})}{k_B T_{II}} - \frac{F(T = T_I)}{k_B T_I} = \int_{T_I}^{T_{II}} u(T, N, V) d(1/T) \quad (9.1-2)$$

固液共存曲线本身并不终止于临界点，因此，存在一非“自然”的可逆路径，它可从固体到理想气体而不跨过一阶相变。然而，构筑一条到已知自由能的其他状态的可逆路径，通常是可能做到的，这正是本章讨论的主要问题。

可以有多种路径到达已知自由能的状态。在 20 世纪 60 年代中期，Hoover 和 Ree 介绍了一所谓的单席晶胞法 (Single-Occupancy Cell Method)^[232,233]。在该法中，固体被明显化为晶格气体，每一粒子被分配到一单独的晶格点上，且只允许在这一晶格点周围的晶胞内移动，晶格点恰与非约束固体原子的平均位置相一致。如果密度足够高——以致元胞的墙对体系性质的影响可以忽略——则这一晶格模型的自由能与原固体的自由能相等。单席晶胞模型，同样可扩展到不熔化（或较准确地说，在不失去其平动序）的情况。这样，可与稀薄晶格气体构成一（假设是可逆的）积分路径，其自由能可通过解析式计算得出。单席晶胞法最早由 Hoover 和 Ree 应用于硬碟^[232]和硬球固体^[233]的自由能计算。

另一单席晶胞法是由 Hoover 及其同事^[234,235]开发的。在该法中，将固体降温至足够低以致可作为一谐振晶体。这一谐振晶体的 Helmholtz 自由能可应用晶格动力学解析地计算，则较高温度的固体自由能可通过积分方程 (9.1-2)● 得到。

实际上，单席晶胞法及应用谐振晶体的方法都有局限性。例

● 直接应用式 (9.1-2)，在 $T \rightarrow 0$ 时积分将发散，而如果计算所关心的固体与其相应的谐振晶体的自由能差，则这种发散可以被避免。

如，单席晶胞法的等温膨胀在回滞现象上也许并非完全自由^[236]；没有人工元胞腔时，固体将在力学上变得不稳定，此密度下，单席晶胞模型的状态方程出现一歧点，或甚至出现弱的一阶相变。这样，难以对方程(9.1-1)进行精确的数值积分。

只有当所考虑的固体相可从不同路径可逆地冷却到其能有效地谐振的低温时，谐振固体法才能发挥作用。然而，许多分子固体在冷却过程中经历了一个或多个一阶相变。对于一粒子作用经过一不连续（例如硬核）势能的模型体系，甚至会更成问题。这种模型体系的晶相从来不能发生如谐振固体那样的行为。对于复杂的分子体系，问题有本质上的不同。即使这些材料可冷却成为谐振晶体，它常常是在这一极限下计算 Helmholtz 自由能时无常规解的一种物质。

在本章中讨论的方法，不会遇到这些限制之累，且可用于计算任意固体^[237]。尽管这一方法普遍适用，但是作一些小的改进会更有利，而这些改进取决于研究的是具有不连续势能^[238]、连续势能^[239]的原子固体，或分子固体^[148]。

9.2 固体的自由能

本节讨论的方法是用于计算原子固体 Helmholtz 自由能的热力学积分方法。其基本思想为将所考察的固体可逆地转变成爱因斯坦晶体，最后，原子被谐振地耦合到其晶格点位上。如果这种耦合足够强，则固体的行为像爱因斯坦晶体，其自由能可精确地计算出来。这一方法被 Broughton 和 Gilmer^[240]首次用于连续势能。而 Frenkel 和 Ladd^[238]应用了一略微不同的方法计算硬球固体的自由能。随后，在原子及分子物质上的一些应用可参见文献[148, 239]。

9.2.1 具有不连续势能的原子固体

让我们考虑以硬核势能 u_0 作用的原子体系。这一体系被耦合到具有一谐振势能（谐振常数为 λ ）的晶格上。

$$u(\lambda) = u_0 + \lambda u = u_0 + \lambda \sum_{i=1}^N (r_i - r_{0,i})^2 \quad (9.2-1)$$

式中 N 表示粒子总数, $r_{0,i}$ 为分配给粒子 i 的晶格点位位置。具有耦合 λ 的体系与硬球流体之间的自由能差遵循 Kirwood 耦合参数公式 (7.1-6)

$$F_{\text{HS}} = F(\lambda_{\text{max}}) - \int_0^{\lambda_{\text{max}}} \langle u(r^N, \lambda) \rangle_{\lambda} d\lambda \quad (9.2-2)$$

在足够大的 λ_{max} 下, 硬球分子间相互没有“感受”, 且自由能减至爱因斯坦晶体的自由能。在大的 λ 的极限条件时, 晶体自由能可直接由配分函数得到

$$\begin{aligned} \frac{\beta F_{\text{Einst}}(\lambda)}{N} &= -\frac{1}{N} \ln \frac{1}{\Lambda^{3N}} \int \exp[-\beta u(r^N, \lambda)] dr^N \\ &\approx -\frac{1}{N} \ln \left[\frac{\int \exp[-\beta \lambda (r - r_0)^2] dr}{\Lambda^3} \right]^N \\ &= C(T) - \frac{3}{2} \ln(\pi/\lambda\beta) + O(1/\lambda) \end{aligned} \quad (9.2-3)$$

式中 $C(T)$ 为自由能的动能贡献部分, 它只依赖于温度。原则上, 大的 λ 是让 $O(1/\lambda)$ 项忽略不计所必须的。然而实际上, 通过用重叠分布法 (见第 7 章) 对理想爱因斯坦晶体进行 Monte Carlo 模拟来估算 $1/\lambda$ 阶的贡献是可能的。在某些情况下可解析估算此项^[236]。

当 $\lambda \rightarrow 0$ 时, 粒子均方位移 $\langle r^2 \rangle$ 变成 L^2 阶, 结果是式 (9.2-2) 中的被积函数在 $\lambda = 0$ 附近为一陡峰。这似乎表明式 (9.2-2) 的数值积分需许多小 λ 值的模拟。如果我们考虑在固体的质心固定的约束下进行模拟, 则这一问题可以避免。此时, $\langle r^2 \rangle$ 晶格点位的粒子均方位移趋于 $\langle r^2 \rangle_0$ 。为了进行在固定质心的约束下的 Monte Carlo 模拟, 必须保证: 如果给一粒子一随机的位移, 则所有粒子将从相反的方向被替换, 以便质心保持固定。实际上当某一粒子进行尝试移动时, 才更新质心的位置。只有当计算连接粒子及其晶格点位的谐振子的势能时, 质心的替换才需加以修正。相比之下, 分子间的势能在没有质心位置的信息时也能计算, 因为质心的替换并不改变粒子间的距离。

粒子的绝对坐标 (r) (即由于质心的运动而被修正的坐标) 及其非修正坐标 r^u 是便于区分的, 上标 u 代表非修正。当计算谐振子的势能时, 必须知道 $\sum_{i=1}^N (r_i - r_{0,i})^2$ 。为了计算粒子 i 与其晶格点位的距离, $r_i - r_{0,i}$, 必须保持对质心位移的跟踪:

$$\Delta r_i \equiv r_i - r_{0,i} = r_i^{(u)} - r_i^{0(u)} - \Delta r_{CM}$$

式中 Δr_{CM} 表示体系质心的累积位移, 每次粒子从 $r^{(u)}$ 移动到 $r^{(u)} + \Delta r$, Δr_{CM} 则变化到 $\Delta r_{CM} + \Delta r/N$ 。

所有粒子及其晶格点位间的谐振作用能变化的计算并不很重要。假设我们试图将处于位置 Δr_i 的粒子 i 从晶格点位 $r_{0,i}$ 移动 Δ_i 量。这将引起质心变化 Δ_i/N , 谐振势能的变化为

$$\begin{aligned} \Delta u_{\text{Harm}}(\lambda) &= \lambda \sum_{j \neq i}^N [(\Delta r_j^2 - \Delta_i/N)^2 - \Delta r_j^2] \\ &\quad + \lambda [(\Delta r_i + (1 - 1/N)\Delta_i)^2 - \Delta r_i^2] \\ &= \lambda \left(2\Delta r_i \cdot \Delta_i + \frac{N-1}{N} \Delta_i^2 \right) \end{aligned} \quad (9.2-4)$$

式中最后一行采用了这一事实, 即 $\sum_{i=1}^N \Delta r_i = 0$ 。

必须考虑一较易误解的问题: 通常当一粒子移出周期性盒子时, 粒子又从盒子的另一边放回。然而当模拟一具有固定质心的体系时, 将一粒子移回原先的模拟盒子, 使质心的位置产生了一不连续的变化。由此出现爱因斯坦晶格能量的突然改变, 所以在固定质心的模拟中, 从原来模拟盒子中移出的粒子将不被放回。任何情况下由谐振结合粒子所引起的移动较小, 所以无须将粒子放回模拟盒子中。算法 9-1 及算法 9-2 说明了爱因斯坦晶体法在 Monte Carlo 模拟中是如何实现的。

算法 9-1 固定质心的 Monte Carlo 模拟

Subroutine mcmove	试图移动一粒子并保持质心的固定
call setlat	设置参考晶格
o = int(rant()*npart) + 1	随机选取一粒子
dis = (ranf() - 0.5)*delx	给粒子一随机位移

<code>xn = x(o) + dis</code>	
<code>dx = x(o) - x0(o) - dxcm</code>	计算 Δr_i
<code>del = lambda*(2*dx*dis + dis*dis*</code> <code> (npart - 1)/npart)</code>	晶格方程(9.2-4)的能差
<code>arg1 = - beta*del</code>	
 <code>if(ranf().lt.exp(arg1)) then</code>	
<code>call ener(x(o), eno)</code>	旧构型能
<code>call ener(xn, enn)</code>	新构型能
<code>arg2 = - beta*(enn - eno)</code>	
<code>if(ranf().lt.exp(arg2)) then</code>	
<code>dxcm = dxcm + (xn - x(o))/npart</code>	新质心的位置
<code>x(o) = xn</code>	接受:由 xn 代替 x(o)
<code>endif</code>	
<code>endif</code>	
<code>return</code>	
<code>end</code>	

算法注解

1) 子程序 setlat 设置参考晶格, 并计算质心 (算法 9-2)。模拟过程中, 该子程序通常只调用一次, ener 计算移动粒子与其他粒子的作用能。

2) 如果移动接受, 则体系质心的位移将予以更新。

3) λ (lambda) 为如式 (9.2-1) 中定义的耦合参数, $dxcm = \Delta r_{CM}$ 为质心的累积位移。

4) 对于硬核体系, 首先计算与谐振子势能变化相联系的玻尔兹曼因子, 并应用 Metropolis 规则判断移动是否接受, 这较为重要。只有测试通过, 才进行较费机时的重叠检测尝试。

算法 9-2 产生爱因斯坦晶体

<code>Subroutine setlat(nx,ny,nz)</code>	产生参考晶格, 三维-FCC 结构: nx*ny 为原子在封闭板上, nz 为 板上晶格矢量。
 <code>a1 = (4*vol/(nx*ny*nz)**(1/3))</code>	
<code>a0 = sqrt(a1*a1/2)</code>	
<code>i = 0</code>	


```

xcm0 = 0
xcm = 0
do iz = 0, nz - 1
  do iy = 0, ny - 1
    do ix = 0, nx - 1
      i = i + 1
      x0(i) = a0*ix + (a0/2.0)*      粒子 i 的晶格点
        mod(ix,2)
      y0(i) = a0*iy + (a0/2.0)*
        mod(iy,2)
      z0(i) = (a1/2)*iz
      xcm0 = xcm0 + x0(i)            晶格点质心
      xcm = xcm + x(i)              固体质心
    enddo
  enddo
enddo
xcm0 = xcm0/npart
xcm = xcm/npart
dxcm = xcm - xcm0                  质心的更新

return
end

```

算法注解

- 1) 本算法产生一 fcc (面心立方) 晶格, 并计算爱因斯坦晶体及固体的质心。
- 2) 注意, 通常质心也包括 y, z 坐标。

体系质心固定的约束条件, 消除了 d 维体系中的 d 个自由度, 因此, 具有固定质心 (F_{CM}) 的晶格构型自由能不同于—非约束体系 (F_{CM}) 的自由能,

$$\frac{\beta F_{CM}}{N} = \frac{\beta F}{N} - \frac{\ln V}{N} \quad (9.2-5)$$

同样，爱因斯坦晶体的构型自由能通过固定质心的约束来变化[●]。固定质心爱因斯坦晶体的配分函数的构型部分为

$$Z_{\text{Einst}}^{\text{CM}} = \int \exp(-\beta\lambda \sum r_i^2) \delta(r_1 + r_2 + \cdots + r_N) dr_1 \cdots dr_N$$

式中 r_i 现表示为粒子 i 到其晶格点位的距离。在傅立叶空间，其 δ 函数可写作

$$\delta(r_1 + r_2 + \cdots + r_N) = \frac{1}{(2\pi)^d} \int \exp[ik \cdot (r_1 + r_2 + \cdots + r_N)] dk$$

代入配分函数中，得

$$\begin{aligned} Z_{\text{Einst}}^{\text{CM}} &= \int \frac{dr_1 \cdots dr_N dk}{(2\pi)^d} \exp\left[-\beta\lambda \sum \left(r_i^2 - \frac{ik}{\beta\lambda} \cdot r_i\right)\right] \\ &= \left(\frac{\pi}{\beta\lambda}\right)^{dN/2} \frac{1}{(2\pi)^d} \int \exp\left(-\frac{Nk^2}{4\beta\lambda}\right) dk \\ &= \left(\frac{\pi}{\beta\lambda}\right)^{d(N-1)/2} \frac{1}{N^{d/2}} \end{aligned}$$

对于三维体系，则构型自由能变为

$$\frac{\beta F_{\text{Einst,CM}}(\lambda)}{N} = -\frac{3(N-1)}{2N} \ln(\pi/\lambda\beta) + \frac{3}{2N} \ln N \quad (9.2-6)$$

至此，除了已知弹性系数 λ 应足够大以保证谐振结合晶体的行为如同爱因斯坦晶体这一般性要求外，还未给定其值。同时， λ 不应太大，因为这将使式 (9.2-2) 的积分不太精确。一般 λ 的最优值取决于具体的模型。在实例研究 9-1 中，将分析对于特定的模型体系，如何选取 λ 值。

【实例研究 9-1】 硬球的固-液平衡

在这一实例研究中，通过两相的化学势及压力相等来确定硬球模型的固-液共存密度。

对于液相，应用 Hall^[241] 的状态方程，它是 Carnahan-Starling 方程的经验修正，在高密度下，与模拟结果符合较好。

● 固定质心对配分函数动能部分的影响在两个体系中都是相同的，所以不影响自由能差。

$$Z_{\text{liquid}} = \frac{p\beta}{\rho} = \frac{1 + y + y^2 - 0.67825y^3 - y^4 - 0.5y^5 - 1.7y^6}{1 - 3y + 3y^2 - 1.04305y^3}$$

式中 y 为直径 σ 的硬球填充率: $y = \pi\sigma^3\rho/6$ 。对于硬球模型的固体相, Hall 开发了以下状态方程

$$Z_{\text{liquid}} = \frac{1 + y + y^2 - 0.67825y^3 - y^4 - 0.5y^5}{1 - 3y + 3y^2 - 1.04305y^3} - \frac{6.028y^6 \exp\{(\pi\sqrt{2}/6 - y)[7.9 - 3.9(\pi\sqrt{2}/6 - y)]\}}{1 - 3y + 3y^2 - 1.04305y^3}$$

在图 9-1 中, 比较了气固相的状态方程预测及 Alder 和 Wainwright^[242] 和 Adams^[84] 的计算机模拟结果。可以看出, 经验状态方程能很好地重复模拟结果。为了计算液相化学势, 我们从稀薄气体的极限开始来积分状态方程 [见式 (9.1-1)], 得到了作为密度函数的 Helmholtz 自由能, 则化学势可由下式得到

$$\beta\mu(\rho) = \frac{\beta G}{N} = \frac{\beta F}{N} + \frac{p}{\rho k_B T}$$

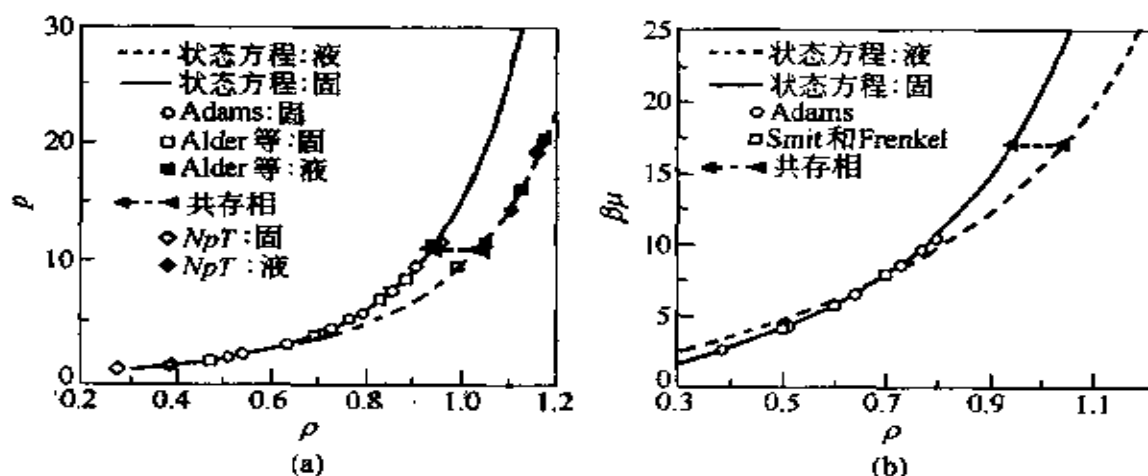


图 9-1 密度 ρ 的函数

(a) 压力 p ; (b) 化学势 μ 。实线为液相的压力和化学势的曲线, 引自 Hall^[241] 的状态方程。虚线为从 Hall 状态方程计算得到的固相压力。空心及实心符号分别表示液相^[84,242,243]及固相^[242]计算机模拟结果。共存相密度以水平线表示

理想气体每个粒子的自由能可由下式给出

$$\beta f^{\text{id}} \rho = \frac{F^{\text{id}}(\rho)}{Nk_B T} = \ln \rho \Lambda^3 - 1$$

式中 Λ 为 de Broglie 热力学波长, 经过处理可写为

$$\beta f^{\text{id}}(\rho) = \ln \rho - 1$$

这就是说我们将使用无因次密度, 并忽略附加的常数 $3 \ln (\Lambda/\sigma)$, 因其在确定经典体系的相平衡时不起作用。

图 9-1 比较了由 Hall 状态方程得到的及一些模拟的化学势数据 [即文献 [84] 中巨正则系综的模拟, 并应用 Widom 测试粒子法^[243] (见第 7 章) 直接计算得到化学势]。

这些结果表明, 因为已知理想气体相的自由能的绝对量, 对于液相及固相有一精确的状态方程, 所以可计算液相的自由能及化学势。对于固相, 可用状态方程只计算自由能差及在给定密度下必须的自由能的绝对量。为了进行这一计算, 应用晶格耦合法。

现必须选取耦合参数 λ 的上限 (λ_{max}) 及进行模拟的 λ 值。对于足够大的 λ 值, 应用下式来解析地计算 $\sum_{i=1}^N (r_i - r_{0,i})^2$

$$\langle r^2 \rangle_\lambda = \frac{1}{N} \frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda}$$

对于无相互作用的爱因斯坦晶体, 其均方位移为

$$\langle r^2 \rangle_\lambda = \frac{3}{2\beta\lambda} \quad (9.2-7)$$

对于固定质心的无相互作用爱因斯坦晶体, 自由能可由式 (9.2-6) 得, 即

$$\langle r^2 \rangle_{\text{Eins}, \lambda} = \frac{1}{\beta} \frac{3}{2} \frac{N-1}{N} \frac{1}{\lambda} \quad (9.2-8)$$

文献 [238] 中, 推导了用于有相互作用爱因斯坦晶体的解析式

$$\begin{aligned} \langle r^2 \rangle_\lambda = \langle r^2 \rangle_{\text{Eins}, \lambda} - \frac{\beta n}{2} \frac{1}{2a(2\pi\beta\lambda)^{\frac{1}{2}} [1 - \langle P_{\text{overlap}}^{\text{nn}} \rangle_\lambda]} \\ \{ [aa - \sigma^2 - 1/(\beta\lambda)] \exp[-\beta\lambda(a - \sigma)^2/2] \\ + [aa + \sigma^2 - 1/(\beta\lambda)] \exp[-\beta\lambda(a + \sigma)^2/2] \} \end{aligned} \quad (9.2-9)$$

式中 a 为两最近邻粒子 i 及 j 的距离, $a = r_{0,i} - r_{0,j}$, σ 为硬

核直径, n 为最近邻数, 例如, 对于 fcc (面心立方) 及 hcp (八面体紧密填充) 固体, $n = 12$, 或对于 bcc (体心立方), $n = 8$, $\langle P_{\text{overlap}}^{\text{nn}} \rangle_\lambda$ 为两最近邻重叠的概率。它可由下式给出

$$\langle P_{\text{overlap}}^{\text{nn}} \rangle_\lambda = \frac{\text{erf}[(\beta\lambda/2)^{\frac{1}{2}}(\sigma+a)] + \text{erf}[(\beta\lambda/2)^{\frac{1}{2}}(\sigma-a)]}{2} - \frac{\exp[-\beta\lambda(\sigma-a)^2/2] - \exp[-\beta\lambda(\sigma+a)^2/2]}{(2\pi\beta\lambda)^{\frac{1}{2}}a} \quad (9.2-10)$$

这一方程也可用于修正无相互作用的爱因斯坦晶体 (9.2-6) 的自由能

$$\frac{\beta F_{\text{Einst}}(\lambda)}{N} = \frac{\beta F_{\text{Einst}}}{N} + \frac{n}{2} \ln(1 - \langle P_{\text{overlap}}^{\text{nn}} \rangle_\lambda) \quad (9.2-11)$$

我们选取 λ_{max} , 使得大于这一最大值的 λ 时 $\langle r^2 \rangle_\lambda$ 满足解析表达式。这特别意味着两个谐振结合粒子的重叠概率将大大小于 1%。这些模拟结果可见图 9-2。如图所示, 如果仅依赖于无相互作用的爱因斯坦晶体的解析结果, 则必须设 λ_{max} 约为 1000~2000。如果对 $\langle r^2 \rangle_\lambda$ 应用式 (9.2-9), 则 λ_{max} 为 500~1000 就足够了。

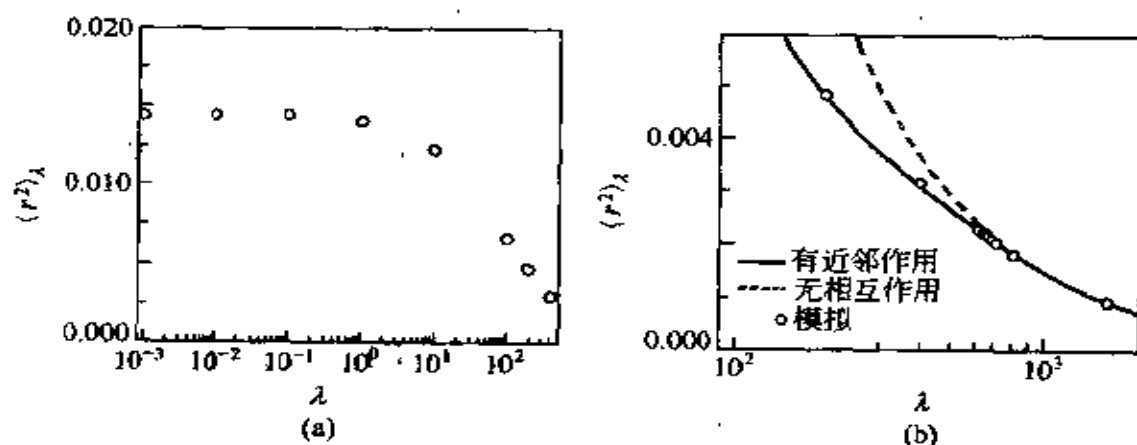


图 9-2 作为耦合参数 λ 的函数的均方位移 $\langle r^2 \rangle_\lambda$ 图

对于 54 个粒子 (在 $\rho = 1.04$ 时, 3×3 紧密填充原子, 共 6 层) 的硬球固体
(a) 小 λ 值的模拟结果; (b) 大 λ 值的情况, 实线为考虑了最近邻作用 (9.2-9), 虚线为无相互作用爱因斯坦晶体 (9.2-8), 空心符号为模拟结果

现将对下式积分

$$\frac{\Delta F}{N} = \int_0^{\lambda_{\max}} \langle r^2 \rangle_\lambda d\lambda$$

实际上它可通过数值二次方程来求积, 所以必须给定 λ 的值以计算 $\langle r^2 \rangle_\lambda$ 。为了改进数值二次方程的精度, 通常将其转换成另一积分变量

$$\frac{\Delta F}{N} = \int_0^{\lambda_{\max}} \frac{d\lambda}{g(\lambda)} g(\lambda) \langle r^2 \rangle_\lambda = \int_{G'(0)}^{G'(\lambda_{\max})} g(\lambda) \langle r^2 \rangle_\lambda d[G^{-1}(\lambda)]$$

式中 $g(\lambda)$ 为 λ 的任意函数, $G^{-1}(\lambda)$ 为函数 $1/g(\lambda)$ 的原型。如果找到了一函数 $g(\lambda)$ 以致被积函数 $g(\lambda) \langle r^2 \rangle_\lambda$ 为逐渐变化的函数, 则只需较少的函数值的计算即可达到精确的估算。要做到这一点, 我们必须知道 $\langle r^2 \rangle_\lambda$ 的变化。

对于 $\lambda \rightarrow 0$, $\langle r^2 \rangle_\lambda$ 趋于在通常的硬球晶体中原子在其晶格点位周围的均方位移 $\langle r^2 \rangle_0$ 。在较高的 λ 值时, 即体系行为如爱因斯坦晶体时, $\langle r^2 \rangle_\lambda \rightarrow 3k_B T / (2\lambda)$ 。这导致对函数 $g(\lambda)$ 形式的以下估值

$$g(\lambda) \approx k_B T / \langle r^2 \rangle_\lambda \approx C + \lambda$$

式中 $C = k_B T \langle r^2 \rangle_0$, 其中, $\langle r^2 \rangle_0$ 可从图 9-2 中得到估算。显然, C 值与密度 (及温度) 有关。对于 $\rho = 1.04$, 外推到 $\lambda \rightarrow 0$ 得 $\langle r^2 \rangle_0 \approx 0.014$, 于是得到 $C \approx 70$ 。如果应用此 $g(\lambda)$ 函数, 则自由能差可由下式算出

$$\frac{\Delta F}{N} = \int_{\ln C}^{\ln(\lambda_{\max} + C)} (\lambda + C) \langle r^2 \rangle_\lambda d[\ln(\lambda + C)]$$

对于数值积分, 应用 n 点 Gauss-Legendre 二次方程式^[244]。此时, 可发现仅有 5 个积分点的二次方程就足够精确了。由二次方程式得到 $\beta \Delta F_{MC} / N = -3.6452$ 。每一粒子的总超额自由能为

$$f^{\text{ex}} = \Delta f_{MC} + f_{\text{Einst}} + f_{\text{vir}} - f^{\text{id}}(\rho) - (\ln V) / N$$

式中 $f_{\text{Einst}} = 8.6418$, 为具有固定质心在 $\lambda_{\max} = 1000$ 处的 N 个粒子的爱因斯坦晶体的自由能, $f^{\text{id}}(\rho) = -0.9433$ 为相同数目的粒子在密度 ρ 下的理想气体的平均自由能, 最后两项为一小的修

正: $\Delta f_{\text{vir}} = 0.0018$, 它是相互作用与非相互作用爱因斯坦晶体的自由能差。 $-(\ln V)/N = -0.0247$ 为当对质心的约束限制被放宽时, 导致自由能的减小。结合所有项可发现, 对于密度为 $\rho = 1.04086$, 216 个粒子的体系, 每个粒子的超额自由能 $\beta f^{\text{ex}} = 5.9170$ 与 Frenkel 和 Ladd^[238] 得到的结果 ($\beta f^{\text{ex}} = 5.9159$) 较为吻合。

为了加深计算结果对体系尺度依赖性的认识, 图 9-3 所示为一体系分子数变化 ($N = 54, 108$ 及 1200) 的硬球固体的自由能计算结果。从图中可以估算出无限体系的超额自由能为 $\beta f^{\text{ex}} = 5.9233$, 与 Frenkel 和 Ladd 的 $\beta f^{\text{ex}} = 5.9222$ ^[238] 相当吻合。

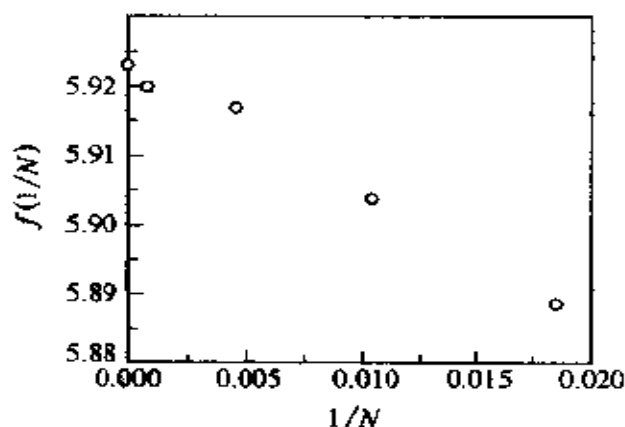


图 9-3 体系尺度的影响

将每一粒子的超额自由能作为
粒子数 N 的倒数的函数

一旦有了在给定密度下固相自由能的绝对量, 即可用 Hall 状态方程 (见图 9-1) 计算任何密度下的固相化学势。共存相密度遵循共存相中的压力和化学势必须相等的条件。在无因次压力为 11.63 及化学势为 17.13 时, 可得 $\rho_s = 1.0387$ 及 $\rho_l = 0.940$ 。这些结果与 Hoover 和 Ree^[239] 在压力为 11.70 ± 0.18 时所得的固液共存相密度的估算值 $\rho_s = 1.041 \pm 0.004$ 及 $\rho_l = 0.943 \pm 0.004$ 相吻合。

在融化时对硬球晶体 fcc 和 hcp 晶格之间的自由能差很接近于零, 但 fcc 结构显得更稳定^[245~248]。

9.2.2 具有连续势能的原子固体

考虑一具有连续作用势能 $u(r^N)$ 的体系。如前所述, 希望

将该体系可逆地转变为爱因斯坦晶体。此时在计算与爱因斯坦晶体的作用的同时切断分子内部的作用是方便的。为此可选取势能函数为

$$u(r^N) = u(r_0^N) + (1 - \lambda)[u(r^N) - u(r_0^N)] + \lambda \sum_{i=1}^N \alpha(r_i - r_{0,i})^2 \quad (9.2-12)$$

式中 $r_{0,i}$ 为原子 i 的晶格位置，且为对势能（即所有原子处于其晶格位置的晶体的势能）的静态贡献。 λ 为开关参数， α 为爱因斯坦晶体的弹性系数。注意，对于 $\lambda = 0$ 即可恢复原来的相互作用。而 $\lambda = 1$ 时，即完全切断了分子内部的作用（除了恒定的静态项外），且体系的行为如理想（无相互作用）的爱因斯坦晶体。应用式（7.1-6）可计算自由能差

$$\begin{aligned} F &= F_{\text{Ein}} + \int_{\lambda=1}^{\lambda=0} \left\langle \frac{\partial u(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda} d\lambda \\ &= F_{\text{Ein}} + \int_{\lambda=1}^{\lambda=0} \left\langle \sum_{i=1}^N \alpha(r_i - r_{0,i})^2 - [u(r^N) - u(r_0^N)] \right\rangle_{\lambda} d\lambda \end{aligned} \quad (9.2-13)$$

无相互作用的爱因斯坦晶体的构型自由能可由下式给出

$$\frac{F_{\text{Ein}}}{N} = u(r_0^N) - \frac{3}{2\beta} \ln(\pi/\alpha\beta) \quad (9.2-14)$$

为方便起见，忽略因固定质心约束引起的小的修正，“弹性系数” α 可被调节以优化式（9.2-13）数值积分精度。如果 $\sum_{i=1}^N \alpha(r_i - r_{0,i})^2 - u(r^N)$ 的波动量为最小，则表明纯爱因斯坦晶体的相互作用与原来体系中相互作用的差别将尽可能的小，则积分最优的假设是合理的。这表明 α 的选取应使 $\lambda = 1$ 及 $\lambda = 0$ 对的均方位移相等，即

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \alpha(r_i - r_{0,i})^2 \right\rangle_{\lambda=0} = \left\langle \sum_{i=1}^N \alpha(r_i - r_{0,i})^2 \right\rangle_{\lambda=1}$$

将这一均方位移的表达式用于爱因斯坦晶体（9.2-7），则可得到 α

的以下条件

$$\frac{3}{2\beta\alpha} = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \alpha (r_i - r_{0,i})^2 \right\rangle_{\lambda=0} \quad (9.2-15)$$

对短程排斥发散的体系（如 LJ 势能），式（9.2-13）中的被积函数将呈现弱的发散。这是因为在爱因斯坦晶体中，两粒子重叠的概率有限的缘故。实际上这不会引起什么问题，因为发散也是可积的。而且将可通过增大 α 的值或截断小 r 值的势能来大大抑制发散贡献部分。

9.3 分子固体的自由能

分子固体除了平动还有内部自由度。这些其他的自由度可引起晶体结构的较大范围的变化，例如像氮这一简单分子至少有 7 种不同的固相^[249]。

分子固体的方位自由度通常使得自由能的数值计算复杂化。尽管还可使用爱因斯坦晶体作为参考体系，但通常很难找到一条到达参考体系的路径，而这参考体系是无相变的，且无式（9.2-13）中被积函数发散的困扰。这时，应用改进的方法比先前介绍的常规耦合参数法具有更大的优点。

考虑一方位混乱的分子固体，分两步将其转变成已知自由能的状态。首先，用谐振子将固体中的分子耦合到其晶格点位上，但与原来描述的方法相比，在此不考虑原分子内部的作用。接着，将“相互作用的爱因斯坦晶体”外延至零密度（见图 9-4）。因耦合到晶格上，在膨胀过程中，晶体不熔化而保持原先的结构。在密度下限，分子内部作用消失，体系行为如同理想的爱因斯坦晶体。这种计算自由能的绝对量的方法称之为晶格耦合膨胀法^[148,237]。在热力学积分的第一步中，势能函数 $\tilde{u}_1$ 包括原分子间作用势能及谐振耦合到晶格上的势能

$$\tilde{u}_1(r^N, \Omega^N; \lambda) = u(r^N, \Omega^N) + \lambda \sum_{i=1}^N \alpha (r_i - r_{0,i})^2 \quad (9.3-1)$$

式中 Ω_i 为粒子 i 的取向， r_i 为其质心位置， $r_{0,i}$ 为粒子 i 的晶

格点位。为方便起见，假设所有晶格点位是等效的，所以对所有晶格点位可使用相同的弹性系数 α 。大多数分子固体，在单位元胞中，可能包含 n 个不等效的分子。此时，对所有不同的晶格点位应选用不同的耦合参数。

加上谐振子引起的相应的自由能变化可由式 (7.1-6) 给出

$$\Delta F_1 = F(\lambda = 1) - F_{\text{mol sol}} = \int_0^1 \left\langle \sum_{i=1}^N \alpha (r_i - r_{0,i})^2 \right\rangle_{\lambda} d\lambda \quad (9.3-2)$$

有理由看到当均方位移随 λ 的增大单调减小时，式 (9.3-2) 中的被积函数为 λ 的光滑函数。

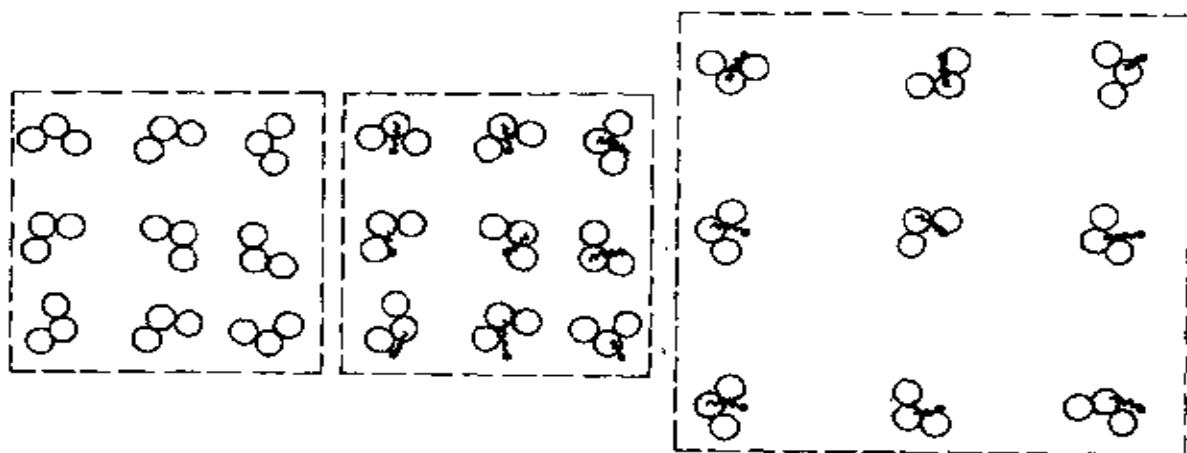


图 9-4 用晶格耦合膨胀法计算分子固体自由能的示意图

第一步，将分子耦合到爱因斯坦晶体上（用黑点表示）；第二步，膨胀到零密度

在热力学积分的第二步中，所有分子谐振地耦合到其晶格点位上，但这种参考晶格同样可外延到零密度。

在第二步中，当体系膨胀时保持固体可耦合到爱因斯坦晶格上。接下来为便于说明，假设分子间作用势能是成对加和的，

$$u(r^N, \Omega^N) = \sum_{i < j}^N u_{\text{pair}}(r_{ij}, \Omega_i, \Omega_j)$$

式中 $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ 为分子 i 及 j 质心的距离。当体系以因子 γ 均匀膨胀时，晶格点位的坐标可由 $\gamma r_{0,i}$ 给出。当晶格膨胀时，分子间的相互作用将发生变化。这一点最易由可见粒子 i 的质心表达

式示出：

$$\mathbf{r}_i = \gamma \mathbf{r}_{0,i} + \Delta \mathbf{r}_i$$

式中 $\Delta \mathbf{r}_i$ 为膨胀爱因斯坦晶体相对于晶格点位的位置。对于两粒子的间距，可写作

$$r_{ij} = |\gamma(\mathbf{r}_{0,i} - \mathbf{r}_{0,j}) + \Delta \mathbf{r}_i - \Delta \mathbf{r}_j| \quad (9.3-3)$$

根据这些坐标，膨胀晶体的势能为

$$u_{\text{II}}(\mathbf{r}^N, \boldsymbol{\Omega}^N; \gamma) = \sum_{i < j}^N u_{\text{pair}}(r_{ij}, \boldsymbol{\Omega}_i, \boldsymbol{\Omega}_j) + \sum_{i=1}^N \alpha(\Delta \mathbf{r}_i)^2 \quad (9.3-4)$$

注意，分子间相互作用仅与 γ （通过 r_{ij} ）有关。自由能对 γ 的导数为

$$\left\langle \frac{\partial u}{\partial \gamma} \right\rangle = \left\langle \sum_{i < j}^N \frac{\partial u_{\text{pair}}(r_{ij}, \boldsymbol{\Omega}_i, \boldsymbol{\Omega}_j)}{\partial \gamma} \right\rangle = \left\langle \sum_{i < j}^N \frac{\partial u_{\text{pair}}(r_{ij}, \boldsymbol{\Omega}_i, \boldsymbol{\Omega}_j)}{\partial r_{ij}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial \gamma} \right\rangle$$

只有在这一步才确实利用了分子间作用势能是成对吸引的假设。然而必须强调的是，这一假设并非是必不可少的——它只是为最终表达式得到一较为简单的形式而作。从式 (9.3-3) 可得

$$\frac{\partial r_{ij}}{\partial \gamma} = \frac{\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij}^0}{r_{ij}}$$

因均匀膨胀引起自由能的变化为

$$\begin{aligned} \Delta F_{\text{II}} &= F_{\text{Ein}}^{\text{mol}} - F(\lambda = 1, \gamma = 1) \\ &= \int_1^\infty \left\langle \frac{\partial u}{\partial \gamma} \right\rangle d\gamma \\ &= \int_1^\infty \left\langle \sum_{i < j}^N \frac{\partial u_{\text{pair}}(r_{ij}, \boldsymbol{\Omega}_i, \boldsymbol{\Omega}_j)}{\partial r_{ij}} \frac{\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij}^0}{r_{ij}} \right\rangle d\gamma \end{aligned} \quad (9.3-5)$$

应指出，如果在先前的方程中，用 r_{ij} 来替换 r_{ij}^0 ，则尖括号中的表达式将减小为维里项，所以又将式 (9.3-5) 中的被积函数称之为改进的维里项。

最后，必须计算参考态的自由能，此参考态即为由无相互作用分子构成的爱因斯坦晶体。分子内部对自由能的贡献为一仅与温度有关的常数，将予以忽略。则分子固体的总自由能表达式即变为

$$F_{\text{mol sol}} = F_{\text{Ein}}^{\text{mol}} - \Delta F_{\text{I}} - \Delta F_{\text{II}} \quad (9.3-6)$$

对于一具有（部分）取向序的分子固体，可应用类似的方法。通过对分子质心以及自由度的耦合来进行固体的相变。随着这两种耦合的进行，固体发生膨胀。方法的细节与取向序的特点有关。

9.4 描绘共存曲线

一旦确定了两相间共存曲线上的某一点，曲线上的其余各点不需要进一步计算自由能即可被确定。这种数值方法由 Kofke^[143,144] 提出。就其最简单的形式来看，Kofke 的方法等价于 Clausius-Clapeyron 方程（尽管 Kofke 称其为 Gibbs-Duhem 积分）的数值积分。回顾一下 Clausius-Clapeyron 方程的推导。在给定的温度 T 及压力 p 下，当两相 α 和 β 共存时，其化学势必须相等。如果压力和温度分别改变一无限小的量 dp 及 dT ，则两相的化学势差变为

$$\mu_\alpha - \mu_\beta = -(S_\alpha - S_\beta)dT + (V_\alpha - V_\beta)dp \quad (9.4-1)$$

沿着共存曲线 $\mu_\alpha = \mu_\beta$ ，由此

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_\alpha - S_\beta}{V_\alpha - V_\beta} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (9.4-2)$$

式中应用了这一事实，即在共存相中， $\Delta S = T\Delta H$ ，其中 H_α (H_β) 表示相 α (β) 的焓。因为 ΔH ， T 及 ΔS 都可在模拟中直接得到，故 $\frac{dp}{dT}$ 可从式 (9.4-2) 算出。Kofke 应用预测-校正算法来解式 (9.4-2)。如果两共存相中的一相为（稀薄）气相，则宜将式 (9.4-2) 整理成稍微不同的形式

$$\frac{d \ln p}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H}{P\Delta V/T} \quad (9.4-3)$$

Kofke 及其同事应用此方法来确定 Lennard-Jones 流体的气液^[143,144]及固液^[250]共存曲线。Kofke 方法的其他一些应用可参见文献 [251~254]。应当强调的是，Gibbs-Duhem 积分决非限于对 p ， T 坐标平面上的共存曲线的计算。可按类似方式处理的特别重要的一类问题，是研究相变位置随分子势能的变化。例如，Agrawal 和 Kofke 研究了原子体系分子作用势能的陡度变化对熔融点的影响（见例 9-1）。同样地，Dijkstra 和 Frenkel 研究了似棒状

聚合物的柔韧性的变化对同位素向列转变位置^[255,256]的影响。Bolhuis 和 Kofke^[257]研究了多分散硬球的凝固。Bolhuis 和 Frenkel^[246]研究了球柱体的各向同性固体共存线。

尽管 Gibbs-Duhem 积分是一潜在的非常有效的描绘共存曲线的方法，但因为它缺乏固有的判断，而并非是强有力的方法。这意味着式 (9.4-2) 的积分数值误差会导致计算得到的共存点较大地偏离于真实的共存曲线。同样，初始共存点位置的任何误差将引起共存曲线的不正确估计。因此至关重要的是检查其方法的数值稳定性，这可通过附加的对两相处于平衡的两点或更多点的自由能计算方法来完成。Meijer 和 El Azhar^[258]已开发了一种方法，它将 Gibbs-Duhem 方法与自由能差结合起来，系统地改进了共存相密度的计算。另外，积分过程的稳定性，可通过在相同的积分间隔上向前或向后积分的办法来检查。最后，有一证据^[254]表明其他的一些积分方法可能优于 Kofke 所采用的预测-校正法。

在某些情况下，比如含有长链分子体系，渗流体系或晶格模型，很难进行体积变化。Escohedo 和 de Pablo^[259]已表明在这些条件下，最好将 Gibbs-Duhem 积分与巨正则系综相结合。在此方法中， μ 和 T 是独立变量，而非 p 和 T 。在 α 和 β 相中压力的变化可示为

$$dp_\alpha - dp_\beta = (\rho_\alpha - \rho_\beta)d\mu + \left(\frac{s_\alpha}{v_\alpha} - \frac{s_\beta}{v_\beta} \right) dT \quad (9.4-4)$$

沿共存线，可得 $p_\alpha = p_\beta$ ，即得到

$$\frac{d\beta\mu}{d\beta} = \frac{\rho_\alpha h_\alpha - \rho_\beta h_\beta}{\rho_\alpha - \rho_\beta} = \frac{\rho_\alpha u_\alpha - u_\beta h_\beta}{\rho_\alpha - \rho_\beta} \quad (9.4-5)$$

在 Gibbs-Duhem 积分中，运算此式意味着恒压模拟的体积变化被粒子的移出及交换所替代。

【例 9-1】 软球的凝固

对凝固最早进行模拟的是 Alder 和 Wainwright^[17]及 Wood 和 Jacobson^[18]。这种凝固相变的精确位置首先由 Hoover 和 Ree^[233]确定，后来一些作者研究了凝固相变对分子作用势能“软度”的依赖

关系。通过考虑一类可变软的模型体系，且将硬球模型作为其极限的情况，则可很方便地实现这一点。在前文中，已经对这所谓的软球模型进行了广泛的研究。软球模型由以下成对势能的形式来表征

$$u(r) = \epsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n$$

其极限的情况为硬球模型 ($n \rightarrow \infty$) 及单组分等离子体 ($n = 1$)。在 Gibbs-Duhem 积分方法出现以前，针对 $n = 1$ ^[260]， $n = 4, 6, 9$ ^[235, 261]， $n = 12$ ^[137, 234, 236, 262] 及 $n = \infty$ ^[233, 238] 的软球，为了确定其凝点，分别单独进行了模拟研究。实际上，熔融时的晶体结构从一大 n 的 fcc (面心立方) (或可能为 hcp，八面体紧凑填充) 变化到小 n 的 bcc (体心立方)。Hoover 和 Ree^[233] 证实了在 $n = 6$ 左右时发生从 fcc 到 bcc 的变化。Agrawal 和 Kofke^[145, 250] 表明 Gibbs-Duhem 积分方法可在一次模拟中确定所有软球模型的熔融点位置。这一积分中的变化量为软度参数 s ，定义为 $s \equiv 1/n$ 。 s 如同压力和温度一样，可将其解释为热力学变量。当热力学变量 T ， p 及 s 发生一无限小的变化时，导致 Gibbs 自由能 G 的改变为

$$dG = -SdT + Vdp + \frac{N\lambda}{\beta} ds$$

式中 λ 定义为与 λ 共轭的热力学“力” (因子 $\frac{N}{\beta}$ 已被引入，以保持与文献 [145, 250] 中的意义相一致)。现考虑一恒温下的相共存。若改变 p 及 s ，则两相化学势差将变成

$$\beta\mu_\alpha - \beta\mu_\beta = \beta(V_\alpha - V_\beta)dp + (\lambda_\alpha - \lambda_\beta)ds$$

式中 V_α (V_β) 为相 α (β) 的摩尔分率。沿着共存曲线有 $\mu_\alpha = \beta\mu_\beta$ 。因此

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial s} \right)_{\text{coex}} = - \frac{\Delta \lambda}{\beta p \Delta V}$$

为了在模拟中应用该式，必须有 λ 的统计力学的表达式。在恒压恒温下，体系的配分函数由式 (5.4-7) 得

$$Q(N, p, T) = \frac{\beta p}{\Lambda^{3N} N!} \int \exp(-\beta p V) dV \int \exp[-\beta u(r^N; s)] dr^N$$

$$= \frac{\beta p}{\Lambda^{3N} N!} \int \exp(-\beta p V) dV \int \prod_{i>j} \exp[-\beta \epsilon (\sigma/r_{ij})^{(1/s)}] dr^N$$

λ 的热力学定义写作

$$\lambda \equiv \left(\frac{\beta \partial G}{N \partial s} \right)_{T,p}$$

应用 $G = -k_B T \ln Q(N, p, T)$, 得到

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{\beta}{NQ(N, p, T)} \left[\frac{\partial Q(N, p, T)}{\partial s} \right]_{T,p} \\ &= -\frac{\beta \epsilon}{s^2} \left\langle \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{(1/s)} \ln(\sigma/r) \right\rangle \\ &= -\frac{\beta \epsilon}{s^2} \langle u(r) \ln(\sigma/r) \rangle \end{aligned}$$

上式用于计算固-液共存相中的 λ 值。这使得在 p, s 坐标平面上计算熔解曲线成为可能。应用这种方法, Agrawal 和 Kofke 得以求到了从 1 到 ∞ 所有 n 的软球模型的熔解压力, 且确定了 $s \approx 0.16$ 时, 流体-fcc-bcc 的三相点。

第四部分

高等方法

...

...

...

...

10 约 束

人们或许会争论将我们对 MD 模拟的讨论局限在原子的模拟已足够，因为毕竟分子是由原子组成的。因此，如果知道如何模拟非键合原子的动力学，那么我们就知道如何模拟属于一个分子的原子。尽管只要忽略分子内运动的量子特性是合理的，这一陈述就是正确的，但通常不建议对分子上的原子使用与自由原子相同的模拟算法。原因在于与分子内运动相联系的特征时间尺度通常要比分子的平均速度发生明显改变的时间短 10~50 倍。在 MD 模拟中，时间步长的选择要使得它明显小于模拟中最短的相关时间尺度。如果要详尽地模拟分子的分子内动力学，这意味着时间步长要比最高频分子内振动的周期要短。这将会使得分子物质的模拟很费时。因此，已开发了一些处理这一问题的方法。作为方法之一，多时间尺度 MD^[62]（见第 4.3.3 节）基于这一观察，即与高频分子内振动相联系的力可以采用一个与用于分子间力积分的时间步长所不相同的时间步长来有效地积分。一个替代方法是将分子的键长（有时有键角）看做是刚性的。MD 运动方程在模拟过程中就可以在刚性键和键角不变这一约束之下解得。与剩下来的自由度相联系的运动可假定变慢，因此我们可以再一次在模拟中使用长的时间步长。这里，简要地解释一下这些约束在 MD 模拟中是如何实现的。在此之前，应强调尽管讨论约束动力学通常与多原子的模拟相联系，与此相同的一些方法仍有许多其他应用。比如，在从头计算（*ab initio*）的 Car-Parrinello 方法中（见 Galli 的文章^[37,38]），约束被强加以保证 Kohn-Sham 轨道是正交的。在模拟反应速率时（见第 11 章及 Ciccotti^[263] 的文章），约束动力学用来模拟位于可将反应物和产

物隔离的自由能垒的顶端的体系。另外，通常可以通过计算从一个体系变换到另一个体系的可逆功来计算在一个体系的两种状态之间自由能的差别。此外，约束动力学模拟还可用来计算此可逆功。

10.1 约 束

为了感受约束动力学起作用的方式，首先考虑一个简单的例子，即一个单粒子被约束在空间的某一个面上（比如球面）运动， $f(x, y, z) = 0$ 。未约束粒子的（拉格朗日）运动方程为

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} = \frac{\partial L}{\partial q} \quad (10.1-1)$$

由于拉格朗日函数 L 等于 $K_{\text{kin}} - U_{\text{pot}}$ ，未约束粒子的运动方程为 $m\ddot{q} = -\frac{\partial U}{\partial q}$ 。今假设有一个粒子初始位于某个面 $f(x, y, z) = 0$ 上，而且规定，初始时粒子沿约束面的切线方向运动：

$$\dot{f} = \dot{q} \cdot \nabla f = 0$$

但当粒子运动时，它的速度改变，以至于它不再与约束面相切。为了保持粒子位于约束面上，用一个虚构的力（约束力）以使得新速度再次与 ∇f 垂直。

一般情况下，动力学应同时满足许多约束（比如许多键长）。将描述这些约束的函数记为 $\sigma_1, \sigma_2, \dots$ 例如， σ_1 可以是一个当原子 i 和 j 固定在一个距离 d_{ij} 时而等于 0 的函数

$$\sigma_1(r_i, r_j) = r_{ij}^2 - d_{ij}^2$$

引入一个新的变量 L' ，其包含所有的约束

$$L = L - \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} \sigma_{\alpha}(r^N)$$

式中 α 表示约束集， λ_{α} 表示一组（待定的）拉格朗日系数。对应于这一新拉格朗日函数的运动方程为

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial L'}{\partial \dot{q}} = \frac{\partial L'}{\partial q} \quad (10.1-2)$$

或

$$\begin{aligned}
 m \ddot{q}_i &= - \frac{\partial U}{\partial q_i} - \sum_a \lambda_a \frac{\partial \sigma_a}{\partial q_i} \\
 &\equiv F_i + \sum_a G_i(\alpha)
 \end{aligned} \quad (10.1-3)$$

这一方程的最后一行定义了约束力 G_a 。要解一组 λ_a ，要求所有 σ_a 的二阶导数为零（初始条件的选取已使得一阶导数为零）。

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \dot{\sigma}_a}{\partial t} &= \frac{\partial \dot{q}}{\partial t} \nabla \sigma_a \\
 &= \ddot{q} \nabla \sigma_a + \dot{q} \dot{q} : \nabla \nabla \sigma_a
 \end{aligned} \quad (10.1-4)$$

用式 (10.1-3)，可以重写这一方程为

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \dot{\sigma}_a}{\partial t} &= \sum_i \frac{1}{m_i} [F_i + \sum_\beta G_i(\beta)] \nabla_i \sigma_a + \sum_{i,j} \dot{q}_i \dot{q}_j \nabla_i \nabla_j \sigma_a \\
 &= \sum_i \frac{1}{m_i} F_i \nabla_i \sigma_a - \sum_i \frac{1}{m_i} \sum_\beta \lambda_\beta \nabla_i \sigma_\beta \nabla_i \sigma_a \\
 &\quad + \sum_{i,j} \dot{q}_i \dot{q}_j \nabla_i \nabla_j \sigma_a \\
 &\equiv F_a - \Lambda_\beta M_{a\beta} + T_a
 \end{aligned} \quad (10.1-5)$$

在式 (10.1-5) 的最后一行，我们将先前一行的方程写成了矩阵形式。这一方程的有效解为

$$\Lambda = M^{-1}(F + T) \quad (10.1-6)$$

在约束存在下，拉格朗日运动方程的有效解实际用途不大。原因在于模拟中，并未解微分方程，而是差分方程。因此，借助于精确解微分方程所需的费时的矩阵求逆过程是意义不大的，原因在于该方法并不保证约束也会在解微分方程时被精确地满足。在进一步讨论之前，考虑一个约束动力学的简单例子，即一个粒子在半径为 d 的球面上的运动。此时，可以将约束函数 σ 写为

$$\sigma = \frac{1}{2}(r^2 - d^2)$$

约束力 G 等于

$$G = -\lambda \nabla \sigma = -\lambda r$$

为求解 λ ，强令 $\sigma = 0$ ，于是

$$\partial \dot{\sigma} = \partial_t (\dot{r} \cdot r)$$

$$\begin{aligned} &= (\ddot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{r}) + \dot{\mathbf{r}}^2 \\ &= 0 \end{aligned} \quad (10.1-7)$$

但除此以外，拉格朗日运动方程为

$$\ddot{\mathbf{r}} = \frac{1}{m}(\mathbf{F} + \mathbf{G}) = \frac{1}{m}(\mathbf{F} - \lambda \mathbf{r})$$

为方便起见，假设没有外力作用于粒子上 ($\mathbf{F} = 0$)。联立式 (10.1-7) 和式 (10.1-8) 得到

$$-\frac{\lambda}{m}r^2 + \dot{\mathbf{r}}^2 = 0 \quad (10.1-8)$$

因此

$$\lambda = \frac{m\dot{\mathbf{r}}^2}{r^2}$$

约束力 $\mathbf{G}$ 等于

$$\mathbf{G} = -\lambda \mathbf{r} = -\frac{m\dot{\mathbf{r}}^2}{r^2} \mathbf{r}$$

应记住在球面上，速度 $\dot{\mathbf{r}}$ 简单地等于 ωr ，因此可以将约束力写为

$$\mathbf{G} = -m\omega^2 \mathbf{r}$$

这是著名的向心力的表达式。

这一简单的例子有助于我们理解将前一表达式作为约束力插入到 MD 算法，比如 Verlet 算法中时，何处出了错。在没有外力的情况下，将得到对于一个粒子在球面上的下列算法

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) - \omega^2 \Delta t^2 \mathbf{r}$$

约束 $r^2 = d^2$ 在多大程度上得到满足？为加深印象，解出 r^2 在一个时间步之后的表达式¹。假设约束在 $t = 0$ 和 $t = -\Delta t$ 时被满足，则发现在 $t = \Delta t$ 时，

$$\begin{aligned} r^2(t + \Delta t) &= d^2 \{ 5 + (\omega \Delta t)^4 - 4(\omega \Delta t)^2 + \cos(\omega \Delta t) [2(\omega \Delta t)^2 - 4] \} \\ &\approx d^2 \left[1 - \frac{(\omega \Delta t)^4}{6} + O(\Delta t^6) \right] \end{aligned}$$

初看这是合理的，因正如在 Verlet 方法中所期盼的，约束违反程度在 $\Delta^4 t$ 级别。但对质心运动，并不过多地担心这一级别的轨迹误差，应担心有约束时的情况。平动情况下，已提出过两个初始靠得

很近但随后会按指数形式发散的轨迹都可以是体系粒子真实轨迹的表征。然而如果发现由于运动方程积分中小的误差，导致数值轨迹与约束面按指数形式发散，那么就会陷入大的麻烦之中。结论是不应指望我们的算法满足约束（尽管事实上，对于球面上的粒子，Verlet 算法表现得相当好），而要构筑严格遵守约束的算法。

对此问题最直接的答案是，不是在约束的二阶导数为零的条件下，而是在一个时间步后精确满足约束的条件下，固定拉格朗日系数 λ 。对粒子位于球面上的情况，这一方法的运作示于下文。在约束力存在时， $t + \Delta t$ 时刻的运动方程为

$$\begin{aligned} r(t + \Delta t) &= 2r(t) - r(t - \Delta t) - \frac{\lambda}{m} r(t) \\ &= r_u(t + \Delta t) - \frac{\lambda}{m} r(t) \end{aligned}$$

式中 $r_u(t + \Delta t)$ 表示在没有约束力时粒子的新位置。强令约束 $r^2 = d^2$ 在 $t + \Delta t$ 时满足

$$\begin{aligned} d^2 &= [r_u(t + \Delta t) - \frac{\lambda}{m} r(t)]^2 \\ &= r_u^2(t + \Delta t) - \frac{2\lambda}{m} r(t) \cdot r_u(t + \Delta t) + \left[\frac{\lambda}{m} r(t) \right]^2 \end{aligned}$$

这一表达式是 λ 的二次型方程，

$$\left(\frac{\lambda}{m} d \right)^2 - \frac{2\lambda}{m} r(t) \cdot r_u(t + \Delta t) + r_u^2(t + \Delta t) - d^2 = 0$$

解为

$$\lambda = \frac{r(t) \cdot r_u(t + \Delta t) - \sqrt{[r(t) \cdot r_u(t + \Delta t)]^2 - d^2[r_u^2(t + \Delta t) - d^2]}}{d^2/m}$$

对于球面上粒子的一般情况，显然此方法是有效的。但对于大量的约束，它将会变得困难或甚至不可能解析求解二次型约束方程。其原因可以通过考虑有 l 个约束存在时的 Verlet 算法的形式来解释：

$$r_i^{\text{constrained}}(t + \Delta t) = r_i^{\text{unconstrained}}(t) - \frac{\Delta t^2}{m_i} \sum_{k=1}^l \frac{\lambda_k}{m_i} \nabla_i \sigma_k(t) \quad (10.1-9)$$

如果在 $t + \Delta t$ 时刻满足约束，那么 $\sigma_k(t + \Delta t) = 0$ 。但如果体系沿着

无约束的轨迹移动, 在 $t + \Delta t$ 时约束就不会被满足。假设可以对约束进行 Taylor 展开:

$$\begin{aligned}\sigma_k^c(t + \Delta t) &= \sigma_k^u(t + \Delta t) + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \sigma_k}{\partial r_i} \right)_{r_i^u(t + \Delta t)} \\ &\quad \cdot [r_i^c(t + \Delta t) - r_i^u(t + \Delta t)] \\ &\quad + O(\Delta t^4)\end{aligned}\quad (10.1-10)$$

如将式 (10.1-9) 代入式 (10.1-10) 中的 $r_i^u - r_i^c$, 则有

$$\sigma_k^u(t + \Delta t) = \sum_{i=1}^N \frac{\Delta t^2}{m_i} \sum_{k'=1}^l \nabla_i \sigma_k(t + \Delta t) \nabla_i \sigma_{k'}(t) \lambda_{k'} \quad (10.1-11)$$

注意到式 (10.1-11) 有矩阵方程的结构

$$\sigma_k^u(t + \Delta t) = \Delta t^2 M \lambda \quad (10.1-12)$$

转置该矩阵, 我们可以解得向量 λ 。但由于对式 (10.1-10) 的 Taylor 展开进行了截断, 故必须随之计算在校正位置后的 σ , 并迭代前述各方程直至收敛为止。

尽管这里概述的方法能用, 由于每一迭代步都需要矩阵求逆, 在计算上它并不简便。因此在实践中, 人们通常用一个较简单的迭代方法来满足约束。这一方法, 称作 shake。刚才概述的方法并不适用于联立的约束, 而是逐一对应于每一个约束。为精确起见, 用式 (10.1-10) 对 σ_k 进行 Taylor 展开, 然后将 $r_i^c - r_i^u$ 近似表示为

$$r_i^c(t + \Delta t) - r_i^u(t) \approx - \frac{\Delta t^2 \lambda_k}{m_i} \nabla_i \sigma_k(t) \quad (10.1-13)$$

如将式 (10.1-13) 代入到式 (10.1-10), 则得到

$$\sigma_k^u(t + \Delta t) = \Delta t^2 \lambda_k \sum_{i=1}^N \frac{1}{m_i} \nabla_i \sigma_k(t + \Delta t) \nabla_i \sigma_k(t) \quad (10.1-14)$$

因此 λ_k 的估值为

$$\lambda_k \Delta t^2 = \frac{\sigma_k^u(t + \Delta t)}{\sum_{i=1}^N \frac{1}{m_i} \nabla_i \sigma_k(t + \Delta t) \nabla_i \sigma_k(t)} \quad (10.1-15)$$

在模拟中, 我们在一个迭代循环中逐一处理所有的约束, 然后

重复这一过程直至所有的约束收敛至指定的精度。De Leeuw 等展示了人们如何将约束动力学的问题改写成哈密尔顿函数的形式^[265]。现有的证据似乎表明这种表达式可以导出一些求解运动方程的算法，这些算法与相应的拉格朗日运动方程算法相比，将使得从约束表面的漂移更小。

10.2 约束及非约束平均

至此已陈述了约束动力学作为对有刚性内角的分子的运动模型化的简便方法。使用约束动力学的优点在于当与刚性自由度相联系的高频振动消除时，能在 MD 算法中使用一个较长的时间步长。但在使用约束时，有一个潜在的危险：在有硬性约束的体系中计算的平均值与在有任意的刚性的但不是刚性键的体系中的并不一样。举一个众所周知的特例，考察一个完全柔性的三体分子（见图 10-1），固定键长 r_{12} 和 r_{23} ，这可以用两种方法来做到：一是在三体分子的运动方程中强加约束 $r_{12}^2 = d^2$ 及 $r_{23}^2 = d^2$ 。另一是通过谐振弹簧来连接三体中的原子，

$$U_{\text{Harmonic}} = \frac{\alpha}{2} [(r_{12} - d)^2 + (r_{23} - d)^2]$$

凭直觉，人们会认为 $\alpha \rightarrow \infty$ 的极限将等价于有硬性约束的动力学，但并非如此。事实上，看一下 $P(\psi)$ ，即内角 ψ 的分布，可发现

$$P(\psi) = c \sin \psi \quad (\text{谐振力})$$

$$P(\psi) = c \sin \psi \sqrt{1 - (\cos \psi)^2 / 4} \quad (\text{硬性约束}) \quad (10.2-1)$$

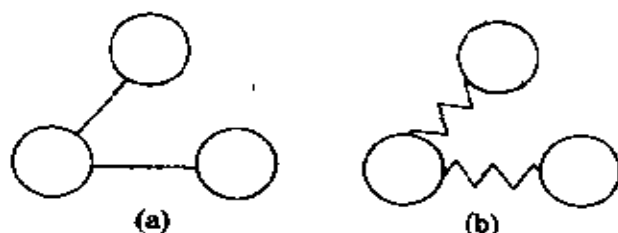


图 10-1 有键长 d 和内键角 ψ 的对称的三体

(a) 键由刚性弹簧表征；(b) 键由三体的运动方程中的硬性约束表征

我们将试图解释硬性约束和软性约束行为上的差异的来源。一个便

利的讨论约束的方法是从体系的拉格朗日函数开始, $L = K - U$ 。至此, 可用原子的迪卡儿速度和坐标来表示体系的动能 K 和势能 U 。但当讨论键和键角时, 任何其他的坐标的函数必须保持不变, 因此使用记作 q 的广义坐标更方便。选取广义坐标以使得我们希望约束的每个量对应一个广义坐标。记这套广义坐标为 q_H , 它描述那些有效地或严格地固定的量。剩余的软性坐标记作 q_s 。势能函数 U 是 q_H 和 q_s 的函数:

$$U(q) = U(q_H, q_s)$$

如果严格地固定硬性坐标以使得 $q_H = \sigma$, 那么势能是 q_s 的函数, 它以参数形式依赖于 σ :

$$U_{\text{hard}}(q_s) = U_{\text{soft}}(\sigma, q_s)$$

以这些广义坐标来表示拉格朗日函数

$$\begin{aligned} L &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \dot{r}_i^2 - U \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \dot{q}_\alpha \frac{\partial r_i}{\partial q_\alpha} \cdot \frac{\partial r_i}{\partial q_\beta} \dot{q}_\beta - U \\ &= \frac{1}{2} \dot{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{G} \cdot \dot{\mathbf{q}} - U \end{aligned} \quad (10.2-2)$$

式 (10.2-2) 的最后一行定义了质量权重的公制张量 G 。则可将广义动量的表达式写为

$$p_\alpha \equiv \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_\alpha} = G_{\alpha\beta} \dot{q}_\beta \quad (10.2-3)$$

式中隐含了重复标号 β 的加和。接下来可以将哈密尔顿函数写为广义坐标和广义动量的函数:

$$H = \frac{1}{2} \mathbf{p} \cdot \mathbf{G}^{-1} \cdot \mathbf{p} + U(\mathbf{q})$$

一旦有了哈密尔顿函数, 就可以写出决定所有热平均值的平衡相空间密度的表达式。尽管人们可以在微正则系综 (恒 NVE) 中写出对所有平均的表达式, 事实上这不很方便。因此我们将考虑正则系综 (恒 NVT)。以广义坐标和广义动量写出正则分布函数的表达式是很容易的,

$$\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \frac{\exp[-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{q})]}{Q_{NVT}} \quad (10.2-4)$$

式中

$$Q_{NVT} = \int \exp[-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{q})] d\mathbf{p} d\mathbf{q} \quad (10.2-5)$$

我们可以以这一简单形式写出式 (10.2-4) 的理由在于从笛卡儿坐标到广义坐标的变换的雅可比行列式为 1。此时看一下只作为 $\mathbf{q}$ 的函数的正则几率分布函数

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{q}) &= c \int \exp\{-\beta[\mathbf{p} \cdot \mathbf{G} \cdot \mathbf{p}/2 + U(\mathbf{q})]\} d\mathbf{p} \\ &= c \exp[-\beta U(\mathbf{q})] \sqrt{|\mathbf{G}|} \end{aligned} \quad (10.2-6)$$

式中 $|\mathbf{G}|$ 表示行列式 $\mathbf{G}$ 的模, c 和 c' 是归一化常数。

迄今我们尚未提及约束。简单地将正则分布函数从一组相空间坐标变换到另一组, 显然结果将与这些坐标的选取无关。但现在我们引入约束, 即在拉格朗日函数 (10.2-2) 中去掉由于硬性坐标的改变而引起的动能贡献, 也就是令 $\dot{\mathbf{q}}_H = 0$, 及在势能函数中, 用参数 σ 代替约束 $\mathbf{q}_H$ 。有约束的体系的拉格朗日函数为

$$\begin{aligned} L^H &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2 - U \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \dot{\mathbf{q}}_a^s \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial \mathbf{q}_a^s} \cdot \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial \mathbf{q}_\beta^s} \dot{\mathbf{q}}_\beta^s - U(\mathbf{q}^s, \sigma) \\ &\equiv \frac{1}{2} \dot{\mathbf{q}}^s \cdot \mathbf{G}_s \cdot \dot{\mathbf{q}}^s - U(\mathbf{q}^s, \sigma) \end{aligned} \quad (10.2-7)$$

注意此式变量数已从 $3N$ 降到 $3N-l$, 其中 l 为约束数。有约束体系的哈密顿函数为

$$H^H = \frac{1}{2} \mathbf{p}^s \cdot \mathbf{G}_s^{-1} \cdot \mathbf{p}^s + U(\mathbf{q}^s, \sigma)$$

式中

$$\mathbf{p}_a^s \equiv \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{q}}_a^s} \quad (10.2-8)$$

像以前一样, 我们可以写出相空间密度。这时, 将这一密度直接写成广义坐标和广义动量的函数是最方便的:

$$\rho(\mathbf{p}^s, \mathbf{q}^s) = \frac{\exp[-\beta H(\mathbf{p}^s, \mathbf{q}^s)]}{Q_{NVT}^s} \quad (10.2-9)$$

在坐标空间中写出几率密度

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{q}^s) &= a \int \exp\{-\beta[\mathbf{p}^s \cdot \mathbf{G}_s \cdot \mathbf{p}^s/2 + U(\mathbf{q}^s, \sigma)]\} d\mathbf{p}^s \\ &= a' \exp[-\beta U(\mathbf{q}^s, \sigma)] \sqrt{|\mathbf{G}_s|} \end{aligned} \quad (10.2-10)$$

式中 a 和 a' 为归一化常数。将这一表达式与假定采用十分刚性的弹簧来强加约束可能获得的结果作比较。此时，不得不使用式 (10.2-6)。对 $\mathbf{q}^H = \sigma$ ，式 (10.2-6) 预示

$$\rho(\mathbf{q}^s) = c \exp[-\beta U(\mathbf{q}^s, \sigma)] \sqrt{|\mathbf{G}|} \quad (10.2-11)$$

这与式 (10.2-10) 所给出的结果不同。忽略常数因子，约束与非约束体系的几率比为：

$$\frac{\rho(\mathbf{q}^s)}{\rho(\mathbf{q}^s, \mathbf{q}^H = \sigma)} = \sqrt{\frac{|\mathbf{G}_s|}{|\mathbf{G}|}}$$

这意味着如果对有硬约束的体系进行模拟且希望用“刚性弹簧”约束来预测体系的平均性质，那么必须用权重因子 $\sqrt{|\mathbf{G}|/|\mathbf{G}_s|}$ 来计算加权平均以弥补约束体系分布函数中的偏倚。幸运的是计算比率 $|\mathbf{G}|/|\mathbf{G}_s|$ 比单独计算 $|\mathbf{G}|$ 和 $|\mathbf{G}_s|$ 通常更容易。为了表明这一点，考虑 $\mathbf{G}$ 的逆，

$$\mathbf{G}_{\alpha\beta}^{-1} = \sum_{i=1}^N m_i^{-1} \frac{\partial q_\alpha}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial q_\beta}{\partial \mathbf{r}_i}$$

证明这确实是 $\mathbf{G}$ 的逆是很容易的，

$$\begin{aligned} \mathbf{G}_{\alpha\beta} \mathbf{G}_{\beta\gamma}^{-1} &= \sum_{i,j=1}^N m_i \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial q_\alpha} \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial q_\beta} \frac{\partial q_\beta}{\partial \mathbf{r}_j} \frac{\partial q_\gamma}{\partial \mathbf{r}_j} m_j^{-1} \\ &= \sum_{i=1}^N \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial q_\alpha} \frac{\partial q_\gamma}{\partial \mathbf{r}_i} \\ &= \delta_{\alpha\gamma} \end{aligned} \quad (10.2-12)$$

现在以分块矩阵形式写出矩阵 $\mathbf{G}$ 和 $\mathbf{G}^{-1}$ ，

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} \mathbf{G}_S & \mathbf{A}_{SH} \\ \mathbf{A}_{HS} & \mathbf{A}_{HH} \end{pmatrix} \quad (10.2-13)$$

及

$$\mathbf{G}^{-1} = \begin{pmatrix} \mathbf{B}_{SS} & \mathbf{B}_{SH} \\ \mathbf{B}_{HS} & \mathbf{H} \end{pmatrix} \quad (10.2-14)$$

式中下标 S 和 H 各自表示软和硬坐标。子矩阵 $\mathbf{H}$ 仅是 $\mathbf{G}^{-1}$ 中为约束的二阶导数的那一部分。

$$H_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^N m_i^{-1} \frac{\partial \sigma_{\alpha}}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial \sigma_{\beta}}{\partial \mathbf{r}_i}$$

现在，按如下方式构筑一个矩阵 $\mathbf{X}$ ，取 $\mathbf{G}$ 的前 $3N-l$ 列，且用单位矩阵来补全后 l 列：

$$\mathbf{X} = \begin{pmatrix} \mathbf{G}_S & \mathbf{0} \\ \mathbf{A}_{HS} & \mathbf{1} \end{pmatrix} \quad (10.2-15)$$

从 $\mathbf{X}$ 的块结构来看显然 $\mathbf{X}$ 的模等于 $\mathbf{G}_S$ 的模。下面，用 $\mathbf{G}\mathbf{G}^{-1}$ ，即用单位矩阵乘以 $\mathbf{X}$ 。直接的矩阵乘法表明

$$\mathbf{G}\mathbf{G}^{-1}\mathbf{X} = \mathbf{G} \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{B}_{SH} \\ \mathbf{0} & \mathbf{H} \end{pmatrix} \quad (10.2-16)$$

因此

$$\begin{aligned} |\mathbf{X}| &= |\mathbf{G}_S| \\ &= |\mathbf{G}\mathbf{G}^{-1}\mathbf{X}| \\ &= |\mathbf{G}| |\mathbf{H}| \end{aligned} \quad (10.2-17)$$

最后结果为

$$\frac{|\mathbf{G}|}{|\mathbf{G}_S|} = |\mathbf{H}| \quad (10.2-18)$$

于是可以在约束和非约束体系的坐标空间密度之间写出下列关系

$$\rho_{\text{flex}}(\mathbf{q}) = |\mathbf{H}|^{-\frac{1}{2}} \rho_{\text{hard}}(\mathbf{q}) \quad (10.2-19)$$

这一表达式的优点在于用一个 $3N \times 3N$ 的矩阵的模来表示一个 $(3N-l) \times (3N-l)$ 的矩阵的模与一个 $l \times l$ 的矩阵的模的比。在许多情况下，这大大简化了权重因子的计算。

作为一个实例，现在来考查在本节开始讨论过的柔性三体分子的情形有两个约束

$$\sigma_1 = r_{12}^2 - d^2 = 0$$

$$\sigma_2 = r_{23}^2 - d^2 = 0$$

如果所有的三个原子有相同的质量 m ，则可将 $|H|$ 写为

$$|H| = \frac{1}{m} \begin{vmatrix} \sum_i \frac{\partial \sigma_1}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial \sigma_1}{\partial \mathbf{r}_i} & \sum_i \frac{\partial \sigma_1}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial \sigma_2}{\partial \mathbf{r}_i} \\ \sum_i \frac{\partial \sigma_2}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial \sigma_1}{\partial \mathbf{r}_i} & \sum_i \frac{\partial \sigma_2}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial \sigma_2}{\partial \mathbf{r}_i} \end{vmatrix}$$

代入 σ_1 和 σ_2 的表达式，我们发现

$$|H| = \frac{2}{m} \begin{vmatrix} 2r_{12}^2 & -\mathbf{r}_{12} \cdot \mathbf{r}_{23} \\ -\mathbf{r}_{12} \cdot \mathbf{r}_{23} & 2r_{23}^2 \end{vmatrix}$$

应用 $r_{12}^2 = r_{23}^2 = d^2$ 这一事实，可得到

$$\begin{aligned} |H| &= \frac{8}{m} [r_{12}^2 r_{23}^2 - (\mathbf{r}_{12} \cdot \mathbf{r}_{23})^2] \\ &= \frac{8d^4}{m} \left(1 - \frac{\cos^2 \psi}{4} \right) \end{aligned} \quad (10.2-20)$$

最后，回到了用于约束和非约束体系的几率密度的比的式 (10.2-1)，

$$\frac{\rho_{\text{flex}}}{\rho_{\text{hard}}} = |H|^{\frac{1}{2}} = c \sqrt{1 - \frac{\cos^2 \psi}{4}} \quad (10.2-21)$$

这一比值在 1 和 0.866 之间变化，即变化顶多为 15%。但应注意到，一般来说，这一比值依赖于出现在约束中的粒子的质量。例如，如果三体的中间原子比两个末端原子轻得多，则 $\sqrt{|H|}$ 变为 $\sqrt{1 - \cos^2 \psi} = |\sin \psi|$ ，且由于硬约束的存在而引起的校正并不小。从前景来看，应当补充指出至少对在 MD 模拟中最常用的键长约束，硬性约束对分布函数的影响显得相当小。

11 稀有事件

MD 模拟可以用来在 10^{-14}s 到 10^{-8}s (上限当然取决于我们所支配的计算能力) 的时间尺度上探测经典的多体体系的自然时间演绎过程。这一时间尺度足以用来研究许多结构和动力学性质, 倘若相关的涨落在一个比 10^{-8}s 短得多的时间尺度上衰减。这对于与非流体力学模式相联系的动力学也是正确的。对流体力学模式 (通常这一模式描述一些满足像质量、动量或能量守恒定律的量的扩散或传递), 时间尺度要长得多。但通过利用恰当的 Green-Kubo 关系, 仍可用 MD 模拟来计算决定流体力学性能的传递系数。正如附录 A 中所解释的, Green-Kubo 关系允许我们用对一个在微观时间尺度上涨落的动力学量的相关函数的时间积分, 来表达流体力学传递系数 (如自扩散系数等于速度自相关函数的积分)。

尽管如此, 许多动力学现象不能用这一方法来研究。这里, 讨论一个特别重要的例子, 即活化过程。一般的 MD 模拟不能用来研究活化过程。原因不在于相关的动力学较慢, 而在于它们涉及一个稀有事件的步骤。但如果这一稀有事件真正发生的话, 它通常发生得很快, 即在一个 MD 模拟可以跟踪的时间尺度上。一个例子是烷烃的旁式-顺式转变: 如果分开这两个构象的能垒比 $k_{\text{B}}T$ 大, 则这一过程是不频繁的。然而, 一旦一个靠不住的涨落使得体系到达势垒顶部, 实际的势垒逾越是很快的。

已证明在许多情况下, MD 模拟可用来计算这些活化过程的速率。这些计算首先由 Bennett 在固体的扩散一文^[266]中完成。接着, Chandler 扩展并普遍化了这一方法来计算反应速率^[180, 263, 267]。这些 MD 模拟的基本思想在于, 势垒逾越的速率由一个发现体系处

于势垒顶部的几率，和一个描述在势垒顶部的体系移动到其他谷底时的速率的积来决定。

11.1 理论背景

作为一个原型例子，考虑一个单分子反应 $A \rightleftharpoons B$ ，其中物质 A 变为物质 B。如果这一反应的速率控制步骤是（经典的）势垒逾越，那么 MD 模拟可以用来计算这一反应的速率常数（这一方法的最佳解释仍在 Chandler 的 1978 年的原文^[267]中有待发现）。相比之下，如果速率控制步骤是一个隧道事件，或者从一个势能面跳到另一个势能面，经典的方法失败，我们应转向量子动力学方法^[268,269]，这超出了本书的范围。首先看一下单分子反应的唯象描述。记物种 A 和物种 B 的数密度分别为 c_A 和 c_B 。唯象速率方程为

$$\begin{aligned}\frac{dc_A(t)}{dt} &= -k_{A \rightarrow B}c_A(t) + k_{B \rightarrow A}c_B(t) \\ \frac{dc_B(t)}{dt} &= +k_{A \rightarrow B}c_A(t) - k_{B \rightarrow A}c_B(t)\end{aligned}\quad (11.1-1)$$

显然，由于分子数在这一转化反应中不变，总的数密度守恒：

$$\frac{d[c_A(t) + c_B(t)]}{dt} = 0 \quad (11.1-2)$$

平衡时，所有的浓度不随时间而变，即 $\dot{c}_A = \dot{c}_B = 0$ 。这意味着

$$K \equiv \frac{\langle c_A \rangle}{\langle c_B \rangle} = \frac{k_{B \rightarrow A}}{k_{A \rightarrow B}} \quad (11.1-3)$$

式中 K 是反应平衡常数。现在考虑一下，如果让一个体系处于平衡，然后对物种 A 的浓度施加一个小的扰动会发生什么。可以将决定这一扰动衰减的速率方程写成下列形式：

$$\frac{d\Delta c_A(t)}{dt} = -k_{A \rightarrow B}\Delta c_A(t) - k_{B \rightarrow A}\Delta c_A(t)$$

这一方程的解为

$$\Delta c_A(t) = \Delta c_A(0) \exp[-(k_{A \rightarrow B} + k_{B \rightarrow A})t]$$

$$\equiv \Delta c_A(0) \exp(-t/\tau_R) \quad (11.1-4)$$

式中已定义了反应时间常数

$$\tau_R = (k_{B \rightarrow A} + k_{A \rightarrow B})^{-1} = k_{A \rightarrow B}^{-1} \left(1 + \frac{\langle c_A \rangle}{\langle c_B \rangle} \right)^{-1} = \frac{c_B}{k_{A \rightarrow B}} \quad (11.1-5)$$

式中假设总浓度 $c_A + c_B = 1$ 。有了此归一化, c_A 就是一个给定分子在状态 A 的几率。

至此, 我们已从宏观的、唯象的角度讨论了反应。现在来看一下微观的情况。我们在线性响应理论的框架下进行这一工作。首先, 必须有一个对反应的微观描述。这意味着需要一个允许测量反应进度的方法。在从一个自由能最低, 越过势垒到另一个自由能最低的扩散情况下, 可以用经过的距离的分率作为反应坐标。一般来说, 反应坐标可以是所有粒子坐标的复杂的非线性函数。将反应坐标 q 简单地看做前一节中曾经讨论过的广义坐标是很方便的。在图 11-1 中示出了一个体系自由能面作为反应坐标 q 的函数的示意图。如果希望改变物种 A 的平衡浓度, 应当应用一种外部扰动, 该扰动相对于那些 $q > q^*$ 的状态, 有利于所有 $q < q^*$ 的状态。

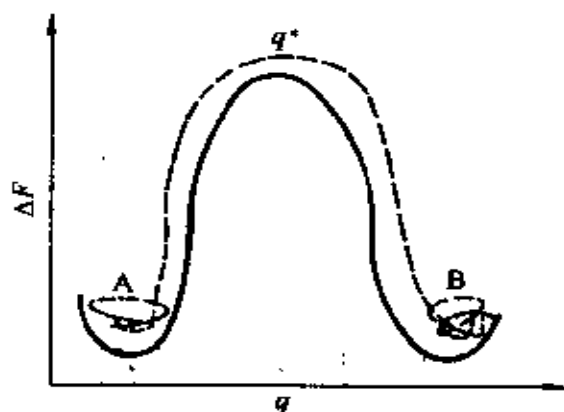


图 11-1 作为反应坐标 q 的函数的多体体系自由能面示意图

当 $q < q^*$ 时, 我们得到反应物 A。当 $q > q^*$ 时, 我们得到产物 B。

正如后文将要讨论的, q^* 的选取在一定程度上是任意的。

但用 q^* 来标识在势垒顶部反应坐标的值是方便的

与附录 A 中的讨论类似, 考虑一种外部扰动, 它可以改变发现物

种 A 和 B 的相对几率。为实现这一点，在 Hamilton 函数中加入一项，在 $q < q^*$ 时，它使势能降低：

$$H = H_0 - \epsilon \theta(q^* - q)$$

式中 $\theta(x)$ 是 Heaviside 阶梯函数，对于 $x < 0$ ， $\theta(x) = 1$ ，其他情况下， $\theta(x) = 0$ 。这里 ϵ 是一个测量扰动强度的量。由于我们对线性响应感兴趣，应考虑 $\epsilon \rightarrow 0$ 时的极限情况。首先考虑一下这一类型的静态扰动对发现一个给定分子在状态 A 的几率的影响。注意到

$$\Delta c_A = \langle c_A \rangle_\epsilon - \langle c_A \rangle_0 = \langle \theta_A \rangle_\epsilon - \langle \theta_A \rangle_0$$

从附录 A1 中的式 (A1-1)，可得到

$$\frac{\partial \Delta c_A}{\partial \epsilon} = \beta (\langle \theta_A^2 \rangle_0 - \langle \theta_A \rangle_0^2)$$

注意到 $\theta^2(x) = \theta(x)$ ，此方程可以简化，因此

$$\frac{\partial \Delta c_A}{\partial \epsilon} = \beta \{ \langle \theta_A \rangle_0 (1 - \langle \theta_A \rangle_0) \} = \beta \langle c_A \rangle \langle c_B \rangle \quad (11.1-6)$$

下面，考虑一下如果突然在 $t = 0$ 时刻将扰动关上，会发生什么。正如式 (A2-1) 中所描述的那样，A 的浓度会松弛至它的平均值，在 ϵ 中的一阶程度上，可发现

$$\begin{aligned} \delta c_A(t) &= \beta \epsilon \frac{\int \exp(-\beta H_0) (\theta(0) - \langle \theta \rangle) \exp(iL_0 t) (\theta(0) - \langle \theta \rangle) d\Gamma}{\int \exp(-\beta H_0) d\Gamma} \\ &= \beta \epsilon \langle \Delta \theta(0) \Delta \theta(t) \rangle \end{aligned} \quad (11.1-7)$$

最后，用式 (11.1-6) 从前面的方程中消去 ϵ ，得到物种 A 的浓度的一个起始扰动的下列松弛表达式

$$\delta c_A(t) = \Delta c_A(0) \frac{\langle \Delta \theta(0) \Delta \theta(t) \rangle}{\langle c_A \rangle \langle c_B \rangle} \quad (11.1-8)$$

如果将其与唯象表达式式 (11.1-4) 相比较，可得到

$$\exp(-t/\tau_R) = \frac{\langle \Delta \theta(0) \Delta \theta(t) \rangle}{\langle c_A \rangle \langle c_B \rangle} \quad (11.1-9)$$

事实上,应当对这一等式很小心。在很短的时间(即与体系花在势垒区的平均时间相当的时间)之内,不应期望浓度涨落的自相关函数的指数下降。只有在与通常的势垒逾越时间相比很长时,才应当认为式(11.1-9)成立。假设我们处于这一区域,那么就可以对式(11.1-9)微分得到 τ_R 的表达式

$$-\tau_R^{-1}\exp(-t/\tau_R) = \frac{\langle \dot{\theta}(0)\dot{\theta}(t) \rangle}{\langle c_A \rangle \langle c_B \rangle} = -\frac{\langle \dot{\theta}(0)\theta(t) \rangle}{\langle c_A \rangle \langle c_B \rangle} \quad (11.1-10)$$

式中省去了 Δs , 因为平衡浓度的时间导数消失。因此,对与分子时间相比很长,但仍比 τ_R 小的时间可得

$$\tau_R^{-1} = \frac{\langle \dot{\theta}(0)\theta(t) \rangle}{\langle c_A \rangle \langle c_B \rangle} \quad (11.1-11)$$

换言之,如记得用于表述 $k_{A \rightarrow B}$ 和 τ_R 之间的关系的式(11.1-5),可得

$$k_{A \rightarrow B}(t) = \frac{\langle \dot{\theta}(0)\theta(t) \rangle}{\langle c_A \rangle} \quad (11.1-12)$$

此方程中,已表明了 $k_{A \rightarrow B}(t)$ 的时间关系。但只有 $k_{B \rightarrow A}(t)$ 的长时间平台值才进入到唯象的速率方程[●]。最后,注意到

$$\dot{\theta}(q^* - q) = \dot{q} \frac{\partial \theta(q^* - q)}{\partial q} = -\dot{q} \delta(q^* - q)$$

重写式(11.1-12)中的相关函数,则

$$\begin{aligned} k_{A \rightarrow B}(t) &= \frac{\langle \dot{q} \delta(q^* - q(0)) \theta(q(t) - q^*) \rangle}{\langle c_A \rangle} \\ &= \frac{\langle \dot{q} \delta(q^* - q(0)) \theta(q(t) - q^*) \rangle}{\langle \theta(q^* - q) \rangle} \quad (11.1-13) \end{aligned}$$

这样,就已全面地对速率常数 $k_{A \rightarrow B}$ 用在模拟中可观测的微观量进行了表达。随后,将会看到这是如何实现的。首先,建立式(11.1-13)和从 Eyring 过渡态理论而来的反应速率的表达式之间的联系。为此应考虑在 $t \rightarrow 0+$ 的极限时的 $k_{A \rightarrow B}(t)$:

● 注意对于 $t \gg \tau_R$, 式(11.1-11)和式(11.1-12)表明 $k_{A \rightarrow B}(t) \rightarrow 0$ 。

$$\begin{aligned}\lim_{t \rightarrow 0^+} k_{A \rightarrow B}(t) &= \frac{\langle \dot{q} \theta[q(0+) - q^*] \delta[q^* - q(0)] \rangle}{\langle \theta(q^* - q) \rangle} \\ &= \frac{\langle \dot{q} \theta(\dot{q}) \delta[q^* - q(0)] \rangle}{\langle \theta(q^* - q) \rangle} \quad (11.1-14)\end{aligned}$$

式中使用了当 $\dot{q} < 0$ 时, $\theta[q(0+) - q^*] = 1$, 其他情况则 $= 0$ 的条件。换句话说, $\theta[q(0+) - q^*] = \theta(\dot{q})$, 式 (11.1-14) 的最后一行表达式为过渡态理论对速率常数 $k_{A \rightarrow B}^{\text{TST}}$ 的预测。

既然已有了速率常数 $k_{A \rightarrow B}$ (式 11.1-13) 的微观表达式, 就应考虑如何通过模拟测量它。结果是, 我们不能用常规的 MD 模拟来测量式 (11.1-13) 右边的量。原因如下: 我们需要计算的是体系在 $t=0$ 时处在 q^* 点的几率乘以在 $t=0$ 时的广义速度 $\dot{q}$, 如果系统在产物一边结束, 这一速度依次乘以 1, 如果系统返回反应物一边, 乘以 0。问题在于势垒通常是如此之高, 以至于体系自发逾越过势垒的几率很低。事实上, 如果不是这种情况, 区分分子时间和 τ_R 级的时间尺度的全部思想将毫无意义。因此, 如果用通常的 MD 对式 (11.1-13) 抽样, 那么会得到对 $k_{A \rightarrow B}$ 很差的统计。这一问题的解决方法是约束体系以至于初始时它总是处于势垒的顶部。更精确地说, 在 $q = q^*$ 的约束下使体系平衡, 然后进行大量运算, 其中体系被允许逾越过势垒 (即没有任何约束)。但现在必须小心, 因为前一节中已论述过约束体系以使得 $q = q^*$, 这会影响平衡分布,

$$\rho_{\text{unconstrained}}(q) = |H|^{-\frac{1}{2}} \rho_{\text{constrained}}(q) \quad (11.1-15)$$

且

$$H_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^N m_i^{-1} \frac{\partial \sigma_\alpha}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial \sigma_\beta}{\partial \mathbf{r}_i}$$

此时有一个约束●, 即

$$\sigma \equiv q^* - q = 0$$

● 假设目前体系中没有其他约束。后一情况的讨论见文献 [263]。

如果 q 是笛卡儿坐标的线性函数，没有必要担心约束对分布函数的影响，因为 $|H|$ 是一个常数。然而，一般来说， q 是所有其他坐标的非线性函数，应当考虑 $|H|$ 对 $\rho(q)$ 的影响。

11.2 逾越势垒模拟

实践中，速率常数的计算包括两个步骤。可写为

$$k_{A \rightarrow B} = \frac{\langle \dot{q}(0) \delta[q^* - q(0)] \theta[q(t) - q^*] \rangle}{\langle \delta[q^* - q(0)] \rangle} \times \frac{\langle \delta(q^* - q) \rangle}{\langle \theta(q^* - q) \rangle} \quad (11.2-1)$$

式 (11.2-1) 右边的第一部分是一个有条件的平均，即给定反应坐标的初始速度为 $q(0) = q^*$ 时 $\dot{q}(0) \theta[q(t) - q^*]$ 的积的平均。用约束 MD 来计算这一有条件的平均是很方便的。然后我们就应对使初始分布函数偏倚的硬约束进行校正：

$$\begin{aligned} & \frac{\langle \dot{q}(0) \delta[q^* - q(0)] \theta[q(t) - q^*] \rangle}{\langle \delta[q^* - q(0)] \rangle} \\ &= \frac{\langle |H|^{-\frac{1}{2}} \dot{q}(0) \theta[q(t) - q^*] \rangle_c}{\langle |H|^{-\frac{1}{2}} \rangle_c} \end{aligned} \quad (11.2-2)$$

式中下标 c 表示对初始构型的约束平均。注意尽管反应轨迹的初始坐标从一个约束系综产生，但接下来的时间演绎并不在约束系综中进行。我们仍必须计算式 (11.2-1) 右边的第二部分，即 $\langle \delta(q^* - q) \rangle / \langle \theta(q^* - q) \rangle$ 。它是发现体系处于势垒顶部的几率密度，被体系处于势垒的反应物一边的几率相除。这一几率，记作 $P(q^*)$ ，不能直接用约束动力学抽样，因为它不是以有条件的平均的形式。但我们可以间接地计算这一几率密度。首先来看一下 $P(q')$ 的统计力学表达式。事实上，看一下更一般的量，即发现体系处于 q' 的几率密度 $P(q')$ 是很便利的：

$$P(q') \equiv \frac{\int \exp(-\beta U) \delta(q' - q) dr}{\int \exp(-\beta U) \theta(q^* - q) dr} \quad (11.2-3)$$

从对物种 A 的直接平衡模拟，可以测量在反应物一边靠近自由能底部的 $P(q')$ 。下面，可导得一个 $P(q')$ 随 q' 变化的详细表达式。此

后可计算势垒底部和顶部的 $P(q')$ 的变化, 且用这种方法可以计算 $P(q^*)$ 。事实上, 不计算 $P(q')$ 对 q' 的导数, 对 $\ln P(q')$ 微分

$$\frac{\partial \ln P(q')}{\partial q'} = \frac{\int \exp(-\beta U) \partial \delta(q' - q) / \partial q' dr}{\int \exp(-\beta U) \delta(q' - q) dr} \quad (11.2-4)$$

我们可以用分部积分来重新表达对分子的积分。这么做, 应当首先从笛卡儿坐标 r 变换到包括反应坐标 q 的一套广义坐标 $\{Q, q\}$ 。记从 r 到 $\{Q, q\}$ 的变换的雅可比行列式为 $|J|$ 。现在就可进行分部积分:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln P(q')}{\partial q'} &= \frac{\int |J| \exp(-\beta U) \partial \delta(q' - q) / \partial q' dQ dq}{\int \exp(-\beta U) \delta(q' - q) dr} \\ &= \frac{\int \partial |J| \exp(-\beta U) / \partial q \delta(q' - q) dQ dq}{\int \exp(-\beta U) \delta(q' - q) dr} \\ &= \frac{\int \partial (\ln |J| - \beta U) / \partial q \exp(-\beta U) \delta(q' - q) dr}{\int \exp(-\beta U) \delta(q' - q) dr} \\ &= \frac{\langle \partial (\ln |J| - \beta U) / \partial q \delta(q' - q) \rangle}{\langle \delta(q' - q) \rangle} \quad (11.2-5) \end{aligned}$$

式中第三行, 已变换回原来的笛卡儿坐标。应注意到雅可比行列式 $|J|$ 的计算可大大地简化^[270]。由于分子和分母的平均都包含 $\delta(q - q')$, 可根据在约束 MD 模拟中容易求得的约束平均来表达式 (11.2-5)。就像在式 (11.2-2) 中一样, 必须校正由约束引起的偏倚

$$\frac{\partial \ln P(q')}{\partial q'} = \frac{\langle |H|^{-\frac{1}{2}} \partial \ln(|J| - \beta U) / \partial q' \rangle_c}{\langle |H|^{-\frac{1}{2}} \rangle_c} \quad (11.2-6)$$

式中下标 c 表示在 q 被约束而等于 q' 的系综中的平均。如果从势垒底部积分至顶部, 可得到

$$\ln\left(\frac{P(q^*)}{P(q=q_A)}\right) = \int_{q_A}^{q^*} \frac{\langle |H|^{-\frac{1}{2}} \partial \ln(|J| - \beta U) / \partial q' \rangle_c}{\langle |H|^{-\frac{1}{2}} \rangle_c} dq' \quad (11.2-7)$$

实际上，这一积分由数值法积得。

联立式 (11.2-2)、式 (11.2-3)、式 (11.2-7)，最后得到一个可以数值计算的势垒常数 $k_{A \rightarrow B}$ 的表达式。

应注意，在前一表达式中，假设反应坐标是模拟中惟一被约束的量。如果有更多的约束，例如，如果模拟多原子流体的反应，那么 $k_{A \rightarrow B}$ 的表达式会变得稍为复杂（见 Ciccotti^[263] 的论文）。

前面导得的用于单分子的速率常数决非限定于化学反应。事实上，这一方法可用来研究任一经典的活化过程，比如固体中的扩散，晶体成核，或通过膜的传递。

当势垒逾越是扩散型时，势垒逾越的表达式在计算上变得无效。Ruiz-Montero^[270] 等开发了这一势垒逾越速率的一个替换公式，在低穿透系数的极限时，它在计算逾越速率时导致更好的统计精度。

【实例研究 11-1】理想气体跃过势垒

为了阐述计算逾越速率的 Bennett-Chandler 方法，考虑一个理想气体在外场作用下的运动。这一粒子被约束在如图 11-2 所示的空间势能面上。这一例子是相当不真实的。因为运动粒子不能耗散它的能量，其结果是粒子的运动纯粹是弹性的。假设远离势垒的任一边，粒子可以与一个热浴交换能量。过渡态理论预测了一个由式 (11.1-14) 给出的逾越速率

$$k_{A \rightarrow B}^{\text{TST}} = \frac{1}{2} \left\langle \dot{q} \right| \frac{\exp[-\beta u(q^*)]}{\int_{-\infty}^{q^*} \exp[-\beta u(q)] dq} = \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \frac{\exp[-\beta u(q^*)]}{\int_{-\infty}^{q^*} \exp[-\beta u(q)] dq} \quad (a)$$

如果在势垒顶部 ($q_1 = q^*$) 选择分界面 q_1 ，没有粒子以正速度出发会返回到产物态。因此不再逾越势垒，过渡态理论正适用于这一体系。注意到过渡态理论，即式 (a)，预测了一个依赖于分界面的

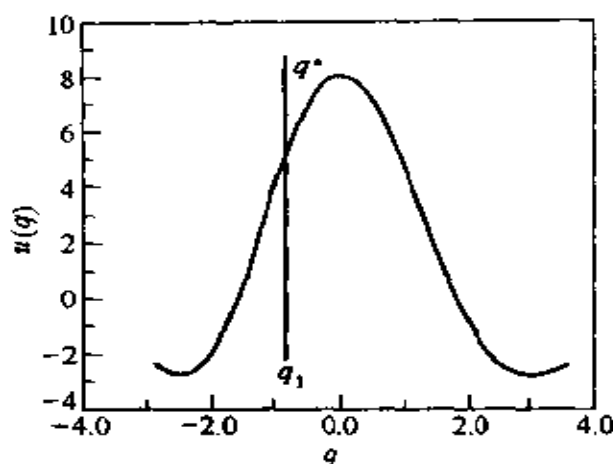


图 11-2 理想气体粒子势能垒

如果粒子在分界面 q_1 的左边, 则粒子处于状态 A (反应物)。

势垒右边的区域被指定为产物 B。势垒的顶部记作 q^*

位置的速率常数。相比之下, 用于逾越势垒的 Bennett-Chandler 表达式是不 (但应该) 依赖于分界面的位置的。为了表明这一点, 考虑分界面选在势垒顶部左侧 (即在 $q_1 < q^*$ 处) 的情况。根据式 (11.2-1) 计算逾越势垒包括两步。首先, 应计算发现一个粒子在分界面上的相对几率, 然后计算从这一分界面有起始速度 $\dot{q}$, 而事实上会逾越势垒的粒子的几率。目前的例子的优点是这一几率可以显式计算。根据式 (11.2-3), 发现某个粒子在 q_1 处的相对几率为

$$\frac{\langle \delta(q - q_1) \rangle}{\langle \theta(q_1 - q) \rangle} = \frac{\exp[-\beta u(q_1)]}{\int_{-\infty}^{q_1} \exp[-\beta u(q)] dq} \quad (b)$$

如果分界面不位于势垒顶部, 那么发现一个粒子在 q_1 处的几率将比在 q^* 处的高, 但真正逾越过势垒的粒子数分率将比过渡态理论预测的要少。可很方便地引入依赖于时间的穿透系数 $\kappa(t)$, 其定义为

$$\kappa(t) \equiv \frac{k_{A \rightarrow B}(t)}{k_{A \rightarrow B}^{\text{TST}}} = \frac{\langle \dot{q}(0) \delta[q(0) - q_1] \theta[q(t) - q_1] \rangle}{0.5 |\dot{q}(0)|} \quad (c)$$

对不同 q_1 的选取, $\kappa(t)$ 的行为如图 11-3 所示。该图表明对 $t \rightarrow 0$, $\kappa(t) = 1$, 且对不同的 q_1 值, 可得到不同的平台值 (plateau value)。 $\kappa(t)$ 从它的初始值衰减的原因在于从太低的动能出发的粒子不能

逾越过势垒且再跃过分界面 (q_1)。 $\kappa(t)$ 的平台值就是我们对过渡态理论预测的逾越速率所不得不进行的校正。因此，我们看到当改变 q_1 时，发现一个粒子在 q_1 处的几率上升，且穿透系数下降。但正如图 11-3 所示，真正的逾越速率（正比于这两项的积）是不依赖于 q_1 的。若考虑 $q_1 > q^*$ 的情形，其中所有的粒子以正速度 $\dot{q}$ 出发，将会到达产物一边。不过现在一部分有负的 $\dot{q}$ 的粒子也会进到产物一边。这些事件会对 κ 有一个负的贡献，且净的结果为穿透系数将再次小于过渡态理论预测的值。因此，重要的不仅是轨迹在产物一边结束，而且是它从反应物一边开始且进行到产物一边。因此，模拟中，成对地计算轨迹总是很方便的。对每一个从具有速度 $\dot{q}$ 的初始构型出发的轨迹，也应计算时间可逆的轨迹，即从一有 $-\dot{q}$ 速度的相同构型所出发的轨迹。如果两个轨迹在势垒的同一边结束，那么它们对穿透系数的总贡献很明显为 0。只有当向前的和时间可逆的轨迹在势垒的不同侧结束时，才可得到对 κ 的贡献。在目前的（冲击式）例子中，这一贡献总是正的。但一般地来说，这一贡献也可以是负的（即在势垒顶部的初始速率与粒子结束时的方向不同时）。

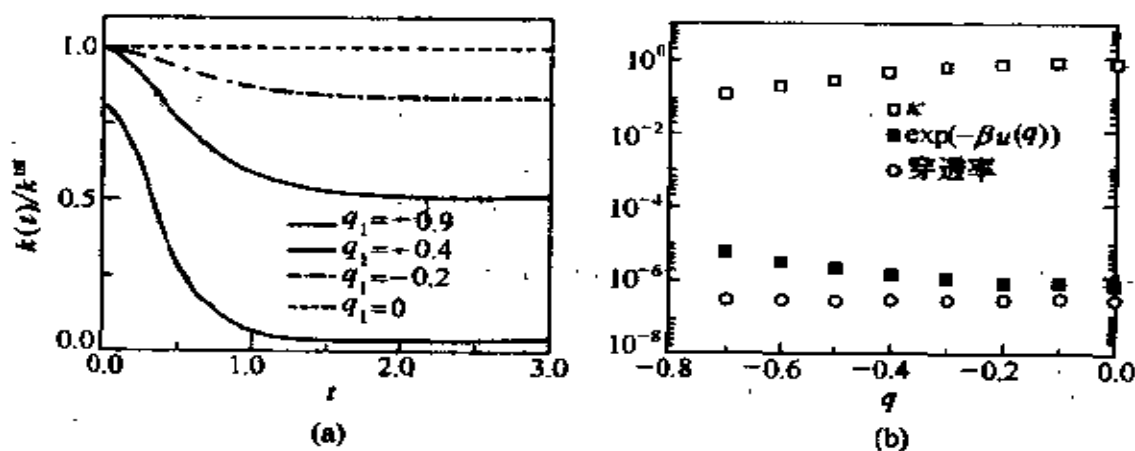


图 11-3 势垒再逾越

- (a) 给出了不同 q_1 值时作为时间函数的穿透系数；(b) 在一张图中表明了发现体系处于 $q = q_1$ (实心方块)，穿透系数 κ (空心方块) 以及总的逾越速率 (空心圆) 的几率密度，都以分界面位置的函数作图。注意总的逾越速率不依赖于分界面的选取

选择这一简单的冲击式势垒逾越问题，是因为我们能够容易显式表明穿透速率不依赖于 q_1 的位置[●]。我们的观察从对逾越过分界面 q_1 的某粒子的动能与势能的和为常数的情况开始。只有那些具有足够动能的粒子才能逾越过势垒，才可以容易地计算 $\langle \dot{q}(0) \theta[q(t) - q_1] \rangle$ 的长时间极限：

$$\begin{aligned} \langle \dot{q}(0) \theta[q(\infty) - q_1] \rangle &= \sqrt{\frac{m\beta}{2\pi}} \int_{v_c}^{\infty} \exp(-\beta m v^2/2) dv \\ &= \sqrt{\frac{1}{2\pi m\beta}} \exp(-\beta m v_c^2/2) \end{aligned}$$

式中 v_c 是需实现一个成功的逾越的最小速度。这里， v_c 由下式得到：

$$\frac{1}{2} m v_c^2 + u(q_1) = u(q^*)$$

随之可得，

$$\langle \dot{q}(0) \theta[q(\infty) - q_1] \rangle = \sqrt{\frac{1}{2\pi m\beta}} \exp\{-\beta[u(q^*) - u(q_1)]\}$$

这一项正好补偿了与发现一个粒子在 q_1 处的几率相联系的玻尔兹曼因子 $\exp[-\beta u(q_1)]$ 。至此，已表明总的逾越速率由式 (a) 给出，而与 q_1 的选取无关。

读者或许会疑惑，为什么有一个不依赖于分界面精确位置的速率常数的表达式是这么重要。原因在于尽管在一个一维体系中发现势垒的顶部是很容易的，而发现一个多维体系反应路径的鞍点通常是困难的。而用 Bennett-Chandler 方法，不必要知道鞍点的准确位置。

用于势垒逾越速率的 Bennett-Chandler 表达式的特点在于在势垒再逾越很重要时我们可以计算速率常数。比如，在越过势垒顶部的运动是扩散型，而不是穿透型的时候。环己烷在溶剂中的互转化^[272]或氮在钷晶体上的扩散^[273]即为此例。

● 逾越速率的长时间极限不依赖于分界面的位置的一般证据由 Miller^[271] 给出。

12 簇 移 动

模拟复杂流体的主要问题之一是这些体系的“自然”运动太慢。因此为了得到一个好的构型样本空间，常规的分子动力学与 Monte Carlo 方法是不够的。为此提出了很多提高抽样效率的方法。这些方法中大部分依赖的事实是：在 Monte Carlo 模拟中能自由地进行非自然移动。例如，在大（生物）分子的模拟中，寻找那些可能的不同的分子构象是很难的，因为可能的构象常常被高自由能势垒分开。一个避免此问题的方法是让分子从一个构象到另一个构象寻找路径而不逾越势垒，但可绕过势垒。这可通过让分子在更高的“嵌入”维数^[274]中运动来实现。

12.1 簇

像 13.2.3 节开头部分叙述的那样，构型偏倚 MC 中的关键步骤是产生尝试构象的偏倚，此偏倚会促使尝试移动接受率的提高。理想地说，我们希望接受按这种方法产生的每步尝试移动。令人惊奇的是有时候这是可能的。Swendsen 和 Wang^[275]（评述见 [34]）已证明，至少对某种晶格问题以 100% 的概率接受簇移动是可能的。该处簇是一组粒子坐标（或旋转子），这组坐标在 MC 移动中共同改变。即在簇移动时一个簇内部的相互作用不会改变，而簇和体系其余部分的相互作用可能发生改变。

蕴藏在 Swendsen-Wang (SW) 方法中以及随后的扩展与改进中的主要思想是以一个与玻尔兹曼权重成比例的概率产生尝试构型。因此，可能以 100% 的概率接受随后的尝试移动。在细致平衡条件下，我们再一次对簇移动偏倚使用简化的 Swendsen-Wang

推导。考察一旧构型（用上标 o 标识）和一新构型（用上标 n 标识），如果下式成立则细致平衡成立：

$$N(o)P_{\text{Gen}}^o(\{\text{cluster}\})P^{\text{icl}}(o \rightarrow n)P_{\text{acc}}(o \rightarrow n) \\ = N(n)P_{\text{Gen}}^n(\{\text{cluster}\})P^{\text{icl}}(n \rightarrow o)P_{\text{acc}}(n \rightarrow o) \quad (12.1-1)$$

式中， $N(o)$ 是旧构型的玻尔兹曼权重， $P_{\text{Gen}}^o(\{\text{cluster}\})$ 表示产生从该体系的旧构型开始的特殊簇的概率， $P^{\text{icl}}(o \rightarrow n)$ 是产生簇从旧构型到新构型转换的概率，最后 $P_{\text{acc}}(o \rightarrow n)$ 是一给定尝试移动的接受概率。我们有两种方法简化式 (12.1-1)。首先，我们需要一对于向前移动和逆移动是相同的先验概率 $P^{\text{icl}}(o \rightarrow n)$ 。而且，对于向前移动和逆移动，可令 $P_{\text{acc}} = 1$ 。这并不总是可行的。然而对于下一部分讨论的简单实例，那是真正可能的。于是细致方程变为

$$N(o)P_{\text{Gen}}^o(\{\text{cluster}\}) = N(n)P_{\text{Gen}}^n(\{\text{cluster}\}) \quad (12.1-2)$$

或

$$\frac{P_{\text{Gen}}^o(\{\text{cluster}\})}{P_{\text{Gen}}^n(\{\text{cluster}\})} = \frac{N(n)}{N(o)} = \exp(-\beta\Delta U) \quad (12.1-3)$$

式中 ΔU 是原构型与新构型间的能量差。寻找一个满足式 (12.1-3) 的簇的方法是一诀窍。为了说明这一点，可考察 Ising 模型。它能直接扩展到其他许多模型。

(1) Ising 模型

对于 Ising SW 算法的构建，模型的维数是不重要的。考察一给定的有 N_p 个同向自旋分子和 N_s 个反向自旋分子体系的构型，其总能量为

$$U = (N_s - N_p)J$$

式中 J 是最邻近分子对的相互作用力。构型的玻尔兹曼权重为

$$N(o) = \exp[-\beta J(N_s - N_p)]/Z$$

式中 Z 是体系的配分函数，一般来说 Z 是未知的。但是这并不重要，我们所关心的仅是 Z 须为常数。然后可根据以下方法通

过在自旋分子对之间产生键来构建簇。

如果最邻近的分子对反向，它们不连接。

如果最邻近的分子对同向，它们以概率 P 连接，以概率 $(1 - P)$ 不连接。

此处假定 J 是正的。如果 J 是负的（反磁矩相互作用），同向旋转的分子不连接，而反向旋转的分子以概率 P 连接。在所考察的实例中，有 N_p 个同向旋转分子对，其中有 N_c 个分子对连接和 $N_b = N_p - N_c$ 个分子对不连接的概率是

$$P_{\text{Gen}}^o(\{\text{cluster}\}) = P^{n_c}(1 - P)^{n_b}$$

注意，这是连接（或断开）同向旋转分子间所有链的特殊子集的概率。一旦选择了连接的键我们就能在体系中定义簇。一个簇是一组至少通过键简单连接的自旋分子。可选择簇的子集翻转，簇翻转后，同向自旋分子对与反向自旋分子对的数目将发生改变。例如，

$$N_p(n) = N_p(o) + \Delta$$

和

$$N_s(n) = N_s(o) - \Delta$$

因此，体系的总能量将改变 $-2J\Delta$

$$U(n) = U(o) - 2J\Delta$$

现考虑逆移动的概率。为此应产生相同的簇结构，不过现在要从有 $N_p + \Delta$ 同向自旋分子对和 $N_s - \Delta$ 反向自旋分子对的位置开始。像前面一样，假定反向分子对之间的键是断开的（这和相同簇结构相容）。我们知道相连键的新数目 n'_c 必须等于 n_c ，因为需要相同的相连键数目产生相同的簇结构。当考虑在新的构型中同向自旋分子之间有多少根键 n'_b 应断开时，出现了差别。使用

$$N_p(n) = n'_c + n'_b = n_c + n'_b = N_p(o) + \Delta = n_c + n_b + \Delta$$

可得到

$$n'_b = n_b + \Delta$$

如果把上式代入式 (12.1-3)，则

$$\frac{P_{\text{Gen}}^o(\{\text{cluster}\})}{P_{\text{Gen}}^n(\{\text{cluster}\})} =$$

$$\frac{P^{n_c}(1-P)^{n_b}}{P^{n_c}(1-P)^{n_b+\Delta}}$$

$$(1-P)^{-\Delta} = \frac{N(n)}{N(o)} = \exp(2\beta J\Delta) \quad (12.1-4)$$

为了满足这个方程，必须有

$$1-P = \exp(-2\beta J)$$

或

$$P = 1 - \exp(-2\beta J)$$

此即为 Swendsen-Wang 规则。

(2) 一般簇移动

一般来说，设计一个簇，使得尝试移动总被接受是不可能的。但是方便的办法是实行簇化以提高尝试移动接受率。例如，对有强短程作用力的分子体系来说移开两邻近分子的尝试移动很可能被拒受。然而较为容易的办法是把紧紧束缚在一起的分子当作一个简单簇来进行尝试移动。为此必须制定一个产生簇的准则。假定有一个准则，这个准则告知分子 i 和 j 属于简单簇的概率是 $P(i, j)$ ，不连接的概率是 $1 - P(i, j)$ 。因此， $P(i, j)$ 依赖于分子 i 和 j 的状态（相关距离，取向，自旋等）。而且在某个簇移动时，如果 i 和 j 都在该簇中或都不在该簇中，则 $P(i, j)$ 不应改变。例如， $P(i, j)$ 可能仅仅依赖于当前 i, j 分子的距离。如果用 $U_0(U_1)$ 表示旧（新）构型的势能，细致平衡要求

$$\begin{aligned} \exp(-\beta U_0) \prod_{kl} [1 - P^f(k, l)] P_{acc}(o \rightarrow n) \\ = \exp(-\beta U_n) \prod_{kl} [1 - P^r(k, l)] P_{acc}(n \rightarrow o) \end{aligned} \quad (12.1-5)$$

式中 k 表示簇内某分子， l 表示簇外某分子，上标 f, r 表示向前移动和逆移动。在写出式 (12.1-5) 时，假定对于向前移动和逆移动，完全在簇内和完全在簇外形成键的概率是相同的，则从式 (12.1-5) 可导出接受概率比的表达式

$$\frac{P_{acc}(o \rightarrow n)}{P_{acc}(n \rightarrow o)}$$

$$= \exp[-\beta[U(n) - U(o)]] \prod_n \frac{[1 - P^i(k, l)]}{[1 - P^f(k, l)]} \quad (12.1-6)$$

非常清楚， P_{kl} 可有很多选择。 W_u 等^[276]选择了一个非常简单的形式，他们假定在 r_{ij} 小于临界距离（见例 12-1）时 $P(i, j) = 1$ ， r_{ij} 大于临界距离时 $P(i, j) = 0$ 。注意，式 (12.1-5) 中的接受准则保证了在旧构型中不属于相同簇的两分子的距离将不会小于 r_c 。

【例 12-1】 胶束的形成

表面活性剂是包含两个化学性质不同的双亲分子。当两部分不能连接时，其中一部分比另一部分更倾向于溶解某一溶剂。最常见的是，表面活性剂的一部分是水溶性的，而另一部分是油溶性的。但当两部分连接时，表面活性剂分子在纯溶剂（比如说水）中溶解将很困难，因为油溶性的那一部分被拖进了水相中。在超过某一临界浓度之后，分子自动集成胶束（常常是球型）。胶束是表面活性剂的聚集体，此时表面活性剂以亲水性的头部指向水相、憎水性的尾部伸向胶束内部的方式排列。研究胶束溶解的平衡性质是很有趣的。然而，胶束的分子动力学 MD 模拟表明胶束移动与单个的表面活性剂分子移动相比，要用比较长的时间^[277]。不用 MD 而用传统的 MC 并不能改善这种现状：可以相对容易地移动单个的表面活性剂，但需要许多单个表面活性剂分子的移动来完成一个在体系内胶束的重排。然而，为了对胶束溶液的平衡性质抽样，胶束必须能移动到比它们的直径更远的地方，同时它们必须能够交换表面活性剂分子，能够合并或分散。因此，标准的胶束自集聚模拟是十分缓慢的。

W_u 等^[276]已经用簇移动来加速胶束溶液的模拟。他们用簇 MC 方法使得分子簇彼此相对移动成为可能。 W_u 等所采用的胶束溶液研究的特定模型是基于 Stillinger^[278]所提出的晶格模型之上。在这个模型中，表面活性剂分子的描述十分简单：亲水基团和憎水基团被看成两个独立（未成键）的分子。表面活性剂的头和尾自然连接的约束可解释为这些基团之间的静电吸引。这些有效电量的大小依赖于密度和温度。图 12-1 是其典型构象。在这种体系中，分

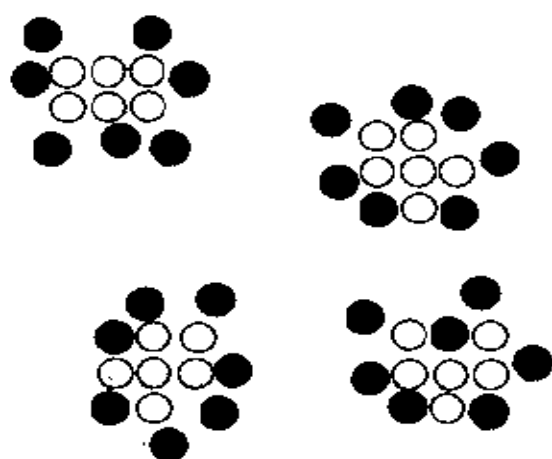


图 12-1 Wu 等^[276]的表面活性剂模型的瞬时构象图

此图中，表面活性剂中亲水和憎水部分分别以电荷表示（黑头和白尾）。

在适当条件下，表面活性剂聚集成胶束

子集聚成胶束，随后很容易对整个胶束进行移动。Wu 等所采用的簇判据为

$$P(i, j) = \begin{cases} 1 & \text{如果 } r_{ij} < r_c \\ 0 & \text{如果 } r_{ij} > r_c \end{cases}$$

Wu 等使用 $r_c = 1$ 表明如果两分子是在邻近的晶点上，则它们属于同一簇。

在算法的第一步，用前述的准则来构建簇。随后，随机选择一个簇并给一随机移动。如果能使用一般的接受规则来移动簇，那是非常有意义的，即

$$P_{acc}(o \rightarrow n) = \min[1, \exp(-\beta \Delta U)]$$

图 12-2 示意了这种簇移动。第一是构建此簇 (a)，紧接着是其中一个簇产生了一移动 (b)。如果接受这个移动的概率是由以上方程决定，那么微观可逆性将被破坏。因为我们已经以互相接触的方式移动了这个簇，以致下一步这两个簇将当作一个簇来处理。然后分开它们以恢复初始构型是不可能的。

如果使用正确的接受规则，式 (12.1-6)

$$P_{acc}(o \rightarrow n) = \min \left[1, \exp(-\beta \Delta U) \prod_u \frac{1 - P^{new}(k, l)}{1 - P^{old}(k, l)} \right]$$

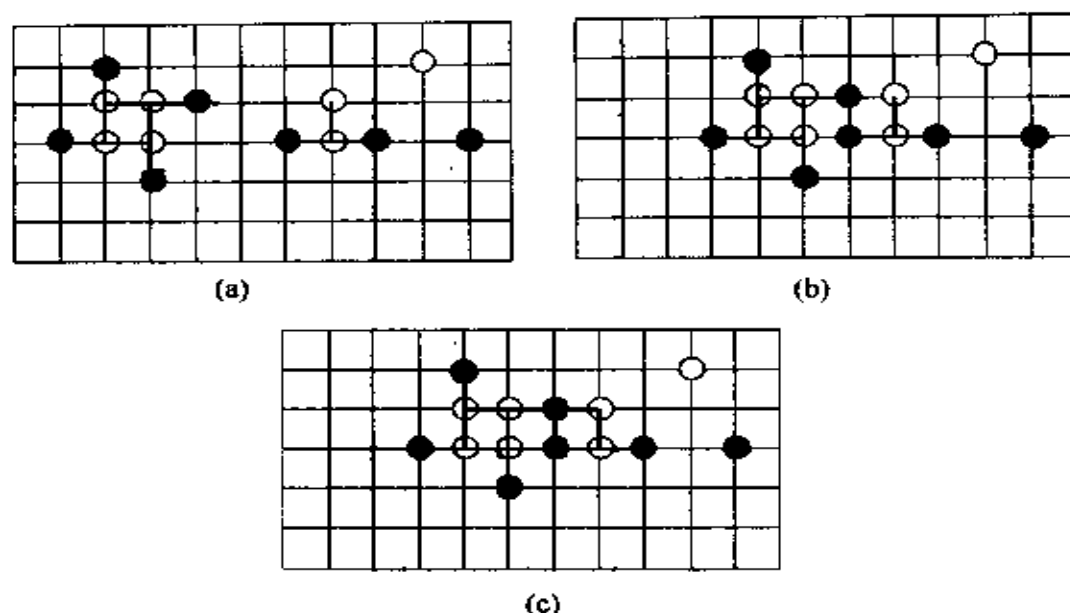


图 12-2 簇移动中细致平衡的破坏

(a) 示意了该体系的四个簇；(b) 示意某个簇产生了随机移动，

使之和其他簇相接触；(c) 表示如果此移动被接受，则新构型只有三个簇

随后可能因为 $P^{\text{new}}(k, l) = 1$ 而拒受这个移动。因为簇移动不能改变一个簇的构型和总分子数，把这些簇移动和简单分子移动联合起来，或者使用一个允许簇内分子数改变的准则 $P(i, j)$ 是至关重要的。

Orkoulas 和 Panagiotoulos 已经用这种簇移动方法模拟了离子流体的限制性原始模型的气液共存曲线^[279, 280]。

12.2 早期拒受方法

连续势模型与硬球势模型模拟的一个不同之处是 Monte Carlo 移动方式被优化。例如，如果硬核相互作用存在，只要发现了重叠，则拒受此移动。对于连续势，在接受或拒受尝试移动之前必须先计算所有的相互作用。所以，一般来说进行拒受硬核分子的尝试移动较之接受更容易。这导致一种奇怪的情形，即进行硬核模型的模拟比进行有非常陡的但为连续排斥力作用的相应模型的模拟更省时。直观地，对连续势，可以期望在早期拒受那些注定要失败的尝

试移动，因为它们将导致大的势能增量。实际上以上情形可通过一个假定来实现：如果小于某临界距离，则连续势能可被硬核势能替代。在这部分，我们将证明作一假定并不是真正必要的。相反可使用蕴藏在 SW 方法中的思想来制定准则。这个准则使我们在早期就拒受那些注定要失败的有连续势能相互作用的尝试移动^[281]。

为了理解这个方法，考察分子 i 到新位置的尝试移动。在此分子和邻近的 j 分子之间成“键”的概率为

$$P_{\text{bond}}(i, j) = \max[0, 1 - \exp(-\beta \Delta u_{i,j})] \quad (12.2-1)$$

式中 $\Delta u_{i,j} = u^n(i, j) - u^o(i, j)$ 。它是由于 i 分子的尝试位移而产生的 i 分子和 j 分子间的相互作用能的改变。如果 j 不和 i 连接，则进行到下一个邻近的 k ，依此类推。然而，只要 i 和它邻近任一分子成键，则拒受此尝试移动。只有当分子 i 不和它邻近任一分子成键，才接受这个尝试移动。

在讨论这个方法的优缺点之前，我们先证明这个方法满足细致平衡（见 5.2 节）。接受从旧位置到新位置移动的概率为

$$P_{\text{acc}}(o \rightarrow n) = \prod_{j \neq i} [1 - P_{\text{bond}}(i, j)] = \exp[-\beta \sum_{j \neq i}^+ \Delta u_{i,j}(o \rightarrow n)]$$

式中加和是对 $\Delta u(i, j)$ 为正的 j 分子进行的。对逆移动 $n \rightarrow o$ 有

$$P_{\text{acc}}(n \rightarrow o) = \prod_{j \neq i} [1 - P_{\text{bond}}(i, j)] = \exp[-\beta \sum_{j \neq i}^+ \Delta u_{i,j}(n \rightarrow o)]$$

这个加和是对进行逆移动将使能量增加的所有分子 j 进行的。另外有

$$\Delta u_{ij}(n \rightarrow o) = -\Delta u_{ij}(o \rightarrow n)$$

这里给出了逆移动 $n \rightarrow o$ 的接受概率

$$P_{\text{acc}}(n \rightarrow o) = \exp[+\beta \sum_{j \neq i}^- \Delta u_{i,j}(o \rightarrow n)]$$

式中加和是对使能量 $u_{ij}(o \rightarrow n)$ 减小的 j 分子进行的。把在细致平衡条件 (5.1-1) 下拒受概率这两个表达式替代接受概率比，则得到

$$\begin{aligned}\frac{P_{\text{acc}}(o \rightarrow n)}{P_{\text{acc}}(n \rightarrow o)} &= \frac{\exp[-\beta \sum_{j \neq i}^+ \Delta u_{i,j}(o \rightarrow n)]}{\exp[+\beta \sum_{j \neq i}^- \Delta u_{i,j}(o \rightarrow n)]} \\ &= \exp[-\beta \sum_{j \neq i} \Delta u_{i,j}(o \rightarrow n)] = \frac{N(n)}{N(o)}\end{aligned}$$

这证明的确满足细致平衡。

对比此方法和 Metropolis 算法是非常有趣的。在键形成方法中总能量减少时也有可能拒受这一移动。因此尽管此方法产生了正确的 Monte Carlo 算法，但它与 Metropolis 方法并不是等价的。式 (12.2-1) 能保证，如果一个尝试移动把粒子放在 $\Delta u_{ij} \gg 0$ 的不利位置上，则在这些分子之间形成键是非常可能的，因此有可能拒受这个尝试移动。早期拒受方法的优点在于它部分是一种补偿，因为对于由于尝试移动使所有分子对能量增加的情形它必须产生一个随机数来测试键是否形成。如果一个分子和其他许多分子作用，则此方法要进行很多随机数的计算。如果仅仅对最邻近的分子（即在 i 分子被移动时，这些邻近分子最容易产生强排斥作用）● 使用早期拒受方法，以上问题将会避免。如果通过了尝试移动的时期，和其他分子的作用将按一般方法计算，并且以一般的 Metropolis 方法来接受或拒受。早期拒受方法不限制在简单分子移动中。实际上在复杂多分子移动中可能是最有用的。例如，在构型偏倚 Monte Carlo 方法中（见第 13 章），接受或拒受一个移动之前必须先产生一个完整的分子用来计算 Rosenbluth 因子。如果第一个链节是在不合适的位置，以致于新的构型注定被拒受，则早期拒受方法避免了必须完全地生长一新的聚合物构型。

● 这里我们必须注意：最邻近的分子是指 i 分子在尝试移动前和尝试移动后某一距离内的这些分子。

13 复杂流体

至此，还有一个明显的问题尚未解决：在模拟中使用 Monte Carlo 方法的主要动机是什么？毕竟 MD 模拟能研究多体体系的静态性质，另外 MD 能提供它们的动态信息，而且标准的 MD 模拟计算和相应的 MC 计算将占用同样的机时。因此，可以得出下述结论：MC 是一流的但已过时的方法。

正像读者猜测的那样，在某些情形下，有充足的理由使用 MC 而不用 MD，但是要强调的是在“某种情形”。在其他情形下，显而易见选择 MD 方法。因此如果选择 MC 方法则总要证明选择 MC 的理由。当然对不同的情形，理由是不同的。有时仅是因为它易于编程。在 MC 模拟中没有必要计算力。在处理成对作用势能时，这一点也许不太重要。但是对于多体势能，力的计算可能是很繁冗的。另外一可能的原因是我们考察的是一个非自然动力学的体系。例如离散自由度模型（如 Ising 转子）。实际上对于格子模型的模拟，总是选择 MC 模拟法。在有连续自由度的非格子模型中，使用 MC 抽样有时是更好的，甚至是必要的。一般来说，选择 MC 的理由是 MC 法能进行非自然尝试移动，即移动不能在自然条件下发生（因此在 MD 中不存在其等价物），然而对体系的平衡来说这是必要的。

这个引言表明应该将 MC 方法模拟复杂流体置于一合理的位置，即使在大多数有关复杂流体（常常是大分子）的文章中常使用 MD。在 MD 根本不能使用的情形，或者因体系的自然运动太慢，按模拟的时间标度而不能使体系达到平衡的情形，这里讨论的 MC 方法能派上用场。

这种模拟例子是 Gibbs 系综模拟和巨正则系综 Monte Carlo 模

拟。这两种方法都需要进行分子交换，既在模拟盒子与粒子源之间，也在模拟盒子之间进行。这种分子交换与任何实际运动不相关，因此需要使用 MC 方法。然而对于复杂流体，尤其是链状分子的流体，普通的巨正则系综和 Gibbs 系综 MC 模拟方法是不成功的。原因是对于大分子来说，在模拟盒子里进行的随机尝试插入的接受概率非常小，因此尝试插入的巨大数目令人难以接受。所以，传统的巨正则和 Gibbs 模拟局限在小分子的气液平衡和吸附的研究中。

13.1 偏倚抽样方法

在这一章[●]，将讨论标准 MC 算法的扩展，它便于我们克服这些局限性。这些更先进的 MC 尝试移动的主要特征是它们不再是完全随机的：移动是按某方式偏倚，以至于要插入的分子有一个更大的概率来适应已存在的构型。相对而言，没有任何当前体系构型的信息用于生成标准的（无偏倚的）MC 尝试移动，那些信息仅仅是用于拒受或接受此移动（见第 3 章和第 5 章）。偏倚一个 MC 尝试移动意味着我们不再对体系的对称的先验转移矩阵进行计算。为了满足细致平衡，还应该改变接受准则。这一点已作过一些详细讨论。非常明显，对使用构型偏倚 MC 移动所付出的代价是程序变得更复杂。然而，得到的好处是在这些方法的帮助下，有时能加速一个计算。为此应该讨论一些使用偏倚抽样的模拟实例。

13.1.1 Metropolis 之外的方法

考察一简单实例是对偏倚抽样基本思想的最好解释。假设已经建立一个 MC 方法，这个 MC 方法产生尝试构型的概率依赖于此构型势能：

$$\alpha(o \rightarrow n) = f[U(n)]$$

对于逆移动，有

$$\alpha(n \rightarrow o) = f[U(o)]$$

假设对 NVT 系综抽样，那意味着必须产生一个玻尔兹曼分布

● 不熟悉 Rosenbluth 方法的读者建议先参看 14.2 节。

(5.2-2) 的构型。应用细致平衡 (见 5.1 节), 得到作为接受准则的条件:

$$\frac{P_{\text{acc}}(o \rightarrow n)}{P_{\text{acc}}(n \rightarrow o)} = \frac{f[U(n)]}{f[U(o)]} \exp\{-\beta[U(n) - U(o)]\}$$

遵从此条件的一个可能的接受准则是

$$P_{\text{acc}}(o \rightarrow n) = \min(1, \frac{f[U(n)]}{f[U(o)]} \exp\{-\beta[U(n) - U(o)]\}) \quad (13.1-1)$$

这个推导表明, 在此抽样方法中能引入一任意偏倚函数 $f(U)$, 而且产生一个玻尔兹曼分布的构型, 只要此接受准则按一种方式被修正, 以致偏倚可以从抽样中产生。理想的方法是, 利用正确的方法, 通过偏倚的概率产生尝试构象, 能使式 (13.1-1) 右边项总是等于 1。此时任何尝试移动都将接受。从第 12 章已知道, 达到这种理想情况有时是可能的。但是一般来说, 偏倚产生尝试移动只是一种可以提高这些运动的接受程度, 而不违反细致平衡条件的方法。

现给出了一些非 Metropolis 抽样方法的实例来证明怎样使用这些方法来提高模拟效率。

13.1.2 取向偏倚

为了对强烈依靠于相对分子取向的相互作用势能的分子 (例如极性分子, 氢键产生物; 液晶态分子) 进行 Monte Carlo 模拟, 寻找一个既不和其他分子重叠, 又有可能接受该取向的位置是重要的。如果靠巧合发现一个合适取向的概率很小, 则能使用偏倚尝试移动来增加接受概率。

(1) 算法

考察一随机选择的, 被移动的及重新取向的粒子的 Monte Carlo 尝试移动。用 o 表示旧构形, n 表示尝试构型。对于移动的平动部分, 使用标准的随机位移。但是按如下方式偏倚产生尝试取向:

1) 在一 (小的) 随机距离内移动分子的质心, 计算所有不依赖此取向的相互作用, 这些相互作用记作 $u^{\text{pos}}(n)$ 。实际上, 有几种方法可以分开“取向-有关势能”与“取向-无关势能”。

2) 产生 k 个尝试取向 $\{b_1, b_2 \cdots b_k\}$, 对于每一个尝试取向, 计算能量 $u^{\text{or}}(b_i)$ 。

3) 定义 Rosenbluth 因子●

$$W(n) = \sum_{j=1}^k \exp[-\beta u^{\text{or}}(b_j)] \quad (13.1-2)$$

在 k 个取向之中以如下概率选择一个取向, 比如第 n 个:

$$P(b_n) = \frac{\exp[-\beta u^{\text{or}}(b_n)]}{\sum_{j=1}^k \exp[-\beta u^{\text{or}}(b_j)]} \quad (13.1-3)$$

4) 对于旧构型 o , 不依赖粒子取向的那部分能量用 $u^{\text{pos}}(o)$ 表示, 在旧位置, 粒子的取向记作 b_0 , 生成的 $k-1$ 个尝试取向记作 $b_1, b_2 \cdots b_k$, 使用这 k 个取向, 可得

$$W(o) = \exp[-\beta u^{\text{or}}(b_0)] + \sum_{j=2}^k \exp[-\beta u^{\text{or}}(b_j)] \quad (13.1-4)$$

5) 这个移动的接受概率为

$$P_{\text{acc}}(o \rightarrow n) = \min \left(1, \frac{W(n)}{W(o)} \exp[-\beta(u^{\text{pos}}(n) - u^{\text{pos}}(o))] \right) \quad (13.1-5)$$

显然式 (13.1-3) 确保能量上有利的构型更可能被产生。这个方法的实例示意在算法 13-1 中。下面将证明这个抽样方法是正确的。

算法 13-1 取向偏倚

PROGRAM orien _ bias	利用取向偏倚移动分子到随机位置
xt = ranf () * box	开始: 产生新构型
call ener (xt, en)	计算能量 u^{pos}
wn = exp (- beta * en)	
sumw = 0	
do j = 1, k	产生 k 个尝试取向
call ranor (b (j))	在球上的随机向量

● 因为偏倚取向分子的算法和 Rosenbluth 及 Rosenbluth 在 1955 年^[282]为了对聚合物的构型抽样而开发的算法是相同的 (见 14.2 节), 此处的 W 为 Rosenbluth 因子。

call enero (xt, b (j), eno)	计算尝试偏倚 j 的能量 $u^{\text{or}}(j)$
w (j) = exp (- beta * eno)	计算 Rosenbluth 因子 (13.1-2)
sumw = sumw + w (j)	
enddo	
call select (w, sum, n)	选择取向之一
bn = b (n)	n 是被选择的构象
wn = wn + sumw	新构象的 Rosenbluth 因子
	考察旧构象
o = int (ranf () * npart) + 1	随机选择分子
call ener (x (o), en)	计算能量 u^{ps}
wo = exp (- beta * en)	
sumw = 0	
do j = 1, k	考察 k 个尝试取向
if (j.eq.1) then	
b (j) = u (o)	使用分子 o 的真实取向
else	
ranor (b (j))	产生随机取向
endif	
call enero (x (o), b (j), eno)	计算尝试取向 j 的能量
sumw = sumw + exp (- beta * eno)	计算 Rosenbluth 因子 (13.1-4)
enddo	
wo = wo * sumw	旧 Rosenbluth 因子
if (ranf () .lt. wn/wo)	接受判断 (13.1-5)
call accept	接受: 分类存档
end	

算法注解

1) 子程序 ener 计算和位置相关的能量, 子程序 enero 计算和取向相关的能量。

2) 子程序 ranor 在单位球中产生随机向量 (算法 H-2), 子程序 accept 保存和接受新构型相关的信息, 子程序 select 以概率 $P(i) = w(i) / \sum_j w(j)$ 选择某取向 (见算法 H-1)。

(2) 算法的证明

为了证明上面刚刚描述的取向偏倚 MC 方法是正确的, 即根据预定的分布产生构型, 方便的办法是分别考察格子模型和连续介质模型。对于这两种情形, 假定在正则系综中模拟, 则构型分布是通过式 (5.2-2) 给出

$$N(q^N) \propto \exp[-\beta U(q^N)]$$

式中 $U(q^N)$ 是取向和非取向两部分能量的加和:

$$U = u^{\text{or}} + u^{\text{pos}}$$

首先我们考察格子模型。

(3) 格子模型

假定在格子模型中分子可以有 k 个离散取向 (见图 13-1)。应用细致平衡条件 (5.1-1):

$$K(o \rightarrow n) = K(n \rightarrow o)$$

从构型 o 到 n 的流动是 [式 (5.1-2)]

$$K(o \rightarrow n) = N(o) \times \alpha(o \rightarrow n) \times P_{\text{acc}}(o \rightarrow n) \quad (13.1-6)$$

在取向偏倚方法中, 选择构象 n 的概率是 [见式 (13.1-3)]

$$\alpha(o \rightarrow n) = \frac{\exp[-\beta u^{\text{or}}(n)]}{W(n)}$$

应用细致平衡条件, 将期望的分布代入 $N(n)$ 和 $N(o)$ 中, 再利用以下有关接受准则的条件:

$$\begin{aligned} & \frac{P_{\text{acc}}(o \rightarrow n)}{P_{\text{acc}}(n \rightarrow o)} \\ &= \frac{\exp[-\beta U(n)]}{\exp[-\beta U(o)]} \times \frac{\exp[-\beta u^{\text{or}}(o)]}{W(o)} \times \frac{W(n)}{\exp[-\beta u^{\text{or}}(n)]} \quad (13.1-7) \\ &= \frac{W(n)}{W(o)} \exp\{-\beta[u^{\text{pos}}(n) - u^{\text{pos}}(o)]\} \end{aligned}$$

接受准则 (13.1-5) 满足此条件。这也证明对格子模型, 细致平衡满足。

(4) 连续介质模型

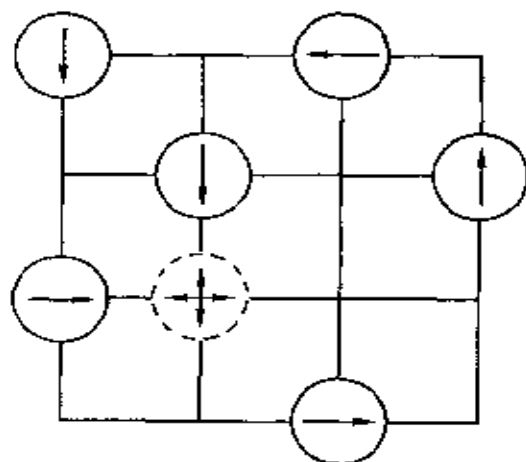


图 13-1 考察有四个取向的粒子的格子模型

用箭头表示, $k=4$ 。虚线圆圈表示将要移动的粒子的尝试位置

如果分子的取向用连续变量来描述，这和前面的情形有着本质的不同。在格子模型中，能清楚地考察所有可能的取向，并能计算其相应的 Rosenbluth 因子。对于连续模型，不可能对所有可能的取向进行抽样，也不可能准确计算 Rosenbluth 因子，因为有无数的取向存在[●]。因此在格子模型中可以计算所有取向的 Rosenbluth 因子，而在连续模型中则不可。一个可能的方案是尽量使用大的但数量有限的尝试方向。惊焉的是这并不必要。用所有可能的尝试方向的任意子集来设计一个严格的算法是可能的。我们得到的结果与选择的尝试方向数目无关，但统计精度与其有关。

考察使用 k 个尝试取向集的情形，这个集合可表示为：

$$\{b\}_k = \{b_1, b_2 \cdots b_k\}$$

如果 b_n 属于集合 $\{b\}_k$ ，则可选择 b_n 。包括构象 n 的所有 $\{b\}_k$ 的集合可表示为：

$$B_n = \{\{b\}_k | b_n \in \{b\}_k\}$$

B_n 的每一个元素可写为 (b_n, b^*) ，这里 b^* 是其他 $k-1$ 个尝试取向的集合，在构型 o 到 n 的流动中，不得不考虑 B_n 中所有集合的加和

$$K(o \rightarrow n) = N(o) \sum_{i \in B_o} \alpha(o \rightarrow n, i) \times P_{acc}(o \rightarrow n, i) \quad (13.1-8)$$

这里产生构型 n 和接受它的概率取决于尝试取向 i 的特定集合。

同样对于逆移动，定义集合 B_o ：

$$B_o = \{\{b\}_k | b_o \in \{b\}_k\}$$

这里每个元素可写为 (b_o, b^*) 。逆移动的表达式变为

$$K(n \rightarrow o) = N(n) \sum_{j \in B_o} \alpha(n \rightarrow o, j) \times P_{acc}(n \rightarrow o, j) \quad (13.1-9)$$

应该强调的是有无穷多的集合包含 b_n ，也有无穷多的集合包含 b_o 。而且，从这种集合选择 b_n 的概率依赖集合 b^* 的余集（见图 13-2），

● 在实例 6-3 中，我们讨论可以准确计算 Rosenbluth 因子的特例。

因此接受概率可能依赖集合 b^* 和 b'^* 。

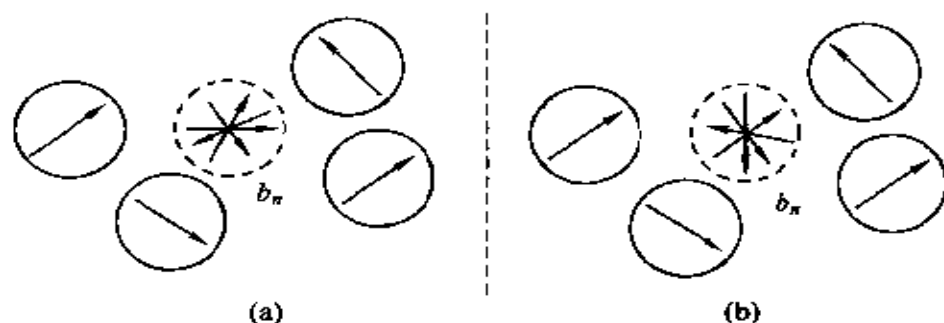


图 13-2 有任意取向的分子的连续模型

用箭头表示。此图表示包含 b_n 的具有四个尝试取向的两个不同集合

如果使用更苛刻的条件“超细致平衡”，细致平衡条件肯定会满足，即对集合 b^* 和 b'^* 的每个特定选择，细致平衡还应遵从

$$\begin{aligned} K(o \rightarrow n, b^*, b'^*) &= K(n \rightarrow o, b'^*, b^*) \\ N(o) \alpha(o \rightarrow n, b^*, b'^*) P_{acc}(o \rightarrow n, b^*, b'^*) &= N(n) \alpha(n \rightarrow o, b'^*, b^*) P_{acc}(n \rightarrow o, b'^*, b^*) \end{aligned} \quad (13.1-10)$$

这里 b^* 和 b'^* 是任意其他 $k-1$ 个尝试取向集合中的两个集合。 b^* 和 b'^* 出现在方程的两边似乎有点奇怪。然而请记住，为了决定是否接受向前移动，应该产生包括新取向的集合 b^* 和包含旧构型的集合 b'^* 。因此尝试移动的构建包括尝试取向的两个集合。当产生 b^* 和 b'^* 的概率出现在方程的两边时，它们相互消去了。而且，向前移动产生随机取向 b_o 的先验概率等于逆移动中产生 b_o 的先验概率。因此，这些产生取向的概率也相互消去了，这使得接受准则大大简化。对于正则系综，将式 (13.1-2) 和式 (13.1-3) 代入，则得

$$\begin{aligned} & \frac{P_{acc}(o \rightarrow n, b^*, b'^*)}{P_{acc}(n \rightarrow o, b'^*, b^*)} \\ &= \frac{\exp[-\beta U(n)]}{\exp[-\beta U(o)]} \times \frac{\exp[-\beta u^{or}(o)]}{W(b_o, b'^*)} \times \frac{W(b_n, b^*)}{\exp[-\beta u^{or}(n)]} \\ &= \frac{W(b_n, b^*)}{W(b_o, b'^*)} \exp\{-\beta[u^{pos}(n) - u^{pos}(o)]\} \end{aligned} \quad (13.1-11)$$

当接受准则 (13.1-5) 满足此条件时，细致平衡才确实满足。

请注意，在这个证明中，不必假定尝试取向 k 的数值非常大。实际上，这个结果与尝试取向的数目无关。

【例 13-1】 水的取向偏倚

Cracknell 等^[283]利用取向偏倚方法模拟了液体水。在常温下，水有相对开放的结构。在这个结构中由于氢键的作用，水分子形成了一个网。为了成功地插入一个水分子，不仅要把分子放置在空位，而且还要寻找一个好的取向。在取向中引入偏倚，随后又通过调整接受准则而删除偏倚，在这种意义上，Cracknell 等使用的寻找最优取向的方法和这部分所介绍的方法是相同的，但是和蕴藏在 Cracknell 等的方法中的哲学思想基本上不同。

在 Cracknell 等的方法中，水分子的随机位置 r 产生了，尝试偏倚 ω 也从分布 $f(r, \omega)$ 中得到了。问题是最优的分布 $f(r, \omega)$ 预先不知道，并且它依赖其他分子的构象，正像已经证明的那样，任何分布都可以使用（只要服从细致平衡和微观可逆）。因为构建真正的取向分布需要太多的计算时间。Cracknell 等构建了一个模仿真正分布的分布。到此为止，在水分子的一个坐标轴上给定了一个随机取向，对于其他轴使用了偏倚方法。对此轴， n 个等距角 ψ_i 产生了：

$$\psi_i = 2\pi p/n \quad p \in (1, \dots, n)$$

对每一个角，计算能量的玻尔兹曼因子：

$$f_i = C \exp(-\beta u_{\psi_i})$$

假定玻尔兹曼权重在测试点间线性改变，这 n 个点跨越一近似取向分布 $f(\psi)$ 。例如，对 $\psi \in [2\pi p/n, 2\pi(p+1)/n]$ ，这个分布 f 为

$$f(\psi) = \frac{C}{2\pi/n} \{ [2\pi(p+1)/n - \psi] f_p + (\psi - 2\pi p/n) f_{p+1} \}$$

常数 C 根据归一化取向分布的需要而固定。使用标准的拒受方法，根据 $f(\psi)$ 指定的分布产生尝试取向，对于室温下的液态水，此方法的效率比传统的随机插入法提高了 2~3 倍。

Cracknell 等的方法与刚讨论的算法之间的主要不同是在 Cracknell 等提出的方法中，有一个构建连续分布的尝试。这个连

续分布在 n 值很大时, 能近似于真实分布。相反, 对于式 (13.1-2) 中的方法, 真实分布的形状不知道。尤其是不必重新构建分布或者计算标准化因子。

【例 13-2】 嵌入球形原子中的偶极子

在有偶极子的体系中, 能量依赖于分子的相互取向, 而且在取向抽样中的偏倚可能是有用的。对于嵌在其他球分子中的偶极子模型 (例如偶极硬球流体), 第 13.1.2 节中的方法可以很好地如 Caillol^[219]所指出的那样来实现。在式 (13.1-2) 和式 (13.1-4) 中, 通过 k 个尝试取向的抽样可以计算 Rosenbluth 因子。对偶极硬球 (或任何点偶极子), 一旦知道插入分子处的电场 (E) 和旧构型位置的电场, 就能准确地计算 Rosenbluth 因子。

$$W(r) = \int \exp[-\beta \mu E(r)] d\mathbf{b} = \frac{\sinh[\beta |\mu| |E(r)|]}{\beta |\mu| |E(r)|}$$

这里 μ 是分子[●] 的偶极矩, 尝试取向可直接从以下分布得到:

$$P(r, \omega) = \frac{\exp[-\beta \mu \cdot E(r)]}{W(r)}$$

13.2 链状分子

聚合物平衡构象的抽样常常要花费大量时间, 主要原因是, 聚合物的自然运动是通过拓扑约束决定的 (例如链不能缠绕)。因此任何构建在大分子真实运动之上的算法都将遇到相同的问题。为此, 产生了很多“非真实的” MC 尝试移动用来加速聚合物构象的抽样^[284]。在这一节, 引入构型偏倚 MC 方法^[285-288]。这种模拟方法能用在很多体系中, 然而在这些体系中, 通过连续的小步长改变大分子的构象是不可能的。

13.2.1 构型偏倚 Monte Carlo

构型偏倚 MC 方法最开始是由 Rosenbluth 和 Rosenbluth 在

● 实际上, 此表达式很敏感。它假定在偶极子方向的局部电场与偶极子的绝对取向无关。这似乎是显而易见的。但是在 Ewald 加和中, 分子和其周期性映像的长程作用可通过 Fourier 加和表示, 而此条件并不十分满足。

1955 年^[282]提出的。Rosenbluth 方法本身是一种能对聚合物构象进行抽样的方法。然而，Rosenbluth 方法的缺点是它产生了一个所有聚合物构象[●]的非代表性的抽样，即用这个方法产生的特定构象的概率和 Rosenbluth 权重不成比例。Rosenbluth 和 Rosenbluth 通过引入一个依赖于构象的权重因子 W 纠正了聚合物构象抽样中的偏差。但是，正像 Batoulis 和 Kremer^[289]详细陈述的那样，这个校正程序，尽管原理上正确，实际上只对相对短的链有用（见例 14-2）。

解决这个问题的办法是对 Rosenbluth 抽样进行偏倚，以至于链构象的正确分布（玻尔兹曼）在 MC 序列中重新复原。在以下将要讨论的构型偏倚方法中，Rosenbluth 权重是用来偏倚按 Rosenbluth 方法生成的尝试构象的接受程度。像证明的那样，这保证了以正确的玻尔兹曼权重生成所有链分子构象。

13.2.2 格子模型

(1) 算法

偏倚 Monte Carlo 算法包括以下几步：

1) 使用 Rosenbluth 方法 [见图 13-3 (a)] 产生一尝试构象来生长整个或部分分子，计算 Rosenbluth 权重 $W(n)$ 。

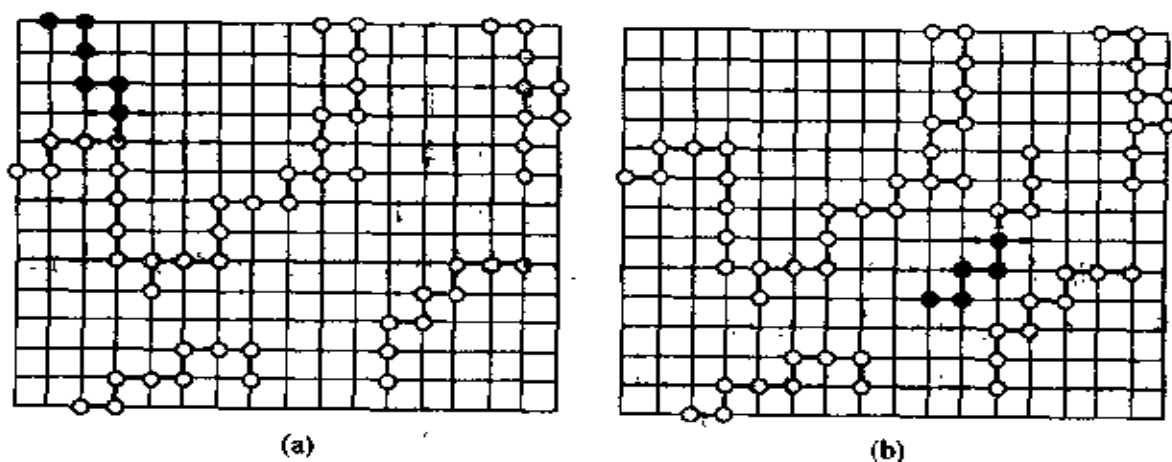


图 13-3 构型偏倚 Monte Carlo 方法简图

(a) 表示新构型的产生；(b) 表示旧构型的回溯。箭头表示三个尝试位置

● 在 14 章链分子的自由能的计算中也对 Rosenbluth 方法作了同样详细的讨论。

2) 回溯旧构型 [见图 13-3 (b)], 计算 Rosenbluth 因子。

3) 接受尝试移动的概率为

$$P_{\text{acc}}(o \rightarrow n) = \min[1, W(n)/W(o)] \quad (13.2-1)$$

使用以 Rosenbluth 和 Rosenbluth 方法为基础的算法, 生成了一包含 l 个单体的高聚物的尝试构型 n (见图 13-3):

1) 随机插入第一个原子, 其能量用 $u_1(n)$ 表示, $w_1(n) = k \exp[-\beta u_1(n)]$, 这里 k 是格子的配位数[●], 例如简单立方格子的配位数为 6。

2) 对 i 表示的下一个链节, 有 k 个可能的尝试方向, 尝试方向 j 的能量用 $u_i(j)$ 表示。从这 k 个可能的方向中, 选择一个方向 (用 n 表示) 的概率为

$$P_i(n) = \frac{\exp[-\beta u_i(n)]}{w_i(n)} \quad (13.2-2)$$

式中 $w_i(n)$ 的定义为

$$w_i(n) = \sum_{j=1}^k \exp[-\beta u_i(j)] \quad (13.2-3)$$

相互作用能 $u_i(j)$ 包括链节 i 和体系中所有其他分子的相互作用以及链节 i 和同一分子的第一个链节到第 $i-1$ 个链节的作用, 但不包括和链节 $i+1$ 到 l 的作用。因此, 链的总能量是

$$U(n) = \sum_{i=1}^l u_i(n)$$

3) 重复步骤 2) 直到整个链长成, 再计算构型 n 的 Rosenbluth 因子

$$W(n) = \prod_{i=1}^l w_i(n) \quad (13.2-4)$$

类似地, 用下面的步骤可以计算旧构型 o 的 Rosenbluth 因子 (见图 13-3)

1) 随机选择一条链, 用 o 表示。

2) 计算第一个单体的能量 $u_1(o)$ 和 $w_1(o) = k \exp[-\beta u_1(o)]$ 。

3) 为了计算此链其余部分的 Rosenbluth 权重, 我们必须计算

● 严格地说, 在第一个链节的权重中定义因子 k 是不必要的。引入它是为了产生更简洁的符号说明。

单体 i 在其真实位置的能量和如果把它放在靠近单体 $i-1$ 的真实位置的任何其他 $k-1$ 个点上的能量 (见图 13-3), 利用这些能量

可以计算 $w_i(o) = \exp[-\beta u_i(o)] + \sum_{j=2}^k \exp[-\beta u_i(j)]$ 。

4) 一旦可以回溯整条链, 就可以计算其 Rosenbluth 因子:

$$W(o) = \prod_{i=1}^l w_i(o) \quad (13.2-5)$$

算法 13-2 基本的构型偏倚 Monte Carlo

PROGRAM CBMC	构型偏倚 Monte Carlo
New_conf = .false.	首先回溯至旧 (一部分) 构型
Call grow (new_conf, wo)	计算其 Rosenbluth 因子
new_conf = .true.	随之考察新构型
call grow (new_conf, wn)	生成一条链并计算 Rosenbluth 因子
if (ranf () .lt. wn/wo)	接受判据 (13.2-6)
+ call accept	接受及分类记录
end	

算法注解

1) 该算法示出了构型偏倚 Monte Carlo 方法的基本框架, 模型的细节在子程序 grow_grow 中 (见算法 13-3, 格子上的聚合物)。

2) 子程序 accept 接受新构型。

算法 13-3 在格子上生长链

SUBROUTINE grow (new_conf, w)	在配位数为 k 的格子上生长一条长为 l 的球珠聚合物并计算它的 Rosenbluth 因子
if (new_conf) then	
xn (1) = ranf () * box	插入第一个单体
else	
o = ranf () * npart + 1	随机选择原链
xn (1) = x (o, 1)	

endif	
call ener (xn (1), en)	计算能量
w = k * exp (- beta * en)	第一个单体的 Rosenbluth 因子
do i = 2, ell	
sumw = 0	
do j = 1, k	考察 k 个尝试方向
xt (j) = xn (i-1) + b (j)	计算尝试位置
call ener (xt (j), en)	计算尝试位置 j 的能量
w (j) = exp (- beta * en)	
sumw = sumw + w (j)	
enddo	
if (new _ conf) then	
call select (w, sumw, n)	选择一个尝试位置
xn (i) = xt (n)	方向 n 被选中
else	
xn (i) = x (o, i)	
endif	
w = w * sumw	更新 Rosenbluth 因子
enddo	
return	
end	

算法注解

1) 如果 new _ conf = .true. , 产生新构型。如果 new _ conf = .false. , 回溯至旧构型。

2) 在格子模型中, 考虑所有可能的尝试位置, 用 $b(j)$ 表示。因此对于旧构型, 实际位置就自动包括在其中。

3) 子程序 select (算法 H-1) 以概率 $P(i) = w(i) / \sum w(j)$ 选择一个尝试位置。子程序 ener 计算在给定位置的单体与其他聚合物之间的能量以及已经长成的链的单体之间的能量。

最后, 接受从 o 到 n 的尝试移动的概率为

$$P_{acc}(o \rightarrow n) = \min[1, W(n)/W(o)] \quad (13.2-6)$$

执行此方法的示意实例是算法 13-2 和算法 13-3，现在，我们必须证明，接受准则式 (13.2-6) 正确地除去了使用在链上生成新链节的式 (13.2-2) 而引入的偏倚。

(2) 算法的证明

以玻尔兹曼分布进行抽样的算法的证明和格子模型取向偏倚的算法的证明是相同的 (13.1.2 节)。

产生一特定构象 n 的概率与式 (13.2-2) 的反复使用有关：

$$\alpha(o \rightarrow n) = \prod_{i=1}^l \frac{\exp[-\beta u_i(n)]}{w_i(n)} = \frac{\exp[-\beta U(n)]}{W(n)} \quad (13.2-7)$$

与此相同，对于逆移动

$$\alpha(n \rightarrow o) = \frac{\exp[-\beta U(o)]}{W(o)} \quad (13.2-8)$$

对于接受准则，细致平衡 (5.1-1) 需要使用以下条件：

$$\frac{P_{acc}(o \rightarrow n)}{P_{acc}(n \rightarrow o)} = \frac{W(n)}{W(o)} \quad (13.2-9)$$

非常明显，接受准则 (13.2-6) 满足此条件。

应该强调的是因子 $W(o)$ 的值依赖于旧构型回溯的方向。如果把从单体 1 开始和从单体 l 开始相比，则发现对于 $W(o)$ 有不同的数值。因此，这个移动的概率依赖于计算因子 $W(o)$ 的方法。尽管这种依赖初看并不直观，但是在模拟过程中，只要（从单体 1 开始回溯旧构象和从单体 l 开始回溯旧构象）这两种方法有相同的概率，则它们将产生正确的状态分布。在由相同的链节组成的线型链中，末端基团的标记是任意的，这一点将自动满足。

13.2.3 非格子模型

下面考察非格子体系的构型偏倚 Monte Carlo。像 13.1.2 节描述的那样，对有取向的移动，在连续模型的构型偏倚 Monte Carlo 中对此方面需要特别注意。在 13.1.2 节中，已经证明甚至在不能准确计算 Rosenbluth 因子的条件下建立构型偏倚抽样方法也是可能的。对于链分子，基本上可以使用相同的方法。

必须考虑的其他关键点是产生链分子尝试构型的方法。在格子模型中尝试构象的数目由格子确定。在非格子体系中，能在单位球中以均匀取向分布产生尝试链节。但是，对很多感兴趣的模型，该方法不是很有效，尤其是在分子间有强相互作用的时候（例如弯曲和扭曲势）。构型偏倚 Monte Carlo 算法的有效性在某种意义上依赖于产生尝试取向所使用的方法。例如尝试方向各向同性分布能很好地应用于复杂链。相反，对硬链（例如，液晶形成的聚合物），可能会因为分子内部作用而拒受这种位置。

(1) 算法

从上面的讨论可以看出，在产生尝试构象的时候应该考虑分子内部作用。现考察复杂分子由于弯曲和扭转而对内能产生贡献的情形。完全柔性的情形将随后略予讨论。考察一条有 l 个线型链节的链，给定构象的势能 U 由两部分组成：

1) 键合势能 U^{bond} 等于单个键的加和。链节 i 和 $i+1$ 间键合能为 u_i^{bond} ，此能量依赖于相邻链节之间的键角 θ 。例如， $u_i^{\text{bond}}(\theta)$ 可能取形式 $u_i^{\text{bond}}(\theta) = k_\theta (\theta - \theta_0)^2$ 。对于多原子分子的真实模型， u_i^{bond} 包括从原子 $i-1$ 到原子 i 由于键的弯曲和扭转而产生的所有局部键合能的变化。

2) 外部势能 U^{ext} 考虑了和所有其他分子的相互作用以及所有非键合分子间的相互作用。另外，此分子和任意可能存在的外部场的相互作用也包含在 U^{ext} 中。

下面我们把没有外部作用的链作为理想链。注意，这纯粹是一种假想概念，因为真实链总有非键合分子内部作用。

为了进行构型偏倚 Monte Carlo 移动，应用下面的方法来构建一条具有 l 个链节的构象。链分子的这个构象是逐个链节构建而成。考察一个这种链的加和。举一特例，假定已经生长了 $i-1$ 个链节，并且正在企图增加链节 i ，这可按以下两步进行。首先应产生一尝试构象 n ，接着考察旧构象 o 。产生尝试构象的方法如下：

1) 产生固定数目 (k 个) 的尝试链节，尝试链节的取向服从和

单体 i 有键合作用 (u_i^{bond}) 的玻尔兹曼分布。用

$$\{b\}_k = \{b_1, \dots, b_k\}$$

来表示 k 个不同尝试链节的集合。这里产生尝试链节 b 的概率为

$$P_i^{\text{bond}}(b)db = \frac{\exp[-\beta u_i^{\text{bond}}(b)]db}{\int \exp[-\beta u_i^{\text{bond}}(b)]db} = C \exp[-\beta u_i^{\text{bond}}(b)]db \quad (13.2-10)$$

2) 对所有 k 个尝试链节, 计算外部玻尔兹曼因子 $\exp[-\beta u_i^{\text{ext}}(b_i)]$ 。在这些链节之外, 选择一个尝试链节 (用 n 表示) 的概率为

$$P_i^{\text{ext}}(b_n) = \frac{\exp[-\beta u_i^{\text{ext}}(b_n)]}{w_i^{\text{ext}}(n)} \quad (13.2-11)$$

式中已定义了

$$w_i^{\text{ext}}(n) = \sum_{j=1}^k \exp[-\beta u_i^{\text{ext}}(b_j)] \quad (13.2-12)$$

3) 被选择的链节 n 成了此链分子的尝试构象的第 i 个链节。

4) 在整条链长成之后, 计算此链的 Rosenbluth 因子

$$W^{\text{ext}}(n) = \prod_{i=1}^l w_i^{\text{ext}}(n) \quad (13.2-13)$$

式中第一个单体的 Rosenbluth 因子定义为

$$w_1^{\text{ext}}(n) = k \exp[-\beta u_1^{\text{ext}}(r_1)] \quad (13.2-14)$$

式中 r_1 是第一个单体的位置。

对于旧构型, 使用一相似的方法来计算其 Rosenbluth 因子。

1) 随机选择一条链, 此链用 o 表示。

2) 计算第一个单体的外部能量, 此能量仅包括外部的相互作用。该单体的 Rosenbluth 构象为

$$w_1^{\text{ext}}(o) = k \exp[-\beta u_1^{\text{ext}}(o)] \quad (13.2-15)$$

3) 其他 $l-1$ 个链节的 Rosenbluth 因子计算如下: 考虑链节 i 的 Rosenbluth 因子的计算。以键合相互作用 (13.2-10) 描述的分布来产生具有 $k-1$ 个取向的集合。这个集合中的取向和链节 $i-1$

与 i 之间实际键合的取向形成了具有 k 个取向 (b_o, b^*) 的集合。使用这些取向可以计算外部 Rosenbluth 因子

$$w_i^{\text{ext}}(o) = \sum_{j=1}^k \exp[-\beta u_i^{\text{ext}}(b_j)] \quad (13.2-16)$$

4) 对于整条链, 旧构象的 Rosenbluth 因子定义为

$$W^{\text{ext}}(o) = \prod_{i=1}^l w_i^{\text{ext}}(o) \quad (13.2-17)$$

产生了新构型并计算了旧构型的 Rosenbluth 因子之后, 接受此移动的概率为

$$P_{\text{acc}}(o \rightarrow n) = \min[1, W^{\text{ext}}(n)/W^{\text{ext}}(o)] \quad (13.2-18)$$

我们还应证明此抽样方法的正确性。

(2) 算法的证明

和格子模型相比, 非格子模型有两方面是不同的。第一, 对于有连续自由度的模型, 不能准确地计算 Rosenbluth 因子。这一点已在 13.1.2 节的取向偏倚方法中详细讨论过。在 13.1.2 节中, 使用了超细致平衡。第二, 对于格子模型和非格子模型, 产生尝试构象的方式不同。在格子模型中, 没有必要把键合相互作用与外部相互作用分开。必须证明处理键合相互作用的方法并不干扰抽样。

产生长度为 l 的链的概率是产生尝试取向式 (13.2-10) 的概率与选择该取向式 (13.2-11) 的概率的乘积。对于由此产生的所有单体, 产生构象 n 的概率为

$$\alpha(o \rightarrow n) = \prod_{i=1}^l P_i(o \rightarrow n) = \prod_{i=1}^l P_i^{\text{bond}}(n) P_i^{\text{ext}}(n) \quad (13.2-19)$$

为了保持方程简单, 下面考察 l 个链节中的一个链节的表达式。一个包括 k 个尝试取向的给定集合, 包含用 (b_n, b^*) (见 13.1.2 节) 标记的取向 n 。像上面一样, 应予强调, 在旧链节 (b_o) 附近产生新增的尝试取向 (b^*) 是产生尝试移动的最重要部分。用 $P^{\text{bond}}(b^*, b^*)$ 来表示产生联合集合 b^*, b^* 的概率, 则构型的流动为

$$\begin{aligned} & K(o \rightarrow n, b^*, b^*) \\ &= N(o) \times \alpha(o \rightarrow n, b^*, b^*) \times P_{\text{acc}}(o \rightarrow n, b^*, b^*) \end{aligned}$$

$$= \exp[-\beta u(o)] \times C \exp[-\beta u^{\text{bond}}(n)] \times \frac{\exp[-\beta u^{\text{ext}}(n)]}{w^{\text{ext}}(b_n, b^*)} \\ \times P_{\text{acc}}(o \rightarrow n, b^*, b^*) P^{\text{bond}}(b^*, b^*) \quad (13.2-20)$$

对于逆移动, 可得

$$K(n \rightarrow o, b^*, b^*) \\ = N(n) \times \alpha(n \rightarrow o, b^*, b^*) \times P_{\text{acc}}(n \rightarrow o, b^*, b^*) \\ = \exp[-\beta u(n)] \times C \exp[-\beta u^{\text{bond}}(o)] \times \frac{\exp[-\beta u^{\text{ext}}(o)]}{w^{\text{ext}}(b_o, b^*)} \\ \times P_{\text{acc}}(n \rightarrow o, b^*, b^*) P^{\text{bond}}(b^*, b^*) \quad (13.2-21)$$

记住, 一个单体的总能量是键合部分相互作用与外部相互作用的加和:

$$u(n) = u^{\text{bond}}(n) + u^{\text{ext}}(n)$$

这里我们使用了超细致平衡式 (13.1-10), 约去方程两边的因子 $P^{\text{bond}}(b^*, b^*)$, 得到如下简化的接受准则:

$$\frac{P_{\text{acc}}(o \rightarrow n, b^*, b^*)}{P_{\text{acc}}(n \rightarrow o, b^*, b^*)} = \frac{w^{\text{ext}}(b_n, b^*)}{w^{\text{ext}}(b_o, b^*)} \quad (13.2-22)$$

这个证明仅仅是对链分子中的单个链节进行的。对于整条链, 可以类似地得到其相应的接受准则, 它仅是所有链节其相应项的乘积。

$$\frac{P_{\text{acc}}[o \rightarrow n, (b_1^*, \dots, b_l^*)]}{P_{\text{acc}}[n \rightarrow o, (b_1^*, \dots, b_l^*)]} \\ = \frac{\prod_{i=1}^l w_i^{\text{ext}}(b_n, b^*)}{\prod_{i=1}^l w_i^{\text{ext}}(b_o, b^*)} \\ = \frac{W[n, (b_1^*, \dots, b_l^*)]}{W[o, (b_1^*, \dots, b_l^*)]} \quad (13.2-23)$$

接受准则式 (13.2-18) 的确满足此条件。此方程表明, 由于产生尝试取向的概率式 (13.2-10) 是由键合能确定的, 所以此能量并不显示在接受准则中。在实例研究 13-2 中, 详细讨论了此方法的优点。值得注意的是我们不必知道式 (13.2-10) 中的标准常数 c 。

连续模型构型偏倚 Monte Carlo 算法的基本框架和格子模型算法的框架（算法 13-2）基本相同。其主要差别是构型产生的方法不同。

【实例研究 13-1】 Lennard-Jones 链分子的状态方程

为了示意本节描述的构型偏倚 Monte Carlo 方法，计算包含 8 条由 Lennard-Jones 分子构成的曲链的体系的状态方程。这些非键合作用用截断移位势能来描述。此势能在 $r_c = 2.5\sigma$ 处被截断。键合作用用谐振动函数来描述。

$$u^{\text{vib}}(l) = \begin{cases} 0.5k_{\text{vib}}(l-1)^2 & 0.5 \leq l \leq 1.5 \\ \infty & \text{其他} \end{cases}$$

式中 l 是键长，平衡键长已设置为 1 且 $k_{\text{vib}} = 400k_{\text{vib}0}$ 。

模拟在许多循环中进行。在每一个循环中，移动一个分子 N_{dis} ，重新（或部分地）生长一条链 N_{CBMC} 以及改变体积 N_{vol} （仅仅对 NpT 系综有用）这三种尝试以等概率进行。如果重新生长一条链，则使用构型偏倚 Monte Carlo 方法。在这个移动中随机选择一个从其开始重新生长的单体。如果此单体恰好是第一个单体，则整个分子在一随机位置重新生长。对于所有的模拟，使用八个尝试取向，尝试键的长度是以键伸张势规定的概率产生（见实例研究 13-2）。

在图 13-4 中，比较了从 NVT 模拟与从 NpT 模拟得到的状态方程。等温线是在相应单体的流体（ $T_c = 1.085$ ，见图 3-3）的临界温度之上，然而链分子的临界温度明显更高^[290]。

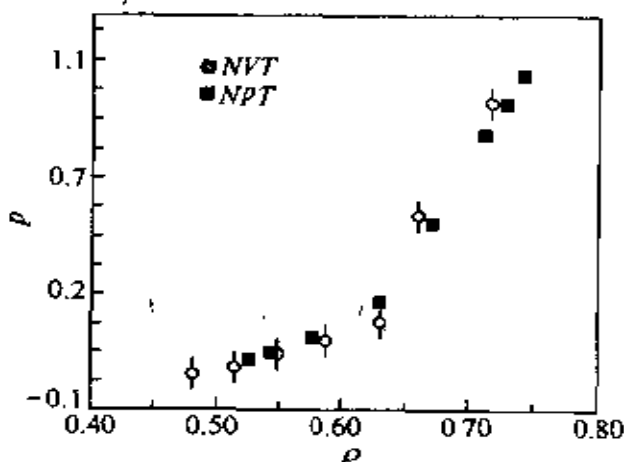


图 13-4 使用构型偏倚 Monte Carlo 方法

从 NVT 和 NpT 系综计算得到的包含八个球珠的 Lennard-Jones 链的状态方程

13.3 尝试取向的产生

有效地产生好的尝试构象是有强内部相互作用的连续模型的构型偏倚 Monte Carlo 方法的关键。对于一些模型（例如高斯链），直接产生这种分布是可能的。对于任意一个模型，我们可使用接受-拒受方法^[30]来产生尝试取向。

这里示意了怎样使用拒受方法有效地产生尝试位置。在 CBMC 方法中，尝试方向的数目能任意选取。一般来说，尝试方向的最优数目是由经验确定的。但是，存在更系统的一些方法来计算这个最优数目^[291]。

13.3.1 强分子内部相互作用

考察一个有键伸张、弯曲和扭曲键合作用的分子模型的实例。外部相互作用是非键合作用，烷烃的一种组合原子模型是分子的典型代表。

产生一尝试构型 $\mathbf{b}$ 的概率是（见式 13.2-10）

$$P(\mathbf{b})d\mathbf{b} = C \exp[-\beta u^{\text{bond}}(\mathbf{b})] d\mathbf{b} \quad (13.3-1)$$

用键长 r ，键角 θ 和扭角 ϕ 来描述分子的位置是非常方便的（见图 13-5）。这些坐标体积元可表示为

$$d\mathbf{b} = r^2 dr d(\cos\theta) d\phi \quad (13.3-2)$$

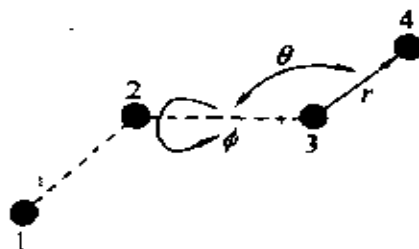


图 13-5 分子组成的某一部分示意图

键合能是键伸张势和键弯曲势以及键扭转势的加和：

$$u^{\text{bond}}(r, \theta, \phi) = u_{\text{vib}}(r) + u_{\text{bend}}(\theta) + u_{\text{tors}}(\phi) \quad (13.3-3)$$

将式 (13.3-3) 和式 (13.3-2) 代入式 (13.3-1) 得

$$P(\mathbf{b})d\mathbf{b} = P(r, \theta, \phi) r^2 dr d(\cos\theta) d\phi$$

$$C \exp[-\beta u_{\text{vib}}(r)] r^2 dr \times \exp[-\beta u_{\text{bond}}(\theta)] d(\cos\theta) \times \exp[-\beta u_{\text{tors}}(\phi)] d\phi \quad (13.3-4)$$

在使用固定键长的许多模型中，式 (13.3-4) 中的第一项是常数。

考察图 13-5 中的分子，第一个原子是放在随机位置的。现在我们应加入第二个原子。为了方便，假定这个模型具有固定的键长。除了有键长的约束之外，第二个原子没有键合作用。尝试取向的分布方程 (13.3-4) 简化为

$$P_2(\mathbf{b}) d\mathbf{b} \propto d(\cos\theta) d\phi \quad (13.3-5)$$

因此，尝试取向随机地分布于球的表面（这样的分布可以由算法 H-2 来产生）。

对于第三个原子，键合能也包含键弯曲能。尝试取向的分布为

$$P_3(\mathbf{b}) d\mathbf{b} \propto \exp[-\beta u_{\text{bend}}(\theta)] d(\cos\theta) d\phi \quad (13.3-6)$$

根据式 (13.3-6) 的分布产生 k 个尝试取向。再在单位球上产生一随机向量并计算键角 θ 。此向量的接受概率为 $\exp[-\beta u_{\text{bend}}(\theta)]$ 。如果拒受它，则此程序一直运行到某个 θ 被接受为止。文献[30]证明此接受-拒受方法的确可产生预定的尝试取向分布。按此方法产生 k 个尝试取向（对于旧构型是 $k-1$ 个）。

另一个可选择的方法是先均匀产生键角 θ ($\theta \in [0, \pi]$)，然后根据该键角计算其相应的键弯曲能。该键角 θ 的接受概率为 $\sin(\theta) \exp[-\beta u_{\text{bend}}(\theta)]$ 。如果该键角 θ 被拒受，则此程序反复运行直至某个 θ 被接受为止。在被选中的 θ 上加一随机角度 ϕ ，则这两个角度确定了一个新的尝试取向。

对于第四个和更高序数的原子，键合能包括键弯曲能和键扭曲能两部分。由式 (13.3-4) 得到

$$p_i^{\text{bond}}(\mathbf{b}) d\mathbf{b} \propto \exp[-\beta u_{\text{bend}}(\theta)] \exp[-\beta u_{\text{tors}}(\phi)] d(\cos\theta) d\phi \quad (13.3-7)$$

再在球上产生一随机向量，计算键弯曲角 θ 和扭曲角 ϕ 。这些角的接受概率为 $\exp[-\beta [u_{\text{bend}}(\theta) + u_{\text{tors}}(\phi)]]$ 。如果拒受了这些角，则反复产生新向量直到某个向量被接受为止。

还有一种可选用的方法，其第一步是通过在 $[0, \pi]$ 上均匀产

生的 θ 和计算相应于此角的键弯曲能来确定键弯曲角 θ 。此角的接受概率为 $\sin(\theta)\exp[-\beta u_{\text{bend}}(\theta)]$ 。此程序连续运行直到已接受了某个角为止。下一步, 在 $[0, 2\pi]$ 上随机产生一扭曲角, 接受此角度的概率为 $\exp[-\beta u_{\text{tors}}(\phi)]$ 。然后又重复运行至某个值被接受为止。此方法中的键角和扭角是独立产生的, 这对形状为陡峰的势能模型可能有利。

这种接受-拒受方法应用于不同正构烷烃示意于算法 13-4~算法 13-7 中。

算法 13-4 生长一链烃

SUBROUTINE grow (new_conf, w)	生长或者回溯一烷烃并计算其 Rosenbluth 因子 w
if (new_conf) then	new_conf = .true.: 新构型
ib = int (ranf () * ell) + 1	从位置 ib 开始生长
ibnewconf = ib	存储初始位置
else	new_conf = .false.: 旧构型
ib = ibnewconf	从相同的位置开始重新生长
endif	像生长新构型一样
do i = 1, ib - 1	
xn (i) = x (i)	存储不重新生长的位置
enddo	
w = 1	
do i = ib, ell	
if (ib.eq.1) then	第一个原子
if (new_conf) then	
xt (1) = ranf () * box	产生随机位置
else	
xt (1) = xn (1)	
endif	
call enerex (xt (1), eni)	计算 (外部) 能量
w = k * exp (- beta * eni)	和 Rosenbluth 因子
else	第 2 个或更高序数的原子
sumw = 0	

do j=1, k	
if (.not.new_conf.and.	
+ j.eq.1) then	
xt (1) = x (i)	尝试取向的真实位置
else	
call next_ci (xt (j), xn, i)	产生尝试位置
endif	
call enerex (xt (j), eni)	此位置的 (外部) 能量
wt (j) = exp (- beta * eni)	
sumw = sumw + wt (j)	
enddo	
w = w * sumw	更新 Rosenbluth 因子
if (new_conf) then	
call select (wt, sumw, n)	选择一个尝试取向
xn (i) = xt (n)	
xstore (i) = xt (n)	保存可选构型用于分类记录
else	
xn (i) = x (i)	
endif	
endif	
enddo	
return	
end	

算法注解

1) 子程序 enerex 计算给定位置的原子的外部能。子程序 select 以概率 $P(i) = w(j) / \sum_j w(j)$ (算法 H-1) 选择一个尝试位置。

2) 子程序 next_ci 通过键合作用把一个原子加入该链中 (算法 13-5 ~ 算法 13-7 分别是乙烷, 丙烷和更高分子量的烷烃的实例)。

算法 13-5 生长乙烷

SUBROUTINE next_c2 (xn, xt, i)	为乙烷的第一个原子产生尝试位置
call bondl (l)	产生键长
call ranor (b)	在单位球上产生向量

```

xt (i) = xn (i-1) + l * b
return
end

```

算法注解

子程序 ranor 在单位球上产生随机向量 (算法 H-2)。子程序 bondl (算法 H-3) 产生键合作用描述的键长。

算法 13-6 生长丙烷

SUBROUTINE next_c3 (xn, xt, i)	在第 (i-1) 个原子知道的情形下产生第 i 个原子的尝试位置
call bondl (l)	产生键长
if (i.eq.2) then	第二个原子
call next_c2 (xn, xt, i)	使用算法 13-5
else if (i.eq.3) then	第三个原子
call bonda (xn, b, i)	用期望的键角产生新位置的取向
xt = xn (2) + l * b	
else	
STOP 'error'	
endif	
return	
end	

算法注解

子程序 ranor 在单位球上产生随机向量 (算法 H-2)。子程序 bondl (算法 H-3) 产生键合作用描述的键长 (对第二个原子, 仅产生伸张键长)。子程序 bonda 在单位球上以键伸张势描述的键角产生向量 (算法 H-5)。

算法 13-7 产生烷烃的尝试位置

SUBROUTINE next_cn (xn, xt, i)	在第 (i-1) 个原子知道的情形下产生第 i 个原子的尝试位置
call bondl (l)	产生键长
if (i.eq.2) then	第二个原子
call next_c2 (xn, xt, i)	使用算法 13-5
else if (i.eq.3) then	第三个原子

call next_c3 (xn, xt, i)	使用算法 13-6
else if (i.ge.4) then	第四个原子和更高序数的原子
call tors_bonda (xn, b, i)	用键角和张角产生向量
xt = xn (i-1) + 1 * b	
endif	
return	
end	

算法注解

子程序 tors_bonda (算法 H-6) 产生键弯曲和规定的扭曲角。

【实例研究 13-2】 理想链的尝试构型的产生

在 13.2.3 节, 对于有强内部相互作用的链分子, 已强调了有效产生此分子尝试链节的重要性。在此实例研究中, 将定量表述。考察下面聚合物的球-弹簧模型。非键合作用能用 Lennard-Jones 势能描述, 键合作用用谐振子函数描述

$$u^{\text{vib}}(l) = \begin{cases} 0.5k_{\text{vib}}(l-1)^2 & 0.5 \leq l \leq 1.5 \\ \infty & \text{其他} \end{cases}$$

式中 l 是键长, 平衡键长已设置为 1 且 $k_{\text{vib}} = 400$ 。键合作用只有键的伸张。外部的 (非键合) 相互作用用 Lennard-Jones 势能描述。可用下面两种方法来产生一组尝试位置:

1) 选择在所有可接受的键长的限制之内, 产生键长均匀分布在球壳上的随机取向。例如可考虑的限制为键伸缩 50% 的限制, 此时, 产生键长 l 的概率为

$$P_1(l) = \begin{cases} \infty C \, dl \propto l^2 dl & 0.5 \leq l \leq 1.5 \\ 0 & \text{其他} \end{cases}$$

2) 产生随机取向和键伸张规定的键长 (如算法 13-5 中描述的那样)。此方法产生键长 l 的概率为

$$P_2(l) = \begin{cases} \infty C \exp[-\beta u^{\text{vib}}(l)] dl \propto C \exp[-\beta u^{\text{vib}}(l)] l^2 dl & 0.5 \leq l \leq 1.5 \\ 0 & \text{其他} \end{cases}$$

考察包含理想链的体系的实例。理想链定义为只有键合相互作用的链 (看 13.2.3 节)。

假如用方法 1 来产生具有键长 $l_1, l_2 \cdots l_k$ 的 k 个尝试取向的集合, 则原子 i 的 Rosenbluth 因子为

$$w_i(n) = \sum_{j=1}^k \exp[-\beta u^{\text{vib}}(l_j)]$$

整条链的 Rosenbluth 因子为

$$W(n) = \prod_{i=1}^l w_i(n)$$

对旧构象, 可用相同的方法来计算其 Rosenbluth 因子

$$W(o) = \prod_{i=1}^l w_i(o)$$

在没有外部作用时, 第一个原子的 Rosenbluth 因子定义为 $w_1 = k$ 。

在第二种方法中, 以键长分布 $P_2(l)$ 来产生 k 个尝试取向的集合。如果使用该法, 则必须只考虑外部作用。因为对于理想链, 外部作用定义为零, 每个原子的 Rosenbluth 因子为

$$w_i^{\text{ext}}(n) = \sum_{j=1}^k \exp[-\beta u^{\text{ext}}(l_j)] = k$$

与此相同, 对子旧构象

$$w_i^{\text{ext}}(o) = k$$

因此, 新构象和旧构象的 Rosenbluth 因子相同

$$W^{\text{ext}}(n) = \prod_{i=1}^l w_i^{\text{ext}}(n) = k^l$$

且有

$$W^{\text{ext}}(o) = \prod_{i=1}^l w_i^{\text{ext}}(o) = k^l$$

第一种方法的接受准则为

$$P_{\text{acc}}(o \rightarrow n) = \min[1, W(n)/W(o)]$$

第二种方法的接受准则为

$$P_{\text{acc}}(o \rightarrow n) = \min[1, W^{\text{ext}}(n)/W^{\text{ext}}(o)] = 1$$

从这些接受准则可观察到, 在第二种方法中, 产生的所有构型都被接受。而在第一种方法中, 接受概率依赖于键伸张的势能, 故它

比1小。所以，显然是第二种方法更有用。

为了证明方法1和方法2实际上是等价的，我们比较了链的键长分布和图13-6中的旋转半径的分布。发现两种方法产生的结果没有差别。然而，这两种方法的效率是不一样的。表13-1给出了对于某些链长，具有相同键伸张力常数的接受概率的差异。此表也表明如果使用方法1产生均匀分布的键长，则至少要使用10个尝

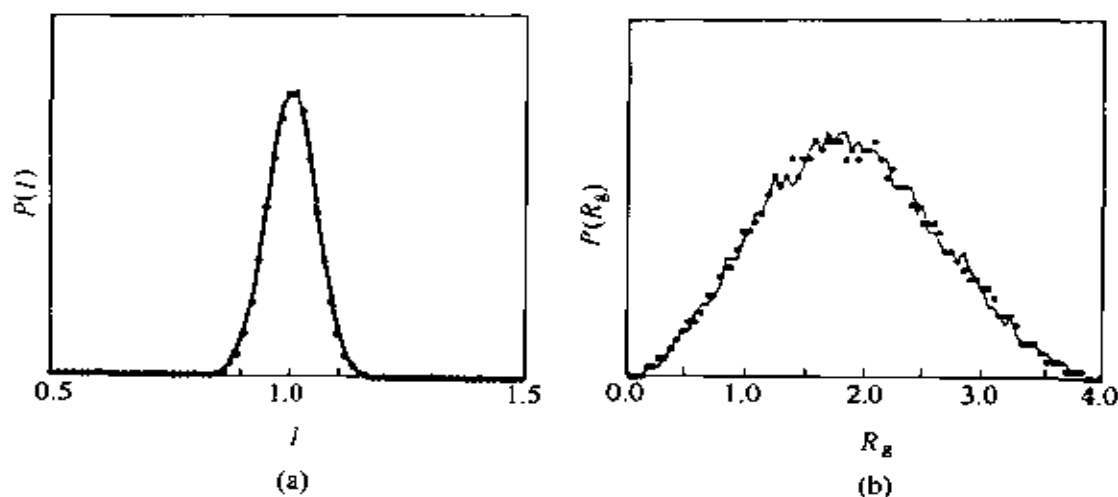


图 13-6 方法1和方法2的比较

(a) 键长 l 的分布；(b) 旋转半径 R_g 的分布，实线是方法1的结果，虚线是方法2的结果 ($l=5$ 且 $k=5$)

表 13-1 使用均匀分布键长法 (方法1) 的理想链的接受概率/%

k	$l=5$	$l=10$	$l=20$	$l=40$	$l=80$	$l=160$
1	0.6	$\ll 0.01$	$\ll 0.01$	$\ll 0.01$	$\ll 0.01$	$\ll 0.01$
5	50	50	10	$\ll 0.01$	$\ll 0.01$	$\ll 0.01$
10	64	58	53	42	$\ll 0.01$	$\ll 0.01$
20	72	66	60	56	44	$\ll 0.01$
40	80	72	67	62	57	40
80	83	78	72	68	62	60

注：其中 l 是键长， k 是尝试取向的数目；弹性常数 $k_{vb} = 400^{[292]}$ ；对所有的 l 和 k ，方法2都100%的接受。

试取向，才会对多于20个单体的链有合理的接受。注意，相应的

表中,第二种方法对 k 个独立于链长的所有值以 100% 的概率接受。

然而,模拟涉及的大多数不是理想链,而是有外部作用的链。对于有外部作用的链,第一种方法性能更差。首先,我们是按与理想链情形同样的方法产生链。键合作用是相同的,而且为了有一个合理的接受概率,至少需要产生相同数目的尝试方向。此外,如果有外部作用,则对所有的这些尝试位置,必须计算非键合作用。非键合作用的计算需花费大量的 CPU 时间。尤其甚者,在第一种方法中仅仅根据键合能就注定要拒受很多尝试取向。这两个原因表明第二种方法比第一种方法更具有吸引力。

13.4 固定末端

传统的构型偏倚 Monte Carlo 方法的缺点是它假设链分子是从一个末端整个地或部分地再生长。对稠密体系,只有分子中相对短的链节能成功地再生长,构型偏倚 Monte Carlo 方法简化为蛇行方法。这暗示着链分子中间链节的平衡进程非常慢。更严格地说,如果链分子的两末端中的任一点固定在某一表面上,则界面附近的链分子的部分要达到平衡将非常困难。最后一点,构型偏倚 Monte Carlo 根本不能用于环聚物。

在本节将指明怎样将构型偏倚 Monte Carlo 延伸到有固定末端的链分子构象的抽样中。在这个方法中,像末端一样有效地松弛链的内部是可能的。环聚物可认为是特殊的有固定末端的链分子的实例。另外,一个有趣的实例是用同样的方法来处理路径积分抽样^[293]。但是这已超出了本书范围。

13.4.1 格子模型

首先考察在一简单立方格子上的链分子的固定末端间的构型偏倚 Monte Carlo。如果在固定末端 r_1 和 r_2 之间移出此分子的 n 个链节,则不能通过标准的 Rosenbluth 方法来简单地重新生长此分子。因为这不能保证尝试构象是从 r_1 开始到 r_2 结束。非常清楚,必须按这种迫使尝试构象在 r_2 处中止的方式来偏倚重新生长方法。

为了达到目的, 使用下面的方法。

假设从位置 r_1 开始重新生长, 在三维格子上, 坐标可用三个整数坐标 $\{k_1, l_1, m_1\}$ 来表示。最后的位置用 $\{k_2, l_2, m_2\}$ 表示。在 r_1 和 r_2 之间的长为 n 的理想 (即非自避) 随机步长的总数用 $\Omega(r_1, r_2; n)$ 表示。我们总能在固定末端之间解析地计算理想随机步长的数目, 因为它是有限多项式系数的简单加和^[294, 295]。下一步, 考察在 r_1 处开始的链节的生长。在最初的构型偏倚 Monte Carlo 方法中, 考察所有 k 个可能的尝试方向。选择其中一个 j 方向的概率为

$$P(j) = \frac{\exp[-\beta u^{\text{ext}}(j)]}{\sum_{j'=1}^k \exp[-\beta u^{\text{ext}}(j')]}$$

式中 $u^{\text{ext}}(j)$ 表示体系中其他分子和链节 j 的作用势能。此时, 使用一个不同的权重因子选择尝试链节, 即

$$P(j) = \frac{\exp[-\beta u^{\text{ext}}(j)] \Omega(r_1 + \Delta r(j), r_2; n-1)}{\sum_{j=1}^k \exp[-\beta u^{\text{ext}}(j)] \Omega(r_1 + \Delta r(j), r_2; n-1)} \quad (13.4-1)$$

换句话说, 选择一给定方向的概率与在该链节位置开始, 并在 r_2 处中止的理想随机步长为 $n-1$ 的数目成比例。照此可以保证只产生在 r_1 处开始在 r_2 处中止的构象。但是像前面一样, 必须对引入的偏倚进行修正。构建修正的 Rosenbluth 权重 W : $W = \prod_{i=1}^n w_i$,

式中

$$w_i = \frac{\sum_{j=1}^k \exp[-\beta u^{\text{ext}}(j)] \Omega(r_i + \Delta r(j), r_2; n-i)}{\sum_{j=1}^k \Omega[r_1 + \Delta r(j), r_2; n-i]} \quad (13.4-2)$$

$$\frac{\sum_{j=1}^k \exp[-\beta u^{\text{ext}}(j)] \Omega(r_i + \Delta r(j), r_2; n-i)}{\Omega[r_1, r_2; n-i+1]}$$

如果把产生给定尝试构象 Γ 的概率和此构象的 Rosenbluth 权重相乘, 则

$$\begin{aligned}
& P_{\text{gen}}(\Gamma) \times W(\Gamma) \\
&= \prod_{i=1}^n \left\{ \frac{\exp[-\beta u^{\text{ext}}(j)] \Omega(r_i + \Delta r(j), r_2; n-i)}{\sum_{j=1}^k \exp[-\beta u^{\text{ext}}(j)] \Omega(r_i + \Delta r(j), r_2; n-i)} \right. \\
&\quad \times \left. \frac{\sum_{j=1}^k \exp[-\beta u^{\text{ext}}(j)] \Omega(r_i + \Delta r(j), r_2; n-i)}{\Omega[r_1, r_2; n-i+1]} \right\} \quad (13.4-3) \\
&= \prod_{i=1}^n \left\{ \frac{\exp[-\beta u^{\text{ext}}(j)] \Omega(r_i + \Delta r(j), r_2; n-i)}{\Omega[r_1, r_2; n-i+1]} \right\}
\end{aligned}$$

选择修正的 Rosenbluth 权重以至于除了与理想构象数目有关的因子之外，其他所有的因子都互相约去了

$$\begin{aligned}
P_{\text{gen}}(\Gamma) \times W(\Gamma) &= \prod_{i=1}^n \frac{\exp[-\beta u^{\text{ext}}(i)]}{\Omega(r_i, r_2; n)} \quad (13.4-4) \\
&= \frac{\exp[-\beta U^{\text{ext}}(\Gamma)]}{\Omega(r_1, r_2; n)}
\end{aligned}$$

余下的因子 Ω 和在 r_1 处开始 r_2 处中止，长度为 n 的所有构象的因子是相同的。因此，正当计算旧构象与新构象的相对概率时，它约去了。如前所述，实际的 Monte Carlo 方法包括使用式 (13.4-1) 指明的方法来产生尝试构象和以如下概率接受新构象

$$P_{\text{acc}}(o \rightarrow n) = \min[1, W(n)/W(o)] \quad (13.4-5)$$

一条长为 l 的环聚物的完全重新生长可通过选择 $r_1 = r_2$ 和 $n = l$ 来实现。

13.4.2 充分柔性链

此外，使用末端固定在 r_1 和 r_2 之间的 n 个链节的理想构象（非自避）的数目（或更准确地说是概率密度）的准确表达式，有可能将构型偏倚 Monte Carlo 方法扩展至在固定末端间的链分子的构象的抽样。如果用 $p_1(r)$ 来表示在距链节 i 为 r 的地方发现链节 $i+1$ 的概率密度，则在链长为 n 的链与链长为 $n+1$ 的链的首尾相连的概率密度之间有如下递归关系：

$$P(r_{12}; n+1) = \int (r_{12} - \Delta; n) p_1(\Delta) d\Delta P \quad (13.4-6)$$

从式 (13.4-6) 和 $p_1(r)$ 归一化的事实, 可立即导得逆关系:

$$P(r_{12}; n) = \int (r_{12} + \Delta; n+1) d\Delta P \quad (13.4-7)$$

此特例中, 所有链节有固定的长度 a , 且概率密度表达式为^[296]

$$P(r_{12}; n) = \frac{\sum_{k=0}^{k \leq (n-r_{12}/a)/2} (-1)^k \binom{n}{k} (n-2k-r_{12}/a)^{n-2}}{2^{n+1} (n-2)! \pi a^2 r_{12}} \quad (13.4-8)$$

式中 $r_{12} = |r_2 - r_1|$, 该表达式对所有 $n > 1$ 有效。如前指出, 我们希望按这种迫使链在 r_2 处中止的方法来改进完全柔性链构象的构型偏倚 Monte Carlo 抽样。有两种方法可达到这种目的, 一种是在产生尝试方向的概率中包含偏倚, 另一种是在接受概率中包含偏倚。在这两种情形下, 我们的方法与 $p_1(r)$ 的特殊形式无关, 只与 (13.4-7) 存在的递推关系有关。

在第一种方法中, 使用以下步骤来产生将要重新生长的 l 个链节中的第 i 个链节。从当前尝试位置 r 开始, 产生 k 个尝试链节, 以至于产生给定尝试方向 (Γ_j) 的先验概率和一个在尝试链节与最终位置为 r_2 的长度为 $l-i$ 的理想链的构象的概率成比例。用 $P_{\text{bond}}(\Gamma_j)$ 来表示先验概率, 通过构造归一化 $P_{\text{bond}}(\Gamma_j)$, 使用式 (13.4-7) 能容易地导出 P_{bond} 的显式

$$\begin{aligned} P_{\text{bond}}(\Gamma) &= \frac{p_1(\Gamma) P(r + \Gamma - r_2; l-i)}{\int p_1(\Gamma) P(r + \Gamma - r_2; l-i) d\Gamma} \\ &= \frac{p_1(\Gamma) P(r + \Gamma - r_2; l-i)}{P(r - r_2; l-i+1)} \end{aligned} \quad (13.4-9)$$

此后, 处理该问题的方法和在 13.2.3 节中的连续可变形链的抽样方法一样。也就是说, 在 k 个尝试方向中, 选择其中一个的概率为

$$P_{\text{sel}}(j) = \frac{\exp[-\beta u^{\text{ext}}(\Gamma_j)]}{\sum_{j=1}^k \exp[-\beta u^{\text{ext}}(\Gamma_j)]}$$

在第 i 步, 产生包含 k 个尝试方向的集合的总 Rosenbluth 权重的贡献为

$$w_i \equiv \frac{\sum_{j=1}^k \exp[-\beta u^{\text{ext}}(\Gamma_j)]}{k}$$

从旧构象 Γ_{old} 到新构象 Γ_{new} 移动的总概率正比于产生新构象的概率与新旧 Rosenbluth 权重的比的乘积。(超)细致平衡条件要求:产生新构象的概率与该构象的 Rosenbluth 权重(但新、旧构象有相同的一个因子)的乘积等于该构象的 Boltamann 权重与产生相应理想构象(即没有相互作用)的归一化概率的积。该乘积的表达式可写为

$$\begin{aligned} & \prod_{i=1}^l P_{\text{gen}}[\Gamma_j(i)] w_i \\ &= \left(\frac{P_1(r_i - r_{i-1}) P(r_i - r_2; l-i)}{P(r_{i-1} - r_2; l-i+1)} \right) \left[\frac{\exp\{-\beta u^{\text{ext}}[\Gamma_j(i)]\}}{\sum_{j=1}^k \exp\{-\beta u^{\text{ext}}[\Gamma_j(i)]\}} \right] \\ & \quad \times \frac{\sum_{j=1}^k \exp\{-\beta u^{\text{ext}}[\Gamma_j(i)]\}}{k} \\ &= \frac{\exp[-\beta U^{\text{ext}}(\Gamma_{\text{total}})] \prod_{i=1}^l p_1(r_i - r_{i-1})}{k^l P(r_{12}; l)} \quad (13.4-10) \end{aligned}$$

正如该方程最后一行表明的那样,此构象是真正地以正确的统计权重产生的。对有强内部作用的分子,此方法无效,因此需要其他的方法^[297]。

13.5 巨正则系综

在第5章,在和粒子源开放接触的体系的模拟中,我们引入了巨正则系综。在该系综中, Monte Carlo 模拟的必要组成部分是随机插入分子或随机删除分子。非常明显,只有存在一个合理的分子插入概率,该模拟方法才是有效的。尤其对多原子分子,这通常是一个问题。考察在例5-1中提及的体系,即用巨正则系综模拟分子在沸石一样的具有微孔的材料中的吸附。对于简单原子,发现一个

不和沸石格子原子重叠的任意位置的概率是千分之一。对于二分子聚合物，必须发现两个不和格子原子重叠的位置。假设这些位置是独立的，则成功的概率为 $1/10^6$ ，非常清楚，对于长链分子，一次成功插入的概率是如此的低以至于要得到一个合理的插入接受数目，则需要几乎是无限次的尝试。本节将证明怎样把构型偏倚 Monte Carlo 方法应用到巨正则系综中，从而使链分子的交换变得可能。

13.5.1 算法

像一般的非格子体系中的构型偏倚 Monte Carlo 方法一样，把给定构型的势能分为包括局部分子内部作用的键合能 U^{bond} ，和包含分子间的相互作用与非键合分子内部作用的外部势能 U^{ext} 两部分（见 13.2.3 节）。仅有键合作用的链定义为理想链。现考察插入或者移出分子的 Monte Carlo 尝试移动。

(1) 粒子插入

为了在体系中插入一个粒子，使用如下步骤：

1) 对第一个单体，选择一随机位置，并计算此单体的能量。该能量用 $u_i^{\text{ext}}(n)$ 表示。并且定义 $w_i^{\text{ext}}(n) = k \exp[-\beta u_i^{\text{ext}}(n)]$ （像前面一样，引入因子 k 只是简化后面的表示）。

2) 对下一个单体，产生 k 个尝试位置的集合。用 $\{b\}_k = \{b_1, \dots, b_k\}$ 来表示这些位置。使用势能键合部分产生尝试取向集合，对第 i 个单体产生的分布为

$$p_i^{\text{bond}}(b)db = C \exp[-\beta u_i^{\text{bond}}(b)]db \quad (13.5-1)$$

式中

$$C^{-1} \equiv \int \exp[-\beta u_i^{\text{bond}}(b)]db \quad (13.5-2)$$

注意，产生尝试取向的方法依赖于将增加的单体的类型（见 13.3 节）。对这些尝试位置中的每一个，计算其外部能 $u_i^{\text{ext}}(b_j)$ ，且选择这些位置之一的概率为

$$P_i^{\text{ext}}(b_n) = \frac{\exp[-\beta u_i^{\text{ext}}(b_n)]}{w_i^{\text{ext}}(n)} \quad (13.5-3)$$

其中

$$w_i^{\text{ext}}(n) = \sum_{j=1}^k \exp[-\beta u_i^{\text{ext}}(b_j)]$$

3) 重复步骤 2) 直到长为 l 的整个链长成, 同时计算归一化 Rosenbluth 因子

$$W^{\text{ext}}(n) \equiv \frac{W^{\text{ext}}(n)}{k^l} = \prod_{i=1}^l \frac{w_i^{\text{ext}}(n)}{k} \quad (13.5-4)$$

4) 接受新分子的概率为

$$P_{\text{acc}}(N \rightarrow N+1) = \min \left[1, \frac{q(T) \exp(\beta \mu^B) V}{N+1} W^{\text{ext}}(n) \right] \quad (13.5-5)$$

式中 μ^B 是包含理想链的粒子源的化学势, $q(T)$ 是分子配分函数的动能 [对原子来说, $q(T) = 1/\Lambda^3$]。

(2) 移出粒子

为了从体系中移出一个粒子, 使用以下算法:

1) 随机选择一个粒子, 计算第一个单体的能量 $u_1^{\text{ext}}(o)$, 且计算

$$w_1^{\text{ext}}(o) = k \exp[-\beta u_1^{\text{ext}}(o)]$$

2) 对此链的其他链节, 计算外部能 $u_i^{\text{ext}}(o)$, 并且以式 (13.5-1) 给定的概率来产生 $k-1$ 个尝试取向的集合。使用取向的集合和实际位置, 对单体 i 可以计算

$$w_i^{\text{ext}}(o) = \exp[-\beta u_i^{\text{ext}}(o)] + \sum_{j=2}^k \exp[-\beta u_i^{\text{ext}}(b_j)]$$

3) 对所有的 l 个单体重复步骤 2), 并对整条链计算

$$W^{\text{ext}}(o) \equiv \frac{W^{\text{ext}}(o)}{k^l} = \prod_{i=1}^M \frac{w_i^{\text{ext}}(o)}{k} \quad (13.5-6)$$

4) 移出一个粒子的概率为

$$P_{\text{acc}}(N \rightarrow N-1) = \min \left(1, \frac{N}{q(T) \exp(\beta \mu^B) V} \frac{1}{W^{\text{ext}}(o)} \right) \quad (13.5-7)$$

已定义 μ^B 为包含理想链的粒子源的化学势。使用含有非理想链 (即既有键合作用又有非键合分子内部作用的链) 的理想气体作为

参考态常常是方便的。这将产生一简单的与温度有关的化学势的移动

$$\beta\mu^B \equiv \beta\mu_{\text{id. chain}} = \beta\mu_{\text{nonid. chain}} + \ln \langle W^{\text{nonbonded}} \rangle \quad (13.5-8)$$

式中 $\langle W^{\text{nonbonded}} \rangle$ 是非键合分子内部相互作用的 Rosenbluth 因子的平均值。Rosenbluth 因子必须在简单链分子的单独模拟中计算。对参考状态的更详细的说明见附录 F。在该附录中，讨论了化学势与压力的关系（在和实验值比较时需要压力）。为了证明前面的算法的确产生正确的分布，像前面一样，必须证明它们满足细致平衡。此证明和前面的证明非常相似，这里不再重复。读者要了解详细的情况可参看文献[298]。

【例 13-3】 沸石上烷烃的吸附

在例 5-1 中用巨正则系综模拟了沸石硅胶上甲烷的吸附。使用本节描述的方法，Smit 和 Maesen 计算了长链烃的吸附等温线^[299]。吸附等温线是令人感兴趣的，因为孔中的流体可能出现毛细凝聚、润湿等相变^[300]。毛细凝聚常常表现为吸附等温线上的台阶或其数值的迅速改变。迂回滞线常常随之产生，但不总是那样。例如，在平板基材^[301]上的实验发现，吸附等温线上有台阶出现，但没有观察到迂回滞线。

因为大多数沸石孔的大小是分子级的，因此吸附的烷烃分子的行为与一维流体相似。在实际的一维体系中，不发生相变。在某种程度上说，沸石有一维介质的行为。因此，你可能预想烷烃在沸石上的吸附等温线没有台阶。如果产生了台阶，那是由它在外部不同格子间的空隙形成的次级孔体系中的毛细凝聚所致。对于硅胶来说，吸附等温线由正烷烃决定。实际上，对于短链烃（甲烷～戊烷），吸附等温线没有台阶。对癸烷有相同的结果。然而，对己烷和庚烷，观察到似台阶特征^[299]。

在 Smit 和 Maesen 的模拟中^[299]，烷链分子用单位原子模型化。即把 CH_3 和 CH_2 基团作为简单的作用中心^[302]。沸石模型化为刚性格子。沸石与烷链的相互作用假设是由氧原子间的作用来决定，这个作用用 Lennard-Jones 势能描述。

图 13-7 将在硅胶上的不同的烷烃的吸附等温线模拟值与实验

值进行了比较。对于丁烷，有一条光滑的等温线，且实验值与模拟值吻合得很好。对于己烷和庚烷，在高压区实验值与模拟值吻合得很好。但是在低压区出现了偏差。这也表明沸石-烷烃的作用模型可能需要修正。有趣的是，对于庚烷，大约在一半吸附量处实验值和模拟值出现了一个台阶。因为模拟是在完美的晶体上进行的，因此，这种行为可能是由于孔中流体的相变而非第二种孔体系的作用所致。

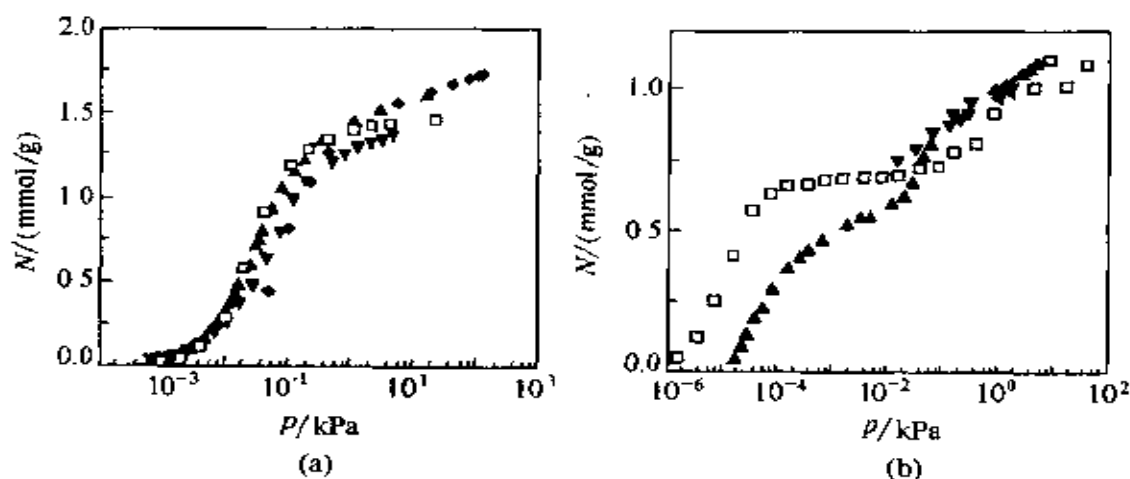


图 13-7 吸附等温线

$T = 298\text{ K}$, (a) 丁烷; (b) 庚烷。实心符号为实验值、空心符号是模拟值

硅胶有两种类型的孔道，直线形和之字形，它们都是交叉连接的，碰巧，己烷分子的长度和之字形孔道的折回长度相同。模拟表明，在低化学势区，己烷分子在这些孔道中移动更自由，并且分子在交叉处要花掉部分时间。如果一些交叉部分被占用了，则在相同的时间其他分子不能驻留在直的孔道中。在高压区，几乎所有的己烷分子恰好吸附在“之”字形孔道中。它们不再进行自由移动，且他们的突出部与尾部在交叉点之外。在这种构型中，己烷能紧密地填充在整个直孔道中。这对吸附等温线中的平台部分是一种可能的解释，为了整齐地填满整个沸石结构，之字形孔道内的己烷分子必须先在这些孔道中“凝结”。己烷的位置的“固化”预示着熵的减小，因此只有足够高的压力才能弥补这种损失。这是为什么观察不到在吸附等温线上比己烷和庚烷更长或更短的链分子的台阶的最好

解释。如果分子链较长，则分子总有一部分在交叉处，由于在之字形孔道内的集体凝固，不会再有吸附量的增加。如果分子比之字形孔道的折回长度短，则单个分子不能占用整个折回孔段，并且第二个分子的进入会导致不同类型的填充。

13.6 Gibbs 系综模拟

在第 8 章，作为一种有效的模拟气液平衡的工具引入了 Gibbs 系综方法。Gibbs 系综方法 Monte Carlo 步骤之一是分子在气相与液相间的转移。对于长链分子，如果该步骤完全随机执行，则在分子交换时导致一个不能容忍的低接受率。所以 Gibbs 系综方法只限制在原子或小分子的体系中使用。但是，把 Gibbs 系综方法和构型偏倚 Monte Carlo 相结合之后的方法也能对长链分子生效。

13.6.1 算法

考察有强分子内部作用的连续体系。在 13.2.3 节中已证明，对于这种体系把势能分为键合内部作用能 U^{bond} 和外部能 U^{ext} 两部分是非常方便的。其中外部能包含分子间的相互作用和非键合分子内部作用。像最初执行 Gibbs 系综一样，我们总想在两模拟盒子间交换分子。但是，在 8.1 节中，分子是随机插入的。现在要用下面的方法在随机选择的盒子中逐个原子地生长分子。假设盒子 1 的体积为 V_1 ，该盒子中的分子数用 n_1 表示。

- 1) 在某随机位置插入第一个分子，计算外部能 $u_1^{\text{ext}}(n)$ 和

$$w_1^{\text{ext}}(n) = k \exp[-\beta u_1^{\text{ext}}(n)] \quad (13.6-1)$$

- 2) 为了插入下一个原子 i ，产生 k 个尝试取向。 k 个尝试取向的集合用 $\{b\}_k = b_1, b_2, \dots, b_k$ 表示。这些取向不是随机产生的，而是以与内部键合能为函数的概率产生：

$$P_i^{\text{bond}}(b_n) = C \exp[-\beta u_i^{\text{bond}}(b_n)] \quad (13.6-2)$$

计算每个尝试取向的外部能 $u_i^{\text{ext}}(b_j)$ 和因子：

$$w_i^{\text{ext}}(n) = \sum_{j=1}^k \exp[-\beta u_i^{\text{ext}}(b_j)] \quad (13.6-3)$$

在 k 个尝试位置中，选择一个尝试位置的概率为

$$P_i^{\text{ext}}(b_n) = \frac{\exp[-\beta u_i^{\text{ext}}(b_i)]}{w_i^{\text{ext}}(n)} \quad (13.6-4)$$

3) 重复第 2 步 $l-1$ 次直到整条链长成, 同时计算其 Rosenbluth 因子

$$W_1^{\text{ext}}(n) = \prod_{i=1}^l w_i^{\text{ext}}(n) \quad (13.6-5)$$

对另一个模拟盒子, 随机选择一个分子, 使用以下方法来计算 Rosenbluth 因子:

- 1) 随机选择一个分子。
- 2) 计算第一个分子的外部能 $u_1^{\text{ext}}(o)$ 和

$$w_1^{\text{ext}}(o) = k \exp[-\beta u_1^{\text{ext}}(o)] \quad (13.6-6)$$

3) 对下一个原子, 用式 (13.6-2) 中提供的概率产生 $k-1$ 个尝试取向。对于这些尝试取向和原子 i (b_o) 的实际位置形成的集合 $\{b'\}_k$ 计算因子:

$$w_1^{\text{ext}}(o) = \exp[-\beta u_1^{\text{ext}}(o)] + \sum_{j=2}^k \exp[-\beta u_i^{\text{ext}}(b'_j)] \quad (13.6-7)$$

4) 重复第 2 步 $l-1$ 次, 直到已经回溯到整条链, 同时计算其 Rosenbluth 因子:

$$W^{\text{ext}}(o) = \prod_{i=1}^l w_i^{\text{ext}}(o) \quad (13.6-8)$$

接受此移动的概率为

$$P_{\text{acc}}(o \rightarrow n) = \min \left[1, \frac{V_1(N - n_1)}{(V - V_1)(n_1 + 1)} \frac{W^{\text{ext}}(n)}{W^{\text{ext}}(o)} \right] \quad (13.6-9)$$

此算法可行性的证明和本章中前面的证明非常类似, 因此为感兴趣的读者提供参考文献[290, 303, 304]。结合了 Gibbs 系统技术和构型偏倚 Monte Carlo 的方法可用于计算 Lennard-Jones 球珠链^[290, 303]和烧烃^[302, 304~306]的气液共存曲线, 在例 13-4 中描述了此方法的应用。

【例 13-4】 烧烃的临界性质

烧烃在 650K 时具有热不稳定性。这使得对于比癸烷 (C_{10})

更长的烷烃的临界点的实验确定相当难。然而长烷烃存在于石油化学工业的重要混合物中，这些混合物的组分相当多，以至于不能通过实验来计算所有的相图，因此不得不依赖状态方程来预测。这些状态方程中的参数直接和纯组分临界性质相关。因此在石油化工中要使用长链烃的临界性质，即使这些物质在临界点附近是不稳定的^[307]。遗憾的是实验数据缺乏且相互矛盾，因此不得不依赖半经验方法来估算临界性质^[307]。

Siepmann 等^[302,304]已经使用 Gibbs 系综技术和构型偏倚 Monte Carlo 相结合的方式模拟了实验不易进行的条件下的正构烷烃的气液平衡。相图对选取的相互作用能非常敏感，大多数烷烃的模型是通过拟合标准状态下液体的实验数据和模拟数据而得到的。在图 13-8 中，辛烷的气液共存曲线是通过一些模型和实验数据比较后预测的。此图表明文献[308, 309]中的模型几乎给出了相同的液体性质，估算的辛烷的临界温度直低到 100K 时才不同。Siepmann 等^[302,304]使用这些气液平衡数据改进了已有模型。

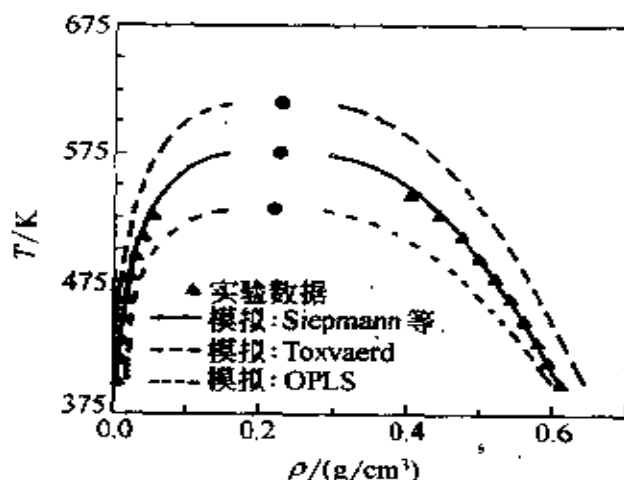


图 13-8 辛烷的气液共存曲线

使用 Jorgensen 等的 OPLS 模型^[308]，Toxvaerd 的模型^[309]和 Siepmann 等的模型^[304, 306]进行的 Gibbs 系综模拟的相互比较

图 13-9 画出了 Siepmann 等的模型预测的临界温度和密度随碳原子数的变化关系。模拟重现了实验临界点。但是，在不同临界密

度的经验估算值之间有明显的偏差。目前的关于长烷链的临界特性知识是建立在 C_1 到 C_8 实验数据拟合外推的基础之上的。最常见的外推假设是临界密度随碳数目单调增大, 对于非常长的链有一极限值^[307,310]。出乎意料的是 Anselme 等^[311] 的实验数据表明临界密度对 C_8 有一最大值, 随后单调减小。但是 Steele 的数据^[310] 对此最大值没有给出任何证据 (见图 13-9), 像 Anselme 等观察到的一样, 模拟表现了相同的趋势。值得注意的是 Mooij 等^[300]、Sheng 等^[312]、Escobedo 和 Pablo^[313] 用 Monte Carlo 模拟研究了不同链长的聚合物球珠-弹簧模型气液曲线。这些研究也表明临界密度是链长的递减函数。正像 Flory 指出的那样, 临界密度随着链长而减小是长链分子的基本特征。

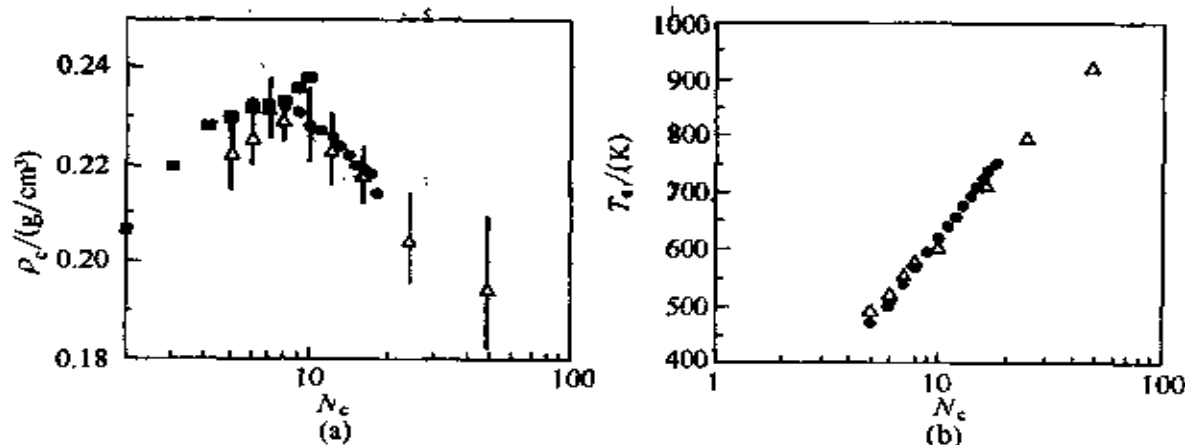


图 13-9 临界温度 T_c (a) 和临界密度 ρ_c (b) 随碳原子数 N_c 的变化
空心符号是模拟值, 实心符号为实验值

13.7 聚合物之外的模拟

到此, 构型偏倚法作为产生聚合物构象的方法已经作了全面评述。此方法更有一般性, 它也能作为任何一种标度坐标的集合的群体重排的方法。实际上此方法能用于执行在体积 ΔV 内, 用 n 个小分子来交换占用同体积的某一大分子的 Monte Carlo 移动。Biben^[314] 应用 CBMC 方法研究了不同大小硬球混合物。Bolhuis 和

Frenkel^[315]使用 CBMC 类型的分子交换进行了球形胶体和棒状聚合物的混合物的 Gibbs 系综模拟，在模拟中采用了 Dijkstra 与其同事在格子上研究不同大小硬核分子混合物的相分离^[294,295]相近的方法。Shelley 和 Patey^[316]利用 CBMC 改进了离子溶液的抽样^[316]。

Essenlink 等^[317]使用不同的 CBMC 思想开发了并行 MC 移动的算法。并行 Monte Carlo 在措辞上看来有一些矛盾，因为 Monte Carlo 程序是本质上的序列进程。在进行下一步移动之前，必须知道当前移动是否接受或拒受。引入并行的一般方法是在不同的处理器上分开计算能量或者在不同的处理器上进行分别的模拟计算。尽管上面的算法相当有效并且不需要太多的技能就可在并行机上计算，但是它不是真正的并行算法。例如如果体系的平衡要花费大部分 CPU 时间，则分开并行计算不是很有效。在 Esselink 等的算法中，几个尝试位置并行产生，在这些尝试位置中选择有最大接受概率的那个尝试位置。此选择步骤引入了偏倚，通过调整接受准则可消除此偏倚。每一步尝试移动的产生，包括能量（或者是链分子的 Rosenbluth 因子）的计算都在不同的处理器上进行。Loyens 等使用此方法和 Gibbs 系综技术^[318]在并行机上进行了相平衡计算。

14 链状分子的自由能

第 7 章中，我们介绍了一种确定化学势的有效方法，测试粒子插入法。然而这种方法在接受一次尝试插入的几率变得很小时是失败的。结果就是简单插入法相对于原子体系而言较不适合于分子体系。因为在流体中接受一个大分子的随机尝试插入的几率通常是极小的。

幸运的是通过非随机抽样至少可以部分地克服这一问题。这里将讨论几种用来计算链状分子化学势的方法。三种不同的方法被用来改进原来的 Widom 方法的效率。最直接的方法实质上是热力学积分法。接下来，将讨论一种基于 Rosenbluth 算法（的普遍化）来产生聚合物构象的方法。最后，将提及递归算法。

14.1 作为可逆功的化学势

（链状）分子的超额化学势就是将这一分子加入到 N 个其他（可能等同）分子已经存在的液体中的可逆功。如果我们将分子的插入分成几个步骤，那么显然插入整个分子所需的可逆功就是这几个分步骤之和。这时，我们仍可自由选取基本的步骤，就像进行热力学积分时自由地选取任何可逆路径一样。一个明显的可能性是从一个理想（无相互作用）链分子慢慢地加上这一分子与周围粒子的相互作用（以及非键合分子内作用）。这可通过在第 7.1 节中所描述的方法来完成。事实上，这一方法是根据 Muller 和 Paul^[319]所进行的将聚合物作用逐渐加上的模拟得来的。尽管这种模拟可以通过直接热力学积分完成，而实际上采用多直方图法，但这并不改变计算的本质。如前所述，热力学积分（以及相关方法）的优点是稳健

的。其缺点是它不能在一次模拟中测定化学势。

Kumar 等人^[292,320]较早时曾提出一种测定链状分子化学势的方法。在这一方法中,链分子由单体接单体地构成。Kumar 等人的这种方法很像 Mon 和 Griffiths^[321]提出的测定超额化学势的逐渐插入法。中间步骤的可逆功由 Widom 法测定,即链长为 l 和 $l+1$ 的链分子的超额自由能的差通过计算 $\Delta u(l \rightarrow l+1)$ 来得到。势能的改变与第 $l+1$ 个单体的加入相联系,自由能的改变可写为

$$\begin{aligned}\Delta F_{\text{ex}}(l \rightarrow l+1) &\equiv \mu_{\text{ex}}^{\text{incr}}(l \rightarrow l+1) \\ &= -k_B T \ln \langle \exp[-\beta \Delta u(l \rightarrow l+1)] \rangle \quad (14.1-1)\end{aligned}$$

这一方程定义了渐增的超额化学势 $\mu_{\text{ex}}^{\text{incr}}(l \rightarrow l+1)$ 。整个链分子的超额化学势就是每个渐增超额化学势之和。后一贡献通常用 Widom 方法来测定, Kumar 等人的这一方法被称为改进的 Widom 法。该方法与原来的 Widom 法(即单个单体的插入几率应是重要的)具有同样的局限性。在这一点上,它没有热力学积分法普适。由于采用了 Muller 和 Paul^[319]等提出的多直方图法,超额化学势的计算需要多次单独的模拟^[320,322]。

14.2 Rosenbluth 抽样

在一次模拟中测定链状分子的化学势已有好几种方法。Harris 和 Rice^[285]及 Siepmann^[323]展示了一个由 Rosenbluth 和 Rosenbluth^[282]所提出的产生聚合物构象的算法来计算具有离散构象的链分子的化学势。Frenkel 等^[287,324]和 de Pablo 等^[325]提出了到连续的可变形的分子的普遍化算法。从有连续构象的分子到连续的可变形的分子的抽样方法的扩展是至关重要的。我们将分别讨论这两种情况。这里所用的方法在很大程度上与在第 13.2.1 节中所描述的构型偏倚 Monte Carlo 法相似。但我们企图将这一陈述当作是独立的。

14.2.1 具有离散构象的大分子

回想一下我们是怎么用 Widom 方法计算链状分子的 μ_{ex} 是有意

义的。这里介绍一下符号说明：链状分子的第一个链节的位置用 q 表示，分子的构象用 Γ 表示。链状分子体系配分函数的构型部分可写为●

$$Q_{\text{chain}}(N, V, T) = \frac{1}{N!} \int \sum_{\Gamma_1, \dots, \Gamma_N} \exp[-\beta U(q^N, \Gamma^N)] d\mathbf{q}^N \quad (14.2-1)$$

链状分子的超额化学势由

$$Q(N+1, V, T) / [Q(N, V, T) Q_{\text{noninteracting}}(1, V, T)]$$

这一比率获得，式中分子是 $N+1$ 个相互作用的链状分子体系配分函数的构型部分，而分母是 N 个相互作用的链状分子和 1 个并不与其他分子相互作用的体系的配分函数的构型部分。后一链起一个理想气体分子的作用（见第 7.2.1 节）。注意，尽管这一分子并不与其他分子相作用，但它通过键合与非键合的作用与自身存在作用。不幸的是这并不是一个很有用的参考态，因为事先并不知道这样一条孤立的自避链的配分函数的构型部分。因此我们使用另一参考态，孤立的非自避链（即分子中所有的非键合作用都被关上了）。应强调的是另一参考体系的选取对任一可观测的性质的计算并无影响（见附录 F）。

看一下有 l 个链节的分子的情形。从链节 1 开始，我们可以在 k_2 个等同的方向上增加链节 2，依此类推。很明显，非自避构象的总数是 $\Omega_{\text{id}} = \prod_{i=2}^l k_i$ 。为方便记，假设对给定的 i ，所有的 k_i 个方向是等几率的（即，忽略了顺式-旁式势能的差别，且甚至允许理想链向自身折回）。这些限制并不是本质的，但它们简化了记法。最后，为方便记，再假设所有的 k_i 是相同的。因此，对于所考虑的简单模型， $\Omega_{\text{id}} = k^{l-1}$ 。用这样的理想链作为我们的参考体系，超额化学势的表达式为

$$\beta\mu_{\text{ex}} = -\ln \left(\frac{Q_{\text{chain}}(N+1, V, T)}{Q(N, V, T) Q_{\text{ideal}}(1, V, T)} \right)$$

● 假设对分子内自由度没有硬约束。

$$= -\ln \{ \exp[-\beta \Delta U(q^N, \Gamma^N; q^{N+1}, \Gamma^{N+1})] \} \quad (14.2-2)$$

式中 ΔU 表示测试链与体系中已存在的 N 个链及其自身的相互作用, $\langle \dots \rangle$ 表示对所有的开始位置和一个随机插入链的所有理想链构象平均。

Widom 方法用于式 (14.2-2) 的一个问题是几乎所有的随机插入的理想链构象都会与体系中已存在的粒子或其自身重叠。对 μ_{ex} 的最重要的贡献来自极稀有的事件, 即尝试链恰巧是可以放在可获得的流体空间中的合适的构象。很明显, 如果能将抽样限制在满足这样条件的构象中将很诱人。如果我们要那么做, 则在计算插入几率时将引入偏倚并且对该偏倚作出一些校正。

文献 [285, 323] 中所用的 Rosenbluth 方法由两步组成。第一步, 链构象由偏倚产生, 该偏倚保证可接受的构象以高几率生成。第二步, 通过乘以一个权重因子对这个偏倚进行校正。Rosenbluth 和 Rosenbluth 于 20 世纪 50 年代提出了一个产生高接受几率的链构象的方法^[282]。在 Rosenbluth 方法中, 链分子的构象一个链节、一个链节地生成。对于每一个链节, 可以从 k 个可能的方向中选取。在 Rosenbluth 方法中, 这一选取不是随机的, 而是有利于有最大玻尔兹曼因子的方向。更具体一些, 下列方法被用来产生有 l 个单体的聚合物的构型。

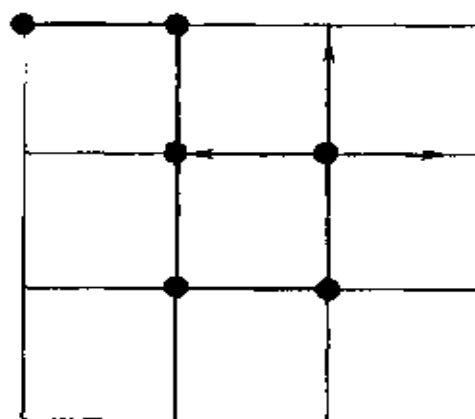


图 14-1 逐个插入聚合物链节的 Rosenbluth 法

箭头表明了下一个链节的尝试位置

1) 第一个单体被随机地插入一个位置, 其能量记为 $u^{(1)}(n)$ 。定义该单体的 Rosenbluth 权重为 $w_1 = k \exp[-\beta u^{(1)}(n)]$ ●。

2) 对接下来的链节 $i = 2, 3, \dots, l$, 考虑邻近于第 $i-1$ 个链节的所有 k 个尝试位置 (见图 14-1)。第 j 个尝试位置的能量记为

● 因子 k 被包括在 w_1 的定义中, 仅是为了保持与第 13.2.1 节中记法的一致性。

$u^{(j)}(n)$ 。从 k 个可能性中,选择一个,比如 n ,其几率为

$$P^{(i)}(n) = \frac{\exp[-\beta u^{(i)}(n)]}{w_i} \quad (14.2-3)$$

式中 w_i 定义为

$$w_i = \sum_{j=1}^k \exp[-\beta u^{(i)}(j)] \quad (14.2-4)$$

能量 $u^{(i)}(j)$ 不包括与接下来的从 $i+1$ 到 l 链节的相互作用。因此,

链的总能量为 $U(n) = \sum_{i=1}^l u^{(i)}(n)$ 。

3) 重复第二步直至整条链生成,可以计算构型 n 的归一化的 Rosenbluth 因子

$$W(n) = \prod_{i=1}^l \frac{w_i}{k} \quad (14.2-5)$$

用这一方法可产生大量的构型,并按下式计算这些链的系综平均性质。

$$\langle A \rangle_R = \frac{\sum_{n=1}^M W(n) A(n)}{\sum_{n=1}^M W(n)} \quad (14.2-6)$$

式中 $\langle \dots \rangle_R$ 表示构型由 Rosenbluth 方法产生。这一标签是重要的,因为 Rosenbluth 算法并不产生有正确的玻尔兹曼权重的链。我们称这种由 Rosenbluth 法产生的分布为 Rosenbluth 分布。在 Rosenbluth 分布中,产生一个特定的构象 n 的几率为

$$P(n) = \prod_{i=1}^l \frac{\exp[-\beta u^{(i)}(n)]}{w_i} = k^l \frac{\exp[-\beta U(n)]}{W(n)} \quad (14.2-7)$$

该几率的一个重要性质是它是归一化的,即

$$\sum_n P(n) = 1$$

加和对所有可能的聚合物链构象进行。可以通过对不同的链构象分配不同的权重从 Rosenbluth 分布中恢复这种平均。这正如式 (14.2-8) 所示,

$$\langle A \rangle_R = \frac{\sum_n W(n) A(n) P(n)}{\sum_n W(n) P(n)} \quad (14.2-8)$$

代入式(14.2-5)、式(14.2-7) 得到

$$\begin{aligned} \langle A \rangle_R &= \frac{\sum_n W(n) k^t A(n) \exp[-\beta U(n)] / W(n)}{\sum_n W(n) k^t \exp[-\beta U(n)] / W(n)} \\ &= \frac{\sum_n A(n) \exp[-\beta U(n)]}{\sum_n \exp[-\beta U(n)]} \\ &= \langle A \rangle \end{aligned} \quad (14.2-9)$$

这表明式(14.2-6) 确实产生正确的系综平均。这里, 引入 Rosenbluth 因子作为在抽样方法中对偏倚的校正。Rosenbluth 因子本身也是很有意义的, 因为它可以和超额化学势联系起来。为了表明这一点, 假设我们采用 Rosenbluth 方法产生了大量链构象, 而体系中所有其他粒子的坐标固定不变。对于这一套构象, 计算 Rosenbluth 权重因子 w 的平均 $\bar{w}$ 。接下来, 对体系中 N 个粒子的所有坐标和构象进行系综平均, 得到

$$\langle W \rangle = \left\langle \sum_r P_r(q^N, \Gamma^N) W_r(q^N, \Gamma^N) \right\rangle \quad (14.2-10)$$

式中尖括号表示对溶剂体系 $\{q^N, \Gamma^N\}$ 所有构型的系综平均。注意测试聚合物分子并不构成 N 粒子体系的一部分。因此, 发现剩余粒子在构型 q^N 中的几率并不依赖于聚合物构象 Γ 。

为了简化式(14.2-10) 用于平均的表达式, 首先考虑对一个特定溶剂构型 $\{q^N, \Gamma^N\}$ 的 Rosenbluth 因子的平均

$$\bar{W}(\{q^N, \Gamma^N\}) = \sum_r P_r(q^N) W_r(\{q^N, \Gamma^N\}) \quad (14.2-11)$$

代入式(14.2-3) 和(14.2-5) 得到

$$\bar{W} = \sum_r \left[k \exp[-\beta u^{(1)}(\Gamma_1)] \prod_{i=2}^l \frac{\exp[-\beta u^{(i)}(\Gamma_i)]}{w_i} \right] \left[\prod_{i=1}^l \frac{w_i}{k} \right]$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_r k \exp[-\beta u^{(1)}(\Gamma_1)] \prod_{i=2}^l \frac{1}{k} \exp[-\beta u^{(i)}(\Gamma_i)] \\
&= \sum_r \frac{1}{k^{l-1}} \exp[-\beta U_r] \quad (14.2-12)
\end{aligned}$$

式中去掉了所有的溶剂坐标 $\{q^N, \Gamma^N\}$ 的显式索引。注意，式 (14.2-12) 可以解释为对所有具有玻尔兹曼因子为 $\exp[-\beta U_r]$ 的理想链构象的平均。如我们现在将式 (14.2-12) 代入式 (14.2-11)，可得到

$$\langle W \rangle = \frac{\sum_r \langle \exp[-\beta \Delta U(q^N, \Gamma^N; q^{N+1}, \Gamma^{N+1})] \rangle}{\sum_r} \quad (14.2-13)$$

将式 (14.2-13) 与式 (14.2-2) 相比较，会发现 Rosenbluth 因子的系综平均直接与链状分子的超额化学势相联系，

$$\beta \mu_{\text{ex}} = -\ln \langle W \rangle \quad (14.2-14)$$

这就完成了我们的阐述，即对一个尝试链的平均 Rosenbluth 因子的测定，真的可以用来估算稠密流体中聚合物的超额化学势。应强调的是前述的测定化学势的方法并不限于格子上的链状分子。本质的一条是每一个链节 k 相对于前一个的可能方向的数目是有限的。

14.2.2 扩展至连续可变形分子

柔性链分子（有或没有弯曲作用的弹性力）的超额化学势的数值计算与有大量但固定数量的不可变形构象的链状分子的对应计算相当不同。这里，考虑一种有分子内势能的柔性分子的情况。完全柔性链当然被看成一种特殊情况。考虑有 l 个线型链节的半柔性链分子。像在构型偏倚 Monte Carlo 方法中一样（见第 13.2.3 节），势能分成两部分，内部势能 U_{bond} ，它包括分子内键合作用；以及外部势能 U_{ext} ，也包括其他的一些作用。在没有外部作用的情况下，一条链被定义为理想链。理想链的构型配分函数等于

$$Q_{\text{id}} = c \int \cdots \int \prod_{i=1}^l \exp[-\beta u_{\text{bond}}(\theta_i)] d\Gamma_1 \cdots d\Gamma_l \quad (14.2-15)$$

式中 c 是数值常数。假设 Q_{id} 已知。我们的目标是计算外部作用对构型配分函数的影响。因此，我们希望求得 Q/Q_{id} ，其中 Q 代表有相互作用链的配分函数。有相互作用链的超额化学势由下式给出，

$$\mu_{ex} = -k_B T \ln(Q/Q_{id})$$

在探讨计算 μ_{ex} 的巧妙方法之前，简单回顾一下两个并不很巧妙的方法。

最简单的计算有相互作用链的超额化学势的方法是产生大量完全随机的自由连接链构象。对每一个构象，都计算 $\exp(-\beta U_{bond})$ 和 $\exp[-\beta(U_{bond} + U_{ext})]$ 。前一量的平均值正比于 Q_{id} ，而后一玻尔兹曼因子的平均值正比于 Q 。这两个平均值的比也就得到 Q/Q_{id} 。

这一方法的问题在于随机产生的构象的绝大部分对应于有很高内能的半柔性链分子（所以玻尔兹曼权重极小）。因此，这种抽样方法的统计精度极差。

第二种方法则可以避免这一问题。不是产生自由连接链的构象，而是在以某种方式对链的内部角抽样时，发现一个给定的角 θ_i 的几率由玻尔兹曼权重给出，

$$P(\theta_i) = \frac{\exp[-\beta u(\theta_i)]}{\int \exp[-\beta u(\theta_i)] d\Gamma_i}$$

这样的抽样可以用一个排斥法^[19]很容易地进行。接下来，我们用符号 Γ_i 表示指定链状分子第 i 个链节取向的单位向量。对于这样所产生的每一个构象，都计算玻尔兹曼因子 $\exp(-\beta U_{ext})$ 。玻尔兹曼权重的平均等于

$$\begin{aligned} \langle \exp(-\beta U_{ext}) \rangle &= \frac{\int \prod d\Gamma \exp[-\beta(U_{bond} + U_{ext})]}{\int \prod \exp(-\beta U_{bond}) d\Gamma} \\ &= Q/Q_{id} \end{aligned} \quad (14.2-16)$$

这一方法显然优于第一种方法。但在许多实际情况下，它仍产生很

差的统计，因为大多数理想链构象并不对应于产生对有相互作用链能量上有利的情形。因此，玻尔兹曼因子对大多数构象来说仍是很小，并且统计精度并不很好。

这两种方法的问题在于它们不允许我们集中在那些对 Q 贡献最大的构象上抽样，也就是说，内部和外部势能的和并不比每个自由度上的 $k_B T$ 大很多。对这样有利的构象进行偏倚抽样显然是很诱人的。

结果是我们可以使用类似于第 14.2.1 节中的方法来计算有很多固定构象的链分子的超额化学势。为了计算 μ_{ex} ，应用下列方式来构造有 l 个链节的链构象。链构象逐个链节生成。具体一些，假设已经生成了 i 个链节，正尝试加上第 $i+1$ 个链节，这按以下方式完成。

1) 产生固定数目（比如 k 个）的尝试链节，其取向分布根据与内部势能 $U(\theta)$ 相联系的玻尔兹曼权重来决定。用指数 $1, 2 \dots k$ 来表示不同的尝试链节。

2) 对于所有的 k 个尝试链节，计算其外部玻尔兹曼因子 $\exp[-\beta u_{\text{ext}}^{(i)}(j)]$ 。

3) 按下列几率选取一个尝试链节，比如 n ，

$$P^{(i)}(n) = \frac{\exp[-\beta u_{\text{ext}}^{(i)}(n)]}{w_i^{\text{ext}}} \quad (14.2-17)$$

式中定义

$$w_i^{\text{ext}} \equiv \sum_{j=1}^k \exp[-\beta u_{\text{ext}}^{(i)}(j)]$$

4) 将这一链节作为链节 $i+1$ 加入到链中，并重复这一步骤直至整条链生成。整条链的归一化 Rosenbluth 因子为

$$W^{\text{ext}}(n) = \prod_{i=1}^l \frac{w_i^{\text{ext}}}{k}$$

式中对于第一个链节， $w_1^{\text{ext}} = k \exp[-\beta u_{\text{ext}}^{(1)}(1)]$

所需的比 Q/Q_{id} 即等于分 Rosenbluth 权重的乘积（对许多条尝试链）的平均值，

$$Q/Q_{id} = \langle W^{ext} \rangle \quad (14.2-18)$$

为了表明这一方程是正确的, 考虑一下我们产生一个特定的链构象的几率。这一几率是大量因子的乘积, 首先看一下对一个链节, 这些因子的情况, 然后将结果扩展至整条链。从取向 Γ_1 到 Γ_k 生成给定的一套 k 个尝试构型的几率为

$$P_{id}(\Gamma_1)P_{id}(\Gamma_2)\cdots P_{id}(\Gamma_k)d\Gamma_1\cdots d\Gamma_k \quad (14.2-19)$$

从式 (14.2-17) 可以得到对 $j=2, 3\cdots l$, 选取任一尝试链节的几率为

$$P^{(i)}(j) = \frac{\exp[-\beta u_{ext}^{(i)}(\Gamma_j)]}{w_i^{ext}(\Gamma_1, \cdots \Gamma_k)} \quad (14.2-20)$$

我们希望对所有可能的尝试链节以及所有可能的链节选取, 计算 w_i^{ext} 的平均。这里必须对所有 j 加和并且对所有取向 $\prod_{j=1}^k d\Gamma_j$ 积分 (即我们对链节 $i+1$ 的取向的归一化几率分布取平均),

$$\begin{aligned} & \left\langle \frac{w_i^{ext}}{k} \right\rangle \\ &= \int \prod_{j=1}^k d\Gamma_j P_{id}(\Gamma_j) \sum_{j=1}^k \frac{\exp[-\beta u_{ext}(j)]}{w_i^{ext}(\Gamma_1, \cdots \Gamma_k)} \frac{w_i^{ext}(\Gamma_1, \cdots \Gamma_k)}{k} \\ &= \int \prod_{j=1}^k d\Gamma_j P_{id}(\Gamma_j) \sum_{j=1}^k \frac{\exp[-\beta u_{ext}(j)]}{k} \end{aligned} \quad (14.2-21)$$

但尝试链节的标签是任意的。因此, 这一方程的加和中所有的 k 项产生相同的分布, 这一方程简化为

$$\left\langle \frac{w_i^{ext}}{k} \right\rangle = \int P_{id}(\Gamma) \exp[-\beta u_{ext}(\Gamma)] d\Gamma \quad (14.2-22)$$

$$= \frac{\int \exp\{-\beta[u_{bond}(\Gamma) + u_{ext}(\Gamma)]\} d\Gamma}{\int \exp[-\beta u_{bond}(\Gamma)] d\Gamma} \quad (14.2-23)$$

$$= \frac{Q^{(i)}}{Q_{id}^{(i)}} \quad (14.2-24)$$

这就是所要的结果, 除了式 (14.2-24) 中的表达式是对链节 i 而言 (如 $Q^{(i)}$ 的上标所示)。到有 l 个链节的链的扩展是很方便的,

尽管中间表达式有点不重要。

最后的结果是归一化 Rosenbluth 因子与超额化学势的关系，

$$\beta\mu^{\text{ex}} = -\ln \frac{\langle W^{\text{ext}} \rangle}{\langle W_{\text{id}}^{\text{ext}} \rangle} \quad (14.2-25)$$

式中 $W_{\text{id}}^{\text{ext}}$ 是有非键合分子内相互作用的一条孤立链的归一化 Rosenbluth 因子。这一 Rosenbluth 因子必须从一次单独的模拟中求出。原则上，Rosenbluth 抽样方法的结果在无限长的模拟极限时是精确的，模拟结果与玻尔兹曼抽样是等效的。实际上，它有很大局限性。与构型偏倚 Monte Carlo 方法（见第 13 章）相比，Rosenbluth 方法产生对所有的聚合物构象并不具有代表性的抽样，因为产生一个给定构象的几率并不正比于它的玻尔兹曼因子。只有当这些分布足够重叠时，才可能得到准确的值。如重叠较小的话，则 Rosenbluth 分布的尾部对系综平均即式 (14.2-6) 的贡献最大。而在 Rosenbluth 方法中产生的有很小的几率的构型对 Rosenbluth 因子的贡献很大，以至于它们决定了系综平均。正由于这些贡献的产生并不很频繁，所以统计精度很差。如果相关的构象在一次模拟中从未产生，则结果将会与真的系综平均有系统偏差。事实上，Rosenbluth 抽样法的这一缺点是很有名的（见 Batoulis 和 Kremer^[284,289] 的论文及例 14-2）。

【例 14-1】 多孔介质中的 Henry 系数

对于多孔介质的许多实际应用，知道表征被吸附分子的数量在给定的温度下对外压（或化学势）依赖性的吸附等温线是很重要的。在例 5-1 和例 13-3 中，已阐述了通过巨正则 Monte Carlo 方法来计算吸附等温线。如果外压足够低，吸附等温线的一个较好的估计可从 Henry 系数 K_H 获得。在这些条件下，单位体积内被吸附的分子数 ρ_a 与 Henry 系数及外压成正比：

$$\rho_a = K_H p$$

Henry 系数与被吸附分子的超额化学势直接相联系。为了表明这一点，考虑多孔介质中平均密度的系综平均。在巨正则系综中，这一系综平均为（见第 5.6 节）：

$$\begin{aligned}
\left\langle \frac{N}{V} \right\rangle &= \frac{1}{Q} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{q(T)^N V^N \exp(\beta \mu N)}{N!} \int \exp[-\beta U(s^N)] N/V ds^N \\
&= \frac{q(T) \exp(\beta \mu)}{Q} \sum_{N=0}^{\infty} [q(T)/V]^{N-1} \exp[\beta \mu (N-1)] / (N-1)! \\
&\quad \int \exp[-\beta U(s^{N-1})] ds^{N-1} \int \exp[-\beta U(s^N)] ds^N \\
&= q(T) \exp(\beta \mu) \langle \exp(-\beta \Delta U^+) \rangle
\end{aligned}$$

式中 ΔU^+ 定义为测试粒子的能量, $q(T)$ 在式 (13.5-5) 中已被定义。在 $p \rightarrow 0$ 的极限时, 热浴可以被认为是理想气体,

$$\beta \mu = \ln \left(\frac{\beta p}{q(T)} \right)$$

将这一方程代入式 (14.2-2), 得到

$$\exp(\beta \mu^{\text{ex}}) = \langle \exp(-\beta \Delta U^+) \rangle = \frac{\langle N/V \rangle}{\beta p}$$

这给出了 Henry 系数

$$K_H = \beta \exp(-\beta \mu^{\text{ex}})$$

Maginn 等^[326] 及 Smit 和 Siepmann^[327,328] 使用这一节中介绍的方法对线型烷烃吸附在沸石硅胶上的 Henry 系数进行了计算。描述烷烃相互作用的势能被分成外部势能和内部势能。内部势能包括键弯曲能和扭曲能:

$$u^{\text{int}} = u_{\text{bond}} + u_{\text{tors}}$$

烷烃的模型采用一个固定键长模型。外部作用包括分子内相互作用的剩余部分和与沸石的作用:

$$u^{\text{ext}} = u_{\text{intra}} + u_{\text{zeo}}$$

由于沸石是在无限稀释条件下的, 因此没有分子内烷烃-烷烃相互作用。Smit 和 Siepmann 用内部相互作用产生尝试构象 (见第 13.3 节), 并且使用外部作用测定归一化 Rosenbluth 因子。这一 Rosenbluth 因子根据

$$\beta \mu^{\text{ex}} = -\ln \frac{\langle W^{\text{ext}} \rangle}{\langle W_{\text{ig}}^{\text{ext}} \rangle}$$

与超额化学势相联系。式中 $\langle W_{ig}^{ext} \rangle$ 为在理想气相中（没有与沸石的作用）一个分子的 Rosenbluth 因子^[298]。对于任一烷烃，Henry 系数的计算需要两次模拟，一次在沸石上，另一次在理想气体中。然而对于丁烷或更短的烷烃，所有的孤立（理想气体）分子都是理想链，因为没有非键合作用。对于这样的链，根据定义，理想气相中的 Rosenbluth 因子等于 1。

在图 14-2 中，Smit 和 Siepmann 计算的正烷烃在硅胶上的 Henry 系数与 Maginn 等的进行了比较。如果考虑到 Maginn 等与 Smit 和 Siepmann 所使用的势能稍微不同的话，那么这两个独立研究的结果是很一致的。

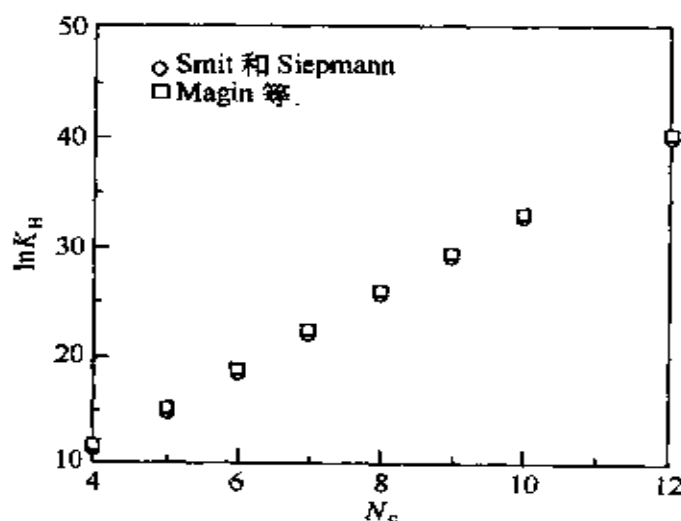


图 14-2 正烷烃在沸石上的 Henry 系数 K_H 与碳原子数 N_C 的关系

由 Maginn 等^[326]及 Smit 和 Siepmann^[328]计算

【例 14-2】聚合物的 Rosenbluth 抽样

Batoulis 和 Kremer^[289]已对用于在格子上的自避行走 Rosenbluth 算法作了详尽的分析。Rosenbluth 方法用来在格子上行走。Batoulis 和 Kremer 发现用随机插入法在格子上行走 100 步不产生重叠的几率为 0.022% (fcc 格子)。另一方面，如采用 Rosenbluth 方法，这一几率约为 100%。在图 14-3 中，由校正过的系统平均计算的聚合物旋转半径的分布与未校正过的进行了比较 [即，用

Rosenbluth 方法产生构象，用 $\langle A \rangle = (1/M) \sum_{n=1}^M A(n)$ 代入式 (14.2-6) 来计算系综平均]。图中显示了 Rosenbluth 方法产生的链更紧密。Batoulis 和 Kremer 指出对较长的链，这一差别呈指数增长。因此当使用这样一个非玻尔兹曼抽样方法时，人们应更小心。

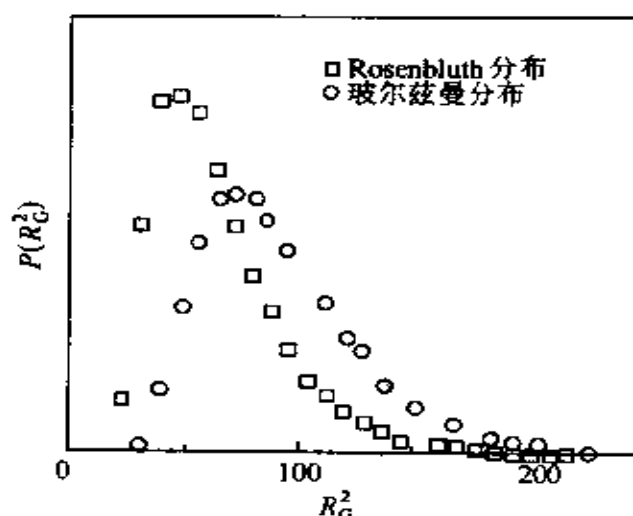


图 14-3 旋转半径 R_G 的几率分布

圆表示玻尔兹曼分布，方块表示 Rosenbluth 分布。

一个在 fcc 格子上行走 120 步的结果^[289]

14.2.3 重叠分布 Rosenbluth 方法

尽管在第 14.2 节中所描述的 Rosenbluth 粒子插入法在原则上是正确的，但当超额化学势变得较大时，它可能会碰到一些实际问题。幸运的是，有可能将 Rosenbluth 方法与重叠分布法组合起来得到一个有内在诊断功能 (built-in diagnostics) 的方法。这一方法在附录 I 中介绍。像用原来的重叠分布法一样 (见第 7.2.3 节)，附录 I 中介绍的方法也构筑两个直方图 (但现在作为 Rosenbluth 权重的对数的函数，而不是势能的差)。如果被抽样的分布并不重叠，那么人们应当认为链状分子的超额化学势的估计变得不可靠，不应当使用 Rosenbluth 方法。事实上，最近 Mooij 和 Frenkel^[329] 的模拟使用了这一重叠分布法，当长链分子被插入到中等稠密的流体中时，表明这两种分布确实有一种分开的趋势。然而，这些模拟同时

也表明至少在这一情况下，在由于不足的抽样而导致的系统误差出现之前， μ_{ex} 的统计误差变得重要。

14.2.4 递归抽样

从上一节的讨论，看上去用无偏抽样法测定化学势是吸引人的。当然，热力学积分法是无偏的，且对改进的 Widom 方法，尽管它插入一个单体的偏倚程度（像原来的 Widom 方法）不如 Rosenbluth 方法。但是，这些方法不能在一次模拟中测定 μ_{ex} （见第 14.1 节）。

有可能在一次模拟中对 μ_{ex} 进行无偏抽样。这里，简单描述一下这一方法的基本思想。在描述中，采用 Grassberger 及 Hegger^[330-332] 提出的方法。它们的方法与 Garel 和 Orland^[333] 早几年提出的 Monte Carlo 方法十分相似。

像 Rosenbluth 和改进的 Widom 方法一样，递归抽样方法基于聚合物链的逐节生长，但相同之处仅此而已。在递归算法中，其目标是产生大量尝试构象。链状分子的超额化学势直接与从生长过程中存活过来的平均分子数相联系。

这一方法的第一步是将一个单体尝试插入到体系之中。假设与这一尝试插入相联系的玻尔兹曼因子为 $b_0 \equiv \exp[-\beta u_0(r^N)]$ 。如允许单体对其自身进行复制，则直至平均复制数 $\langle n_0 \rangle$ 为

$$\langle n_0 \rangle = \pi_0 b_0$$

式中 π_0 是一个需指定的不变的因子。如下是一个方便的确定需要有多少份复制品的规则。记 $\pi_0 b_0$ 的小数部分为 f_0 ，整数部分为 i_0 。我们的规则是以几率 $1 - f_0$ (f_0) 来产生 i_0 ($i_0 + 1$) 个插入粒子的复制品。显然，如果 $i_0 = 0$ ，单体“死”掉的几率为 $1 - f_0$ 。假设至少已产生单体的一份复制品，则每一份复制从此后独自地向前产生后代。例如，产生一个二聚体成分，我们对每一个存活的单体加上一个链节。记与这些尝试加入相联系的玻尔兹曼权重为 $b_1(i)$ ，其中指数 i 表示每一个存活的单体将引起一个不同的二聚体。此前，我们必须决定多少份二聚体复制品存活。这与单体的做法一模一样；也就是说，从单体 i 传下来的平均数为

$$\langle n_1(i) \rangle = \pi_1 b_1(i)$$

其中 π_1 就像前面的 π_0 一样，也是一个后来要指定的常数。产生的二聚体数比原来的单体数或大或小。现在可用同样的方法向前产生下一代（三聚体），依此类推。事实上，像第 14.2.1 节中所讨论的半柔性分子一样，将分子内键弯曲、键拉伸及扭曲能包括到决定有什么取向的新链节应加入的几率分布中是很方便的。

在第 l 步的末尾，存活分子的平均数为

$$\langle N_l \rangle = \left[\prod_{i=0}^l \pi_i \right] \langle \exp[-\beta U_l(r^N)] \rangle$$

式中 $U_l(r^N)$ 是链分子与 N 个溶剂分子（及非键合分子内作用）的总相互作用。尖括号表示对坐标及理想（非自避）链的分子内玻尔兹曼因子的正则系综平均。换句话说，

$$\langle N_l \rangle = \left(\prod_{i=0}^l \pi_i \right) \exp[-\beta \mu_{\text{ex}}(l)]$$

因此，超额化学势为

$$\mu_{\text{ex}} = -k_B T \ln \left[\frac{\langle N_l \rangle}{\prod_{i=0}^l \pi_i} \right] \quad (14.2-26)$$

常数 π_i 的选取要保证既没有粒子数猛增，也没有物种灭绝。如果对 $\mu_{\text{ex}}(l)$ 有一个较好的猜测，那么可以用它来估计 π_i 。总的来说， π_i 必须由试差法决定。

这一递归算法有几个较好的特征。首先，它在计算上是十分有效的（在一些情况下，在同样的统计精度下比 Rosenbluth 方法要快不止一个数量级）。事实上，在实际计算中，算法首先在深度上搜索，而不是在宽度上。那就是说，我们努力生成一个聚合物直至完成（或死掉）。然后，从树的最后一个分支所允许的地方继续长成另一个尝试构型。这样，我们就退回到树的根部。这一方法的优点是内存需求最小，而且程序的结构事实上很简单（用允许使用递归调用的语言）。最后但不是最坏，递归方法产生一批无偏（即玻尔兹曼）链构象^[334]。

递归算法的缺点在于它是静态 Monte Carlo 方法。每一个新构象都是从头产生的。这与动态 Monte Carlo 方法中基本的尝试移动是对现有构型的修饰是相对立的。动态 MC 方法比静态 MC 方法更适于多粒子体系的模拟。动态方法，比如构型偏倚 Monte Carlo 方法的问题有两方面。首先，新的尝试构型的搜索是很盲目的，因为该方法只向前看一步。然而，却需要很多计算编程上的努力才能产生这种注定的尝试构型。第一个问题可由 Meirovitch^[335]提出的扫描法来避免。这是一种本质上静态，有点像 Rosenbluth 产生聚合物构型的方法。但与 Rosenbluth 方法不同，扫描法向前看几步。如果这一方法简单地转到构型偏倚 Monte Carlo 程序中去，它将会产生增加的可接受尝试构型的一代，但计算成本随扫描深度猛增。这可通过与递归扫描法联用来避免，该措施简便地消除了动态 Monte Carlo 方法中注定的尝试构型。

附录 A 线性响应理论

第 4.5 节中讲到的 Green-Kubo 关系只是传递现象和时间相关函数之间关系的一个例子。事实上, Onsager 首先建议由弱的外部扰动在系统中产生的干扰与平衡过程中瞬间涨落以同样方式衰减。在相关函数与弱扰动的响应之间提供这一联系的理论叫做线性响应理论。在这一附录中, 我们将对线性响应理论作一简单介绍, 主要阐明 Onsager 衰退假设的力学基础。对更详细的讨论, 请读者参阅任何一本现代统计力学教科书, 如文献 [41]。Chandler 所著的一书^[180]中给出了一个简单的介绍 (与这里给出的很相似), 而在液体的理论一书^[73]中, 给出了线性响应理论的广泛讨论。

A1 静态响应

首先, 我们考虑一个体系对一个弱的外场的静态响应。例如, 这一场可以是一个电场, 而这一响应可以是电流, 或对非导电材料是电极化。假设对可表达成动态变量 A 的系综平均性质的响应感兴趣。外部扰动存在时, A 的平均从它的平衡值 $\langle A \rangle_0$ 变到 $\langle A \rangle_0 + \langle \Delta A \rangle$ 。接下来, 必须指定扰动。假设扰动也可以写为体系中粒子坐标 (可能的话, 还有动量) 的显函数。扰动的效应是将系统的哈密顿函数 H_0 变到 $H_0 - \lambda B(p^N, q^N)$ 。例如, 在电场沿着 x 方向时, H 的改变为 $\Delta H = -E_x M_x(q^N)$, 式中 M_x 是体系总偶极矩的 x 分量。电场 E_x 对应着参数 λ 。可以立刻写下 $\langle \Delta A \rangle$ 的总表达式

$$\langle A \rangle_0 + \langle \Delta A \rangle = \frac{\int \exp[-\beta(H_0 - \lambda B)] A d\Gamma}{\int \exp[-\beta(H_0 - \lambda B)] d\Gamma}$$

式中我们用符号 Γ 表示相空间坐标 $\{p^N, q^N\}$ 。现在计算与 λ 线性变化的那部分 $\langle \Delta A \rangle$ 。这时可计算

$$\left(\frac{\partial \langle \Delta A \rangle}{\partial \lambda} \right)_{\lambda=0}$$

直接的微分表明

$$\left(\frac{\partial \langle \Delta A \rangle}{\partial \lambda} \right)_{\lambda=0} = \beta \{ \langle AB \rangle_0 - \langle A \rangle_0 \langle B \rangle_0 \} \quad (\text{A1-1})$$

再次取电极化的例子，计算由于外场 E_x 而导致的体系偶极矩的改变

$$\langle M_x \rangle = E_x \left(\frac{\partial M_x}{\partial E_x} \right)_{E_x=0} = \beta E_x \{ \langle M_x^2 \rangle - \langle M_x \rangle^2 \}$$

假设希望计算有偶极矩为 μ 的非极化分子理想气体的点极化率。这时，

$$\{ \langle M_x^2 \rangle - \langle M_x \rangle^2 \} = \sum_{i,j=1}^N \langle \mu_x^i \mu_x^j \rangle = N \langle (\mu_x^i)^2 \rangle = \frac{N\mu^2}{3}$$

因此，

$$P_x = \frac{M_x}{V} = \frac{\mu^2 \rho}{3k_B T} E_x$$

当然，这一例子是特殊的，因为它可以精确地导得。但总的来说，我们可以仅对磁化率数值计算表达式 (A1-1)。也应注意，事实上电极化率的计算比前面的例子中建议的更微妙（见 Allen 和 Tildesley 所著一书^[19]及 McDonald 所写论文^[36]）。

A2 动态响应

至此，我们仅考虑了对一恒定扰动的静态响应。让我们现在来考虑一个很简单的时间依赖的扰动。我们从准备有一个很弱的恒定扰动 (λB) 存在的体系开始， A 对这一扰动的静态响应由式 (A1-1) 给出。在时间 $t=0$ 时，我们不连续地切断外部扰动。响应 ΔA 将要衰减到 0。我们可以写出在 t 时刻 ΔA 的平均的表达式

$$\langle \Delta A(t) \rangle = \frac{\int \exp[-\beta(H_0 - \lambda B)] A(t) d\Gamma}{\int \exp[-\beta(H_0 - \lambda B)] d\Gamma}$$

式中 $A(t)$ 是 A 在 t 时刻的值, 体系从相空间的 Γ 点处开始, 然后根据未扰动体系的自然时间过程演绎。为方便计, 假设在未扰动体系中 A 的平均消失。在 $\lambda \rightarrow 0$ 的极限时可以写出

$$\langle \Delta A(t) \rangle = \beta \lambda \frac{\int \exp[-\beta H_0] B A(t) d\Gamma}{\int \exp[-\beta H_0] d\Gamma} = \beta \lambda \langle B(0) A(t) \rangle \quad (\text{A2-1})$$

给出一个具体的例子, 考虑在弱电场 E_x 存在下的偶极分子气体, 扰动等于 $-E_x M_x$ 。在时间 $t=0$ 时刻, 我们切断电场。当电场仍存在时, 体系有一个净的偶极矩。当电场切断时, 偶极矩衰减

$$\langle M_x(t) \rangle = E_x \beta \langle M_x(0) M_x(t) \rangle$$

即体系宏观偶极矩的衰减由描述平衡过程中偶极矩的瞬时偶极相关函数决定。对外部扰动的响应的衰减和平衡过程中涨落的衰减之间的关系即是 Onsager 衰退假设的一个例子。

前面的关于突然被切断的恒定扰动的例子似乎没有实际用处, 因为只对人为的时间依赖扰动的效应感兴趣。幸运的是, 在所考虑的线性区域, 由式 (A2-1) 所给出的关系足以导得总的响应。

为了表明这一点, 考虑一个与某力学性质 B 相耦合的时间依赖的外场 $f(t)$, 即

$$H(t) = H_0 - f(t)B$$

对于 $f(t)$ 中的线性序, 力学性质 A 对这一扰动的响应的最一般形式为

$$\langle \Delta A(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x_{AB}(t, t') f(t') dt' \quad (\text{A2-2})$$

式中 x_{AB} 为“后效应”函数描述线性响应。我们知道的关于体系响应的知识, 可用于简化式 (A2-2)。首先, 响应必须是因果关系的, 即在加上扰动前没有响应。其结果是, $t < t'$ 时, $x_{AB}(t, t') = 0$ 。其次 t 时刻对 t' 时刻扰动的响应只依赖于时间差 $t - t'$ 。因此

$$\langle \Delta A(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x_{AB}(t-t') f(t') dt' \quad (\text{A2-3})$$

一旦我们知道了 x , 就可以计算体系对任意一个时间依赖的扰动场 $f(t')$ 的线性响应。为了得到 x_{AB} 的表达式, 让我们考虑式 (A2-1) 所描述的情形; 即直至 $t=0$ 及其后, 有恒定 λ 值的外部扰动。从式 (A2-3) 可得到对这一扰动的响应为

$$\langle \Delta A(t) \rangle = \lambda \int_{-\infty}^0 x_{AB}(t-t') dt' = \lambda \int_t^{\infty} x_{AB}(\tau) d\tau \quad (\text{A2-4})$$

如果将这一表达式和式 (A2-1) 的结果相比较, 立刻可得到

$$\int_t^{\infty} x_{AB}(\tau) d\tau = \beta \langle B(0) A(t) \rangle$$

或

$$x_{AB}(t) = \begin{cases} -\beta \langle B(0) \dot{A}(t) \rangle & t > 0 \\ 0 & t \leq 0 \end{cases} \quad (\text{A2-5})$$

作为一个具体的例子, 考虑某分子在外场 F_x 下的运动。在这一场存在时的哈密尔顿函数为

$$H = H_0 - F_x x$$

在外场中某分子的稳态速度的唯象表达式为

$$\langle \dot{v}_x(t) \rangle = \mu F_x \quad (\text{A2-6})$$

如我们以相关函数的形式导得这一关系, 我们将发现可动性 μ 的微观表达式。从式 (A2-3) 到式 (A2-5), 可得到

$$\begin{aligned} \langle v_x(t) \rangle &= F_x \int_{-\infty}^t x_{v_x}(t-t') dt' \\ &= F_x \int_0^{\infty} x_{v_x}(\tau) d\tau \\ &= -\beta F_x \int_0^{\infty} \langle x(0) \dot{v}_x(\tau) \rangle d\tau \\ &= +\beta F_x \int_0^{\infty} \langle v_x(0) v_x(\tau) \rangle d\tau \end{aligned} \quad (\text{A2-7})$$

在式 (A2-7) 的最后一行, 我们用了时间相关函数的静态性

$$\frac{d}{dt} \langle A(t) B(t+t') \rangle = 0$$

进行微分可得到

$$\langle \dot{A}(t)B(t+t') \rangle = -\langle A(t)\dot{B}(t+t') \rangle$$

联立式 (A2-6) 和式 (A2-7) 可得到

$$\mu = \beta \int_0^\infty \langle v_x(0)v_x(t) \rangle dt \quad (\text{A2-8})$$

如果将这一结果与用于自扩散系数式 (4.5-11) 的 Green-Kubo 关系相比较, 可重新获得 Einstein 关系, $\mu = \beta D$ 。

A3 耗 散

许多实验方法通过测量一些外部强加场 (即可见光、红外辐射、微波辐射) 的吸收来探知多体体系的动力学。线性响应理论允许我们在吸附光谱与时间相关函数的 Fourier 变换之间建立简单的关系。为了表明这一点, 让我们再一次考虑与动力学变量 $A(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)$ 相耦合的外场。体系的时间依赖哈密顿函数为

$$H(t) = H_0 - f(t)A(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)$$

注意完全依赖时间的量是 $f(t)$ 。由于哈密顿函数依赖于时间, 体系总能量 E 也随时间改变

$$E(t) = \langle H(t) \rangle$$

下面计算体系能量改变的平均速率。这是每单位时间内体系吸收 (或放出) 的能量的总量:

$$\frac{\partial E}{\partial t} = \left\langle \frac{dH}{dt} \right\rangle = \left\langle \sum_i \left(\dot{q}_i \frac{\partial H}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right) + \frac{\partial H}{\partial t} \right\rangle \quad (\text{A3-1})$$

但从哈密顿运动方程, 有

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}$$

和

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$$

结果是式 (A3-1) 简化为

$$\frac{\partial E}{\partial t} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial t} \right\rangle = -\langle \dot{f}(t)A(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N) \rangle = -\dot{f}(t)\langle A(t) \rangle \quad (\text{A3-2})$$

但应注意 $\langle A(t) \rangle$ 本身是对外加场 f 的响应

$$\langle A(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x_{AA}(t-t') f(t') dt'$$

现在考虑 $f(t)$ 是一个有频率为 ω 的周期性场 (即单色光) 的情形。此时可以将 $f(t)$ 写为

$$f(t) = \text{Re} f_{\omega} e^{i\omega t}$$

且

$$\dot{f}(t) = \frac{i\omega}{2} (f_{\omega} e^{i\omega t} - f_{\omega}^* e^{-i\omega t})$$

能量耗散的平均速率为

$$\frac{\partial E}{\partial t} = -\dot{f}(t) \langle A(t) \rangle = -\dot{f}(t) \int_{-\infty}^{\infty} x_{AA}(t-t') f(t') dt' \quad (\text{A3-3})$$

对周期性场

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} x_{AA}(t-t') f(t') dt' \\ &= \frac{f_{\omega} e^{i\omega t}}{2} \int_{-\infty}^{\infty} x_{AA}(t-t') e^{i\omega(t'-t)} dt' \\ & \quad + \frac{f_{\omega}^* e^{-i\omega t}}{2} \int_{-\infty}^{\infty} x_{AA}(t-t') e^{-i\omega(t'-t)} dt' \\ &= \pi [f_{\omega} e^{i\omega t} x_{AA}(\omega) + f_{\omega}^* e^{-i\omega t} x_{AA}(-\omega)] \end{aligned} \quad (\text{A3-4})$$

式中

$$x_{AA}(\omega) \equiv \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} x_{AA}(t) e^{-i\omega t} dt$$

为了计算能量改变的速率 $\dot{E}$, 必须对场 $\langle \partial H / \partial t \rangle$ 的一个周期 $T = 2\pi/\omega$ 进行平均

$$\begin{aligned} \dot{E} &= -\frac{\pi}{2T} \int_0^T |i\omega (f_{\omega} e^{i\omega t} - f_{\omega}^* e^{-i\omega t}) \\ & \quad \times [f_{\omega} e^{i\omega t} x_{AA}(\omega) + f_{\omega}^* e^{-i\omega t} x_{AA}(-\omega)]| dt \\ &= -\pi\omega |f_{\omega}|^2 \frac{x_{AA}(\omega) - x_{AA}(-\omega)}{2i} \\ &= -\pi\omega |f_{\omega}|^2 \text{Im}[x_{AA}(\omega)] \end{aligned} \quad (\text{A3-5})$$

使用 $x_{AA}(t)$ 与 A 的自相关函数 (A2-5) 之间的关系

$$x_{AA}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty e^{-i\omega t} [-\beta \langle A(0) \dot{A}(t) \rangle] dt$$

$x_{AA}(\omega)$ 的虚部为

$$\begin{aligned} \text{Im}[x_{AA}(\omega)] &= \frac{\beta}{2\pi} \int_0^\infty \sin(\omega t) \langle A(0) \dot{A}(t) \rangle dt \\ &= -\frac{\beta}{4\pi} \int_{-\infty}^\infty \omega \cos(\omega t) \langle A(0) A(t) \rangle dt \end{aligned} \quad (\text{A3-6})$$

最后得到

$$\dot{E} = |f_\omega|^2 \frac{\beta \omega^2}{4} \int_{-\infty}^\infty \cos(\omega t) \langle A(0) A(t) \rangle dt \quad (\text{A3-7})$$

因此, 从与外场耦合的量的自相关函数的知识, 可以计算吸收光谱的形状。这一关系是在经典动力学的假设下导得的, 因此仅当 $\hbar\omega \ll k_B T$ 时才有效。当然也可以导得线性响应理论的量子力学版本, 它是对任意频率都有效的^[41]。

作为一个具体的例子, 计算稀的极性气体分子的吸收光谱。此时, 有关的相关函数是偶极自相关函数

$$\langle M_x(0) M_x(t) \rangle = \frac{N}{3} \langle \mu(0) \cdot \mu(t) \rangle$$

对于几乎自由旋转的分子(是几乎, 不然的话将没有耗散), $\mu(0) \cdot \mu(t)$ 依赖于时间, 因为每一个分子都旋转。对于旋转频率为 ω 的分子, 有

$$\mu(0) \cdot \mu(t) = \mu^2 \cos(\omega t)$$

且对于旋转速度的热分布为 $P(\omega)$ 的分子的集合, 有

$$\langle \mu(0) \cdot \mu(t) \rangle = \mu^2 \int P(\omega) \cos(\omega t) d\omega$$

辐射吸收速率为

$$\dot{E} = \frac{\pi \beta \omega^2 N \mu^2}{12} P(\omega) |f_\omega|^2 \quad (\text{A3-8})$$

关于光谱性质与时间相关函数之间关系的细节, 请读者参阅 Madden 所写一文^[36]。

前面的线性响应理论的推导中, 假设我们准备一个从处于扰动

接入的平衡态准备体系，然后允许体系松弛到扰动切断新的平衡态。但往往并非如此。比如对电导而言，此时扰动将会导致电流在体系中流动的电场。因此，我们所准备的有外场接入的体系的状态不是平衡态，而是稳定的非平衡态。对一个在稳定的剪切作用下的体系，也同样成立。看起来在这些条件下，人们不能用线性响应理论的框架以其最简单的形式来求得传递系数，如电导 σ 或粘度 η 。

(1) 电导

幸运的是，事情并不是那么坏。例如对电导，事实上如果在外场中放置一个导电的体系，将会产生一个非平衡的稳态。但我们所能做的是通过加上一个弱的单位向量势 A 来扰动体系。有向量势的体系的哈密尔顿函数为

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} \left(\mathbf{p}_i - \frac{e_i}{c} \mathbf{A} \right)^2 + U_{\text{pot}} \quad (\text{A3-9})$$

这一哈密尔顿函数所描述的体系与未扰动体系 (A 是一个计量场) 满足同样的运动方程，且体系会处于 $t=0$ 时的一个平衡态。我们然后突然地切断向量势。根据电动力学，一个时间依赖的向量势产生一个电场

$$\mathbf{E} \approx -\frac{1}{c} \dot{\mathbf{A}} \quad (\text{A3-10})$$

在目前的情况下，电场是一个在 $t=0$ 时的无穷小的 δ 函数

$$\mathbf{E}(t) = \frac{1}{c} \mathbf{A} \delta(t) \quad (\text{A3-11})$$

可以用标准的方法计算产生的电流。注意此时可以将式 (A3-9) 中的 H 写为

$$\begin{aligned} H &= H_0 - \sum_{i=1}^N \frac{e_i}{cm_i} \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A} + O(A^2) \\ &= H_0 - \frac{A}{c} \int \sum_{i=1}^N \frac{e_i}{m_i} \mathbf{p}_i \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= H_0 - \frac{A}{c} \int \mathbf{j}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (\text{A3-12})$$

式中 $j(\mathbf{r})$ 表示点 $\mathbf{r}$ 处的电流密度。 t 时刻由于扰动而产生的平均电流密度为

$$\langle j(t) \rangle = \frac{A}{cV k_B T} \int \langle j(\mathbf{r}, 0) j(\mathbf{r}', t) \rangle d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (\text{A3-13})$$

对一个外部 δ 函数电场的电流响应的唯象表达式是 [见式 (A2-3)]

$$\begin{aligned} \langle j(t) \rangle &= \int_{-\infty}^t \sigma(t-t') E(t') dt' \\ &= \sigma(t) \frac{A}{c} \end{aligned} \quad (\text{A3-14})$$

于是立刻可以得到

$$\sigma(t) = \frac{1}{V k_B T} \int \langle j(\mathbf{r}, 0) j(\mathbf{r}', t) \rangle d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (\text{A3-15})$$

直流电导为

$$\sigma(\omega = 0) = \frac{1}{V k_B T} \int_0^\infty dt \int \langle j(\mathbf{r}, 0) j(\mathbf{r}', t) \rangle d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (\text{A3-16})$$

(2) 粘度

粘度对应的线性响应表达式看上去更微妙, 因为剪切通常并不以外场作用于所有分子上的形式来解释。通过类似电导的情形, 我们仍然可以用一个正则变换, 对应于单位剪切的时间导数。为此考虑一个有 N 个粒子的体系, 坐标为 $\mathbf{r}^N$, 哈密尔顿函数为

$$H_0 = \sum_{i=1}^N p_i^2 / (2m_i) + U(\mathbf{r}^N) \quad (\text{A3-17})$$

现在考虑另一个体系, 由一组坐标 $\mathbf{r}'^N$ 所描述, 通过一线性变换与 $\mathbf{r}^N$ 相联系

$$\mathbf{r}'_i = h \mathbf{r}_i \quad (\text{A3-18})$$

新体系的哈密尔顿函数可写为

$$H_1 = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} \mathbf{p}'_i \cdot \mathbf{G}^{-1} \cdot \mathbf{p}'_i + U(\mathbf{r}'^N) \quad (\text{A3-19})$$

式中公制张量 $\mathbf{G}$ 定义为

$$\mathbf{G} \equiv \mathbf{H}^T \cdot \mathbf{H} \quad (\text{A3-20})$$

我们假设 H 与单位矩阵 L 有一个无限小的差

$$H = L + \varepsilon \quad (\text{A3-21})$$

比如对单位剪切效应感兴趣的情况下, 选择 $\varepsilon_{xy} = \varepsilon$, 而其他元素 $\varepsilon_{\alpha\beta}$ 为 0。现在考虑用哈密顿函数 H_1 来平衡体系的情况, 在 $t=0$ 时刻, 切断无穷小的形变 ε 。这意味着 $t=0$ 时, 体系以下列剪切速率经历一个 δ 函数

$$\frac{\partial v_x}{\partial y} = -\varepsilon \delta(t) \quad (\text{A3-22})$$

可以计算对从 H_1 到 H_0 的突然转变的剪切张量 $\sigma_{xy}(t)$ 的时间依赖响应

$$\langle \sigma_{xy}(t) \rangle = -\varepsilon \frac{1}{vk_B T} \langle \sigma_{xy}(0) \sigma_{xy}(t) \rangle \quad (\text{A3-23})$$

联立式 (A3-22)、式 (A3-23) 和式 (A2-3), 立刻得到由一个稳定的剪切导致的稳态张量为

$$\sigma_{xy} = \frac{\partial v_x}{\partial y} \times \frac{1}{vk_B T} \int_0^\infty \langle \sigma_{xy}(0) \sigma_{xy}(t) \rangle dt \quad (\text{A3-24})$$

剪切粘度 η 的最终表达式为

$$\eta = \frac{1}{vk_B T} \int_0^\infty \langle \sigma_{xy}(0) \sigma_{xy}(t) \rangle dt \quad (\text{A3-25})$$

附录 B 长程作用

B1 Ewald 加和

在此, 主要对在具有周期边界条件的体系中计算势能的长程贡献的 Ewald 方法^[337]作一简单且不严格的讨论。对于较具体或严格的细节, 感兴趣的读者可参考 de Leeuw, Perram 和 Smith^[338~340]的系列论文及 J. P. Hansen^[341]的介绍性文章, 另外在文献[342]中还可见 Ewald 加和在固态物理学方面的讨论, Caillol 和 Levesque^[343]开发了 Ewald 方法的一个有趣的替代方法。

(1) 点电荷

首先, 让我们考虑一下包含正电荷及负电荷粒子的体系。假设这些粒子处于一直径为 l , 体积为 l^3 的立方体中 (体积 $V = l^3$), 同时考虑周期边界条件, 中心模拟盒子 (即元胞) 中的粒子总数为 N 。假设处于近距离的粒子间有排斥作用, 另外还假设体系整体上是电中性的, 即 $\sum_i z_i = 0$ 。要计算这一体系中电荷作用对势能的贡献

$$u_{\text{Coul}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N Z_i \phi(r_i) \quad (\text{B1-1})$$

式中 $\phi(r_i)$ 为在位于离子 i 处的静电势

$$\phi(r_i) = \sum_{j,n} \frac{z_j}{|r_{ij} + nl|} \quad (\text{B1-2})$$

式中加和表示是对所有周期映像 n 及所有粒子 j 进行, 条件是当 $n=0$ 时 $j \neq i$ 。在此及此后, 我们使用高斯单位, 因这样可使得表达式更紧凑。式 (B1-2) 不能用于模拟计算静电势能, 因为它含

有收敛性较差的加和式（事实上，加和项只是条件收敛的）。为了改进静电势能表达式的收敛性，可以用电荷密度的形式重写表达式。式（B1-2）中，可将电荷密度表示成为 δ 的函数的加和。这些点电荷对静电势能的贡献随 $1/r$ 衰减。现考察若具有电荷为 z_i 的每一粒子 i 被一分布混乱及符合相反的电荷所包围，以致这一电子云的总电荷恰恰与 z_i 相抵消，这样，因粒子 i 引起的静电势应排除没有被屏蔽的 z_i 部分。这一部分随距离的增大很快趋于0，其速度依赖于屏蔽电荷分布的函数形式。接下来，将假设屏蔽电子云为高斯分布。

因为由一被屏蔽的电荷所引起的静电势是 r 的快速衰减函数，所以在点 r_i 处因一组被屏蔽的电荷所产生的静电势的贡献部分可方便地通过直接的加和计算得到。然而，我们并不对一组被屏蔽的电荷，而是对点电荷所产生的势能感兴趣，因此，必须改正对每一粒子加一屏蔽电子云的事实，如图B-1所示。这一补偿电荷分布是在空间平滑变化的函数。如果想计算在离子 i 处的静电势能，则必须排除电荷 z_i 对静电势能的贡献。然而，在离子 i 周围将一屏蔽电荷加进必须剔除的补偿电荷分布，因为这样，补偿电荷分布即变

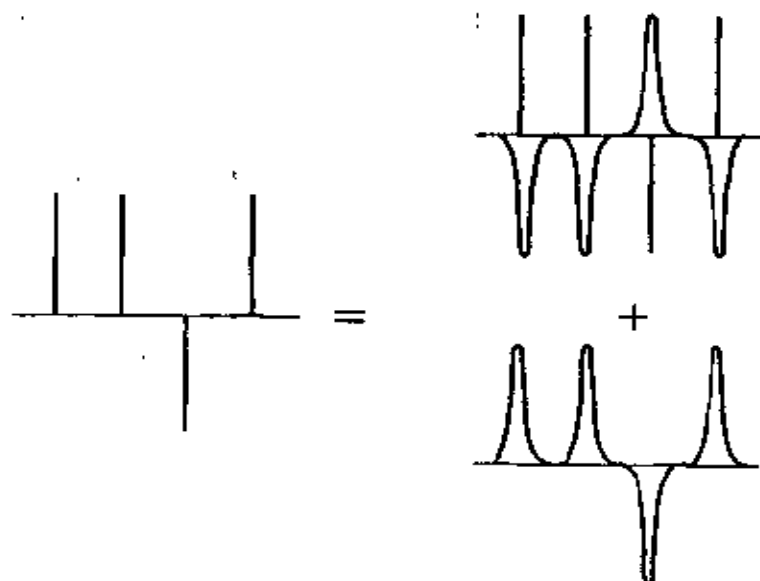


图 B-1 一组点电荷可以考虑成一组
被屏蔽的电荷减去一平滑变化的屏蔽背景

成平滑变化的周期函数。这一观点就是这种函数可由一快速收敛的傅立叶级数表示。当然，最后必须校正包含离子 i 及其补偿电子云间的假的自相作用能。

在计算势能的电荷作用贡献方法的简要概述以后，进一步考虑其每一项。假设离子 i 周围的补偿电荷分布是宽度为 $\sqrt{2/\alpha}$ 的高斯分布

$$\rho_{\text{Gauss}}(r) = -z_i(\alpha/\pi)^{\frac{3}{2}} \exp(-\alpha r^2)$$

式中 α 的选取基于后面计算效率的考虑。首先计算连续背景电荷对库仑作用能的贡献，然后计算假的自能项，最后计算因被屏蔽电荷引起的真实空间贡献。

(2) 傅立叶贡献部分

我们必须计算在点 r_i 处因包含高斯周期加和的电荷分布 $\rho_1(r)$ 引起的静电势，其电荷分布 $\rho_1(r)$ 为

$$\rho_1(r) = \sum_{j=1}^N \sum_n z_j (\alpha/\pi)^{\frac{3}{2}} \exp[-\alpha |r - (r_j + nl)|^2]$$

为了计算由这一电荷分布引起的静电势 $\phi_1(r)$ 可应用 Poisson 方程

$$-\nabla^2 \phi_1(r) = 4\pi \rho_1(r)$$

或傅立叶形式

$$-k^2 \phi_1(k) = 4\pi \rho_1(k)$$

对电荷密度 ρ_1 进行傅立叶变换可得

$$\begin{aligned} \rho_1(k) &= \frac{1}{V} \int_V \exp(-ik \cdot r) \rho_1(r) dr \\ &= \frac{1}{V} \int_V dr \exp(-ik \cdot r) \sum_{j=1}^N \sum_n z_j (\alpha/\pi)^{\frac{1}{2}} \\ &\quad \exp[-\alpha |r - (r_j + nl)|^2] \\ &= \frac{1}{V} \int_{\text{all space}} dr \exp(-ik \cdot r) \sum_{j=1}^N z_j (\alpha/\pi)^{\frac{1}{2}} \exp[-\alpha |r - r_j|^2] \\ &= \frac{1}{V} \sum_{j=1}^N z_j \exp(-ik \cdot r_j) \exp(-k^2/4\alpha) \end{aligned} \quad (\text{B1-3})$$

将上式代入 Poisson 方程，得

$$\phi_1(k) = \frac{4\pi}{k^2} \frac{1}{V} \sum_{j=1}^N z_j \exp(-ik \cdot r_j) \exp(-k^2/4\alpha) \quad (\text{B1-4})$$

必须注意, 只有 $k \neq 0$ 时上式才成立。这就是 Ewald 加和条件收敛的直接结果。接下来, 假设 $k = 0$ 时该项可以忽略。如后面可看到, 这一假设与将这一周期体系放入一双电层常数无限大的介质中的情况相一致。

现用式 (B1-1) 计算因 $\phi_1(r)$ 对势能的贡献。首先计算 $\phi_1(r)$

$$\begin{aligned} \phi_1(r) &= \sum_{k \neq 0} \phi_1(k) \exp(ik \cdot r) \\ &= \frac{1}{V} \sum_{k \neq 0} \sum_{j=1}^N \frac{4\pi}{k^2} z_j \exp[-ik \cdot (r - r_j)] \exp(-k^2/4\alpha) \end{aligned} \quad (\text{B1-5})$$

由此

$$u_1 = \frac{1}{2} \sum_i z_i \phi_1(r_i) \quad (\text{B1-6})$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} \sum_{k \neq 0} \sum_{j=1}^N \frac{4\pi}{Vk^2} z_i z_j \exp[-ik \cdot (r_i - r_j)] \exp(-k^2/4\alpha) \\ &= \frac{V}{2} \sum_{k \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} |\rho(k)|^2 \exp(-k^2/4\alpha) \end{aligned} \quad (\text{B1-7})$$

式中使用了定义式

$$\rho(k) \equiv \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N z_i \exp(ik \cdot r_i)$$

(3) 自相作用能项的校正

式 (B1-6) 中, 由于对势能的贡献包括一位于高斯中心的电荷 z_i 的连续高斯电子云及点电荷 z_i 间的作用项 $1/2 z_i \phi_{\text{self}}(r_i)$, 这一项是不真实的, 必须加以校正, 所以需计算在原高斯电子云处的势能, 其重复计算的电荷分布为

$$\rho_{\text{Gauss}}(r) = z_i (\alpha/\pi)^{3/2} \exp(-\alpha r^2)$$

应用 Poisson 方程可计算因这一电荷分布引起的静电势。用球对称高斯电子云可重写 Poisson 方程为

$$-\frac{1}{r} \frac{\partial^2 r \phi_{\text{Gauss}}(r)}{\partial r^2} = 4\pi \rho_{\text{Gauss}}(r)$$

或

$$-\frac{\partial^2 r\phi_{\text{Gauss}}(r)}{\partial r^2} = 4\pi r\rho_{\text{Gauss}}(r)$$

分步积分得

$$\begin{aligned} -\frac{\partial r\phi_{\text{Gauss}}(r)}{\partial r} &= \int_{\infty}^r 4\pi r\rho_{\text{Gauss}}(r)dr \\ &= -2\pi z_i(\alpha/\pi)^{\frac{1}{2}} \int_r^{\infty} \exp(-\alpha r^2)dr^2 \\ &= -2z_i(\alpha/\pi)^{\frac{1}{2}} \exp(-\alpha r^2) \end{aligned} \quad (\text{B1-8})$$

再积分得

$$\begin{aligned} r\phi_{\text{Gauss}}(r) &= -2z_i(\alpha/\pi)^{\frac{1}{2}} \int_0^r \exp(-\alpha r^2)dr \\ &= z_i \text{erf}(\sqrt{\alpha}r) \end{aligned} \quad (\text{B1-9})$$

式中最后一行，应用了误差函数定义

$$\text{erf}(r) \equiv (2/\sqrt{\pi}) \int_0^x \exp(-u^2)du$$

因此，

$$\phi_{\text{Gauss}}(r) = (z_i/r) \text{erf}(\sqrt{\alpha}r) \quad (\text{B1-10})$$

为了计算势能的自作用项（自能项），必须计算 $r=0$ 时的

$\phi_{\text{Gauss}}(r)$ 。可简易证明

$$\phi_{\text{Gauss}}(r=0) = 2z_i(\alpha/\pi)^{\frac{1}{2}}$$

因此自相作用能为

$$\begin{aligned} u_{\text{self}} &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N z_i \phi_{\text{self}}(r_i) \\ &= (\alpha/\pi)^{\frac{1}{2}} \sum_{i=1}^N z_i^2 \end{aligned} \quad (\text{B1-11})$$

注意式 (B1-11)，与粒子的位置无关。所以，模拟时，只要所有的电荷处于分子的固定位置，则这一项即为常数。

(4) 真实空间加和

最后，必须计算因被相反的高斯电荷屏蔽的点电荷引起的静电

作用能。应用 B1 节的结果，特别是式 (B1-10)，即可写出因被高斯净电荷为 $-z_i$ 所包围的点电荷 z_i 引起的短程静电势

$$\begin{aligned}\phi_{\text{short range}}(r) &= \frac{z_i}{r} [1 - \operatorname{erf}(\sqrt{a}r)] \\ &= \frac{z_i}{r} \operatorname{erfc}(\sqrt{a}r)\end{aligned}\quad (\text{B1-12})$$

式中最后一项定义了补偿误差函数 $\operatorname{erfc}(\sqrt{a}r) = 1 - \operatorname{erf}(\sqrt{a}r)$ 。被屏蔽库仑作用对势能的总贡献可由下式给出

$$\phi_{\text{short range}}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N z_i z_j \operatorname{erfc}(\sqrt{a}r_{ij}) / r_{ij} \quad (\text{B1-13})$$

对势能的总静电作用贡献则变为式 (B1-6)，(B1-11) 及 (B1-13) 之和

$$\begin{aligned}u_{\text{Coul}} &= \frac{1}{2} \sum_{k \neq 0} \frac{4\pi V}{k^2} |\rho(k)|^2 \exp(-k^2/4a) \\ &\quad - (a/\pi)^{\frac{1}{2}} \sum_{i=1}^N z_i^2 \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N z_i z_j \operatorname{erfc}(\sqrt{\pi}r_{ij})\end{aligned}\quad (\text{B1-14})$$

(5) 偶极粒子

对于一含偶极作用的分子的体系，可直接得到其势能的相应表达式，惟一需修改的即用 $-\mu_i \cdot \nabla_i$ 替代 z_i 。例如，偶极体系的静电作用能变成

$$\begin{aligned}u_{\text{dipolar}} &= \frac{1}{2} \sum_{k \neq 0} \frac{4\pi V}{k^2} |M(k)|^2 \\ &\quad \exp(-k^2/4a) \\ &\quad - \frac{2\pi}{3} (a/\pi)^{\frac{1}{2}} \sum_{i=1}^N \mu_i^2 \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N (\mu_i \cdot \mu_j) B(r_{ij}) - (\mu_i \cdot r_{ij})(\mu_j \cdot r_{ij}) C(r_{ij})\end{aligned}\quad (\text{B1-15})$$

式中

$$B(r) \equiv \frac{\text{erf}(\sqrt{a}r)}{r^3} + 2(a/\pi)^{\frac{1}{2}} \frac{\exp(-ar^2)}{r^2}$$

$$C(r) \equiv 3 \frac{\text{erf}(\sqrt{a}r)}{r^5} + 2(a/\pi)^{\frac{1}{2}} (2a + 3/r^2) \frac{\exp(-ar^2)}{r^2}$$

及

$$M(k) \equiv \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N i\mu_i \cdot k \exp(ik \cdot r_i)$$

这一表达式还适用于处于双电层常数为无限大的物质的周期体系的情况。

(6) 双电层常数

为了获得一偶极流体的双电层常数表达式, 考虑如图 B-2 所示的体系, 一直径为 a , 双电层常数为 ϵ 的大球双电层 (区域 I) 被一直径为 b 、双电层常数为 ϵ' 的更大的球 (区域 II) 所包围, 整个体系置于真空中 (区域 III), 其电场强度为 E 。这一体系中的某一给定点的势能满足具有两个适当的边界条件的 Poisson 方程的解。这两个边界条件在区域 I ~ II 及 II ~ III 边界上位移 D 的切线分量及电场的法线方向要求连续。当 $a \rightarrow \infty$, $b \rightarrow \infty$, $a/b \rightarrow 0$ 时, 对于给定区域 I 的电场

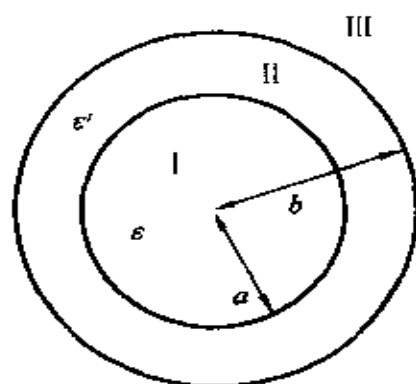


图 B-2 被一球所包围的球双电层

$$E_I = \frac{9\epsilon'}{(\epsilon' + 2)(2\epsilon' + \epsilon)} E \quad (\text{B1-16})$$

可得极化率 P

$$P \equiv \frac{\epsilon - 1}{4\pi} E_I = \frac{9\epsilon'(\epsilon - 1)}{4\pi(\epsilon' + 2)(2\epsilon' + \epsilon)} E \quad (\text{B1-17})$$

这一极化率引起一均匀电场 E'_I 的作用, 而这均匀电场是通过假设区域 I 中为真空 ($\epsilon = 1$) 由式 (B1-16) 得到的

$$E'_I = \frac{9\epsilon'}{(\epsilon' + 2)(2\epsilon' + \epsilon)} E$$

若假设体系为各向同性且线性响应理论是充分的, 则可得极化率为

$$\begin{aligned}\langle P \rangle &= \frac{1}{VQ} \int d\mathbf{r}^N \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\mu}_i \exp \left[-\beta \left(H_0 - \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{E}'_1 \right) \right] \\ &= \frac{\beta}{3V} (\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2) \mathbf{E}'_1\end{aligned}\quad (\text{B1-18})$$

比较式 (B1-17) 及式 (B1-18) 得

$$\langle P \rangle = \frac{1}{3} \beta \rho g_k \mu^2 \mathbf{E}'_1 \quad (\text{B1-19})$$

式中 g_k 为 Kirkwood 因子, 其定义为

$$g_k \equiv \frac{1}{N\mu^2} (\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2)$$

其中 M 为总偶极矩

$$\mathbf{M} = \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\mu}_i$$

结合式 (B1-17) 及式 (B1-19), 则有

$$\frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon' + 1)}{(2\epsilon' + \epsilon)} = \frac{4}{3} \pi \beta \rho g_k \mu^2$$

对于一具有传导边界条件 ($\epsilon' \rightarrow \infty$) 的模拟, 双电层常数的表达式变为

$$\epsilon = 1 - \frac{4}{3} \pi \rho \beta g_k \quad (\text{B1-20})$$

这一结果表明偶极矩的波动与介质的双电层常数有关, 这隐含了模拟体系的 Hamilton 函数与 ϵ' 有关。

(7) 边界条件

奇怪的是, 离子或偶极的无限周期体系的势能函数的形式与无限边界条件的性质有关。然而对于电荷或偶极的体系, 这是一很真实的且有简单的物理解释。为了了解这一点, 考虑如图 B-2 所示的体系。元胞 M 的波动偶极在球边界产生一表面电荷, 而这一表面电荷反过来又形成一均匀的去极化场

$$\mathbf{E} = -\frac{4\pi(\epsilon' - 1)}{3(2\epsilon' + 1)} \mathbf{P}$$

式中 $\mathbf{P} \equiv \mathbf{M}/V$ 。现让我们考虑一下消除去极化场而得到的净极化 $\mathbf{P}$ 的单位体积的可逆功,

$$dw = -\mathbf{E} d\mathbf{P} = \frac{4\pi(\epsilon' - 1)}{3(2\epsilon' + 1)} \mathbf{P} d\mathbf{P}$$

定义需要极化一面积为 V 的总功为

$$U_{\text{pol}} = \frac{2}{3} \pi P^2 V = \frac{2\pi(\epsilon - 1)}{3(2\epsilon + 1)} M^2 / V$$

或用显式表示周期盒子中的总偶极矩，在电荷作用的情况下

$$U_{\text{pol}} = \frac{2\pi(\epsilon - 1)}{3V(2\epsilon + 1)} \left| \sum_{i=1}^N r_i z_i \right|^2$$

在偶极作用的情况下

$$U_{\text{pol}} = \frac{2\pi(\epsilon - 1)}{3V(2\epsilon + 1)} \left| \sum_{i=1}^N \mu_i \right|^2$$

对势能的这一部分贡献，相应于 $k=0$ 时的情况，目前已被忽略。若去极化场消失的话，则允许忽略这一项。若将周期体系引入到具有无限大双电层常数 ($\epsilon \rightarrow \infty$ 的一导体) 的介质中，就属于这种情况，以上推导的整个过程都作了这一假设。

对于离子体系的模拟，使用这一导体边界条件是必不可少的。而对于极性体系，这仅仅是有利的。关于这些敏感点的讨论可详见文献[344]。

(8) 精度及计算复杂性

在 Ewald 加和式中，能量计算可分为两部分，即真实空间部分 (B1-12) 及傅立叶空间部分 (B1-6)。对于一给定的方法，我们必须选取 α 及用于傅立叶加和的单元总数 n_c 。这两个参数的值主要依赖于欲达到的精度 ϵ ，即通过 Ewald 加和所得的结果与真实的库仑作用能之间的相对偏差。假设想要达到的精度为 $\epsilon = \exp(-s^2)/s^2$ ，如果●

$$|r_{ij}| > r_c = \frac{s}{\alpha} \quad (\text{B1-21})$$

则真实空间部分的偏差贡献小于 ϵ 。同样，如果

$$|k| > k_c = \frac{s\alpha}{2} \quad \text{或} \quad |n| > n_c = \frac{s\alpha}{\pi} \quad (\text{B1-22})$$

则傅立叶空间部分的偏差贡献小于 ϵ 。总计算时间可表示为真实空

● 对于 $r \rightarrow \infty$ ，erfc 函数有 $\text{erfc}(ar) \approx \exp(-a^2 r^2)$ ，则有 $\text{erfc}(ar_c)/r_c \approx \exp(-a^2 r_c^2)/r_c^2$ 。

间的总时间与傅立叶空间的总时间的加和，即

$$\tau = \tau_R N_R + \tau_F N_F \quad (\text{B1-23})$$

式中 τ_R 为计算一对粒子的真实空间势能所需的时间， τ_F 则为计算每个粒子每个矢量的傅立叶空间势能所需的时间。 N_R 及 N_F 是为了确定作用于粒子上的总能量及力需要计算这些项的次数。如果假设粒子均匀分布，这两个数可从 r_c 及 n_c 的估算得到

$$N_R = \frac{4}{3} \pi \frac{s^3 N^2}{\alpha^3 l^3}$$

$$N_F = \frac{4}{3} \pi \frac{s^3 \alpha^3 l^3 N}{\pi^3}$$

α 的值满足式 (B1-23) 达到最小

$$\alpha = \left(\frac{\tau_R \pi^3 N}{\tau_F l^6} \right)^{\frac{1}{6}}$$

则可得到时间

$$\tau = \frac{8 \sqrt{\tau_R \tau_F} N^{\frac{3}{2}} s^3}{3 \sqrt{\pi}} = O(N^{\frac{3}{2}}) \quad (\text{B1-24})$$

为了优化 Ewald 加和，必须对 τ_R/τ_F 的值作一估算，这一比值依赖于 Ewald 加和的特殊方法的细节，并可通过一简单的模拟得到[●]。如果式 (B1-21) 用于估算 α ，则必须保证 $r_c \leq l/2$ ，否则， $n=0$ 盒子中的粒子其真实空间部分的能量是不受限制的。对于一些体系， r_c 用与其他势能一样的截断距离的值是有益的，这样，真实空间部分与 N 成正比，而傅立叶空间部分与 N^2 成正比。

B2 其他替代算法

尽管 Ewald 加和有许多的应用，但是其与 $O(N^{\frac{3}{2}})$ 成正比的计算量使得很大的体系的计算开销较为昂贵。为了克服这些不足，提出了几个可供选择的算法，如 Eastwood 和 Hukney^[346] 的粒子-粒子/粒

● 该比率的一典型的值为 $\tau_R/\tau_F = 3.6$ ^[345]。

子网格 (PPPM) 法, 其计算量与 $O(N \log N)$ 成正比, 以及 Greengard 和 Rokhlin^[347] 的快速多极法, 其计算量与 $O(N)$ 成正比。

(1) 概述

在 PPPM 方法中, 短程作用直接由粒子-粒子间的相互作用计算得到, 长程作用通过解网格上的 Poisson 方程来确定。后者的算法已发展为在分层地计算长程作用时无需使用网格。这一分层法的主要思想是处于远处的一组粒子被考虑成一个大的簇, 它不需要单独计算粒子-粒子间的相互作用。通过簇化使体系变成越来越大的组, 相互作用可以近似计算得到。Appel^[348] 为首次应用这一方法者之一, 他开发了 $O(N)$ 阶算法^[349]。这一算法得到 Barnes 和 Hut^[350] 的改进。在 Appel 的原始算法中, 簇近似当作一个电荷处理。Greengard 和 Rokhlin^[347] 开发了一算法, 即簇内的电荷分布由多极展开来近似, Schmidt 和 Lee 将这一方法拓展到具有周期边界条件的体系^[351]。

(2) 算法

接下来, 对 Greengard 和 Rokhlin 的算法在三维空间的应用作一概括性的阐述, 详细描述可见文献 [345, 351, 352]。这一算法的基础是应用八分树 (octal tree) 及多极展开, 在讨论这一算法前先对它进行阐述。

八分树可由下述方式来构造 (见图 B-3)。定义原始体系为单独的零阶网格, 一阶网格可将父网格母本 (parent cell) 分成八个子网格 (4 个在二维上) 而得。这样的剖分可以一直进行到最大阶, 用 R 表示。将这一网格表示为 $C_i^{(l)}$, 其中 l 表示其阶数, i

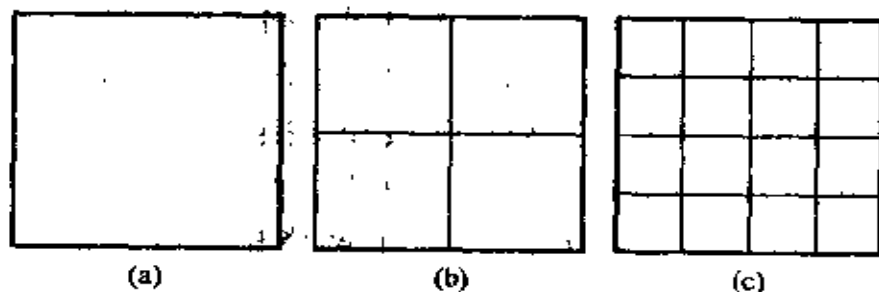


图 B-3 二维空间中八分树

(a) 为 0 阶原始体系; (b) 为 1 阶网格; (c) 为 2 阶网格

为网格的位置编号。

在 Greengard 和 Rokhlin 方法中, 应用了各种多级展开, 这些展开公式可以给出, 如在文献 [345] 中可见。在此, 对四种常用的公式进行一简单介绍。算法的阐述中, 所指的操作用斜体表示。

1) 网格中电荷的多级展开。假设有电量为 q_i 位于 $r_i = (r_i, \theta_i, \phi_i)$ 的 k 个电荷, 则在足够远处的点 $r' = (r', \theta', \phi')$ 的势能可由下式给出:

$$\Phi(r') = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \frac{M_n^m}{r'^{n+1}} Y_n^{-m}(\theta', \phi') \quad (\text{B2-1})$$

$$M_n^m = \sum_{i=1}^k q_i r_i^n Y_n^{-m}(\theta_i, \phi_i) \quad (\text{B2-2})$$

式中 Y_n^{-m} 为相关 Legendre 函数。

2) 多级变换。为了计算母本网格的多级展开, 例如我们可以应用其子网格的多级展开。然而, 对于每一个子网格, (B2-1) 展开式的来源对每个网格来说是不一样的。例如, 如果对子网格进行多级展开, 则可应用多级变换来变换这些级数到一新的共同的源, 即母本盒子的中心, 这种变换多级只可用于足够远的位置。

3) 局部展开。为了计算在一网格中的所有粒子的势能, 可以根据其他网格中的多级来确定。这包含一将多级展开转化成在我们感兴趣的区域内收敛的局部展开。因为在这些多级展开中, 除附近的网格外, 在一网格内的势能变化不大, 所以对网格中的局部区域进行泰勒展开是有利的。然后, 这一区域可用于计算在这网格内所有原子的能量, 这一展开只可用于相同网格中的位置。

4) 局部展开的变换。若对一给定的源计算局部展开, 如母本盒子的局部展开, 则可将这种局部展开变换到子网格的中心。

Greengard 和 Rokhlin 的算法包括以下步骤:

1) 构造一 R 阶的八分树。 8^R 个网格中的各网格的电荷分布可用盒子中心的多级展开 (B2-1) 来描述。

2) 母本盒子中的每个子网格的多级展开可变换到源本盒子中心的多级展开。

3) 能量的计算分两步。在 R 阶网格 $C_i^{(R)}$ 中的一粒子与在相同网格中的粒子及在相邻的 26 个 R 阶网格中的粒子的相互作用的计算可直接得到

$$u_{\text{clo}} = \sum_{\text{clo}} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

与其他粒子的作用可通过计算网格 $C_i^{(R)}$ 中的局部区域展开。为此, 从 2 阶开始应用以下步骤 (因为 0 阶及 1 阶不存在局部展开, 因此它们定义为 0, 因为此种情况下无足够远的网格):

a. 对于 r 阶中的各网格, 将母本网格的局部展开变换到当前网格的中心。

b. 加入局部势能。相同阶网格的多级势能的转换必须满足以下条件: ① 除邻近网格外, 对于多级展开的网格必须是足够远的。② 除了 3) a 步骤中局部势能初始化的网格外, 网格必须是足够近以致其能量贡献不包括子母本网格的局部区域中。这些网格如图 B-4 所示。在三维空间中, $189 = 8 \times 27 - 27$ 个网格满足这一条件。

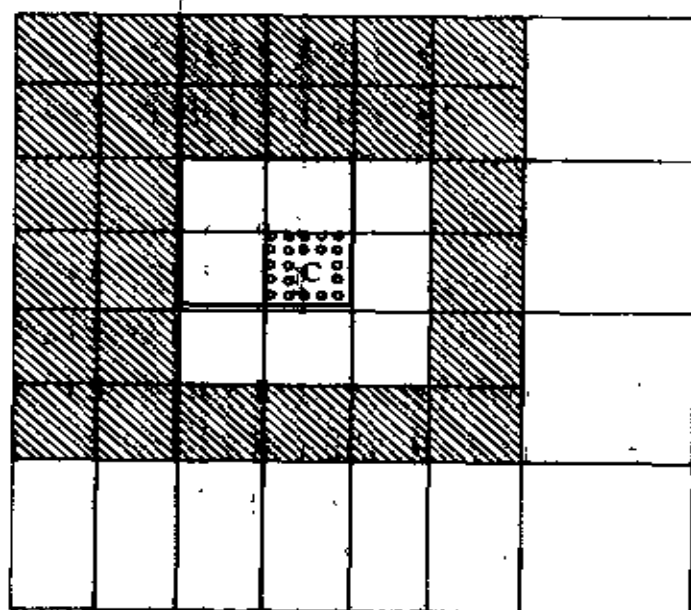


图 B-4 多级势能变换到当前网格

以得到局部展开的同阶网格 (阴影部分)

当前网格用 C 表示, 因为 C 的邻近网格与 C 接触, 故对 C 网格无贡献。母本阶的白色网格与 C 的母本网格 (用粗线表示) 没有接触, 所以对母本网格的局部展开有贡献

当阶 R 达到远处后, 在 $C_i^{(R)}$ 网格中的电荷的贡献可从局部展开 $u^{Lo(R)}$ 计算得到:

$$u_{\text{far}} = \sum_i u^{Lo}(r_i)$$

值得注意的是, 局部展开 $u^{Lo(R)}$ 可用于相同网格中的所有粒子的计算, 所以, 实际上, 这一项的计算通常在算法的第二步后进行。

以上算法适合电荷的有限体系。为了将这一算法应用于具有周期边界条件的体系, 必须作以下改动。在一具有周期边界条件的体系中, 0 阶网格被具有相同的沿其中心的多级展开的周期映像所包围, 算法中以 3) a 步开始并假设 0 阶的局部区域为 0。对于周期体系, 这必须代之以除最近邻的 26 个网格外的所有网格的势能的局部展开。如果计算了这一项, 则算法的其余部分是相同的。对所有周期映像的加和应用 Ewald 加和方法^[351]。因为包含母本网格 (与粒子数无关) 的多级展开, 计算机时的开销很小。然而 Schmidt 和 Lee 的计时确实表明, 为了达到相同的精度, 对于非周期体系, 必须使用较高的八分树或更多的多级动量。

例 B-1 为针对一典型的体系而作的各种算法的比较。

【例 B-1】 计算长程作用的算法

Esselink^[345]对各种计算长程作用的算法作了详细的比较, Esselink 考虑了一密度 $\rho=1$ 的立方体系的系综, 每个体系包含 N 个随机分布的粒子, 电荷以在 -1 和 1 间随机分配以使体系的净电荷为 0, 被比较的算法有对所有粒子对加和的原始算法 (PP), Appel 算法 (AP) 及 Greengard 和 Rokhlin 算法 (GR), 并将这三种方法用于非周期体系。应用 Ewald 加和 (EW) 对周期体系进行检验。所有算法应用时优化至所需的精度。

图 B-5 为所有算法在计算能量及力时的效率的比较。对于非周期体系, $N>4000$ 时, AP 及 GR 算法优于原始的 PP 算法。而当 $N>300$ 时, GR 算法比 AP 算法更为有效。然而, 如果只有能量是足够的 (如 Monte Carlo 模拟时的情况), 则 AP 算法比 GR 算法

更有效，且当 $N > 200$ 时，也优于 PP 算法。Ding 等人^[352]观察到了 $N > 300$ 时 GR 及 PP 算法的一个略微低一些的优化点。

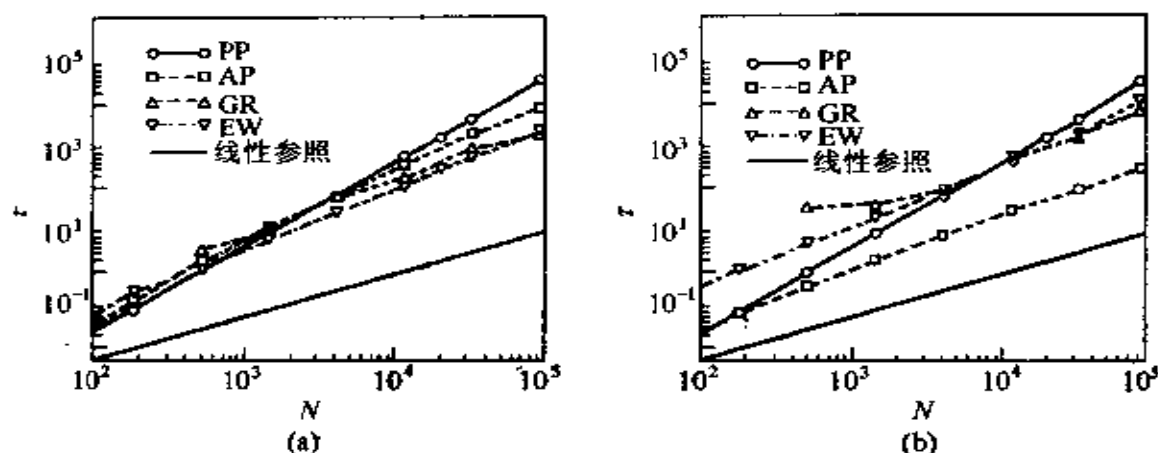


图 B-5 计算长程作用的各种算法比较

(a)、(b) 分别表示在计算力及能量时 CPU 时间与粒子数的关系

PP 表示对所有粒子对的加和，AP 表示 Appel 算法，GR 表示 Greengard 和 Rokhlin 算法，EW 表示 Ewald 加和法。数据来自文献[345]

显然周期体系以 PP 算法为优。当 $N < 100\,000$ 时，对于力的计算，EW 方法比 GR 算法更有效。值得注意的是 Esselink 将 GR 和 AP 算法用于非周期体系，而对于周期体系，这一优化点将移向粒子数较大的体系。Ding 等人^[353]观察到 EW 和 GR 算法的一个优化点只有 300 个粒子，Esselink 的结果差别较大的原因尚不清楚。

附录 C 节省 CPU 时间

能量或力的计算是几乎所有 MD 或 MC 模拟中最耗时的部分。如果我们考虑一个有成对加和作用的模型体系（正如在许多分子模拟中一样），我们不得不考虑 i 的所有近邻粒子作用于粒子 i 上的力的贡献。如我们不截断相互作用的话，这意味着对一个有 N 个粒子的体系，我们必须计算 $N(N-1)/2$ 个成对作用。即便我们确实截断位能，我们仍然不得不计算 $N(N-1)/2$ 个成对距离来决定哪些对可以相互作用。这意味着，如果我们不使用任何技巧的话，能量的计算所需的时间与 N^2 成正比。存在有效的方法来加速短程和长程作用的计算，以至于计算时间与 $N^{3/2}$ 成正比，而不是 N^2 。关于长程作用的方法在附录 B1 中讨论过，这里，我们讨论一些用于短程作用的方法。

这些方法是

- 1) Verlet 列表法；
- 2) 元胞链接列表法；
- 3) Verlet-元胞链接列表法。

C1 Verlet 列表

如果我们模拟一个巨大的体系且使用一个比模拟盒子小的截断，许多粒子并不对粒子 i 的能量有贡献。因此从费时的能量计算中排除那些并不起作用的粒子是有利的。Verlet^[13] 开发了一种预订-保存方法，通常被称作 Verlet 列表法或近邻列表法，描述于图 C-1 中。这一方法中，第二截断半径 $r_v > r_c$ 被引入，且在我们计算相互作用之前，制作在以粒子 i 为中心的半径 r 之内的所有粒子

的列表 (Verlet 列表)。在接下来的相互作用的计算中, 只有在列表中的粒子才需考虑。至此, 我们还没有节省任何 CPU 时间。我们在下次计算这些相互作用时才省时, 如果粒子的最大位移小于 $r_v - r_c$, 那么我们不得不考虑粒子 i 的 Verlet 列表中的粒子。这是 N 级的计算。一旦有粒子位移大于 $r_v - r_c$, 我们不得不更新 Verlet 列表。后一运算是 N^2 级的, 尽管这一步并不是在每次计算相互作用时都进行, 它将会支配很大量的粒子。

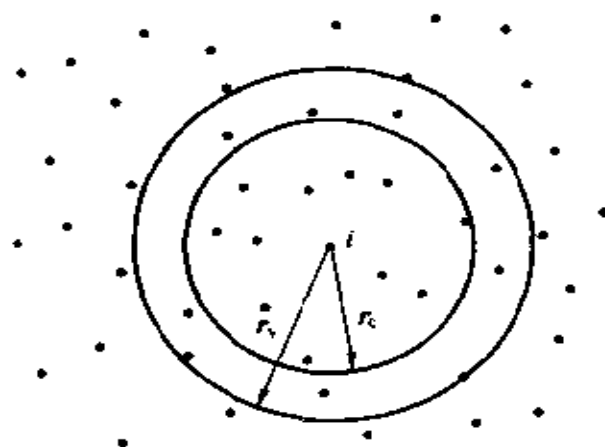


图 C-1 Verlet 列表

粒子 i 和在截断半径 r_c 之内的所有
粒子相互作用, Verlet 列表包含所有
以半径 $r_v > r_c$ 为球之内的粒子

Verlet 列表可以被用于 MD 和 MC 模拟。但在实现上有一些小的不同。例如, 在 MD 模拟中, 作用于所有粒子上的力同时计算。因此有一个对每个粒子来说, 只要在 i 或在 j 的列表中, i 、 j 之间的相互作用就被计算的列表是足够的。而在 MC 模拟中, 每一个粒子独自考虑, 因此让每一个粒子有一个完全的列表是方便的。算法 C-1 表明了 MC 模拟中 Verlet 列表的使用。

Bekker 等^[354]开发了一种用于有周期性边界条件体系的 Verlet 列表的巧妙的扩展方法。要计算粒子 i 的力或能量, 人们不得不确定粒子 j 的 Verlet 列表中的最近邻映像粒子 (见算法 C-2)。Bekker 等已表明这一最近邻映像计算在 MD 或 MC 的内层循环中可以避免。

算法 C-1 在 MC 移动中 Verlet 列表的使用

SUBROUTINE mcmove _ verlet	用 Verlet 列表移动粒子的尝试
o = int(ranf()*npart) + 1	随机选取一个粒子
if (abs(x(o) - xv(o)).gt.(rv - rc)/2)	检验是否需制作一个新列表
+ call new _ vlist	
call en _ vlist(o,x(o),eno)	老的构型能
xn = x(o) + (ranf() - 0.5)*delx	随机移动粒子
if (abs(xn - xv(o)).gt.(rv - rc)/2)	检验是否需制作一个新列表
+ call new _ vlist	
call en _ vlist(o,xn,enn)	新的构型能
arg = exp(-beta*(enn - eno))	
if (ranf().lt.arg) x(o) = xn	接受:用 xn 代替 x(o)
return	
end	

算法注解

- 1) 这一算法基于算法 3-2。
- 2) new _ vlist 子程序生成 Verlet 列表 (见算法 C-2), en _ vlist 子程序用 Verlet 列表 (见算法 C-3) 计算给定位置的粒子的能量。

算法 C-2 制作一个 Verlet 列表

SUBROUTINE new _ vlist	制作一个新的 Verlet 列表
do i = 1, npart	初始化列表
nlist(i) = 0	
xv(i) = x(i)	存储粒子的位置
enddo	
do i = 1, npart - 1	
do j = i + 1, npart	
xr = x(i) - x(j)	
if (xr.gt.hbox) then	最近邻映像
xr = xr - box	

```

else
    xr = xr + box
endif
if (abs(xr).lt. rv) then                                加到列表中
    nlist(i) = nlist(i) + 1
    nlist(j) = nlist(j) + 1
    list(i, nlist(i)) = j
    list(j, nlist(j)) = i
endif
enddo
enddo
return
end

```

算法注解

1) 数组 list (i, itel) 是 i 粒子的 Verlet 列表, 粒子 i 的 Verlet 列表中粒子的总数由 nlist (i) 给出, 数组 xv (i) 包含制作列表时粒子的位置 (用来判断何时需制作一新列表)。

2) 注意, 这一算法中, 我们假设所有粒子位于模拟盒子中, 因此 $x(i) \in [0, l_{\text{box}}]$ 。

在一个周期性体系中, 作用于粒子 i 上的总的力可写为

$$\mathbf{F}_i = \sum_{j=1}^N \sum_{k=-13}^{13} ' \mathbf{F}_{i(j,k)}$$

式中引号表示加和对在中心盒子 ($k=0$) 中或在其 26 个周期性映像中粒子 j 的最近邻映像进行。(j, k) 表示盒子 k 中 j 粒子的周期性映像, 盒子 k 由整数 n_x, n_y, n_z 定义

$$k = 9n_x + 3n_y + n_z$$

且

$$\mathbf{t}_k = n_x \mathbf{L}_x + n_y \mathbf{L}_y + n_z \mathbf{L}_z$$

式中 $\mathbf{t}_k$ 是中心盒子对其周期性映像 k 的平动向量。处于中心盒子的粒子记作 $(i, 0) = i$ 。采用此符号说明, 对粒子 i, j 之间的相互作用有

$$F_{i(j,k)} = F_{(i,-k)_j} = -F_{(j,k)_i} = -F_{j(i,-k)}$$

及

$$F_i = \sum_{j=1}^N \sum_{k=-13}^{13} F_{(i,k)_j}$$

这一看上去似乎琐碎的结果的重要性在于加和对位于中心盒子中的所有 j 粒子和 i 粒子的最近邻映像进行。这两种方法的不同示于图 C-2 中。

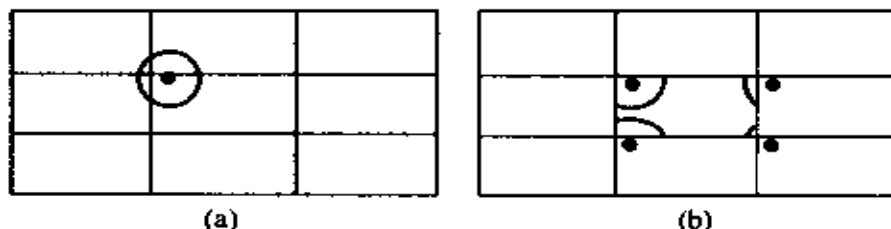


图 C-2 Verlet 列表

(a) 每个粒子有一个 Verlet 列表的常规方法；

(b) 某粒子的每一个周期性映像有其自己的 Verlet 列表，
且该列表中只含有那些在中心盒子中的粒子的 Bekker 方法

这一方法用对粒子 i 的每个周期性映像有不同的 Verlet 列表来实现。这些列表中只含有那些与粒子 i 有相互作用且在中心盒子中的粒子。如果使用这些列表，在力或能量的计算中，则不必用最近邻映像运算。在文献 [354] 中，这些列表的使用表明它将以 1.5 倍的因子加速 MD 模拟。另外，Bekker 等表明相似的技巧可用于非内层循环中维里（压力）的计算。

C2 元胞列表

运行时间与 N 成正比的算法是元胞列表或链接列表法^[21]。元胞列表的思想在图 C-3 中已阐明。模拟盒子被分成若干大小等于或稍大于截断半径 r_c 的元胞。给定元胞中的每一个粒子只与相同元胞或近邻元胞中的粒子发生相互作用。由于将粒子分配到某元胞是一个与 N 成正比的运算，且用于相互作用计算所需考虑的总元胞数与体系大小无关，元胞列表法的运算时间与 N 成正比。算法 C-4 表明了如何将一个元胞列表用于 MC 模拟。

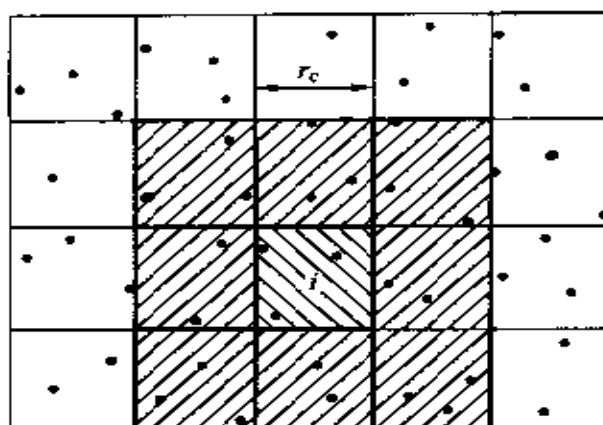


图 C-3 元胞列表法

模拟元胞被分成大小为 $r_c \times r_c$ 的小元胞，粒子 i 与那些在相同元胞或近邻元胞（2 维有 9 个，3 维有 27 个元胞）中的粒子发生相互作用

算法 C-3 用 Verlet 列表计算能量

SUBROUTINE en_vlist(i,xi,en)	用 Verlet 列表计算能量
en = 0	
do jj = 1, nlist(i)	对列表中的粒子作循环
j = list(i,jj)	列表中的下一粒子
en = en + enij(i,xi,j,x(j))	
enddo	
return	
end	

算法注解

数组 list (i, itel) 及 nlist 在算法 C-2 中制作，enij 给出了在给定位置时粒子 i 、 j 之间的能量。

算法 C-4 MC 移动中元胞列表的使用

SUBROUTINE mcmove_neigh	用元胞列表移动粒子的尝试
call new_nlist(rc)	制作元胞列表
o = int(ranf()*npart) + 1	随机选取一个粒子

call en_nlist(o, x(o), eno)	计算老的构型能
xn = x(o) + (ranf() - 0.5)*delx	随机移动粒子
call en_nlist(o, xn, enn)	计算新的构型能
arg = exp(-beta*(enn - eno))	
if (ranf().lt.arg) x(o) = xn	接受:用 xn 代替 x(o)
return	
end	

算法注解

1) 这一算法基于算法 3-2。

2) new_nlist 子程序制作元胞列表(见算法 C-5), en_nlist 子程序用元胞列表(见算法 C-6)计算给定位位置的粒子的能量。注意如果花费额外的预订——保存, 可以用一旦接受移动就更新列表来代替每次移动都制作一新列表。

算法 C-5 制作元胞列表

SUBROUTINE new_nlist	用一个链接列表算法制作元胞大小为 r_c 的一个新的 Verlet 列表
rn = box/int(box/rc)	决定元胞大小 $r_n \leq r_c$
do icel = 0, ncel - 1	
hoc(icel) = 0	对每个元胞设置其链头为 0
enddo	
do i = 1, npart	对粒子作循环
icel = int(x(i)/rn)	决定元胞数
li(i) = hoc(icel)	链接 icel 元胞的链头
hoc(icel) = i	将粒子 i 作为链头
enddo	
return	
end	

算法注解

这一算法使用链接列表法。对每一个元胞, 粒子 i 被称为链头并存在数组 hoc(icel) 中。对这一粒子, 元胞链中下一个粒子通过链接表 li(i) 连接。如果 li(i) 的值为 0, 则没有粒子在元胞链中。所需的最优元胞尺寸是 rc (r_c), rn (r_n) 是适合于盒子的最接近的尺寸。

算法 C-6 用元胞列表计算能量

SUBROUTINE en_nlist(i,xi,en)	用元胞列表计算能量
en = 0	
icel = int(xi/rn)	决定元胞数
do ncel = 1, neigh	对近邻元胞作循环
jcel = neigh(icel, ncel)	近邻的标号
j = hoc(jcel)	jcel 元胞的链头
do while (j.ne.0)	
if (i.ne.j) then	
en = en + enij(i,xi,j,x(j))	
j = ll(j)	元胞中的下一粒子
endif	
enddo	
enddo	
return	
end	

算法注解

数组 ll (i) 和 hoc (icel) 在算法 C-5 中构筑, enij 是给出粒子 i、j 在给定位置时的能量。neigh (icel, ncel) 给出了 icel 元胞的第 ncel 个近邻的位置。

C3 Verlet 和元胞联合列表

更细致地比较 Verlet 列表和元胞列表的效率是有意义的。Verlet 列表法中, 在三维情形下需计算距离的粒子的数目为

$$n_v = \frac{4}{3} \pi \rho r_v^3$$

对于元胞列表法相应的数目为

$$n_l = 27 \rho r_c^3$$

在这些式子中, 如果我们用通常的参数值 (Lennard-Jones 势能, $r_c = 2.5\sigma$, $r_v = 2.7\sigma$), 将发现 n_l 比 n_v 大 4 倍。其结果是, Verlet 方法中, 需计算的对距离数比元胞列表法的少 16 倍。

Verlet 方法在计算相互作用时更有效的事实促使 Auerbach

等^[355]使用两个列表的联合方法：用元胞列表来构筑一个 Verlet 列表。元胞列表的使用消除了 Verlet 列表用于大量粒子时与 N^2 成正比的缺点，同时保留了有效的能量计算的优点。这一方法在 MC 模拟中的实现列于算法 C-7 中。

算法 C-7 Verlet 和元胞联合列表

SUBROUTINE mcmove _clist	用联合列表移动一个粒子
o = int(ranf()*npart) + 1	随机选取一个粒子
if (abs(x(o) - xv(o)).gt. (rv - rc))	检验是否需制作一新列表
+ call new _clist	
call en _vlist(o,x(o),eno)	老的构型能
xn = x(o) + (ranf() - 0.5)*delx	随机移动粒子
if (abs(xn - xv(o)).gt. (rv - rc))	检验是否需制作一新列表
+ call new _clist	
call en _vlist(o,xn,enn)	新的构型能
arg = exp(-beta*(enn - eno))	
if (ranf().lt.arg) x(o) = xn	接受:用 xn 代替 x(o)
return	
end	

算法注解

- 1) 这一算法基于算法 C-1。
- 2) 子程序 new _clist 用元胞列表生成 Verlet 列表（见算法 C-8），子程序 en _vlist 用 Verlet 列表计算某粒子在给定位位的能量（见算法 C-3）。

算法 C-8 用元胞列表生成 Verlet 列表

SUBROUTINE new _clist	用元胞列表制作一个新的 Verlet 列表
call new _nlist(rv)	
do i = 1, npart	初始化列表
nlist(i) = 0	
xv(i) = x(i)	存储粒子的位置
enddo	

do i = 1, npart	
icel = int(x(i)/rn)	决定元胞数
do ncel = 1, neigh	对近邻元胞作循环
jcel = neigh(icel, ncel)	近邻的标号
j = hoc(jcel)	
do while (j.ne.0)	
if (i.ne.j) then	
xr = x(i) - x(j)	
if (xr.gt.hbox) then	最近邻映像
xr = xr - hbox	
else if (xr.lt. - hbox) then	
xr = xr + hbox	
endif	
if (abs(xr).lt.rv) then	加到 Verlet 列表中
nlist(i) = nlist(i) + 1	
nlist(j) = nlist(j) + 1	
list(i, nlist(i)) = j	
list(j, nlist(j)) = i	
endif	
j = ll(j)	元胞列表中的下一粒子
enddo	
enddo	
enddo	
return	
end	

算法注解

1) 数组 list (i, itel) 是 i 粒子的 Verlet 列表, 粒子 i 的 Verlet 列表中的粒子数由 nlist (i) 给出, 数组 xv (i) 包含制作列表时粒子的位置 (用来观察何时需制作一新列表)。假设所有的粒子位于模拟盒子中, 因此 $x(i) \in [0, l_{\text{box}}]$ 。

2) 子程序 new_nlist (rv, rn) 生成一个元胞列表 (算法 C-5), 所需的元胞大小为 rv, 实际的元胞大小为 rn。

C4 效 率

由此产生的第一个问题是何时使用何种方法。这强烈依赖于体系的细节。一般情况下，总是从尽可能简单的方法开始，因此根本没有技巧可言。尽管这种算法与 N^2 成正比，但它容易实现，因此编程错误的几率相对较小。另外，应考虑这种程序使用的频率如何。

如果列表中的粒子数比总粒子数明显少的话，Verlet 列表法的使用是有利的。这意味着三维时

$$n_v = \frac{4}{3} \pi r_v^3 \rho \ll N$$

如果用 Lennard-Jones 势能的一些通常值代入 ($r_v = 2.7\sigma$ 且 $\rho = 0.8\sigma^{-3}$)，有 $n_v \approx 66$ ，这意味着只有盒子中的粒子数大于 100 时，用 Verlet 列表才有意义。

要想知道何时使用其他某种方法，必须更细致地分析这些算法。如果不使用任何技巧的话，计算总能量的时间为

$$\tau = cN(N-1)/2$$

常数 c 给出了一对粒子间能量计算所需的时间。如我们用 Verlet 列表，所需 CPU 时间为

$$\tau_v = cn_v N + \frac{c_v}{n_u} N^2$$

式中第一项从相互作用的计算而来，第二项从每 n_u 次循环更新一次 Verlet 列表而来。元胞列表法与 N 成正比，所需 CPU 时间可分成两部分：一部分为能量的计算，另一部分为制作列表，

$$\tau_l = cn_l N + c_l N$$

如我们使用这两种列表的联合方法，总 CPU 时间为

$$\tau_c = cn_v N + \frac{c_l}{n_u} N$$

继续要做的是进行一些测试模拟来从这些式子中估计不同的常数，于是可知何种方法更优。在实例研究 C-1 中，我们已对

Lennard-Jones 流体的模拟作了这种估计。

【实例研究 C-1】 用于 Lennard-Jones 流体的方法的比较

比较用于 Lennard-Jones 流体的节省 CPU 时间的不同方法是有益的。我们比较下列几种方法：

- 1) Verlet 列表法；
- 2) 元胞列表法；
- 3) Verlet 和元胞联合列表法；
- 4) 简单的 N^2 算法。

我们用实例研究 3-1 的程序作起点。此时，并没有企图优化不同方法的参数（如 Verlet 半径），我们只是简单地取一些合理的值。

对于 Verlet 列表法（以及 Verlet 和元胞联合列表法），最大位移要小于 Verlet 半径与截断半径的差的两倍是很重要的。对于截断半径，采用 $r_c = 2.5\sigma$ ；对 Verlet 半径， $r_v = 3.0\sigma$ 。这限制了最大位移为 $\Delta_x = 0.25\sigma$ ，对 Lennard-Jones 流体，意味着如我们想采用最优接受几率 50%，则只能对密度 ρ 大于 $0.6\sigma^{-3}$ 的体系采用 Verlet 列表。对较小的密度，最大位移大于 0.25。这一密度依赖性在 MD 模拟中并不存在。在 MD 模拟中，最大位移由积分方法决定，因此不依赖于密度。这使得 Verlet 方法较之于 MC 模拟而言，更适合于 MD 模拟。只有在高密度时，用 Verlet 列表才有意义。

元胞列表法只有当元胞数在某一方向上至少大于 3 时才是有利的。对 Lennard-Jones 流体，这意味着如果粒子数为 400 的话，密度 ρ 必须小于 $0.5\sigma^{-3}$ 。元胞列表法较之 Verlet 列表法的一个重要优点是它也可用于某粒子被赋予随机位置时的移动。

从这些讨论中可清楚看出，如果粒子数小于 200 或 500，简单的 N^2 算法是最佳选择。如果粒子数很大且密度较低，元胞列表法可能更有效。在高密度时，所有的方法都可能是有效的，必须作更详细的比较。

为了测试不同方法所需的 CPU 时间与 N 的关系，进行了固定 MC 循环数目的几次模拟。对简单的 N^2 算法，每次尝试移动的 CPU 时间为

$$\tau_N^2 = cN$$

式中 c 是需计算一次相互作用所需的 CPU 时间。这意味着总的 CPU 时间是不依赖于密度的。对于总能量的计算，不得不进行 N 次这样的计算，这给出了与 N^2 成正比的关系。图 C-4 表明对 Lennard-Jones 流体， τ_N^2 事实上随粒子数线性增加。

如采用元胞列表法，CPU 时间为

$$\tau_a = cv_1\rho + c_1p_1N$$

式中 v_1 是对相互作用有贡献的元胞的总体积（三维时， $v_1 = 27r_c^3$ ）， c_1 是制作一元胞列表所需的时间， p_1 是制作一新列表的几率。图 C-4 表明，由于元胞列表的使用 10000 个粒子的体系以因子 18 减少所需 CPU 时间。虽然预期 CPU 时间随密度增加，因为对粒子 i 的相互作用有贡献的粒子随密度而增加。有意思的是，CPU 时间并不随密度增加而增加。第二项贡献 $\tau_{\text{Neigh}}(p_N)$ 中必须制作一新列表的几率依赖于最大位移，而它是随密度增加而减少的。因此，后一项在高密时的贡献减小。Verlet 列表法所需 CPU 时间为

$$\tau_v = cV_v\rho + c_vp_vN^2$$

式中 V_v 是 Verlet 球的体积（三维时， $V_v \approx 4\pi r_v^3/3$ ）， c_v 是制

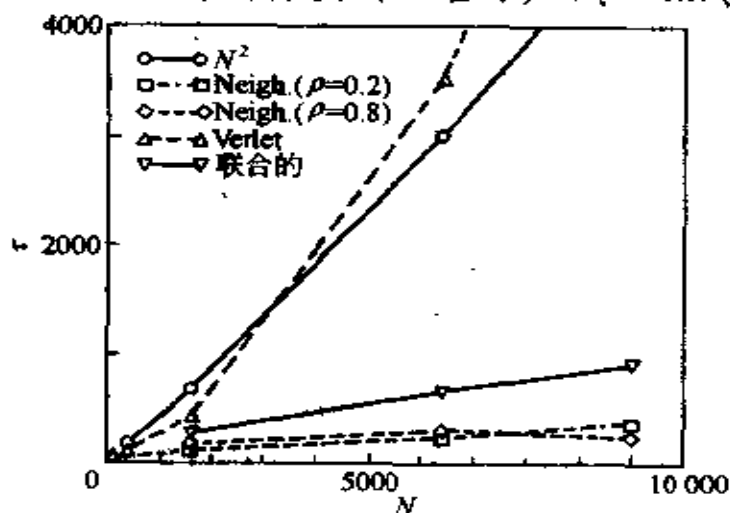


图 C-4 计算能量的不同方法的比较

τ 是以任意单位计， N 是粒子数。作为测试实例，采用了 Lennard-Jones 流体。温度 $T=2$ ，且每次循环移动一个粒子的尝试数目对所有的体系被设定为 100。线是为了阅读方便

作 Verlet 列表所需的 CPU 时间, p_v 是必须制作一新列表的几率。图 C-4 表明这一方法不是很有效。 N^2 级算法在计算中占主导地位。注意此处使用了只要有一个粒子移动超出 $(r_v - r_c)/2$, 对所有粒子就必须制作一新列表的程序。使用更多的一些预订——保存措施, 制作一个只有粒子从列表中移出时才需生成一个新列表的程序是可能的。

Verlet 和元胞联合列表法消除了简单的 Verlet 算法的 N^2 依赖性。CPU 时间为

$$\tau_c = cV_v\rho + c_v p_v c_n N$$

图 C-4 表明事实上 N^2 依赖性已除去, 但导致的方法并不比元胞列表法更有效。

实例研究 C-1 表明要给出使用何种方法的普遍化秘诀并不简单。不同的条件和粒子数下, 不同的算法是最优的。尤其指出, 对 MD 模拟, 结论可能是不同的。

附录 D 统计误差

通常认为计算机模拟可对一给定模型产生“精确”数据。然而这仅当我们能执行无限长的模拟才是正确的。实际上，我们既无足够的预算也无耐心达到这种模拟。因此，模拟的结果总是受制于统计误差，而此误差必须加以估算。

D1 统计性质：体系尺度

让我们观察在分子动力学模拟中力学量 A 的测定的统计准确度（此处的讨论加以细微修正即可适用于 Monte Carlo 模拟）。在一个总长度为 T 的模拟中，可得到 A 的平衡平均值的如下估算：

$$A_\tau = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau A(t) dt \quad (\text{D1-1})$$

式中 A_τ 的下标表明在有限时间 τ 内的平均。如果各态历经的假设成立，则当 $A_\tau \rightarrow \langle A \rangle$ ， $\tau \rightarrow \infty$ ，其中 $\langle A \rangle$ 表示 A 的系综平均。现估计 A_τ 的方差 $\sigma^2(A)$ ：

$$\begin{aligned} \sigma^2(A) &= \langle A_\tau^2 \rangle - \langle A_\tau \rangle^2 \\ &= \frac{1}{\tau^2} \int_0^\tau \int_0^\tau \langle [A(t) - \langle A \rangle][A(t') - \langle A \rangle] \rangle dt dt' \quad (\text{D1-2}) \end{aligned}$$

注意到式 (D1-2) 中的 $\langle [A(t) - \langle A \rangle][A(t') - \langle A \rangle] \rangle$ 直接表示变量 A 的涨落的时间相关函数。现以 $C_A = \langle [A(t) - \langle A \rangle][A(t') - \langle A \rangle] \rangle$ 表示关联函数，如果抽样时间 τ 的长度远大于 C_A 的特征衰减时间 t_A^c ，则可将式 (D1-2) 改写为

$$\sigma^2(A) \approx \frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^{+\infty} C_A(t) dt$$

$$\approx \frac{2t_A^c}{\tau} C_A(0) \quad (D1-3)$$

在最后一个式子中, 我们已定义 t_A^c 作为圆整了的相关函数 $C_A(t)/C_A(0)$ 从 $-\infty$ 至 ∞ 的积分的一半, 因此 A_r 的相对方差为

$$\frac{\sigma^2(A)}{\langle A \rangle^2} \approx (2t_A^c/\tau) \frac{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}{\langle A \rangle^2} \quad (D1-4)$$

式 (D1-4) 明确表示 A_r 的均方根误差与 $\sqrt{t_A^c/\tau}$ 成正比。此结果并不奇怪。它直言一个尽知的事实, 即一个被测量的方差与不相关的测定数目成反比。此处, 该数目显然与 τ/t_A^c 成比例。此结果看上去很平常, 但由于它直接表明在一可观测量 A 中的涨落大小和持续时间是影响统计准确度的, 因而是十分重要的。尤其是研究与流体力学模式相联系的涨落, 或是在接近一种对称性分散转变时的预转变涨落时, 此结果更具重要意义。这些模式通常有与其波长成比例的特征寿命。为了减小有限体系的大小对此类相转变的影响, 人们偏向于用一个与体系中所有的有关的相关长度相比, 相当大的尺寸为 l 的盒子被用来研究各种体系。不过, 由于长波涨落的缓慢衰减, 需要保持一固定的相对误差的模拟长度必定与 l^2 成比例。由于固定长度的运算的 CPU 时间与粒子数成比例 (最多不过如此), 维持恒定的准确度所需的 CPU 时间随着体系的线性维数而迅速增加 (例如, 在三维时, 按 l^5 增加)。

式 (D1-4) 的另一层意义并不是直接明了的。也就是说, 可观测量 A 是否能写成不相关单个粒子性质的加和, 会造成很大的差别。如果是的话, 则很容易看出比值 $(\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2)/\langle A \rangle^2$ 将会与粒子数 N 成反比。为说明这一点, 考察 $\langle A \rangle$ 及 $\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2$ 此时的表达式

$$\langle A \rangle = \sum_{i=1}^N \langle a_i \rangle = N \langle a \rangle \quad (D1-5)$$

以及

$$\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle a_i - \langle a \rangle \rangle \langle a_j - \langle a \rangle \rangle \quad (D1-6)$$

若 a_i 及 a_j 的涨落不相关, 则可得

$$\frac{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}{\langle A \rangle^2} = \frac{1}{N} \frac{\langle a^2 \rangle - \langle a \rangle^2}{\langle a \rangle^2} \quad (\text{D1-7})$$

由式 (D1-7) 的确看出单粒子的物性与 $\sqrt{N}$ 成反比。因此就单个粒子的各种物性来看, 随着我们向较大的体系过渡, 准确度将有所改进 (对于一固定长度的模拟)。相比之下, 若计算真正的集体物性时, 将不会获得此种好处。

D2 相关函数

基本上可以将相同的论点用于估算时间相关函数的统计误差。假定想测定力学量 A 的自相关函数[●]。为了求得 $C_A(\tau) \equiv \langle A(0)A(\tau) \rangle$ 的估值, 在一段时间 t 内对乘积 $A(t)A(t+\tau)$ 求平均。假定运算时间长度为 τ_0 , 则 $C_A(\tau)$ 的估值为

$$\overline{C}_A(\tau) = 1/\tau_0 \int_0^{\tau_0} A(t)A(t+\tau)dt$$

式中 $\overline{C}_A$ 上的横杠表示对一段有限时间 τ_0 的平均。接着考虑 $\overline{C}_A(\tau)$ 的方差^[356]:

$$\begin{aligned} & \langle \overline{C}_A(\tau)^2 \rangle - \langle \overline{C}_A(\tau) \rangle^2 \\ &= (1/\tau_0^2) \int_0^{\tau_0} \int_0^{\tau_0} \langle A(t')A(t'+\tau)A(t'')A(t''+\tau) \rangle dt' dt'' \\ & \quad - (1/\tau_0^2) \int_0^{\tau_0} \int_0^{\tau_0} \langle A(t')A(t'+\tau) \rangle \langle A(t'')A(t''+\tau) \rangle dt' dt'' \end{aligned} \quad (\text{D2-1})$$

式(D2-1) 的右方的第一项包含一种四阶相关函数。为简化, 我们假定 A 的涨落遵循高斯分布。这不是那种描述在平衡时粒子速度分布的麦克斯维分布, 而是表述 A 在不同的时间的涨落之间的各种关联的一种多维 (实际上是无限维数) 分布。若只考虑在离散时间的真实涨落这种简单情形, 此分布将是以下形式:

● 这一类交叉相关函数很简单, 留给读者作为练习。

$$P[A(t_1), A(t_2), \dots, A(t_{0n})] = \text{const.} \times \left[-\frac{1}{2} \sum_{i,j} A(t_i) \alpha(t_i - t_j) A(t_j) \right]$$

式中矩阵 $\alpha(t_i - t_j)$ 即为(离散)时间相关函数 $C_A(t_i - t_j)$ 的逆矩阵。对于高斯变量, 我们可将所存的高阶相关函数因式化。尤其是 $\langle A(t') A(t' + \tau) A(t'') A(t'' + \tau) \rangle$

$$\begin{aligned} &= \langle A(t') A(t' + \tau) \rangle \langle A(t'') A(t'' + \tau) \rangle \\ &\quad + \langle A(t') A(t'') \rangle \langle A(t' + \tau) A(t'' + \tau) \rangle \\ &\quad + \langle A(t') A(t' + \tau) \rangle \langle A(t'') A(t'' + \tau) \rangle \end{aligned} \quad (\text{D2-2})$$

将式 (D2-1) 代入式 (D2-2) 可得

$$\begin{aligned} &\langle \bar{C}_A(\tau)^2 \rangle - \langle \bar{C}_A(\tau) \rangle^2 \\ &= (1/\tau_0^2) \int_0^{\tau_0} \int_0^{\tau_0} \langle A(t') A(t'') \rangle \langle A(t' + \tau) A(t'' + \tau) \rangle dt' dt'' \\ &\quad + (1/\tau_0^2) \int_0^{\tau_0} \int_0^{\tau_0} \langle A(t') A(t'' + \tau) \rangle \langle A(t' + \tau) A(t'') \rangle dt' dt'' \\ &= (1/\tau_0^2) \int_0^{\tau_0} \int_0^{\tau_0} \langle A(t' - t'') A(0) \rangle^2 dt' dt'' \\ &\quad + (1/\tau_0^2) \int_0^{\tau_0} \int_0^{\tau_0} \langle A(t' - t'' - \tau) A(0) \rangle \langle A(t' - t'' + \tau) A(0) \rangle dt' dt'' \end{aligned} \quad (\text{D2-3})$$

再进一步考察模拟时间 τ_0 远大于 A 的涨落特征衰减时间的情形。此时可写出

$$\begin{aligned} &\langle \bar{C}_A(\tau)^2 \rangle - \langle \bar{C}_A(\tau) \rangle^2 \\ &= (1/\tau_0) \int_{-\infty}^{\infty} \left(\langle A(x) A(0) \rangle^2 + \langle A(x - \tau) A(0) \rangle \right. \\ &\quad \left. \langle A(x + \tau) A(0) \rangle \right) dx \end{aligned} \quad (\text{D2-4})$$

式中已定义变量 x 为 $t' - t''$ 。现考虑两种极限情形, $\tau = 0$ 及 $\tau = \infty$ 。当 $\tau = 0$, 可写出

$$\begin{aligned} &\langle \bar{C}_A(\tau)^2 \rangle - \langle \bar{C}_A(\tau) \rangle^2 \\ &= (2/\tau_0) \int_{-\infty}^{\infty} \langle A(x) A(0) \rangle^2 dx \end{aligned}$$

$$= 4\langle A^2(0) \rangle^2 \frac{\tau^c}{\tau_0} \quad (\text{D2-5})$$

此式的末行定义了相关时间 τ^c 。当 $\tau \rightarrow \infty$ ，乘积

$$\langle A(x-\tau)A(0) \rangle \langle A(x+\tau)A(0) \rangle$$

变为零，并得到

$$\langle \overline{C}_A(\tau)^2 \rangle - \langle \overline{C}_A(\tau) \rangle^2 = 2\langle A^2(0) \rangle^2 \frac{\tau^c}{\tau_0} \quad (\text{D2-6})$$

式 (D2-5) 与式 (D2-6) 的对比表明 $C_A(\tau)$ 的绝对误差仅随 τ 有小的变化。其结果是，随着 $C_A(\tau)$ 衰减至零，时间相关函数的相对误差迅速增加。在此推导中，已假定各个 τ 的总样本数目是相同的，一旦对于一较大的 τ 只有（很多）小样本，此方法即不成立。实际上，如果相对于大的 τ 值有许多小样本，我们会怀疑这些值是否可靠。

应予强调指出，前述的误差估值只是近似的，因为它有赖于高斯近似式的正确性。在特殊的情形中（例如对于粒子速度的涨落），众所周知，与高斯近似式的误差将出现。但是这些（我们熟知的）误差常常不大。根据高斯近似得到的误差估算有正确的数量级似乎是可能的。然而，没有什么证据可以支持或者反驳这个观点。

对集中和单个分子时间相关函数中的统计误差的更详细的讨论能在文献 [356, 357] 中发现。模拟中计算统计误差的系统方法在文献 [358, 19] 中已讨论了。

D3 块 平 均

上节表明，据时间相关函数本身的知识，我们能估算时间相关函数中的统计误差。因此不需要额外的工作来得到误差估计。但是正如 D1 节所讨论，为了得到一个静态量的误差估计，必须计算该量的时间相关函数。因为计算时间相关函数的尝试比静态平均需要的尝试更大，所以常常通过研究所谓的块平均行为来估算静态量的统计误差。一个块平均是有限时间 t_B 上的简单时间平均

$$\overline{A}_B \equiv \frac{1}{t_B} \int_0^{t_B} A(t) dt$$

模拟期间，对一给定的块长 t_B ，我们能容易地计算块平均。模拟完成之后，能计算长为 $n \times t_B$ 的块平均。其方法是通过求长为 t_B 的几个邻接块的块平均的平均。对一给定的 t_B ，考察块平均的方差：

$$\sigma^2(\bar{A}_B) = \frac{1}{n_B} \sum_{b=1}^{n_B} (\bar{A}_B - \langle A \rangle)^2$$

如果 t_B 比相关时间 t_A^c 更大，则据 D1 节知识可得

$$\sigma^2(\bar{A}_B) = (\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2) \frac{t_A^c}{t_B} \quad (D3-1)$$

但是我们并不知道 t_A^c ，因此我们可以计算乘积

$$P(t_B) \equiv t_B \times \frac{\sigma^2(\bar{A}_B)}{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}$$

在 $t_B \gg t_A^c$ 限制下， $P(t_B)$ 必须趋向于 t_A^c 。因此可画 $P(t_B)$ 随 t_B 变化的图像 [或者，更方便的是 $1/P(t_B)$ 随 $1/t_B$ 变化的图像]，并估算 $t_B \rightarrow \infty$ 时， $P(t_B)$ 的极限。这使得我们能估算 t_A^c ，从而能估算 $\bar{A}$ 的误差。块平均的分析是一强有力的工具。该工具可以确定模拟是否进行得足够长以致于可以得到某些特殊量的可靠估算。在 $t_B = \tau$ 的限制下，如果发现 $P(t_B)$ 还是强烈地依赖于 t_B ，则知我们运行程序的时间太短。

由 Flyvbjerg 和 Petersen^[78]开发的另一种方法可以估算模拟的统计误差。令 $A_1, A_2 \cdots A_L$ 是我们想知道其系综平均和统计误差的涨落量 A 的 L 个连续样本。假设体系平衡后，所有 L 个样本被得到，则系综平均可由下式估算

$$\langle A \rangle \approx \bar{A} \equiv \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L A_i \quad (D3-2)$$

并且需对方差进行估计^[77]

$$\sigma^2(A) = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \approx \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L [A_i - \bar{A}]^2 \quad (D3-3)$$

如果所有 N 个样本不相关，则可用统计学中的标准公式计算此方差。但是模拟中这些样本是相关的，因此我们必须考虑其相关性。

蕴藏在 Flyvbjerg 和 Petersen 方法中的想法是将模拟数据分成几个连续的块，并计算每个块的平均。这些块平均将表明，如果块的尺度很大，则在两个连续块之间的相关性越来越小。在块之间没有明显相关的情形下，标准统计公式可以使用。作为块尺度函数的标准误差公式也可使用。此方法可得到一可靠的标准误差的估算。

为了解此方法的实际操作，考察下面把数据集 $A_1, A_2 \cdots A_n$ 转变成 $A'_1, A'_2 \cdots A'_{L'}$ 的变换。新数据集的尺度是原始集的一半

$$A'_i = 0.5(A_{2i-1} + A_{2i})$$

其中

$$L' = 0.5L$$

注意到新集合的平均 $\overline{A'}$ 和原集合的平均是相同的。 $\overline{A'}$ 的方差为

$$\sigma^2(A') = \langle A'^2 \rangle - \langle A' \rangle^2 = \frac{1}{L'} \sum_{i=1}^{L'} A_i'^2 - \overline{A'}^2$$

继续执行这种块操作，如果模拟进行得足够长，平均 A'_i 将变得完全不相关。因此有下面的关系：

$$\frac{\sigma^2(A')}{L' - 1} \approx \text{Const.}$$

此常量被用作系综平均的方差估计。按相似的方法，也能计算 $\sigma^2(A')$ 中的统计误差。系综中的方差估计为

$$\sigma^2(A) \approx \frac{\sigma^2(A')}{L' - 1} \pm \sqrt{\frac{2\sigma^2(A')}{(L' - 1)^2}} \quad (\text{D3-4})$$

在实例研究 4-1 的 MD 模拟中，使用了此方法计算能量的标准误差。图 4-4 示意了作为块尺度函数的方差估计的典型图像。对于小的 M (M 是块操作数目)，数据是相关的。如果这时进行块操作，方差将增加。对于仅有几个样本的大 M ，估算的 $\sigma^2(A)$ 的统计误差将很大。在两者之间的平稳时期将得到所要求的 $\sigma^2(A)$ 值。

附录 E 积分方法

E1 高阶方法

预测-校正算法的基本思想是用 t 时刻位置和其初始的 n 阶导数的信息来预测在 $t + \Delta t$ 时刻位置和其初始的 n 阶导数, 然后计算在预测位置的力 (及加速度)。随后, 我们可发现这些加速度并不等于预测值。因此, 调整对加速度的预测以接近事实。在观测到的预测加速度和观测加速度间的不一致的基础上, 再进一步尝试改进对位置及其 $n - 1$ 阶导数的估计。这是预测-校正算法的校正部分。应用这一校正的精确“处方”是精度与稳定性的折中。这里不企图证明校正部分的形式, 仅是展示预测-校正算法的一个具体例子。

考虑在 $t + \Delta t$ 时刻某给定粒子坐标的 Taylor 展开式

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \Delta t \frac{\partial r}{\partial t} + \frac{\Delta t^2}{2!} \frac{\partial^2 r}{\partial t^2} + \frac{\Delta t^3}{3!} \frac{\partial^3 r}{\partial t^3} + \dots$$

使用记号

$$x_0(t) \equiv r(t)$$

$$x_1(t) \equiv \Delta t \frac{\partial r}{\partial t}$$

$$x_2(t) \equiv \frac{\Delta t^2}{2!} \frac{\partial^2 r}{\partial t^2}$$

$$x_3(t) \equiv \frac{\Delta t^3}{3!} \frac{\partial^3 r}{\partial t^3}$$

可以通过 $x_3(t + \Delta t)$ 写出对 $x_0(t + \Delta t)$ 的如下的预测

$$x_0(t + \Delta t) \equiv x_0(t) + x_1(t) + x_2(t) + x_3(t)$$

$$\begin{aligned}x_1(t + \Delta t) &= x_1(t) + 2x_2(t) + 3x_3(t) \\x_2(t + \Delta t) &= 2x_2(t) + 3x_3(t) \quad (\text{E1-1}) \\x_3(t + \Delta t) &= x_3(t)\end{aligned}$$

既已有了 $x_0(t + \Delta t)$ ，就可计算在预测位置的力，计算 $x_2(t + \Delta t)$ 的校正值。记 $x_2^{\text{corrected}}$ 与 $x_2^{\text{predicted}}$ 的差为 Δx_2

$$\Delta x_2 = x_2^{\text{corrected}} - x_2^{\text{predicted}}$$

现在可以通过 x_3 写出对 x_0 的如下的预测

$$x_n^{\text{corrected}} = x_n^{\text{predicted}} + C_n \Delta x_2 \quad (\text{E1-2})$$

式中 C_n 是常数，对某给定阶的算法其值固定。正如所示， C_n 的值使得算法在精度与稳定性间达到最佳折中。例如对五阶预测-校正算法（即 x_0 至 x_4 ）， C_n 的值为

$$C_0 = \frac{19}{120}, C_1 = \frac{3}{4}, C_2 = 1, C_3 = \frac{1}{12}, C_4 = \frac{1}{12}$$

可迭代预测及校正步骤直至自洽。然而这么做并没有什么意义，因为①每次迭代需要一个力的计算。用较短的时间步长进行同样机时的计算，且只有一次迭代。②即便迭代预测-校正算法至收敛，也仍得不到准确的轨迹：对一个 n 阶预测-校正算法，误差仍在 Δt^n 数量级。这就是为什么通过较短的时间步长而不是通过在固定的 Δt 下迭代收敛来得到更高的准确度。

E2 Nose-Hoover 算法

如 6.1.2 节中所讨论，用 Hoover 公式来实现 Nose 热浴是有利的。运动方程为式 (6.1-24) ~ 式 (6.1-27)。既然速度也出现在式 (6.1-25) 的右边，该方法不能直接以速度 Verlet 算法来实现（见 4.3 节）。在一个标准的恒 N ， V ， E 模拟中，速度 Verlet 算法形式如下：

$$\begin{aligned}r(t + \Delta t) &= r(t) + v(t)\Delta t + \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2 \\v(t + \Delta t) &= v(t) + \frac{f(t + \Delta t) + f(t)}{2m}\Delta t\end{aligned}$$

当对运动方程式 (6.1-24) ~ 式 (6.1-26) 使用该方法时, 可得

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i(t)\Delta t + [f_i(t)/m_i - \xi(t)v_i(t)] \frac{\Delta t^2}{2} \quad (\text{E2-1})$$

$$v_i(t + \Delta t) = v_i(t) + [f_i(t + \Delta t)/m_i - \xi(t + \Delta t)v_i(t + \Delta t) + f_i(t)/m_i - \xi(t)v_i(t)] \frac{\Delta t}{2} \quad (\text{E2-2})$$

$$\ln s(t + \Delta t) = \ln s(t) + \xi(t)\Delta t + \left(\sum_i m_i v_i^2(t) - gT \right) \frac{\Delta t^2}{2Q} \quad (\text{E2-3})$$

$$\xi(t + \Delta t) = \xi(t) + \left\{ \left[\sum_i m_i v_i^2(t + \Delta t) - gT \right] + \left[\sum_i m_i v_i^2(t) - gT \right] \right\} \frac{\Delta t}{2Q} \quad (\text{E2-4})$$

速度 Verlet 算法的第一步执行起来并无困难。在第二步中, 我们首先更新速度, 用老的“力”得到中间值 $v(t + \Delta t/2) \equiv v'$ 。然后我们必须用新的“力”更新 v'

$$v_i(t + \Delta t) = v'_i + [f_i(t + \Delta t)/m_i - \xi(t + \Delta t)v_i(t + \Delta t)] \frac{\Delta t}{2} \quad (\text{E2-5})$$

$$\xi(t + \Delta t) = \xi' + \left[\sum_i m_i v_i^2(t + \Delta t) - gT \right] \frac{\Delta t}{2Q} \quad (\text{E2-6})$$

在这两个式子中, $v_i(t + \Delta t)$ 和 $\xi(t + \Delta t)$ 出现在方程的左边和右边, 不能精确迭代[●]。因此, Nose-Hoover 算法通常用预测-校正算法来实现。事实上对与速度相关的力, Verlet 型算法的大多数优点失去了。然而如我们在算法 E-1 中所示, 速度 Verlet 算法仍可使用。

● 对于谐振子, 可得到解析解 (见实例研究 6-3)。

算法 E-1 运动方程: Nose-Hoover 热浴 A

subroutine integratel(f,en,temp)	积分运动方程: Nose-Hoover 热浴
v2 = 0	第一步, 速度 Verlet 算法
do i = 1, npart	
fi = f(i) - xi * v(i)	Nose-Hoover
x(i) = x(i) + dt * (v(i) + dt * fi/2)	更新当前时间的位置
v2 = v2 + v(i) * * 2	
v(i) = v(i) + delt * fi/2	第一次更新速度
enddo	
fs = (v2 - g * temp)/q	
s = s + dt * (xi + dt * fs/2)	更新 s
xi = xi + dt * fs/2	更新 $\xi(x_i)$
return	
end	

算法注解

这一子程序进行速度 Verlet 算法的第一步。

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i(t)\Delta t + [f_i(t)/m_i - \xi(t)v_i(t)] \frac{\Delta t^2}{2}$$

$$v_i(t') = v_i(t) + [f_i(t)/m_i - \xi(t)v_i(t)] \frac{\Delta t}{2}$$

$$s(t + \Delta t) = s(t) + \xi(t)\Delta t + \left[\sum_i m_i v_i^2(t) - gT \right] \frac{\Delta t^2}{2Q}$$

$$\xi(t') = \xi(t) + \left[\sum_i m_i v_i^2(t) - gT \right] \frac{\Delta t}{2Q}$$

数值解方程(E2-5)和(E2-6)是相对简单的,因此仍可用速度 Verlet 算法。必须解的方程的形式为

$$h_i(v_i, \xi) = v'_i + [f_i/m_i - \xi v_i] \frac{\Delta t}{2} - v_i = 0$$

$$h_{N+1}(v_i, \xi) = \xi' + \left[\sum_i m_i v_i^2 - gT \right] \frac{\Delta t}{2Q} - \xi = 0$$

方程中对所有 ξ 和 v_i , 省去了 $(t + \Delta t)$ 。解该方程的一个可能方法是 Newton-Raphson 方法^[30], 即对 h_i 进行最低阶的 Taylor 展开

$$h_i(x + \delta x) = h_i(x) + \sum_{j=0}^N \frac{\partial h_i(x)}{\partial x_j} \delta x_j$$

接下来对 $i = 1, \dots, N$, 我们定义 $x_i = v_i$, 对 $i = N + 1$, 我们定义 $x_i = \xi$ 。在每次迭代中, 对每个 i 必须求解

$$\sum_{j=1}^{N+1} \frac{\partial h_i(x)}{\partial x_j} \delta x_j = -h_i(x) \quad (\text{E2-7})$$

大多数一般情况下, 这包括对 $N \times N$ 矩阵的求逆。有时矩阵的简单形式以至于可以数值解方程 (E2-7)。偏导数为

$$\frac{\partial h_i(x)}{\partial x_j} = \begin{cases} a = -1 & i = N+1, j = N+1 \\ b_j = m_j v_j \Delta t / Q & i = N+1, j \neq N+1 \\ c_i = -v_i \Delta t / 2 & i \neq N+1, j = N+1 \\ d = -\xi \Delta t / 2 - 1 & i \neq N+1, j = N \\ 0 & \text{其他} \end{cases}$$

代入式 (E2-7), 对 $i=0$ 和 $i>0$ 各自得到如下的方程:

$$c_i \delta x_{N+1} + d \delta x_i = -h_i$$

$$a \delta x_{N+1} + \sum_{j=1}^N b_j \delta x_j = -h_{N+1}$$

这些方程有如下解:

$$\delta x_{N+1} = \frac{h_{N+1} d - \sum_{i=1}^N h_i b_i}{-ad + \sum_{i=1}^N b_i c_i} \quad (\text{E2-8})$$

$$\delta x_i = \frac{1}{d} (h_i - c_i \delta x_{N+1}) \quad (\text{E2-9})$$

有了这些方程, 人们能够很有效地实现 Newton-Raphson 方法^[30]。在算法 E-1 和 E-2 中, 给出了实例。与算法 6-2 相比, 积分被分成两个单独的子程序, 每一个对应着速度 Verlet 算法的每一步。对 Lennard-Jones 流体 (见实例研究 6-2), 发现大约 3 次迭代后, 结果已收敛至百亿分之一的精度。

算法 E-2 运动方程: Nose-Hoover 热浴 B

subroutine integrate2(f,en,temp)	积分运动方程: Nose-Hoover 热浴
v2 = 0	第二步, 速度 Verlet 算法


```

do i = 1, npart
    vn(i) = v(i)
    v2 = v2 + vn(i) * * 2
enddo
xin = xi
ready = .false.
do while( .not. ready)
    xio = xin
    delxi = 0
    do i = 1, npart
        vo(i) = vn(i)
        h(i) = vo(i) - v(i) - (f(i) -
+      xio * vo(i)) * dt/2
        bi = vo(i) * dt/q
        delxi = delxi - h(i) * bi
    enddo
    d = - xio * dt/2 - 1
    h(0) = xio - xin + d * ( - v2 - g * temp) *
+      dt/(2 * q)
    cibi = - v2 * dt * * 2/(2 * q)
    delxi = (delxi + h(0) * d)/(d - cibi)
    xin = xio + delxi
    v2 = 0
    do i = 1, npart
        ci = - vo(i) * dt/2
        vn(i) = vo(i) + (h(i) - ci * delxi)/d
        v2 = v2 + vn(i) * * 2
    enddo
    ready = .true.
    i = 0
    do while(i. le. npart. and. ready)
        i = i + 1
        if(i. le. npart) then

```

开始 Newton-Raphson 循环

存储先前值

解式 (E2-7)

式 (E2-8)

ξ 的新估值

v_i 的新估值

式 (E2-9)

测试收敛

```

        if(abs((vn(i) - vu(i))/vn(i))
+         .gt.err)ready = .false.
        else
            if(abs((xin - xio)/xin).gt.err)
+             ready = .false.
        endif
    enddo
enddo
do i = 1,npart
    v(i) = vn(i)                                收敛的速度
enddo
xi = xin
ham = en + v2/2 + (xi * * 2 * q)/2 + g * temp *    守恒量
s
return
end

```

算法注解

1) 这一子程序进行速度 Verlet 算法的第二步。

$$v_i(t + \Delta t) = v_i(t') + [f_i(t + \Delta t)/m_i - \xi(t + \Delta t)v_i(t + \Delta t)]\frac{\Delta t}{2}$$

$$\xi(t + \Delta t) = \xi(t') + \left[\sum_i m_i v_i^2(t + \Delta t) - gT \right] \frac{\Delta t}{2Q}$$

Newton-Raphson 法被用来数值解运动方程。

2) 式 (6.1-28) 中定义的 ham 是一个需守恒的量, 因此是算法的一个有用的检验。

3) err 为收敛准则。

对 6.13 节中讨论的谐振子, 不需要上述的迭代方案。将式 (E2-6) 代入式 (E2-5), 得到 v 的如下的三次方程:

$$a_3 v^3(t + \Delta t) + a_1 v(t + \Delta t) + a_0 = 0$$

且

$$a_3 = \frac{\Delta t^2}{4Q}$$

$$a_1 = [\xi(t') - gT] \frac{\Delta t^2}{4Q} - 1$$

$$a_0 = v(t') + \frac{\Delta t^2}{4Q} f(t + \Delta t)$$

注意, 假设 $m=1$, 且因为只有一个粒子, 省去了所有的下标。定义

$$q \equiv a_1 / (3a_3)$$

$$r \equiv a_0 / (2a_3)$$

如 $r^2 - q^3 > 0$, 则三次方程只有一个实根。

对足够小的 Δt ,

$$a_3 r^2 \approx v(t)^2 / 2$$

$$a_3 q^3 \approx -1/3$$

由于 $a_3 > 0$, 这保证了只有一个实根, 为

$$v(t + \Delta t) = -\text{sign}(r)$$

$$\left[\left(\sqrt{(r^2 + q^3)} + |R| \right)^{\frac{1}{3}} + \frac{q}{\left(\sqrt{(r^2 + q^3)} + |R| \right)^{\frac{1}{3}}} \right]$$

可将此式代入到关于 $\xi(t + \Delta t)$ 的表达式 (E2-6) 中。

E3 Nose-Hoover 链

在最初的 Nose-Hoover 算法中 (见 E2 节), 必须对速度 Verlet 算法的第二步采用迭代方法。事实上, 仍有可能再设计一个有效的 Newton-Raphson 方法来求解速度 Verlet 运动方程。

对含 M 个单元的 Nose-Hoover 链, 必须考虑一组 $N + M$ 个方程, 形式为:

$$\sum_{j=1}^{N+M} \frac{\partial h_i(x)}{\partial x_j} \delta x_j = -h_i(x)$$

式中 x_i 定义为某粒子的速度 v_i , $i \in [1, N]$, 且为热力学摩擦系数 ξ_j , $j \in [N+1, N+M]$ 。对 $i \in [1, N]$, h_i 定义为

$$h_i(v_i, \xi_1) = v_i' + [f_i/m_i - \xi_1 v_i] \frac{\Delta t}{2} - v_i$$

对 $i \in [N+1, N+M]$, 有

$$h_{N+1}(v_i, \xi_1, \xi_2) = \xi_1 + \left[\sum_i \frac{m_i v_i^2 - gT}{Q_1} - \xi_1 \xi_2 \right] \frac{\Delta t}{2} - \xi_1$$

$$h_{N+j}(\xi_{j-1}, \xi_j, \xi_{j+1}) = \xi_j + \left[\frac{Q_{j-1} \xi_{j-1}^2 - T}{Q_j} - \xi_1 \xi_2 \right] \frac{\Delta t}{2} - \xi_j$$

$$h_{N+M}(\xi_{M-1}, \xi_M) = \xi_M + \left[\frac{Q_M \xi_{M-1}^2 - T}{Q_M} \right] \frac{\Delta t}{2} - \xi_M$$

这导致了如下的一组 $N + M$ 个方程

$$d \delta x_i + c_i \delta x_{N+1} = -h_i$$

...

$$\sum_{j=1}^N b_j \delta x_j + g_1 \delta x_{N+1} + e_1 \delta x_{N+2} = -h_{N+1}$$

...

$$f_j \delta x_{N+j-1} + g_j \delta x_{N+j} + e_j \delta x_{N+j+1} = -h_{N+j}$$

...

$$f_M \delta x_{N+M-1} + g_M \delta x_{N+M} = -h_{N+M}$$

且

$$d = -\xi_1 \frac{\Delta t}{2} - 1$$

$$c_i = -v_i \frac{\Delta t}{2}$$

$$b_i = 2m_i v_i \frac{\Delta t}{2Q_1}$$

$$g_j = -\xi_{j+1} \frac{\Delta t}{2} - 1$$

$$g_M = -1$$

$$e_j = -\xi_j \frac{\Delta t}{2}$$

$$f_j = \xi_{j-1} \frac{Q_{j-1} \Delta t}{Q_j}$$

对 $i \in [1, N]$, 方程可写为

$$\sum_{j=1}^N b_j \delta x_j + \sum_{j=1}^N \frac{b_j c_j}{d} \delta x_{N+1} = - \sum_{j=1}^N \frac{b_j h_j}{d}$$

将这一表达式代入到 $i = N + 1$ 的方程,且用 ξ_j 替换 x_{N+j} ,得到

$$\begin{aligned} g_1^* \delta \xi_1 + e_1 \delta \xi_2 &= -h_{N+1}^* \\ &\dots \\ f_j \delta \xi_{j-1} + g_j \delta \xi_j + e_j \delta \xi_{j+1} &= -h_{N+j}^* \\ &\dots \\ f_M \delta \xi_{M-1} + g_M \delta \xi_M &= -h_{N+M}^* \end{aligned}$$

且

$$\begin{aligned} g_1^* &= g_1 - \sum_{j=1}^N \frac{b_j c_j}{d} \\ -h_{N+1}^* &= -h_{N+1} + \sum_{j=1}^N \frac{b_j h_j}{d} \end{aligned}$$

这表明我们可以将 $N+M \times N+M$ 矩阵求逆的问题简化为 $M \times M$ 矩阵求逆的问题。由于该 $M \times M$ 矩阵为对角矩阵,因此求逆只需 $O(M)$ 运算^[30]。

附录 F 参 考 态

巨正则系综模拟

在巨正则系综模拟中，温度和化学势是固定的。然而，在实验时通常是压力，而非化学势固定。为了比较实验数据和模拟结果，计算对应于给定化学势和温度的压力是必要的。

(1) 预备知识

N, V, T 系综中 N 原子体系的配分函数为

$$Q(N, V, T) = \frac{V^N}{\Lambda^{3N} N!} \int \exp[-\beta U(s^N)] ds^N \quad (\text{F1-1})$$

式中 s^N 是 N 粒子的标度坐标。和配分函数相关的自由能为

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Q(N, V, T)$$

则化学势为

$$\mu \equiv \frac{\partial F}{\partial N} = -\frac{1}{\beta} \ln [Q(N+1, V, T)/Q(N, V, T)] \quad (\text{F1-2})$$

对每个分子由 M 个原子组成的 N 分子体系，配分函数为

$$Q(N, M, V, T) = \frac{q(T)^N V^N}{N!} \prod_{i=1}^M \int \exp[-\beta U(s_i^N)] ds_i^N \quad (\text{F1-3})$$

式中 $q(T)$ 是分子配分函数中 [对单原子， $q(T) = \Lambda^{-3}$] 动量积分的那部分贡献， s^N 是分子中原子的笛卡儿坐标。应该强调的是，在写式 (F1-3) 时作了以下假设：在分子内部坐标中没有“硬”约束。在有硬约束的情形下，式 (F1-3) 中的积分将包含一个雅可比行列式 (见 10.1 节)。

(2) 理想气体

在零密度的极限下，任何体系的行为都将如同理想气体。此极限下只有分子内部相互作用对总势能有贡献

$$U \approx \sum_{i=1}^N U^{\text{intra}}(i)$$

对由没有相互作用的原子组成的体系，配分函数 (F1-1) 简化为

$$Q_{\text{IG}}(N, V, T) = \frac{V^N}{\Lambda^{3N} N!} \quad (\text{F1-4})$$

则该理想原子体系的化学势定义为

$$\mu_{\text{id. gas}} = \mu_{\text{id. gas}}^0 + k_B T \ln \rho \quad (\text{F1-5})$$

参考态的化学势定义为

$$\mu_{\text{id. gas}}^0 \equiv k_B T \ln \Lambda^3 \quad (\text{F1-6})$$

对没有相互作用的分子组成的气体，配分函数 (F1-3) 简化为：

$$Q_{\text{id. gas}}(N, M, V, T) = \frac{q(T)^N V^N}{N!} \left\{ \prod_{i=1}^M \int \exp[-\beta U^{\text{intra}}(s_i)] ds_i \right\}^N \quad (\text{F1-7})$$

代入式 (F1-2)，得化学势

$$\mu_{\text{id. gas}} = \mu_{\text{id. gas}}^0 + k_B T \ln \rho \quad (\text{F1-8})$$

式中参考化学势定义为

$$\begin{aligned} \beta \mu_{\text{id. gas}}^0 &\equiv -\ln q(T) + \beta \mu_{\text{intra}}^0 \\ &= -\ln q(T) - \ln \left[\prod_{i=1}^M \int \exp[-\beta U^{\text{intra}}(s_i)] ds_i \right] \end{aligned} \quad (\text{F1-9})$$

注意， $\mu_{\text{id. gas}}^0$ 仅与温度有关，在任意给定的温度下，它只是作为化学势的一个恒定的移位，并不影响体系的宏观热力学性质。

(3) 巨正则模拟

在巨正则模拟中，常使用以下接受准则（见 5.6.2 节）。插入分子时

$$P_{\text{acc}}(N \rightarrow N+1) = \min \left[1, \frac{V q(T) \exp(-\beta \mu_{\text{intra}}^0)}{N+1} \exp \{ \beta [\mu^B - U(N+1) + U(N)] \} \right]$$

删除分子时

$$P_{\text{acc}}(N \rightarrow N-1) =$$

$$\min \left[1, \frac{N}{q(T) \exp(-\beta \mu_{\text{intra}}^0) V} \exp \{ -\beta [\mu^B + U(N-1) - U(N)] \} \right]$$

这些方程是以在相同的化学势下粒子和包含相同分子的粒子源交换分子这一思想为基础，仅仅不同的是粒子源中的分子没有相互作用。在实际研究中（如吸附），这意味着稀薄气相和稠密液相处于相平衡。不过，我们对气相的绝对化学势不感兴趣。很明显，绝对压力是个重要变量。和化学势相关的粒子源的压力为

$$\begin{aligned} \beta \mu^B &= \beta \mu_{\text{id. gas}}^0 + \ln \rho \\ &= \beta \mu_{\text{id. gas}}^0 + \ln (\beta p_{\text{id. gas}}) \end{aligned} \quad (\text{F1-10})$$

将上式代入接受准则得

$$P_{\text{acc}}(N \rightarrow N+1) = \min \left[1, \frac{V \beta p_{\text{id. gas}}}{N+1} \exp \{ -\beta [U(N+1) - U(N)] \} \right] \quad (\text{F1-11})$$

此式表达的是插入分子的情形，对删除分子的情形有类似的表达式。换句话说，如果实验条件是所考察体系和行为接近于理想气体的粒子源处在相平衡下，则尝试移动的接受准则只含有该理想气体的压力。关于参考态的所有信息将被消去（像期望的那样）。

如果粒子源的压力太高，以至于理想气体定律不成立，则不得不使用某状态方程对粒子源的化学势和压力进行关联：

$$\beta \mu^B = \beta \mu_{\text{id. gas}}^0 + \ln(\beta p / \phi) \quad (\text{F1-12})$$

式中 ϕ 是粒子源中流体的逸度系数。该逸度系数可直接由粒子源气相状态方程计算而得。值得注意的是，该逸度系数是温度和压力的函数。总之，对非理想气体，应调用 p/ϕ 来替代接受准则 (F1-11) 中的 $p_{\text{id. gas}}$ 。

附录 G Gibbs 系综中的统计力学

新系综的引入产生了一个问题：该系综是否为“合适的系综”，即它是否能产生和一般系综一样的结果。为此，使用 8.1.1 节中推导的配分函数式 (8.1-1) 来定义自由能。使用自由能可以证明，在热力学极限时，Gibbs 系综和正则系综是等价的，该证明给出了此方法工作的要点。证明之前，我们先列出几组正则系综中自由能的基本结果。

G1 Gibbs 系综自由能

(1) 正则系综的基本定义和结果

考察一个在温度 T 下，体积 V 内的 N 粒子体系（正则系综）。配分函数定义为（见 Ruelle^[359]）

$$Q(N, V, T) \equiv \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int_V \exp[-\beta U(N)] d\mathbf{r}^N \quad (\text{G1-1})$$

在热力学极限时，自由能密度定义为

$$f(\rho) \equiv \lim_{V \rightarrow \infty} f_V(\rho) \equiv \lim_{\substack{V \rightarrow \infty \\ N/V = \rho}} -\frac{1}{\beta V} \ln Q_{N, V, T}$$

式中 $\rho = N/V$ 是体系的数密度。对固定粒子数目的体系

$$Q(N, V, T) = \exp\{-\beta V[f(\rho) + o(V)]\} \quad (\text{G1-2})$$

式中 $g(V) = o(V)$ 表示当 $V \rightarrow \infty$ 时 $g(V)/V \rightarrow 0$ 。在热力学极限下，可通过自由能导出正则系综的许多感兴趣的性质。

例如，我们能证明自由能是密度的凸函数^[359]

$$f[x\rho_1 + (1-x)\rho_2] \leq xf(\rho_1) + (1-x)f(\rho_2) \quad (\text{G1-3})$$

对每个 ρ_1, ρ_2 和 x ，式中 $0 \leq x \leq 1$ 。如果 $\rho_g \leq \rho_1 \leq \rho_2 \leq \rho_1$ （式中

ρ_g 和 ρ_l 分别表示共存相中气相密度和液相密度), 则在一阶相变情形下, 该式成立。

另一个有趣的结果是著名的鞍点理论^[360] (也叫最速下降法), 它是这一部分内容的核心。该理论基于这一观察, 即对于平衡时的宏观体系 (N 非常大) 自由能密度偏离其最小值的概率非常小。因此当计算体系的系综平均时, 必须仅考虑自由能有最小值的那些贡献。假设 $Q(N, V, T)$ 为

$$Q(N, V, T) \equiv \int \exp[-\beta V(f_m(a_1, \dots, a_m) + o(V))] da_1, \dots, da_m$$

式中 $a_1, \dots, a_m$ 是表征体系热力学状态的变量, 进一步定义

$$f(\rho) \equiv \lim_{a_1, \dots, a_m} f_m(a_1, \dots, a_m)$$

假设 $f(a_1, \dots, a_m)$ 和 $o(V)$ 项满足几个^[360]对大多数统计力学都成立的条件。鞍点定理表明, 在热力学极限下体系的自由能等于 $f(\rho)$ 这一最小值, 即

$$\lim_{\substack{V \rightarrow \infty \\ N/V = \rho}} -\frac{1}{\beta V} \ln Q(N, V, T) = f(\rho) \quad (G1-4)$$

而且鞍点定理也能计算物理量 A 的系综平均

$$\langle A(a_1, \dots, a_m) \rangle_V \equiv \frac{1}{Q(N, V, T)} \int A(a_1, \dots, a_m) \exp[-\beta V[f_m(a_1, \dots, a_m) + o(V)]] da_1, \dots, da_m \quad (G1-5)$$

在热力学极限下, 该系综平均仅仅包含 $f_m(a_1, \dots, a_m)$ 有最小值的那些构型的贡献。定义最小值的集合 S 为

$$S = \{y_1, \dots, y_m \mid f_m(y_1, \dots, y_m) = \min_{a_1, \dots, a_m} f_m(a_1, \dots, a_m)\}$$

我们可以以方便的形式来表明鞍点定理, 即通过引入 $G(a_1, \dots, a_m) \geq 0$ 函数, 该函数在表面 S 上满足归一化条件

$$\int_S G(a_1, \dots, a_m) da_1, \dots, da_m = 1$$

因此, 对任意函数 A

$$\langle A(a_1, \dots, a_m) \rangle \equiv \lim_{V \rightarrow \infty} \langle A(a_1, \dots, a_m) \rangle_V$$

$$= \int_S G(a_1, \dots, a_m) A(a_1, \dots, a_m) da_1, \dots, da_m \quad (G1-6)$$

(2) Gibbs 系综中的自由能密度

在 8.1.1 节中的 Gibbs 系综被介绍成加入附加自由度的 NVT 系综。体系被分成两个互不作用的子体系。重写正则系综的配分函数 (G1-1), 得

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \sum_{n_1=0}^N \binom{N}{n_1} \int_0^V \int \exp \{-\beta [U(n_1) + U(N-n_1) + \text{两体积之间相互作用}]\} dV_1 d\mathbf{r}_1^{n_1} d\mathbf{r}_2^{N-n_1} \quad (G1-7)$$

该方程与 Gibbs 系综配分函数式 (8.1-1) 不同的是, 在式 (G1-1) 中, 子体系有相互作用。在短程相互作用情形下, 式 (G1-7) 中的指数项里的最后一项和表面项成正比。这表明两种体系在很多方面行为相似。下面将严格地证实这种想法。

按通常的方法, 定义 Gibbs 系综的自由能

$$\bar{f}(\rho) \equiv \lim_{\substack{V \rightarrow \infty \\ N/V = \rho}} -\frac{1}{\beta V} \ln \bar{Q}_{N, V, T} \quad (G1-8)$$

在 Gibbs 系综配分函数式 (8.1-1) 中, 代入式 (G1-1)

$$\bar{Q}(N, V, T) = \sum_{n_1=0}^N \int_0^V Q(n_1, V_1, T) Q(N-n_1, V-V_1, T) dV_1$$

引入 $x_1 = N_1/N$ 和 $y_1 = V_1/V$, 假设分子数目很大, 则

$$\bar{Q}(N, V, T) = NV \int_0^1 \int_0^1 \bar{Q}_N(x, y) dx dy$$

式中

$$\begin{aligned} \bar{Q}_N(x, y) &= Q_{xN, yV, T} Q_{(1-x)N, (1-y)V, T} \\ &= \exp \left\{ -\beta V \left[yf\left(\frac{x\rho}{y}\right) + (1-y)f\left(\frac{1-x}{1-y}\rho\right) + o(V) \right] \right\} \end{aligned}$$

注意, 该式中 $f(\rho)$ 是正则系综的自由能。因此, 能用上一节式 (G1-4) 中的鞍点定理来计算 Gibbs 系综的自由能密度

$$\bar{f}(\rho) = \min_{\substack{0 \leq x \leq 1 \\ 0 \leq y \leq 1}} \left[yf\left(\frac{x}{y}\rho\right) + (1-y)f\left(\frac{1-x}{1-y}\rho\right) \right] \equiv \min_{\substack{0 \leq x \leq 1 \\ 0 \leq y \leq 1}} \bar{f}(x, y)$$

此处必须寻找表面 S ，以使函数 $\bar{f}(x, y)$ 在表面 S 上有最小值。为此利用 $f(\rho)$ 是密度的凸函数 (G1-3)，对于 $\bar{f}(x, y)$ 可得

$$\bar{f}(x, y) \geq \left(y \frac{x}{y} \rho + (1-y) \frac{1-x}{1-y} \rho \right) = f(\rho) \quad (\text{G1-9})$$

首先考察仅有一相的情形。对于导致子体系密度 ρ_1 , ρ_2 和密度 ρ 不同的 x 和 y 的任意组合情形，将得到一更高的自由能。因此式 (G1-9) 中的等式当且仅当

$$\frac{x}{y} \rho = \frac{1-x}{1-y} \rho \text{ 或 } x = y$$

时成立。在只有一相情形下，当两个模拟盒子有一个和正则系综平衡密度相同的密度时，Gibbs 系综自由能有最小值（在热力学极限下）。因此表面 S 为

$$S = \{(x, y) | x = y\}$$

然后考察一阶相变情形。令 ρ 满足 $\rho_1 \leq \rho \leq \rho_g$ ，则可选择 x 和 y 使得

$$\rho_g \leq \frac{x}{y} \rho \equiv \rho_3 \leq \rho_1 \text{ 和 } \rho_g \leq \frac{1-x}{1-y} \rho \equiv \rho_4 \leq \rho_1 \quad (\text{G1-10})$$

此时式 (G1-3) 成立。对 $\bar{f}(x, y)$ 有

$$\begin{aligned} \bar{f}(x, y) &= y f(\rho_3) + (1-y) f(\rho_4) \\ &= f[y \rho_3 + (1-y) \rho_4] \end{aligned} \quad (\text{G1-11})$$

注意

$$y \rho_3 + (1-y) \rho_4 = \rho \quad (\text{G1-12})$$

式中

$$\bar{f}(x, y) = f(\rho)$$

如果 x 和 y 不满足式 (G1-10)，则可证明

$$\bar{f}(x, y) > f(\rho) \quad (\text{G1-13})$$

因此在一阶相变情形下，表面 S 为

$$S = \{(x, y) | \rho_g \leq \frac{x}{y} \rho \leq \rho_1, \rho_g \leq \frac{1-x}{1-y} \rho \leq \rho_1\} \quad (\text{G1-14})$$

结果表明一阶相变情形下，对于两个盒子中有汽液共存时的所有 x

和 y , (主体) Gibbs 自由能有最小值 (在热力学极限下)。

式 (G1-9) 和式 (G1-13) 表明, 在热力学极限下 Gibbs 自由能等于正则系综自由能。为了计算系综平均, 利用式 (G1-6) 来计算函数 $G(x, y)$ 。

在单相情形, $G(x, y)$ 有以下形式:

$$G(x, y) = g(x) \delta(x - y) \quad (\text{G1-15})$$

文献 [142] 附录证明, 对于理想气体, $g(x) = 1$ 。我们希望对有相互作用的气体, 上式仍成立。对于高温有限体系的模拟, 图 G-1 显示了平面上的概率图, 该图表明 $x \approx y$ 。

在两相情形, 体系将分成一个盒子中密度为 ρ_l 的液相和另一个盒子中密度为 ρ_g 的气相。

到此我们并未考虑盒子间汽液界面存在时的表面效应。当一个盒子中的密度在气相密度和液相密度之间时, 体系会形成气泡或液滴。(在热力学极限下) 和这些液滴相关的界面自由能对 Gibbs 系综的主体自由能可以忽略。而且, 该表面自由能是一种促使体系分成在一个盒子里为单一液相而在另一盒子里为单一气相的动力。

在自由能的表达式 (G1-2) 的第二重要的项中, 这些表面效应应考虑在表面张力所产生的项中, 该配分函数为

$$Q(N, V, T) = \exp \{ -\beta [V f(\rho) + \gamma A + o(A)] \} \quad (\text{G1-16})$$

式中 A 为界面的面积, γ 为界面张力。一般来说, 对三维体系, 该区域与 $V^{\frac{2}{3}}$ 成正比。使用 Gibbs 系综配分函数, 式 (G1-5) 可改写为

$$\langle A(x, y) \rangle_V =$$

$$\frac{\iint A(x, y) \exp \{ -\beta [V f(x, y) + \gamma V^{\frac{2}{3}} a(x, y) + o(V^{\frac{2}{3}})] \} dx dy}{Q(N, V, T)} \quad (\text{G1-17})$$

式中 $a(x, y)$ 是一个数量级为 1 的函数。

从鞍点定理可以知道, 对积分产生重要贡献的部分来自式

(G1-4) 定义的区域 S , 即

$$\begin{aligned} \langle A(x, y) \rangle_V &= \frac{\iint_S A(x, y) \exp\{-\beta[Vf(x, y) + \gamma V^{\frac{2}{3}}a(x, y) + o(V^{\frac{2}{3}})]\} dx dy}{\iint_S \exp\{-\beta[Vf(x, y) + \gamma V^{\frac{2}{3}}a(x, y) + o(V^{\frac{2}{3}})]\} dx dy} \\ &= \frac{\iint_S A(x, y) \exp\{-\beta[\gamma V^{\frac{2}{3}}a(x, y) + o(V^{\frac{2}{3}})]\} dx dy}{\iint_S \exp\{-\beta[\gamma V^{\frac{2}{3}}a(x, y) + o(V^{\frac{2}{3}})]\} dx dy} \end{aligned} \quad (G1-18)$$

再次应用鞍点定理

$$\langle A(x, y) \rangle_V \approx \frac{\iint_{S_A} A(x, y) \exp\{-\beta\gamma V^{\frac{2}{3}}a(x, y) + o(V^{\frac{2}{3}})\} dx dy}{\iint_{S_A} \exp\{-\beta\gamma V^{\frac{2}{3}}a(x, y) + o(V^{\frac{2}{3}})\} dx dy} \quad (G1-19)$$

和

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \langle A(x, y) \rangle_V = \iint_{S_A} G(x, y) A(x, y) dx dy \quad (G1-20)$$

式中表面 S_A 为

$$S_A = \{(x, y) | a(x, y) = \min_{\bar{x}, \bar{y}} a(\bar{x}, \bar{y})\} \quad (G1-21)$$

在无限体系中, 如果盒子 1 中仅包含气体 (液体) 而盒子 2 中仅包含液体 (气体), 则界面面积为 0。因此, 表面 S_A 仅包含相应于气相密度和液相密度的两点

$$S = \{(x, y) | \frac{x}{y} = \rho_l \text{ 和 } \frac{1-x}{1-y} = \rho_g \text{ 或 } \frac{x}{y} = \rho_g \text{ 和 } \frac{1-x}{1-y} = \rho_l\} \quad (G1-22)$$

对 $G(x, y)$, 可直接证明该表面为

$$G(x, y) = \frac{1}{2} \delta\left(x - \frac{\rho_g \rho_l - \rho_g}{\rho_l \rho_l - \rho_g}\right) \delta\left(y - \frac{\rho_l - \rho_g}{\rho_l - \rho_g}\right)$$

$$+ \frac{1}{2} \delta \left(x - \frac{\rho_l \rho_l - \rho}{\rho \rho_l - \rho_g} \right) \delta \left(y - \frac{\rho_l - \rho}{\rho_l - \rho_g} \right) \quad (\text{G1-23})$$

我们已经证明，由式 (G1-8) 定义的 Gibbs 系综自由能密度和正则系综自由能密度相等。而且在高温时 $x = y$ ，即 Gibbs 系综两子体系的密度是相等的，并且它们等于正则系综的密度 (见图 G-1)。

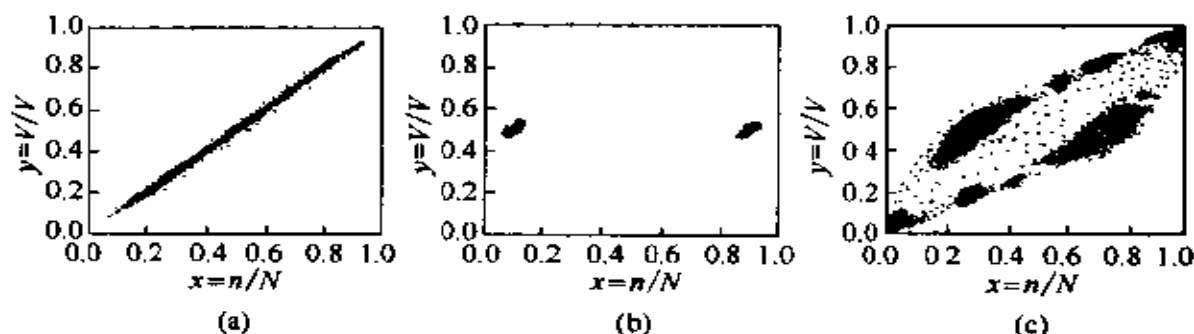


图 G-1 不同温度下 Lennard-Jones 流体在 x, y 平面上的概率图

$$x = n_1/N, y = V_1/V \text{ 和 } x = (N - n_1)/N, y = (V - V_1)/V$$

(a) 高温 ($T=10$); (b) 比临界温度低得多; (c) 比临界温度稍低

在一阶相变情形下，如果表面项不重要，则 x 和 y 限制在式 (G1-14) 定义的区域

$$\rho_g \leq \frac{x}{y} \rho \equiv \rho_3 \leq \rho_l \text{ 和 } \rho_g \leq \frac{1-x}{1-y} \rho \equiv \rho_4 \leq \rho_l \quad (\text{G1-24})$$

如果考虑表面效应，该表面 [式 (G1-24)] 退化为 x, y 平面上的两点。这两点的密度相应于正则系综中气相密度和液相密度。

把这些结果和实际模拟的有限体系的结果相比是有趣的。图 G-1 示意了低于临界温度的某温度的模拟结果。在这些条件下，表面退化为两点，这应和靠近临界点的模拟结果 (图 G-1) 非常相近。在这些条件下，对整个表面 S 进行抽样发现界面张力非常小。注意，由于该体系有限大小的影响，子体系密度比液相 (或气相) 密度更大或更小的涨落是可能的。

G2 Gibbs 系综的化学势

Gibbs 系综涉及的步骤之一是在某个盒子中插入分子，执行此

步时，必须计算该分子的能量（见第 8.1.3 节）。因为该能量相应于测试粒子的能量，我们就能使用 Widom 插入方法^[165]来计算化学势。此处值得注意的是，Gibbs 方法不需要计算化学势，而不至于花费新的努力^[141]。但是为了测试体系是否达到平衡或者为了和其他的结果进行比较，正确地计算单个相的化学势是重要的。最初的 Widom 表达式仅仅在 NVT 系综成立，而在其他的系综（见 7.2.1 节）中应用时必须修正。我们导出了 Gibbs 系综化学势的表达式，这时温度必须满足远小于平衡以后两盒子不发生变化的临界温度这个限制。对更一般的情形，参看文献 [196]。

如果重新标定和盒子长度有关的分子坐标，则 Gibbs 系综配分函数 (8.1-1) 为

$$\begin{aligned}\bar{Q}(N, V, T) &= \frac{1}{V\Lambda^{3N}N!} \sum_{n_1=0}^N \binom{N}{n_1} \int_0^V V_1^{n_1} (V - V_1)^{N-n_1} dV_1 \\ &\quad \times \int \exp[-\beta U_1(n_1)] ds_1^{n_1} \int \exp[-\beta U_2(N-n_1)] ds_2^{N-n_1} \\ &= \sum_{n_1=0}^N \int_0^V V_1^{n_1} (V - V_1)^{N-n_1} Q_1(n_1, V_1) Q_2(N-n_1, V - V_1) dV_1\end{aligned}\quad (\text{G2-1})$$

式中 $s = r/l$ 是分子的标度坐标， l 是放置分子的子体系盒子长度。 $Q_i(n_i, V_i)$ 是正则系综（见 G1 节）的配分函数。

盒子 1 的化学势定义为

$$\begin{aligned}\mu_1 &\equiv -k_B T \ln \sum_{n_1=0}^N \int_0^V V_1^{n_1} (V - V_1)^{N-n_1} dV_1 \\ &\quad \times \left[\frac{Q_1(n_1 + 1, V_1)}{Q_1(n_1, V_1)} \right] Q_2(N - n_1, V - V_1) \quad (\text{G2-2})\end{aligned}$$

对于盒子 1 来说，配分函数比为

$$\frac{Q_1(n_1 + 1, V_1)}{Q_1(n_1, V_1)} = \frac{V_1}{(n_1 + 1)\Lambda^3} \frac{\int \exp[-\beta U_1(n_1 + 1)] ds_1^{n_1+1}}{\int \exp[-\beta U_1(n_1)] ds_1^{n_1}}$$

$$= \frac{V_1}{(n_1 + 1)\Lambda^3} \frac{\int \exp[-\beta \Delta U_1^+] \exp[-\beta U_1(n_1)] ds_1^{n_1}}{\int \exp[-\beta U_1(n_1)] ds_1^{n_1}} \quad (\text{G2-3})$$

式中我们使用了以下注释：

$$U_1(n_1 + 1) = \Delta U_1^+ + U_1(n_1)$$

式中 ΔU_1^+ 为盒子 1 中虚拟 (ghost) 粒子的测试粒子能量。可改写 (G2-2) 为局限于盒子 1 的系综平均

$$\mu_1 \equiv -k_B T \ln \frac{1}{\Lambda^3} \left\langle \frac{V_1}{n_1 + 1} \exp[-\beta \Delta U_1^+] \right\rangle_{\text{Gibbs, box1}} \quad (\text{G2-4})$$

式中 $\langle \dots \rangle_{\text{Gibbs, box1}}$ 表示局限于盒子 i 的 Gibbs 系综的系综平均 (注：如果模拟期间两个盒子不发生改变，则如此定义系综平均十分贴切^[196])。

附录 H 一些通用算法

这一附录描述应用于正文中的一些算法。

算法 H-1 尝试方向的选择

SUBROUTINE select(w,sumw,n)	以概率 $P(i) = w(i) / \sum_j w(j)$
	选择一尝试位置
ws = ranf()*sumw	
cumw = w(1)	
n = 1	
do while (cumw.lt.ws)	
n = n + 1	
Cumw = cumw + w(n)	
enddo	
return	n 为被选择的尝试位置
end	

算法注解

- 1) 这一子程序以概率 $P(i) = \frac{w(i)}{\sum_{j=1}^k w(j)} = \frac{w(i)}{\text{sumw}}$ 选取一尝试位置。
- 2) 注意：对于较大的 k 值，二等分^[30]较为有效。

算法 H-2 单位球上的随机矢量

SUBROUTINE ranor(bx,by,bz)	在单位球上产生一随机矢量
ransq = 2.	
do while (ransq.ge.1)	
ranl = 1.0 - 2.*ranf()	

```

ran2 = 1.0 - 2.*ranf()
ransq = ran1*ran1 + ran2*ran2
enddo
ranh = 2.*sqrt(1. - ransq)
bx = ran1*ranh

```

算法注解

这一算法基于文献 [19] (p.349)。

算法 H-3 用一维谐振弹簧产生键长

SUBROUTINE bondl(l)	以一维谐振弹簧的方式产生键长
sigma = sqrt(1./(2.*beta*kv))	$\beta = 1/k_B T$
a = (10. + 3.*sigma)**2	
ready = .false.	
do while (.not.ready)	
call gauss(sigma,10,1)	用 Gauss 分布(即正态分布)产生 l
if (ranf().le.l*a)	用平均值 l_0 及标准偏差 sigma 来
ready = .true.	校正不真实的 Gauss 函数
enddo	
return	n 为被选择的尝试位置
end	

算法注解

键长分布如下:

$$p(l) \propto \exp[-0.5\beta k_v(l-l_0)^2] \quad dl \propto l^2 \exp[-0.5\beta k_v(l-l_0)^2] \quad dl$$

这一分布接近于由 gauss (算法 H-4) 产生的 Gauss 函数,但它是不标准的 Gauss 函数。因此应用文献 [19] (p.349) 的方法来校正这一 Gauss 分布。

算法 H-4 Gauss 分布

SUBROUTINE gauss(sigma,10,1)	用平均 l_0 及标准偏差 σ 产生 Gauss 分布 l
r=2.	
do while (r.ge.2)	
v1 = 2.*ranf() - 1.	
v2 = 2.*ranf() - 1.	

```

r=v1*v1 + v2*v2
enddo
l=v1*sqrt( - 2.*log(r)/(r))           l 为零平均单位偏差
l= 10 + sigma*l
return
end

```

算法注解

这一算法基于文献 [30] (p.203) 的数值方法。

算法 H-5 键角的产生

SUBROUTINE bonda(xn,b,i)	产生反映分子内部相互作用的键角
ready = .false.	
do while (.not.ready)	
call ranor(b)	球上的单位矢量
dx1x2 = xn(i-1) - xn(i-2)	矢量 $r_{21} = r_{i-1} - r_{i-2}$
dx1x2 = dx1x2/ dx1x2	标准化矢量
phi = acos(b*dx1x2)	计算键角 ϕ
ubb = ubb(phi)	计算键能
if (ranf().lt.exp(- beta*ubb))	拒绝测试
+ ready = .true.	
enddo	
return	
end	

算法注解

这一算法应用了“接受-拒绝”法^[30]。子程序 ranor 用于在单位球上产生一随机矢量，函数 ubb 用于计算给定键角下的键能。

算法 H-6 键角及扭曲角的产生

SUBROUTINE tors_bonda(xn,b,i)	在单位球上产生反映键能及键扭曲能的键角及扭曲角矢量
ready = .false.	
do while (.not.ready)	
call ranor(b)	球上的单位矢量

$dx1x2 = xn(i-1) - xn(i-2)$	矢量 $r_{21} = r_{i-1} - r_{i-2}$
$dx1x2 = dx1x2 / dx1x2 $	标准化矢量
$dx2x3 = xn(i-2) - xn(i-3)$	矢量 $r_{23} = r_{i-2} - r_{i-3}$
$dx2x3 = dx2x3 / dx2x3 $	标准化矢量
$phi = \arccos(b \cdot dx1x2)$	计算键角 ϕ
$ubb = ubb(phi)$	计算键能
$xx1 = b \times dx1x2$	b 与 r_{21} 的叉积
$xx2 = dx1x2 \times dx2x3$	r_{21} 与 r_{23} 叉积
$theta = \arccos(xx1 \cdot xx2)$	计算扭曲角 θ
$utors = utors(theta)$	计算扭曲能
$usum = ubb + utors$	
$if (ranf().lt.exp(-beta*usum))$	拒绝测试
$+ \quad ready = .true.$	
enddo	
return	
end	

算法注解

- 1) 这一算法应用了“接受-拒绝”法^[30]。
- 2) 文献中，扭曲角的定义有时不同。
- 3) 子程序 `ranor` 用于在单位球上产生一随机矢量（算法 H-2），函数 `ubb` 用于计算给定键角 ϕ 下的键能，而函数 `utors` 计算给定扭曲角 θ 下的扭曲能。

附录 I 聚合物的重叠分布

首先让我们考虑一下重叠分布法后面所蕴含的基本思想是如何应用于 Rosenbluth 插入法中的。最简单的方法就是考虑一链状分子插入或删除时引起势能变化的直方图 (见 7.2.3 节), 然而, 对于链状分子, 这一方法与原始 Shing-Gubbins 方法的区别在于它几乎没有特征值 (如果有任何特征值的话)。例如考虑一硬核链状分子的化学势, Δu 的分布将总是重叠的 (即 $\Delta u = 0$), 即使对于这一方法难以胜任的方法也是如此。在此将介绍一基于 Rosenbluth 直方图权重^[321]的重叠分布法。这一方法将被证明是一有用的特征工具。

再来考虑一内部势能为 u_{int} 及外部势能为 u_{ext} 的模型, 并比较两个体系。第一个包含 N 个链状分子 ($N \geq 0$), 用 0 表示, 第二个体系包含 $N+1$ 个链状分子, 用 1 表示。另外, 两个体系可包含一固定数目的其他分子 (如溶剂)。首先考虑体系 1, 针对某一给定的链状分子 (譬如说 i) 的每一链节 j , 根据式 (14.2-19) 的内部概率分布可以产生 $k-1$ 个尝试方向, 注意这一组方向不包括链节 j 的实际方向。表示这一组尝试方向如下:

$$\{\gamma_{\text{rest}}(j)\} \equiv \prod_{j'=1}^{k-1} \gamma_{j'}$$

式中下标 rest 表示这组方向除去实际的链节方向, 产生这组尝试方向的概率 $P_{\text{rest}}(j)$ 由式 (14.2-19) 给出。因此针对每一链节 $1 \leq j \leq l$, 构造了一系列尝试方向后, 可以计算分子 i 的 Rosenbluth 权重。显然 w_i 依赖于其余 N 个分子的坐标 (为方便起见, 假设我们处理的是纯液体) 及分子 i 的位置 r_i , 构型 Γ_i 及 1 组

$k-1$ 个尝试方向

$$\{\Gamma_{\text{rest}}\} \equiv \prod_{j=1}^l \{\gamma\}_{\text{rest}}(j)$$

通过下式定义 x :

$$x \equiv \ln w_i(Q^{N+1}, \{\Gamma_{\text{rest}}\})$$

式中用 Q 表示分子的变换坐标 r 及构型 Γ , 接着考虑 x 的概率密度 $p_1(x)$ 表达式

$$p_1(x) = \frac{\int dQ^{N+1} d\{\Gamma_{\text{rest}}\} \exp[-\beta u(Q^{N+1})] \prod_{j=1}^l P_{\text{rest}}(j) \delta(x - \ln w_i)}{Z_{N+1}}$$

式中

$$\begin{aligned} Z_{N+1} &= \int dQ^{N+1} d\{\Gamma_{\text{rest}}\} \exp[-\beta u(Q^{N+1})] \prod_{j=1}^l P_{\text{rest}}(j) \\ &= \int \cdots \int dQ^{N+1} \exp[-\beta u(Q^{N+1})] \end{aligned}$$

上述方程的第二行满足所有 $P_{\text{int}}(j)$ 是归一化的这一事实。现在试着在 $p_1(x)$ 与体系0的一个平均值间建立关系(例如,体系0只包含 N 个链状分子)。这时,可将 $u(Q^{N+1})$ 写成 $u(Q^N) = u_{\text{ex}}(Q^N, Q_i) + u_{\text{int}}(Q_i)$ 的形式。其次应用如下事实:

$$\exp[-\beta u_{\text{int}}(i)] = Z_{\text{id}} \times \prod_{j=1}^l P_{\text{int}}(j)$$

式中

$$Z_{\text{id}} \equiv \int d\{\Gamma_i\} \prod_{j=1}^l \exp[-\beta u_{\text{int}}(j)]$$

$p_1(x)$ 的表达式则变成

$$\begin{aligned} p_1(x) &= \frac{Z_{\text{id}}}{Z_{N+1}} \int dQ^N dr_i d\{\Gamma_{\text{trial}}\} \exp[-\beta u(Q^N)] \\ &\quad \times \prod_{j=1}^l P_{\text{trial}}(j) \exp[-\beta u_{\text{ex}}(j)] \delta(x - \ln w_i) \end{aligned}$$

应用 $\{\Gamma_{\text{trial}}\}$ 来表示所有尝试链节, 即链状分子的所有链节的尝试

方向的“伞面”及链节本身。接着每项 $\exp(-\beta u_{\text{ex}}(j))$ 乘上及除以 Z_j

$$Z_j \equiv \sum_{j'=1}^k \exp(-\beta u_{\text{ext}}(j'))$$

对于 $p_1(x)$ 可以写成

$$p_1(x) = \frac{VZ_{\text{id}}}{Z_{N+1}} \sum_{\text{trials}} \int dQ^N ds_i d\{\Gamma_{\text{trial}}\} \exp[-\beta u(Q^N)] \\ P_{\text{set}}(Q_i) w_i \delta(x - \ln w_i)$$

式中通过提取体系的体积 V 这个因子将实际坐标 r_i 转换成比例坐标 s_i 。这里 $P_{\text{set}}(Q_i)$ 表示根据式 (14.2-20) 的规则, 从给定的一组尝试链节中选择分子的实际构型的概率。最后同时乘上和除以 Z_N , 并应用 δ 函数满足 $w_i = \exp(x)$ 的事实

$$p_1(x) = e^x \frac{VZ_{\text{id}}Z_N}{Z_{N+1}} \times \frac{\sum_{\text{trials}} \int dQ^N ds_i d\{\Gamma_{\text{trial}}\} \exp[-\beta u(Q^N)] P_{\text{set}}(Q_i) \delta(x - \ln w_i)}{Z_N}$$

由此可得

$$p_1(x) = e^x \frac{VZ_{\text{id}}Z_N}{Z_{N+1}} P_0(x)$$

或

$$\ln p_1(x) = x + \beta \mu_{\text{ex}} + \ln p_0(x)$$

因此, 通过构造体系 0 (包含 N 个链状分子) 及体系 1 (包含 $N+1$ 个链状分子) 的 $\ln w$ 的直方图, 并研究 $\ln p_1(x) - \ln p_0(x)$ 可得到链状分子的剩余化学势。正如在原始的 Bennett/Shing-Gubbins 的方法^[175~177]一样, 只有当 x 的值存在一范围以使得 $p_1(x)$ 及 $p_0(x)$ 有一好的统计时, 这一方法才能发挥作用。这一重叠分布法较之简单 Rosenbluth 粒子插入法, 其优点在于长链分子的抽样为 p_0 与 p_1 重叠的一个断裂, 图 I-1 所示为将重叠分布法应用于硬核聚合物的一个例子。

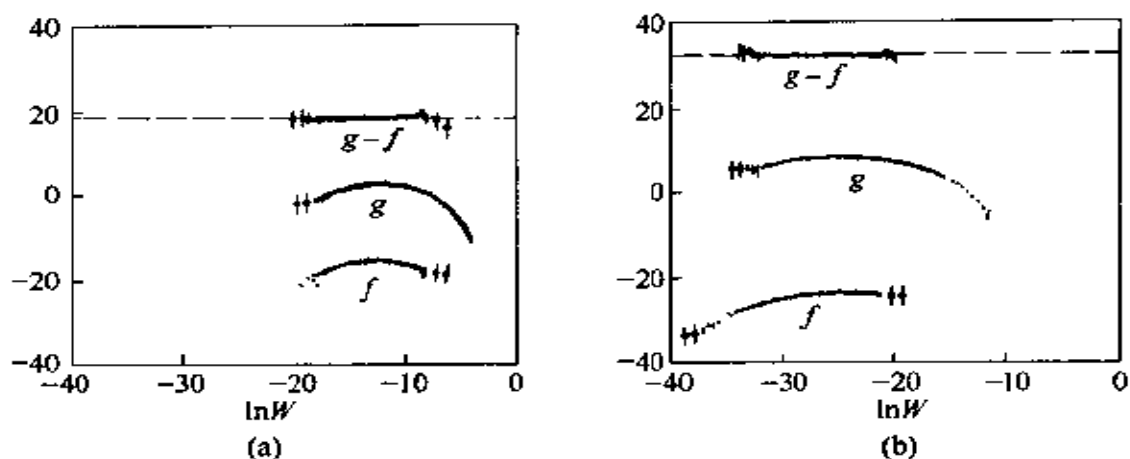


图 I-1 在 $\rho\sigma^3 = 0.4$ 的硬球流体中函数 $f(\ln w)$ 与 $g(\ln w)$

硬球柔性链长为 (a) $l=8$; (b) $l=14$ 。函数 $f(\ln w) \equiv p_0(\ln w) + \frac{1}{2} \ln w$; $g(\ln w) \equiv p_1(\ln w) - \frac{1}{2} \ln w$ 。注意随着链长的增加, 分布间的重叠区域变小。 $g(\ln w) - f(\ln w)$ 为重叠分布法估算得到的 $\beta\mu^{ex}$ 值。为了比较, 图中也示出通过 Rosenbluth 测试粒子插入法得到的 $\beta\mu^{ex}$ 值 (虚线表示)

参 考 文 献

- 1 W. W. Wood. Early history of computer simulation in statistical mechanics. In G. Ciccotti and W. G. Hoover, editors, *Molecular Dynamics Simulations of Statistical Mechanics Systems*, pages 2~14. Proceedings of the 97th Int. "Enrico Fermi" School of Physics, North Holland, Amsterdam, 1986
- 2 G. Ciccotti, D. Frenkel, and I. R. McDonald. *Simulation of Liquids and Solids: Molecular Dynamics and Monte Carlo Methods in Statistical Mechanics*. North-Holland, Amsterdam, 1987
- 3 J. A. Prins. Onze voorstelling omtrent de bouw van de stof. *Physica*, 8: 257~268, 1928
- 4 O. K. Rice. On the statistical mechanics of liquids, and the gas of hard elastic spheres. *J. Chem. Phys.*, 12: 1~18, 1944
- 5 J. D. Bernal. The Bakerian lecture, 1962: The structure of liquids. *Proc. Roy. Soc.*, 280: 299~322, 1964
- 6 N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. N. Teller, and E. Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.*, 21: 1087~1092, 1953
- 7 N. Metropolis. The begining of the Monte Carlo method. *Los Alamos Science*, 12: 125~130, 1987
- 8 E. Fermi, J. G. Pasta, and S. M. Ulam. Studies of non-linear problems. LASL Report LA-1940, 1955
- 9 B. J. Alder and T. E. Wainwright. Molecular dynamics by electronic computers. In I. Prigogine, editor, *Proc. of the Int. Symp. on statistical mechanical theory of transport processes (Brussels, 1956)*, pages 97~131. Interscience, Wiley, New York, 1958
- 10 J. B. Gibson, A. N. Goland, M. Milgram, and G. H. Vineyard. Dynamics of radiation damage. *Phys. Rev.*, 120: 1229~1253, 1960
- 11 G. H. Vineyard. Autobiographical remarks of G. H. Vineyard. In P. C. Gehlen, J. R. Beeler, and R. I. Jaffe, editors, *Interatomic Potentials and Simulation of Lattice Defects*, pages xiii~xvi. Plenum, New York, 1972
- 12 A. Rahman. Correlations in the motion of atoms in liquid argon. *Phys. Rev.*, 136: A405~A411, 1964
- 13 L. Verlet. Computer "experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Phys. Rev.*, 159: 98~103, 1967
- 14 J. A. Barker and R. O. Watts. Structure of water: A Monte Carlo calculation. *Chem. Phys. Lett.*, 3: 144~145, 1969

- 15 I. R. McDonald and K. Singer. Calculation of the thermodynamic properties of liquid argon from Lennard-Jones parameters by a Monte Carlo method. *Discuss. Faraday Soc.*, 43: 40~49, 1967
- 16 P. N. Vorontsov-Vel'yaminov, A. M. El'yashevich, and A. K. Kron. Theoretical investigation of the thermodynamics properties of solutions of strong electrolytes by the Monte Carlo method. *Elektrokhimiya*, 2: 708~716, 1966
- 17 B. J. Alder and T. E. Wainwright. Phase transition for a hard sphere system. *J. Chem. Phys.*, 27: 1208~1209, 1957
- 18 W. W. Wood and J. D. Jacobson. Preliminary results from a recalculation of the Monte Carlo equation of state of hard-spheres. *J. Chem. Phys.*, 27: 1207~1208, 1957
- 19 M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon, Oxford, 1987
- 20 D. J. Evans and G. P. Morriss. *Statistical Mechanics of Non-Equilibrium Liquids*. Academic Press, London, 1990
- 21 R. W. Hockney and J. W. Eastwood. *Computer Simulations Using Particles*. McGraw-Hill, New York, 1981
- 22 W. G. Hoover. *Molecular Dynamics*. Springer, Berlin, 1986
- 23 W. G. Hoover. *Computational Physics Statistical Mechanics*. Elsevier Sci Publ., Amsterdam, 1991
- 24 J. M. Haile. *Molecular dynamics simulations*. Wiley, New York, 1992
- 25 F. J. Vesely. *Computational Physics. An Introduction*. Plenum, New York, 1994
- 26 D. W. Heermann. *Computer Simulation Methods in Theoretical Physics*. Springer, Berlin, 1990
- 27 S. E. Konin. *Computational Physics*. Benjamin/Cummings, Menlo Park, Calif., 1986
- 28 H. Gould and J. Tobochnik. *Computer Simulation Methods, Vols. I and II*. Addison-Wesley, Reading, Mass., 1988
- 29 M. H. Kalos and P. A. Whitlock. *Monte Carlo Methods*. Wiley, New York, 1986
- 30 W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, and W. T. Vetterling. *Numerical Recipes: The art of scientific computing*. Cambridge University Press, Cambridge, 1986
- 31 J. P. Valleau and S. G. Whittington. A guide to Monte Carlo simulations for statistical mechanics: 1. highways. In B. J. Berne, editor, *Statistical Mechanics, Part A*, pages 137~168. Plenum, New York, 1977
- 32 J. P. Valleau and S. G. Whittington. A guide to Monte Carlo simulations for statistical mechanics: 2. byways. In B. J. Berne, editor, *Statistical Mechanics, Part A*, pages 169~194. Plenum, New York, 1977

- 33 K. Binder. *Applications of the Monte Carlo Method in Statistical Physics*. Springer, Berlin, 1984
- 34 K. Binder. *The Monte Carlo Method in Condensed Matter Physics*. Springer, Berlin, 1992
- 35 O. G. Mouritsen. *Computer Studies of Phase Transitions and Critical Phenomena*. Springer, Berlin, 1984
- 36 G. Ciccotti and W. G. Hoover (editors). *Proceedings of the 97th international school of Physics "Enrico Fermi" on Molecular-Dynamics Simulations of Statistical-Mechanical Systems*. North-Holland, Amsterdam, 1986
- 37 M. Meyer and V. Pontikis. *Proceedings of the NATO ASI on Computer Simulation in Materials Science*. Kluwer, Dordrecht, 1991
- 38 M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Proceedings of the NATO ASI on Computer Simulation in Chemical Physics*. Kluwer, Dordrecht, 1993
- 39 M. Baus, L. F. Rull, and J. P. Ryckaert. *Observation, Prediction and Simulation of Phase Transitions*. Kluwer, Dordrecht, 1995
- 40 R. Balian. *From Microphysics to Macrophysics*. Springer, Berlin, 1991
- 41 L. E. Reichl. *A Modern Course in Statistical Physics*. University of Texas Press, Austin, 1980
- 42 H. Goldstein. *Classical Mechanics*. Addison-Wesley, Reading, 2nd edition, 1980
- 43 N. G. van Kampen. *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*. North-Holland, Amsterdam, 1981
- 44 W. W. Wood and F. R. Parker. Monte Carlo equation of state of molecular interactions with Lennard-Jones potential. 1. A supercritical isotherm at about twice the critical temperature. *J. Chem. Phys.*, 27: 720~733, 1957
- 45 M. J. Mandel. On the properties of a periodic fluid. *J. Stat. Phys.*, 15: 299~305, 1976
- 46 J. G. Powles. The liquid-vapour coexistence line for Lennard-Jones-type fluids. *Physica*, 126A: 289~299, 1984
- 47 B. Smit and D. Frenkel. Vapour-liquid equilibria of the two dimensional Lennard-Jones fluid (s). *J. Chem. Phys.*, 94: 5663~5668, 1991
- 48 B. Smit. Phase diagrams of Lennard-Jones fluids. *J. Chem. Phys.*, 96: 8639~8640, 1992
- 49 R. D. Mountain and D. Thirumalai. Quantative measure of efficiency of Monte Carlo simulations. *Physica A*, 210: 453~460, 1994
- 50 F. Vesely. Angular Monte Carlo integration using quaternion parameters; A spherical reference potential for CCl₄. *J. Comp. Phys.*, 47: 291~296, 1982
- 51 M. Fixman. Classical statistical mechanics of constraints; a theorem and application to

- polymers. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 71: 3050~3053, 1974
- 52 G. Ciccotti and J. P. Ryckaert. Molecular dynamics simulation of rigid molecules. *Comp. Phys. Rep.*, 4: 345~392, 1986
 - 53 L. R. Dodd, T. D. Boone, and D. N. Theodorou. A concerted rotation algorithm for atomistic Monte Carlo simulation of polymer melts and glasses. *Mol. Phys.*, 78: 961~996, 1993
 - 54 J. J. Nicolas, K. E. Gubbins, W. B. Streett, and D. J. Tildesley. Equation of state for the Lennard-Jones fluid, *Mol. Phys.*, 37: 1429~1454, 1979
 - 55 J. K. Johnson, J. A. Zollweg, and K. E. Gubbins. The Lennard-Jones equation of state revisited. *Mol. Phys.*, 78: 591~618, 1993
 - 56 Z. W. Salsburg and W. W. Wood. Equation of state of classical hard spheres at high density. *J. Chem. Phys.*, 37: 798~804, 1962
 - 57 P. Diaconis, S. Holmes, and R. M. Neal. Analysis of a non-reversible Markov chain sampler. Technical Report BU-1385-M, Biometrics Unit, Cornell University, 1997
 - 58 G. D. Quinlan and S. Tremaine. On the reliability of gravitational n-body integrations. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 259: 505~518, 1992
 - 59 S. Toxvaerd. Hamiltonians for discrete dynamics. *Phys. Rev. E*, 50: 2271~2274, 1994
 - 60 W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, and K. R. Wilson. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. *J. Chem. Phys.*, 76: 637~649, 1982
 - 61 H. J. C. Berendsen and W. F. van Gunsteren. Practical algorithms for dynamics simulations. In G. Ciccotti and W. G. Hoover, editors, *Molecular Dynamics Simulations of Statistical Mechanics Systems*, pages 43~65. Proceedings of the 97th Int. "Enrico Fermi" School of Physics, North Holland, Amsterdam, 1986
 - 62 M. Tuckerman, B. J. Berne, and G. J. Martyna. Reversible multiple time scale molecular dynamics. *J. Chem. Phys.*, 97: 1990~2001, 1992
 - 63 J. C. Sexton and D. H. Weingarten. Hamiltonian evolution for the hybrid Monte Carlo algorithm. *Nucl. Phys. B*, 380: 665~677, 1992
 - 64 G. J. Martyna, M. Tuckerman, D. J. Tobias, and M. L. Klein. Explicit reversible integrators for extended systems dynamics. *Mol. Phys.*, 87: 1117~1157, 1996
 - 65 P. Procacci and M. Marchi. Taming the Ewald sum in molecular dynamics simulations of solvated proteins via a multiple time step algorithm. *J. Chem. Phys.*, 104: 3003~3012, 1996
 - 66 H. Yoshida. Symplectic integrators for hamiltonian systems; Basic theory. In S. Ferraz-Mello, editor, *Chaos, Resonance and Collective Dynamical Phenomena in the Solar*

System, pages 407~411. Kluwer, Dordrecht, 1992

- 67 H. Yoshida. Recent progress in the theory and application of symplectic integrators. *Celes. Mech. Dyn. Astron.*, 56: 27~43, 1993
- 68 P. Saha and S. Tremaine. Symplectic integrators for solar system dynamics. *Astron. J.*, 104: 1633~1640, 1992
- 69 S. Duane, A. D. Kennedy, B. J. Pendleton, and D. Roweth. Hybrid Monte Carlo. *Phys. Lett. B*, 195: 216~222, 1987
- 70 B. Mehlig, D. W. Heermann, and B. M. Forrest. Exact Langevin algorithms. *Mol. Phys.*, 76: 1347~1357, 1992
- 71 B. Mehlig, D. W. Heermann, and B. M. Forrest. Hybrid Monte Carlo method for condensed matter systems. *Phys. Rev. B*, 45: 679~685, 1992
- 72 B. M. Forrest and U. W. Suter. Generalized coordinate Hybrid Monte Carlo. *Mol. Phys.*, 82: 393~410, 1994
- 73 J. P. Hansen and I. R. McDonald. *Theory of Simple Liquids*. Academic Press, London, 2nd edition, 1986
- 74 J. L. Lebowitz, J. K. Percus, and L. Verlet. Ensemble dependence of fluctuations with application to machine computations. *Phys. Rev.*, 153: 250~254, 1967
- 75 J. P. Hansen and L. Verlet. Phase transitions of the Lennard-Jones system. *Phys. Rev.*, 184: 151~161, 1969
- 76 A. J. C. Ladd and L. V. Woodcock. Triple-point coexistence properties of the Lennard-Jones system. *Chem. Phys. Lett.*, 51: 155~159, 1977
- 77 A. J. C. Ladd and L. V. Woodcock. Interfacial and co-existence properties of the Lennard-Jones system at the triple point. *Mol. Phys.*, 36: 611~619, 1978
- 78 H. Flyvbjerg and H. G. Petersen. Error estimates on averages of correlated data. *J. Chem. Phys.*, 91: 461~466, 1989
- 79 J. J. Erpenbeck and W. W. Wood. Molecular dynamics techniques for hard-core systems. In B. J. Berne, editor, *Statistical Mechanics, Part B*, pages 1~40. Plenum, New York, 1976
- 80 W. W. Wood. Monte Carlo calculations for hard disks in the isothermal-isobaric ensemble. *J. Chem. Phys.*, 48: 415~434, 1968
- 81 I. R. McDonald. NpT-ensemble Monte Carlo calculations for binary liquid mixtures. *Mol. Phys.*, 23: 41~58, 1972
- 82 R. Najafabadi and S. Yip. Observation of finite-temperature strain transformation (f. c. c. $\leftrightarrow$ b. c. c.) in Monte Carlo simulation of iron. *Scripta Metall.*, 17: 1199~1204, 1983
- 83 G. E. Norman and V. S. Filinov. Investigation of phase transitions by a Monte Carlo

- method. *High Temp. (USSR)*, 7: 216~222, 1969
- 84 D. J. Adams. Chemical potential of hard-sphere fluids by Monte Carlo methods. *Mol. Phys.*, 28: 1241~1252, 1974
 - 85 M. Creutz. Microcanonical Monte Carlo simulation. *Phys. Rev. Lett.*, 50: 1411~1414, 1983
 - 86 A. Z. Panagiotopoulos. Direct determination of phase coexistence properties of fluids by Monte Carlo simulation in a new ensemble. *Mol. Phys.*, 61: 813~826, 1987
 - 87 R. Eppinga and D. Frenkel. Monte Carlo study of the isotropic and nematic phases of infinitely thin hard platelets. *Mol. Phys.*, 52: 1303~1334, 1984
 - 88 K. Binder. Finite size scaling analysis of Ising model block distribution functions. *Z. Phys. B*, 43: 119~140, 1981
 - 89 M. Rovere, D. W. Hermann, and K. Binder. Block density distribution function analyses of two-dimensional Lennard-Jones fluids. *Europhys. Lett.*, 6: 585~590, 1988
 - 90 N. B. Wilding and A. D. Bruce. Density fluctuations and field mixing in the critical fluid. *J. Phys.: Condens. Matter*, 4: 3087~3108, 1992
 - 91 M. Rovere, P. Nielaba, and K. Binder. Simulation studies of gas-liquid transitions in two dimensions via subsystem-block-density distribution analysis. *Z. Phys.*, 90: 215~228, 1993
 - 92 M. Parrinello and A. Rahman. Crystal structure and pair potentials: A molecular-dynamics study. *Phys. Rev. Lett.*, 45: 1196~1199, 1980
 - 93 M. Parrinello and A. Rahman. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. *J. Appl. Phys.*, 52: 7182~7190, 1981
 - 94 H. C. Andersen. Molecular dynamics at constant pressure and/or temperature. *J. Chem. Phys.*, 72: 2384~2393, 1980
 - 95 D. C. Wallace. Thermodynamic theory of stressed crystals and higher-order elastic constants. In H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull, editors, *Solid State Physics: advances in research and applications*, pages 301~404. Academic Press, New York, 1970
 - 96 D. J. Adams. Grand canonical ensemble Monte Carlo for a Lennard-Jones fluid. *Mol. Phys.*, 29: 307~311, 1975
 - 97 D. J. Adams. Calculating the low temperature vapour line by Monte Carlo. *Mol. Phys.*, 32: 647~657, 1976
 - 98 D. J. Adams. Calculating the high-temperature vapour line by Monte Carlo. *Mol. Phys.*, 37: 211~221, 1979
 - 99 L. A. Rowley, D. Nicholson, and N. G. Parsonage. Monte Carlo grand canonical ensemble. calculation in a gas-liquid transition region for 12-6 argon. *J. Comp. Phys.*, 17: 401~414, 1975

- 100 J. Yao, R. A. Greenkorn, and K. C. Chao. Monte Carlo simulation of the grand canonical ensemble. *Mol. Phys.*, 46: 587~594, 1982
- 101 M. Mezei. A cavity-biased (T, V, μ) Monte Carlo method for the computer simulation of fluids. *Mol. Phys.*, 40: 901~906, 1980
- 102 J. P. Valleau and L. K. Cohen. Primitive model electrolytes. I. Grand canonical Monte Carlo computations. *J. Chem. Phys.*, 72: 5935~5941, 1980
- 103 W. van Megen and I. K. Snook. The grand canonical ensemble Monte Carlo method applied to the electrical double layer. *J. Chem. Phys.*, 73: 4656~4662, 1980
- 104 H. J. F. Stroud, E. Richards, P. Limcharoen, and N. G. Personage. Thermodynamic study of the Linde 5A + methane system. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 72: 942~954, 1976
- 105 C. R. A Catlow editor. *Modelling of Structure and Reactivity in Zeolites*. Academic Press, London, 1992
- 106 J. L. Soto and A. L. Myers. Monte Carlo studies of adsorption in molecular sieves. *Mol. Phys.*, 42: 971~983, 1981
- 107 G. B. Wood and J. S. Rowlinson. Computer simulations of fluids in zeolite X and Y. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 85: 765~781, 1989
- 108 S. J. Goodbody, K. Watanabe, D. MacGowan, J. P. R. B. Walton, and N. Quirke. Molecular simulations of methane and butane in silicalite. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 87: 1951~1958, 1991
- 109 R. Q. Snurr, R. L. June, A. T. Bell, and D. R. Theodorou. Molecular simulations of methane adsorption in silicalite. *Mol. Sim.*, 8: 73~92, 1991
- 110 F. Karavias and A. L. Myers. Isosteric heat of multicomponent adsorption: Thermodynamics and computer simulations. *Langmuir*, 7: 3118~3126, 1991
- 111 P. R. van Tassel, H. T. Davis, and A. V. McCormick. Open-system Monte Carlo simulations of Xe in NaA. *J. Chem. Phys.*, 98: 8919~8929, 1993
- 112 M. W. Maddox and J. S. Rowlinson. Computer simulation of the adsorption of a fluid mixture in zeolite Y. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89: 3619~3621, 1993
- 113 B. Smit. Simulating the adsorption isotherms of methane, ethane, and propane in the zeolite silicalite. *J. Phys. Chem.*, 99: 5597~5603, 1995
- 114 R. Car and M. Parrinello. Unified approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. *Phys. Rev. Lett.*, 55: 2471~2474, 1985
- 115 S. Nosé. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics method. *J. Chem. Phys.*, 81: 511~519, 1984
- 116 W. Feller. *An Introduction to Probability Theory and its Applications*, Vol. I. Wiley, New York, 1957

- 117 W. Feller. *An Introduction to Probability Theory and its Applications*, Vol II. Wiley, New York, 1966
- 118 H. Tanaka, K. Nakanishi, and N. Watanabe. Constant temperature molecular dynamics calculation on Lennard-Jones fluid and its application to water. *J. Chem. Phys.*, 78: 2626~2634, 1983
- 119 S. Nosé. A molecular dynamics method for simulation in the canonical ensemble. *Mol. Phys.*, 52: 255~268, 1984
- 120 W. G. Hoover. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A*, 31: 1695~1697, 1985
- 121 W. G. Hoover. Constant pressure equations of motion. *Phys. Rev. A*, 34: 2499~2500, 1986
- 122 S. Nosé. An extension of the canonical ensemble molecular dynamics method. *Mol. Phys.*, 57: 187~191, 1986
- 123 S. Toxvaerd and O. H. Olsen. Canonical molecular dynamics of molecules with internal degrees of freedom. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 94: 274~278, 1990
- 124 G. J. Martyna, M. L. Klein, and M. Tuckerman. Nosé-Hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics. *J. Chem. Phys.*, 97: 2635~2645, 1992
- 125 G. Galli and A. Pasquarello. First-principle Molecular Dynamics. In M. P. Allen and D. J. Tildesley, editors, *Computer Simulation in Chemical Physics*, pages 261~313. NATO ASI, Kluwer, Dordrecht, 1993
- 126 D. K. Remler and P. A. Madden. Molecular dynamics without effective potentials via the Carr-Parrinello approach. *Mol. Phys.*, 70: 921~966, 1990
- 127 H. Löwen, P. A. Madden, and J. -P. Hansen. Ab initio description of counterion screening in colloidal suspensions. *Phys. Rev. Lett.*, 68: 1081~1084, 1992
- 128 H. Löwen, P. A. Madden, and J. -P. Hansen. Nonlinear counterion screening in colloidal suspensions. *J. Chem. Phys.* 98: 3275~3289, 1993
- 129 C. G. Gray and K. E. Gubbins. *Theory of Molecular Fluids. 1 Fundamentals*. Clarendon, Oxford, 1984
- 130 M-L. Saboungi, A. Rahman, J. W. Halley, and M. Blander. Molecular dynamics studies of complexing in binary molten salts with polarizable anions: MAX₄. *J. Chem. Phys.*, 88: 5818~5823, 1988
- 131 M. Sprik and M. L. Klein. A polarizable model for water using distributed charge sites. *J. Chem. Phys.*, 89: 7556~7560, 1988
- 132 M. Wilson and P. A. Madden. Polarization effects in ionic systems from first principles. *J. Phys.: Condens. Matter*, 5: 2687~2706, 1993
- 133 M. Sprik. Computer simulation of the dynamics of induced polarization fluctuations in

- water. *J. Chem. Phys.*, 95: 2283–2291, 1991
- 134 K. Binder. *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*. Springer, Berlin, 1979
 - 135 B. J. Alder and T. E. Wainwright. Phase transition in elastic disks. *Phys. Rev.*, 127: 359–361, 1962
 - 136 S. Toxvaerd and E. Praestgaard. Molecular dynamics calculation of the liquid structure up to a solid surface. *J. Chem. Phys.*, 67: 5291–5295, 1977
 - 137 J. N. Cape and L. V. Woodcock. Molecular dynamics calculation of phase coexistence properties: the soft-sphere melting transition. *Chem. Phys. Lett.*, 59: 271–274, 1978
 - 138 Y. Hiwatari, E. Stoll, and T. Schneider. Molecular-dynamics investigation of solid-liquid coexistence. *J. Chem. Phys.*, 68: 3401–3404, 1978
 - 139 A. Ueda, J. Takada, and Y. Hiwatari. Molecular dynamics studies of solid-liquid interface of soft-core model. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 50: 307–314, 1981
 - 140 A. Z. Panagiotopoulos. Adsorption and capillary condensation of fluids in cylindrical pores by Monte Carlo simulation in the Gibbs ensemble. *Mol. Phys.*, 62: 701, 1987
 - 141 A. Z. Panagiotopoulos, N. Quirke, M. Stapleton, and D. J. Tildesley. Phase equilibria by simulations in the Gibbs ensemble: Alternative derivation, generalization and application to mixtures and membrane equilibria. *Mol. Phys.*, 63: 527–545, 1988
 - 142 B. Smit, Ph. de Smedt, and D. Frenkel. Computer simulations in the Gibbs ensemble. *Mol. Phys.*, 68: 931–950, 1989
 - 143 D. A. Kofke. Gibbs-Duhem integration: a new method for direct evaluation of phase coexistence by molecular simulations. *Mol. Phys.*, 78: 1331–1336, 1993
 - 144 D. A. Kofke. Direct evaluation of phase coexistence by molecular simulation via integration along the coexistence line. *J. Chem. Phys.*, 98: 4149–4162, 1993
 - 145 R. Agrawal and D. A. Kofke. Solid-fluid coexistence for inverse power potentials. *Phys. Rev. Lett.*, 74: 122–125, 1995
 - 146 S. W. de Leeuw, B. Smit, and C. P. Williams. Molecular dynamics studies of polar/nonpolar fluid mixtures: 1. mixtures of Lennard-Jones and Stockmayer fluids. *J. Chem. Phys.*, 93: 2704–2719, 1990
 - 147 J. G. Kirkwood. Statistical mechanics of fluid mixtures. *J. Chem. Phys.*, 3: 300–313, 1935
 - 148 E. J. Meijer, D. Frenkel, R. A. LeSar, and A. J. C. Ladd. Location of melting point at 300 K of nitrogen by Monte Carlo simulation. *J. Chem. Phys.*, 92: 7570–7575, 1990
 - 149 D. Frenkel. Free energy computations and first order phase transitions. In G. Ciccotti and W. G. Hoover, editors, *Molecular Dynamics Simulations of Statistical Me-*

- chanics Systems, pages 151 ~ 188. Proceedings of the 97th Int. "Enrico Fermi" School of Physics, North Holland, Amsterdam, 1986
- 150 E. J. Meijer and D. Frenkel. Melting line of Yukawa system by computer simulation. *J. Chem. Phys.*, 94: 2269 ~ 2271, 1991
 - 151 D. Frenkel and B. M. Mulder. The hard ellipsoid-of-revolution fluid I. Monte Carlo simulations. *Mol. Phys.*, 55: 1171 ~ 1192, 1985
 - 152 A. Stroobants, H. N. W. Lekkerkerker, and D. Frenkel. Evidence for one-, two-, and three-dimensional order in a system of hard parallel spherocylinders. *Phys. Rev. A*, 36: 2929 ~ 2945, 1987
 - 153 D. Frenkel, H. N. W. Lekkerkerker, and A. Stroobants. Thermodynamic stability of a smectic phase in a system of hard rods. *Nature*, 332: 822 ~ 823, 1988
 - 154 J. A. C. Veerman and D. Frenkel. Phase diagram of a system of hard spherocylinders by computer simulation. *Phys. Rev. A*, 41: 3237 ~ 3244, 1990
 - 155 J. A. C. Veerman and D. Frenkel. Relative stability of columnar crystalline phases in a system of parallel hard spherocylinders. *Phys. Rev. A*, 43: 4334 ~ 4343, 1991
 - 156 J. A. C. Veerman and D. Frenkel. Phase behaviour of disklike hard-core mesogens. *Phys. Rev. A*, 45: 5632 ~ 5648, 1992
 - 157 W. G. T. Kranendonk and D. Frenkel. Computer simulation of solid-liquid coexistence in binary hard-sphere mixtures. *Mol. Phys.*, 72: 679 ~ 697, 1991
 - 158 W. G. T. Kranendonk and D. Frenkel. Free energy calculations for solid solutions by computer simulations. *Mol. Phys.*, 72: 715 ~ 733, 1991
 - 159 M. D. Eldridge, P. A. Madden, and D. Frenkel. Entropy-driven formation of a superlattice in a hard-sphere binary mixture. *Nature*, 365: 35 ~ 37, 1993
 - 160 M. D. Eldridge, P. A. Madden, and D. Frenkel. The stability of the AB_{13} crystal in a binary hard sphere system. *Mol. Phys.*, 79: 105 ~ 120, 1993
 - 161 M. D. Eldridge, P. A. Madden, and D. Frenkel. A computer investigation into the stability of the AB_2 superlattice in a binary hard sphere system. *Mol. Phys.*, 80: 987 ~ 995, 1993
 - 162 W. F. van Gunsteren, P. K. Weiner, and A. J. Wilkinson editors. *Computer Simulation of Biomolecular Systems: Theoretical and Experimental Applications*. Escom, Leiden, 1993
 - 163 M. Watanabe and W. P. Reinhardt. Direct dynamical calculation of entropy and free energy by adiabatic switching. *Phys. Rev. Lett.*, 65: 3301 ~ 3304, 1990
 - 164 T. P. Straatsma, H. J. C. Berendsen, and J. P. M. Postma. Free energy of hydrophobic hydration: a molecular dynamics study of noble gases in water. *J. Chem. Phys.*, 85: 6720 ~ 6727, 1986

- 165 B. Widom. Some topics in the theory of fluids. *J. Chem. Phys.*, 39: 2802 ~ 2812, 1963
- 166 B. Widom. Structure of interfaces from uniformity of the chemical potential. *J. Stat. Phys.*, 19: 563 ~ 574, 1978
- 167 K. S. Shing. Infinite-dilution activity coefficients from computer simulation. *Chem. Phys. Lett.*, 119: 149 ~ 151, 1985
- 168 P. Sindzingre, G. Ciccotti, C. Massobrio, and D. Frenkel. Partial enthalpies and related quantities in mixtures from computer simulation. *Chem. Phys. Lett.*, 136: 35 ~ 41, 1987
- 169 R. Lustig. Statistical mechanics in the classical molecular dynamics ensemble. I. Fundamentals. *J. Chem. Phys.*, 101: 3048 ~ 3059, 1994
- 170 R. Lustig. Statistical thermodynamics in the classical molecular dynamics ensemble. II. Application to computer simulation. *J. Chem. Phys.*, 101: 3060 ~ 3067, 1994
- 171 U. Heinbruch and J. Fischer. On the application of Widom's test particle method to homogeneous and inhomogeneous fluids. *Mol. Sim.*, 1: 109 ~ 120, 1987
- 172 J. I. Siepmann, I. R. McDonald, and D. Frenkel. Finite-size corrections to the chemical potential. *J. Phys.: Condens. Matter*, 4: 679 ~ 691, 1992
- 173 K. Shing and S. T. Chung. Computer simulation methods for the calculation of the solubility in supercritical extraction systems. *J. Phys. Chem.*, 91: 1674 ~ 1681, 1987
- 174 P. Sindzingre, C. Massobrio, G. Ciccotti, and D. Frenkel. Calculation of partial enthalpies of an Argon-Krypton mixture by NPT molecular dynamics. *Chem. Phys.*, 129: 213 ~ 224, 1989
- 175 K. S. Shing and K. E. Gubbins. Free energy and vapour-liquid equilibria for a quadrupolar Lennard-Jones fluid. *Mol. Phys.*, 46: 1109 ~ 1128, 1982
- 176 K. S. Shing and K. E. Gubbins. The chemical potential in non-ideal liquid mixtures: Computer simulation and theory. *Mol. Phys.*, 49: 1121 ~ 1138, 1983
- 177 C. H. Bennett. Efficient estimation of free energy differences from Monte Carlo data. *J. Comp. Phys.*, 22: 245 ~ 268, 1976
- 178 A. M. Ferrenberg and R. H. Swendsen. Optimized Monte Carlo data analysis *Phys. Rev. Lett.*, 63: 1195 ~ 1198, 1989
- 179 G. M. Torrie and J. P. Valleau. Nonphysical sampling distributions in Monte-Carlo free-energy estimation: Umbrella sampling. *J. Comp. Phys.*, 23: 187 ~ 199, 1977
- 180 D. Chandler. *An Introduction to Modern Statistical Mechanics*. Oxford University Press, New York, 1987
- 181 J. P. Valleau. Density-scaling: A new Monte Carlo technique in statistical mechanics. *J. Comp. Phys.*, 96: 193 ~ 216, 1991

- 182 J. P. Valleau. Monte Carlo: Choosing which game to play. In M. Meyer and V. Pontikis, editors, *Proceedings of the NATO ASI on Computer Simulation in Materials Science*, pages 67~84. Kluwer, Dordrecht, 1991
- 183 J. P. Valleau. Density-scaling Monte Carlo study of subcritical Lennard Jonesium. *J. Chem. Phys.*, 99: 4718~4728, 1977
- 184 I. R. McDonald and K. Singer. Machine calculation of thermodynamic properties of a simple fluid at supercritical temperatures. *J. Chem. Phys.*, 47: 4766~4772, 1967
- 185 I. R. McDonald and K. Singer. Examination of the adequacy of the 12-6 potential for liquid argon by means of Monte Carlo calculations. *J. Chem. Phys.*, 50: 2308~2315, 1969
- 186 A. P. Lyubartsev, A. A. Martsinovski, S. V. Shevkunov, and P. N. Vorontsov Vel'yaminov. New approach to Monte Carlo calculation of the free energy: Method of expanded ensembles. *J. Chem. Phys.*, 96: 1776~1783, 1992
- 187 E. Marinari and G. Parisi. Simulated tempering: A new Monte Carlo scheme. *Europhys. Lett.*, 19: 451~458, 1992
- 188 C. J. Geyer. Markov chain Monte Carlo maximum likelihood. In *Computing Science and Statistics*, pages 156~163. Proceedings of the 23rd Symposium on the Interface, 1991
- 189 I. Nezbeda and J. A. Kolafa. A new version of the insertion particle method for determining the chemical potential by Monte Carlo simulation. *Mol. Sim.* 5: 391~403, 1991
- 190 K. Shing and A. Z. Azadi-pour. A new simulation method for the grand canonical ensemble. *Chem. Phys. Lett.*, 190: 386~390, 1992
- 191 L. F. Vega, K. S. Shing, and L. F. Rull. A new algorithm for molecular dynamics simulations in the grand canonical ensemble. *Mol. Phys.*, 82: 439~453, 1994
- 192 D. D. Frantz, D. L. Freeman, and J. D. Doll. Reducing quasi-ergodic behaviour in Monte Carlo simulations by J-walking. Application to atomic clusters. *J. Chem. Phys.*, 93: 2769~2784, 1990
- 193 D. A. Kofke and E. D. Glandt. Monte Carlo simulation of multicomponent equilibria in a semigrand canonical ensemble. *Mol. Phys.*, 64: 1105~1131, 1988
- 194 A. Z. Panagiotopoulos. Direct determination of fluid phase equilibria by simulation in the Gibbs ensemble: A review. *Mol. Sim.*, 9: 1~23, 1992
- 195 D. Frenkel. Monte Carlo simulations. In C. R. A. Catlow, editor, *Computer Modelling of Fluids, Polymers and Solids*. NATO ASI, Kluwer, Dordrecht, 1990
- 196 B. Smit and D. Frenkel. Calculation of the chemical potential in the Gibbs ensemble. *Mol. Phys.*, 68: 951~958, 1989
- 197 L. F. Rull, G. Jackson, and B. Smit. The condition of microscopic reversibility in the Gibbs-ensemble Monte Carlo simulations of phase equilibria. *Mol. Phys.*, 85:

435~447, 1995

- 198 A. Lofti, J. Vrabec, and J. Fischer. Vapour liquid equilibria of the Lennard-Jones fluid from the NPT plus test particle method. *Mol. Phys.*, 76: 1319~1333, 1992
- 199 B. Smit. *Computer Simulation of Phase Coexistence: from Atoms to Surfactants*. Ph. D. thesis, Rijksuniversiteit Utrecht, The Netherlands, 1990
- 200 J. S. Rowlinson and F. L. Swinton. *Liquids and Liquid Mixtures*. 3rd edn. Butterworth, London, 1982
- 201 J. S. Rowlinson and B. Widom. *Molecular Theory of Capillarity*. Clarendon Press, Oxford, 1982
- 202 A. Z. Panagiotopoulos. Molecular simulations of phase coexistence: Finite-size effects and the determination of critical parameters for two- and three dimensional Lennard-Jones fluids. *Int. J. Thermophys.*, 15: 1057~1072, 1994
- 203 M. Rovere, D. W. Hermann, and K. Binder. The gas-liquid transition of the two-dimensional Lennard-Jones fluid. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2: 7009~7032, 1990
- 204 K. K. Mon and K. Binder. Finite size effects for the simulation of phase coexistence in the Gibbs ensemble near the critical point. *J. Chem. Phys.*, 96: 6989~6995, 1992
- 205 J. R. Recht and A. Z. Panagiotopoulos. Finite-size effects and approach to criticality in Gibbs ensemble simulations. *Mol. Phys.*, 80: 843~852, 1993
- 206 E. de Miguel, E. Martin del Rio, and M. M. Telo da Gama. Liquid-liquid phase equilibria of symmetrical mixtures by simulation in the semi-grand canonical ensemble. *J. Chem. Phys.*, 103: 6188~6196, 1995
- 207 A. Z. Panagiotopoulos. Molecular simulation of phase equilibria. In E. Kiran and J. M. H. Levelt Sengers, editors, *Supercritical fluids: fundamentals for applications*, pages 411~437. NATO ASI, Kluwer, Dordrecht, 1994
- 208 A. Z. Panagiotopoulos. Gibbs ensemble techniques. In M. Bauss *et al.*, editor, *Observation, Prediction, and Simulation of Phase Transitions in Complex Fluids*, pages 463~501. NATO ASI, Kluwer, Dordrecht, 1995
- 209 G. L. Deitrick, L. E. Scriven, and H. T. Davis. Efficient molecular simulation of chemical potentials. *J. Chem. Phys.*, 90: 2370, 1989
- 210 M. R. Stapleton and A. Z. Panagiotopoulos. Application of the excluded volume map sampling to phase equilibrium calculations in the Gibbs ensemble. *J. Chem. Phys.*, 92: 1285~1293, 1990
- 211 A. Z. Panagiotopoulos. Molecular simulation of phase equilibria: simple, ionic and polymeric fluids. *Fluid Phase Equilibria*, 76: 97~112, 1992
- 212 J. P. Valleau. The coulombic phase transition: density-scaling Monte Carlo. *J. Chem. Phys.*, 95: 584~589, 1991

- 213 B. Smit, C. P. Williams, E. M. Hendriks, and S. W. de Leeuw. Vapour-liquid equilibria for Stockmayer fluids. *Mol. Phys.*, 68: 765-769, 1989
- 214 M. E. van Leeuwen, B. Smit, and E. M. Hendriks. Vapour-liquid equilibria of stockmayer fluids: computer simulations and perturbation theory. *Mol. Phys.*, 78: 271-283, 1993
- 215 P. G. de Gennes and P. G. Pincus. Pair correlations in a ferromagnetic colloid. *Phys kondens. Materie*, 11: 189-198, 1970
- 216 V. I. Kalikmanov. Statistical thermodynamics of ferrofluids. *Physica A*, 183: 25-50, 1992
- 217 G. S. Rushbrooke, G. Stell, and J. S. Høye. Theory of polar liquids I. Dipolar hard spheres. *Mol. Phys.*, 26: 1199-1215, 1973
- 218 K. -C. Ng, J. P. Valleau, G. M. Torrie, and G. N. Patey. Liquid-vapour co-existence of dipolar hard spheres. *Mol. Phys.*, 38: 781-788, 1979
- 219 J. -M. Caillol. Search of the gas-liquid transition of dipolar hard spheres. *J. Chem. Phys.*, 98: 9835-9849, 1993
- 220 M. E. van Leeuwen and B. Smit. What makes a polar fluid a liquid? *Phys. Rev. Lett.*, 71: 3991-3994, 1993
- 221 J. J. Weis and D. Levesque. Chain formation in low density dipolar hard spheres: A Monte Carlo study. *Phys. Rev. Lett.*, 71: 2729-2732, 1993
- 222 M. E. van Leeuwen, C. J. Peter, J de Swaan Arons, and A. Z. Panagiotopoulos. Investigation of the transition to liquid-liquid immiscibility for Lennard-Jones (12, 6) systems, using the Gibbs-ensemble molecular simulations. *Fluid Phase Equilibria*, 66: 57-75, 1991
- 223 V. I. Herismiadis, N. K. Koutras, D. P. Tassios, and A. Z. Panagiotopoulos. How good is conformal solution theory for phase equilibrium predictions. *Fluid Phase Equilibria*, 65: 1-18, 1991
- 224 A. Z. Panagiotopoulos. Exact calculations of fluid-phase equilibria by Monte Carlo simulations in a new ensemble. *Int. J. Thermophys.*, 10: 447, 1989
- 225 J. G. Amar. Application of the Gibbs ensemble to the study of fluid-fluid phase equilibria in a binary mixture of symmetric non-additive hard-spheres. *Mol. Phys.*, 4: 739-745, 1989
- 226 R. D. Mountain and A. H. Harvey. Computer simulation of fluid-fluid phase equilibria in mixtures of non-additive soft disks. *J. Chem. Phys.*, 94: 2238-2243, 1991
- 227 K. S. Shing. Infinite-dilution activity coefficients of quadrupolar Lennard-Jones mixtures from computer simulation. *J. Chem. Phys.*, 85: 4633-4637, 1986
- 228 W. G. T. Kranendonk and D. Frenkel. Thermodynamic properties of binary hard

- sphere mixtures. *Mol. Phys.*, 72: 699~713, 1991
- 229 J. K. Johnson, A. Z. Panagiotopoulos, and K. E. Gubbins. Reactive canonical Monte Carlo A new simulation technique for reacting of associating fluids. *Mol. Phys.*, 81: 717~733, 1994
 - 230 W. R. Smith and B. Triska. The reaction ensemble method for the computer simulation of chemical and phase equilibria. I. Theory and basic examples. *Macromol. Symp.*, 81: 343~354, 1994
 - 231 M. Stapleton, D. J. Tildesley, and N. Quirke. Phase equilibria in polydisperse fluids. *J. Chem. Phys.*, 92: 4456~4467, 1990
 - 232 W. G. Hoover and F. H. Ree. Use of computer experiments to locate the melting transition and calculate the entropy in the solid phase. *J. Chem. Phys.*, 47: 4873~4878, 1967
 - 233 W. G. Hoover and F. H. Ree. Melting transition and communal entropy for hard spheres. *J. Chem. Phys.*, 49: 3609~3617, 1968
 - 234 W. G. Hoover, M. Ross, K. W. Johnson, D. Henderson, J. A. Barker, and B. C. Brown. Soft-sphere equation of state. *J. Chem. Phys.*, 52: 4931~4941, 1970
 - 235 W. G. Hoover, S. G. Gray, and K. W. Johnson. Thermodynamic properties of the fluid and solid phases for the inverse power potentials. *J. Chem. Phys.*, 55: 1228~1236, 1971
 - 236 H. Ogura, H. Matsuda, T. Ogawa, N. Ogita, and A. Ueda. Computer simulations for the melting curve maximum phenomenon. *Prog. Theo. Phys.*, 58: 419~433, 1977
 - 237 E. J. Meijer. *Computer simulations of molecular solids and colloidal dispersions*. Ph. D. thesis, Rijksuniversiteit Utrecht, The Netherlands, 1993
 - 238 D. Frenkel and A. J. C. Ladd. New Monte Carlo method to compute the free energy of arbitrary solids. application to the fee and hep phases of hard spheres. *J. Chem. Phys.*, 81: 3188~3194, 1984
 - 239 D. Frenkel. Stability of the high-pressure body-centered-cubic phase of helium. *Phys. Rev. Lett.*, 56: 858~860, 1986
 - 240 J. Q. Broughton and G. H. Gilmer. Molecular dynamics investigation of the crystal-fluid interface. I. Bulk properties. *J. Chem. Phys.*, 79: 5095~5104, 1983
 - 241 K. R. Hall. Another hard-sphere equation of state. *J. Chem. Phys.*, 57: 2252~2254, 1970
 - 242 B. J. Alder and T. E. Wainwright. Studies in molecular dynamics. II. Behavior of a small number of elastic spheres. *J. Chem. Phys.*, 33: 1439~1451, 1960
 - 243 B. Smit and D. Frenkel. Explicit expression for finite size corrections to the chemical

- potential. *J. Phys.: Condens. Matter*, 1: 8659~8665, 1989
- 244 M. Abramowitz and I. Stegun. *Handbook of Mathematical Functions*. Dover, New York, 1970
 - 245 L. V. Woodcock. Entropy difference between the face-centred cubic and hexagonal close-packed crystal structures. *Nature*, 385: 141~143, 1997
 - 246 P. Bolhuis and D. Frenkel. Tracing the phase boundaries of hard spherocylinders. *J. Chem. Phys.*, 106: 666~687, 1997
 - 247 P. Bolhuis, D. Frenkel, S. -C. Mau, and D. A. Huse. Entropy differences between crystal phases. *Nature*, 388: 235~237, 1997
 - 248 A. D. Bruce, N. B. Wilding, and G. J. Ackland. Free energy of crystalline solids: A lattice-switch Monte Carlo method. *Phys. Rev. Lett.*, 79: 3002~3005, 1997
 - 249 J. A. Schouten. Phase equilibria in binary systems at very high pressures. *Phys. Rep.*, 172: 33~92, 1989
 - 250 R. Agrawal and D. A. Kofke. Thermodynamic and structural properties of model systems at solid-fluid coexistence: II. Melting and sublimation of the Lennard-Jones system. *Mol. Phys.*, 85: 43~59, 1995
 - 251 M. H. J. Hagen, E. J. Meijer, G. C. A. M. Mooij, D. Frenkel, and H. N. W. Lekkerkerker. Does C_{60} have a liquid phase? *Nature*, 365: 425~426, 1993
 - 252 E. J. Meijer and D. Frenkel. Colloids dispersed in polymer solution. a computer simulation study. *J. Chem. Phys.*, 100: 6873~6887, 1994
 - 253 W. O. Haag. Catalysis by zeolites-science and technology. *Stud. Surf. Sci. Cat.*, 84: 1375~1394, 1994
 - 254 P. Bolhuis, M. Hagen, and D. Frenkel. Isostructural solid-solid transition in crystalline systems with short-ranged interactions. *Phys. Rev. E*, 50: 4880~4890, 1994
 - 255 M. Dijkstra. *The effect of entropy on the stability and structure of complex fluids*. Ph. D. thesis, Rijksuniversiteit Utrecht, The Netherlands, 1994
 - 256 M. Dijkstra and D. Frenkel. Simulation study of a two-dimensional system of semiflexible polymers. *Phys. Rev. E*, 50: 349~357, 1994
 - 257 P. Bolhuis and D. A. Kofke. Numerical study of freezing in polydisperse colloidal suspensions. *J. Phys.: Condens. Matter*, 8: 9627~9631, 1996
 - 258 E. J. Meijer and F. E. Azhar. Novel procedure to determine coexistence lines by computer simulation. Application to hard-core Yukawa model for charged-stabilized colloids. *J. Chem. Phys.*, 106: 4678~4683, 1997
 - 259 F. A. Escobedo and J. J. de Pablo. Pseudo-ensemble simulations and Gibbs Duhem integrations for polymers. *J. Chem. Phys.*, 106: 2911~2923, 1997
 - 260 G. S. Stringfellow, H. E. DeWitt, and W. L. Slattery. Equation of state of the

- one component plasma derived from precision Monte Carlo calculations. *Phys. Rev. A*, 41: 1105~1111, 1990
- 261 B. B. Laird and A. D. J. Haymet. Phase diagram for the inverse sixth power potential system from molecular dynamics simulations. *Mol. Phys.*, 75: 71~80, 1992
- 262 J. P. Hansen. Phase transition of the Lennard-Jones system. II. High-temperature limit. *Phys. Rev. A*, 2: 221~230, 1970
- 263 G. Ciccotti. Molecular dynamics simulations of nonequilibrium phenomena and rare dynamical events. In M. Meyer and V. Pontikis, editors, *Proceedings of the NATO ASI on Computer Simulation in Materials Science*, pages 119~137. Kluwer, Dordrecht, 1991
- 264 J. P. Ryckaert, G. Ciccotti, and H. J. C. Berendsen. Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: molecular dynamics of n-alkanes. *J. Comp. Phys.*, 23: 327~341, 1977
- 265 S. W. de Leeuw, J. W. Perram, and H. G. Petersen. Hamilton's equations for constrained dynamical systems. *J. Stat. Phys.*, 61: 1203~1222, 1990
- 266 C. H. Bennett. Exact defect calculations in model substances. In A. S. Nowick and J. J. Burton, editors, *Diffusion in Solids: Recent Developments*, pages 73~113. Academic Press, New York, 1975
- 267 D. Chandler. Statistical mechanics of isomerization dynamics in liquids and the transition state approximation. *J. Chem. Phys.*, 68: 2959~2970, 1978
- 268 D. F. Coker. Computer simulation methods for nonadiabatic dynamics in condensed systems. In M. P. Allen and D. J. Tildesley, editors, *Computer simulation in Chemical Physics*, pages 315~377. NATO ASI, Kluwer, Dordrecht, 1993
- 269 G. Voth. In K. Binder and G. Ciccotti, editors, *Monte Carlo and molecular dynamics of condensed matter systems*. Kluwer, Dordrecht, 1996
- 270 M. J. Ruiz-Montero, D. Frenkel, and J. J. Brey. Efficient schemes to compute diffusive barrier crossing rates. *Mol. Phys.*, 90: 925~941, 1997
- 271 W. H. Miller. Importance of nonseparability in quantum mechanical transition state theory. *Acc. Chem. Res.*, 9: 306~312, 1976
- 272 M. A. Wilson and D. Chandler. Molecular dynamics study of the cyclohexane interconversion. *Chem. Phys.*, 149: 11~20, 1990
- 273 M. H. Müser and G. Ciccotti. Two-dimensional orientational motion as a multichannel reaction. *J. Chem. Phys.*, 103: 4273~4278, 1995
- 274 G. M. Crippen. Conformational analysis by energy embedding. *J. Comp. Chem.*, 3: 471~476, 1982
- 275 R. H. Swendsen and J. -S. Wang. Nonuniversal critical dynamics in Monte Carlo

- simulations. *Phys. Rev. Lett.*, 58: 86-88, 1987
- 276 D. Wu, D. Chandler, and B. Smit. Electrostatic analogy for surfactant assemblies. *J. Phys. Chem.*, 96: 4077-4083, 1992
 - 277 B. Smit, K. Esselink, P. A. J. Hilbers, N. M. van Os, and I. Szeifer. Computer simulations of surfactant self-assembly. *Langmuir*, 9: 9-11, 1993
 - 278 F. H. Stillinger. Variational model for micelle structure. *J. Chem. Phys.*, 78: 4654-4661, 1983
 - 279 G. Orkoulas and A. Z. Panagiotopoulos. Chemical potentials in ionic systems from Monte Carlo simulations with distance-biased test particle insertion. *Fluid Phase Equilibria*, 93: 223-231, 1993
 - 280 G. Orkoulas and A. Z. Panagiotopoulos. Free energy and phase equilibria for the restricted primitive model of ionic fluids from Monte Carlo simulations. *J. Chem. Phys.*, 101: 1452-1459, 1994
 - 281 D. Frenkel. Advanced Monte Carlo techniques. In M. P. Allen and D. J. Tildesley, editors, *Computer Simulation in Chemical Physics*, pages 93-152. NATO ASI, Kluwer, Dordrecht, 1993
 - 282 M. N. Rosenbluth and A. W. Rosenbluth. Monte Carlo simulations of the average extension of molecular chains. *J. Chem. Phys.*, 23: 356-359, 1955
 - 283 R. F. Cracknell, D. Nicholson, N. G. Parsonage, and H. Evans. Rotational insertion bias: a novel method for simulation dense phases of structured particles, with particular application to water. *Mol. Phys.*, 71: 931-943, 1990
 - 284 K. Kremer and K. Binder. Monte Carlo simulations of lattice models for macromolecules. *Comp. Phys. Rev.*, 7: 259-310, 1988
 - 285 J. Harris and S. A. Rice. A lattice model of a supported monolayer of amphiphilic molecules: Monte Carlo simulations. *J. Chem. Phys.*, 88: 1298-1306, 1988
 - 286 J. I. Siepmann and D. Frenkel. Configurational-bias Monte Carlo: A new sampling scheme for flexible chains. *Mol. Phys.*, 75: 59-70, 1992
 - 287 D. Frenkel, G. C. A. M. Mooij, and B. Smit. Novel scheme to study structural and thermal properties of continuously deformable molecules. *J. Phys.: Condens. Matter*, 4: 3053-3076, 1992
 - 288 J. J. de Pablo, M. Laso, and U. W. Suter. Simulation of polyethylene above and below the melting point. *J. Chem. Phys.*, 96: 2395-2403, 1992
 - 289 J. Barouliis and K. Kremer. Statistical properties of biased sampling methods for long polymer chains. *J. Phys. A: Math. Gen.*, 21: 127-146, 1988
 - 290 G. C. A. M. Mooij, D. Frenkel, and B. Smit. Direct simulation of phase equilibria of chain molecules. *J. Phys.: Condens. Matter*, 4: L255-259, 1992

- 291 G. C. A. M. Mooij and D. Frenkel. A systematic optimization scheme for configurational bias Monte Carlo. *Mol. Sim.*, 17: 41~55, 1996
- 292 S. K. Kumar, I. Szleifer, and A. Z. Panagiotopoulos. Determination of the chemical potentials of polymeric systems from Monte Carlo simulations. *Phys. Rev. Lett.*, 66: 2935~2938, 1991
- 293 D. Chandler and P. G. Wolynes. Exploiting the isomorphism between quantum theory and classical statistical mechanics of polyatomic fluids. *J. Chem. Phys.*, 74: 4078~4095, 1981
- 294 M. Dijkstra and D. Frenkel. Evidence for entropy-driven demixing in hard-core fluids. *Phys. Rev. Lett.*, 72: 298~300, 1994
- 295 M. Dijkstra, D. Frenkel, and J. -P. Hansen. Phase separation in binary hard-core mixtures. *J. Chem. Phys.*, 101: 3179~3189, 1994
- 296 H. Yamakawa. *Modern Theory of Polymer Solutions*. Harper and Row, New York, 1971
- 297 M. W. Deem and J. S. Bader. A configurational bias Monte Carlo method for linear and cyclic peptides. *Mol. Phys.*, 87: 1245~1260, 1996
- 298 B. Smit. Grand-canonical Monte Carlo simulations of chain molecules: Adsorption isotherms of alkanes in zeolites. *Mol. Phys.*, 85: 153~172, 1995
- 299 B. Smit and T. L. M. Maesen. Commensurate "freezing" of alkanes in the channels of a zeolite. *Nature*, 374: 42~44, 1995
- 300 R. Evans. Microscopic theories of simple fluids and their interfaces. In J. Charvolin, J. F. Joanny, and J. Zinn-Justin, editors, *Liquides aux Interfaces/Liquids at interfaces*, pages 1~98. Les Houches, Session XLVIII, 1988, North Holland, Amsterdam, 1990
- 301 S. J. Gregg and K. S. W. Sing. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press, London, 1982
- 302 J. I. Siepmann, S. Karaborni, and B. Smit. Simulating the critical properties of complex fluids. *Nature*, 365: 330~332, 1993
- 303 G. C. A. M. Mooij. *Novel simulation techniques for the study of polymer phase equilibria*. Ph. D. thesis, Rijksuniversiteit Utrecht, The Netherlands, 1993
- 304 B. Smit, S. Karaborni, and J. I. Siepmann. Computer simulations of vapour-liquid phase equilibria of n-alkanes. *J. Chem. Phys.*, 102: 2126, 1995
- 305 M. Laso, J. J. de Pablo, and U. W. Suter. Simulation of phase equilibria for chain molecules. *J. Chem. Phys.*, 97: 2817~2819, 1992
- 306 J. I. Siepmann, S. Karaborni, and B. Smit. Vapor-liquid equilibria of model alkanes. *J. Am. Chem. Soc.*, 115: 6454~6455, 1993
- 307 C. Tsionopoulos. Critical constant of normal alkanes from methane to polyethylene.

AIChE Journal, 33: 2080~2083, 1987

- 308 W. L. Jorgensen, J. D. Madura, and C. J. Swenson. Optimized intermolecular potential function for liquid hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.*, 106: 6638 ~ 6646, 1984
- 309 S. Toxvaerd. Molecular dynamics calculation of the equation of state of alkanes. *J. Chem. Phys.*, 93: 4290~4295, 1990
- 310 C. Tsouopoulos and Z. Tan. Critical constant of normal alkanes from methane to polyethylene II. application of the Flory theory. *Fluid Phase Equilibria*, 83: 127 ~ 138, 1993
- 311 M. J. Anselme, M. Gude, and A. S. Teja. The critical temperatures and densities of the n-alkanes from pentane to octadecane. *Fluid Phase Equilibria*, 57: 317~326, 1990
- 312 Y. -J. Sheng, A. Z. Panagiotopoulos, S. K. Kumar, and I. Szleifer. Monte Carlo calculation of phase equilibria for a bead-spring polymeric model. *Macromolecules*, 27: 400~406, 1994
- 313 F. A. Escobedo and J. J. de Pablo. Simulation and prediction of vapour-liquid equilibria for chain molecules. *Mol. Phys.*, 87: 347~366, 1996
- 314 T. Biben. Ph. D. thesis, Université Claude Bernard, Lyon, 1993
- 315 P. Bolhuis and D. Frenkel. Numerical study of the phase diagram of a mixture of spherical and rodlike colloids. *J. Chem. Phys.*, 101: 9869~9875, 1995
- 316 J. C. Shelley and G. N. Patey. A configurational bias Monte Carlo method for ionic solutions. *J. Chem. Phys.*, 100: 8265~8270, 1994
- 317 K. Esselink, L. D. J. C. Loyens, and B. Smit. Parallel Monte Carlo simulations. *Phys. Rev. E*, 51: 1560~1568, 1995
- 318 L. D. J. C. Loyens, B. Smit, and K. Esselink. Parallel Gibbs-ensemble simulations. *Mol. Phys.*, 86: 171~183, 1995
- 319 M. Müller and W. Paul. Measuring the chemical potential of polymer solutions and melts in computer simulations. *J. Chem. Phys.*, 100: 719~724, 1994
- 320 S. K. Kumar, I. Szleifer, and A. Z. Panagiotopoulos. Determination of the chemical potentials of polymeric systems from Monte Carlo simulations. *Phys. Rev. Lett.*, 68: 3658, 1992
- 321 K. K. Mon and R. B. Griffiths. Chemical potential by gradual insertion of a particle in Monte Carlo simulation. *Phys. Rev. A*, 31: 956~959, 1985
- 322 B. Smit, G. C. A. M. Mooij, and D. Frenkel. Comment on "determination of the chemical potential of polymeric systems from Monte Carlo simulations". *Phys. Rev. Lett.*, 68: 3657, 1992
- 323 J. I. Siepmann. A method for the direct calculation of chemical potentials for dense

- chain systems. *Mol. Phys.*, 70: 1145~1158, 1990
- 324 D. Frenkel and B. Smit. Unexpected length dependence of the solubility of chain molecules. *Mol Phys.*, 75: 983~988, 1992
- 325 J. J. de Pablo, M. Laso, and U. W. Suter. Estimation of the chemical potential of chain molecules by simulation. *J. Chem. Phys.*, 96: 6157~6162, 1992
- 326 E. J. Maginn, A. T. Bell, and D. N. Theodorou. Sorption thermodynamics, siting and conformation of long n-alkanes in silicalite as predicted by configurational-bias Monte Carlo integration. *J. Phys. Chem.*, 99: 2057~2079, 1995
- 327 B. Smit and J. I. Siepmann. Simulating the adsorption of alkanes in zeolites. *Science*, 264: 1118~1120, 1994
- 328 B. Smit and J. I. Siepmann. Computer simulations of the energetics and siting of n-alkanes in zeolites. *J. Phys. Chem.*, 98: 8442~8452, 1994
- 329 G. C. A. M. Mooij and D. Frenkel. The overlapping distribution method to compute chemical potentials of chain molecules. *J. Phys.: Condens. Matter*, 6: 3879~3888, 1994
- 330 P. Grassberger. Monte Carlo simulations of 3d self-avoiding walks. *J. Phys. A: Math. Gen.*, 26: 2769~2776, 1993
- 331 P. Grassberger and R. Hegger. Monte Carlo simulations of off-lattice polymers. *J. Phys.: Condens. Matter*, 7: 3089~3097, 1993
- 332 P. Grassberger and R. Hegger. Monte Carlo simulations of off-lattice polymers. *J. Phys.: Condens. Matter*, 7: 3089~3097, 1995
- 333 T. Garel and H. Orland. Guided replication of random chains: a new Monte Carlo method. *J. Phys. A: Math. Gen.*, 23: L621~L626, 1990
- 334 D. Frenkel. Numerical techniques to study complex liquids. In M. Baus *et al.*, editor, *Observation, prediction and simulation of phase transitions in complex fluids*, pages 357~419. NATO ASI, Kluwer, Dordrecht, 1995
- 335 H. Meirovitch. Scanning method as an unbiased simulation technique and its application to the study of self-attracting random walks. *Phys. Rev. A*, 32: 3699~3708, 1985
- 336 N. B. Wilding, 1996. personal communication
- 337 P. P. Ewald. Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale. *Ann. Phys.*, 64: 253~287, 1921
- 338 S. W. de Leeuw, J. W. Perram, and E. R. Smith. Simulation of electrostatic systems in periodic boundary conditions. I. Lattice sums and dielectric constants. *Proc. R. Soc. London A*, 373: 27~56, 1980
- 339 S. W. de Leeuw, J. W. Perram, and E. R. Smith. Simulation of electrostatic systems in periodic boundary conditions. II. Equivalence of boundary conditions.

- Proc. R. Soc. London A*, 373: 56~66, 1980
- 340 S. W. de Leeuw, J. W. Perram, and E. R. Smith. Simulation of electrostatic systems in periodic boundary conditions. III. further theory and applications. *Proc. R. Soc. London A*, 388: 177~193, 1983
 - 341 J. -P. Hansen. Molecular-dynamics simulations of Coulomb systems in two and three dimensions. In G. Ciccotti and W. G. Hoover, editors. *Molecular Dynamics Simulations of Statistical Mechanics Systems*, pages 89~129. Proceedings of the 97th Int. "Enrico Fermi" School of Physics, North Holland, Amsterdam, 1986
 - 342 M. P. Tosi. Cohesion of ionic solids in the Born model. In F. Seitz and D. Turnbull, editors, *Solid State Physics: Advances in Research and Applications*, pages 1~120. Academic Press, New York, 1964
 - 343 J. -M. Caillol and D. Levesque. Numerical simulations of homogeneous and inhomogeneous ionic systems: An efficient alternative to the Ewald method. *J. Chem. Phys.*, 94: 597~607, 1991
 - 344 M. Neumann. Dipole moment fluctuation formulas in computer simulations of polar systems. *Mol. Phys.*, 50: 841~858, 1983
 - 345 K. Esselink. A comparison of algorithms for long-range interactions. *Comp. Phys. Comm.*, 87: 375~395, 1995
 - 346 J. W. Eastwood and R. W. Hockney. Shaping the force law in two-dimensional particle mesh models. *J. Comp. Phys.*, 16: 342~359, 1974
 - 347 L. Greengard and V. Rokhlin. A fast algorithm for particle simulations. *J. Comp. Phys.*, 73: 325~348, 1987
 - 348 A. W. Appel. An efficient program for many-body simulation. *SIAM J. Sci. Stat. Comput.*, 6: 85~103, 1985
 - 349 K. Esselink. The order of Appel's algorithm. *Inf. Proc. Lett.*, 41: 141~147, 1992
 - 350 J. Barnes and P. Hut. A hierarchical $O(N \log N)$ force-calculation algorithm. *Nature*, 324: 446~449, 1986
 - 351 K. E. Schmidt and M. A. Lee. Implementing the fast multipole method in three dimensions. *J. Stat. Phys.*, 63: 1223~1235, 1991
 - 352 H. Q. Ding, N. Karasawa, and W. A. Goddard III. Atomic level simulations on a million particles: The cell multipole method for Coulombic and London nonbond interactions. *J. Chem. Phys.*, 97: 4309~4315, 1992
 - 353 H. Q. Ding, N. Karasawa, and W. A. Goddard III. The reduced cell multipole method for coulombic interactions in periodic systems with million-atom unit cells. *Chem. Phys. Lett.*, 196: 6~10, 1992
 - 354 H. Bekker, E. J. Dijkstra, M. K. R. Renardus, and H. J. C. Berendsen. An

- efficient, box shape independent non bonded force and virial algorithm for molecular dynamics. *Mol. Sim.*, 14: 137 - 151, 1995
- 355 D. J. Auerbach, W. Paul, C. Lutz, A. F. Bakker, W. E. Rudge, and F. F. Abraham. A special purpose parallel computer for molecular dynamics: motivation, design, implementation, and application. *J. Phys. Chem.*, 91: 4881 - 4890, 1987
- 356 R. Zwanzig and N. K. Ailawadi. Statistical error due to finite averaging in computer experiments. *Phys. Rev.*, 182: 280 - 283, 1969
- 357 D. Frenkel. Intermolecular spectroscopy and computer simulations. In J. van Kranendonk, editor, *Intermolecular Spectroscopy and Dynamical Properties of Dense Systems*. International School of Physics Enrico Fermi, pages 156 - 201. Italian Physical Society, North Holland, Amsterdam, 1980
- 358 G. Jacucci and A. Rahman. Comparing the efficiency of Metropolis Monte Carlo and molecular-dynamics methods for configuration space sampling. *Nuovo Cimento*, 134: 341 - 356, 1984
- 359 D. Ruelle. *Statistical Mechanics; Rigorous Results*. Benjamin, Reading, Mass., 1969
- 360 R. B. Dingle. *Asymptotic Expansions, Their Derivation and Interpretation*. Academic Press, New York, 1973

- efficient, box shape independent non bonded force and virial algorithm for molecular dynamics. *Mol. Sim.*, 14: 137 - 151, 1995
- 355 D. J. Auerbach, W. Paul, C. Lutz, A. F. Bakker, W. E. Rudge, and F. F. Abraham. A special purpose parallel computer for molecular dynamics: motivation, design, implementation, and application. *J. Phys. Chem.*, 91: 4881 - 4890, 1987
- 356 R. Zwanzig and N. K. Ailawadi. Statistical error due to finite averaging in computer experiments. *Phys. Rev.*, 182: 280 - 283, 1969
- 357 D. Frenkel. Intermolecular spectroscopy and computer simulations. In J. van Kranendonk, editor, *Intermolecular Spectroscopy and Dynamical Properties of Dense Systems*. International School of Physics Enrico Fermi, pages 156 - 201. Italian Physical Society, North Holland, Amsterdam, 1980
- 358 G. Jacucci and A. Rahman. Comparing the efficiency of Metropolis Monte Carlo and molecular-dynamics methods for configuration space sampling. *Nuovo Cimento*, 134: 341 - 356, 1984
- 359 D. Ruelle. *Statistical Mechanics; Rigorous Results*. Benjamin, Reading, Mass., 1969
- 360 R. B. Dingle. *Asymptotic Expansions, Their Derivation and Interpretation*. Academic Press, New York, 1973

- efficient, box shape independent non bonded force and virial algorithm for molecular dynamics. *Mol. Sim.*, 14: 137 - 151, 1995
- 355 D. J. Auerbach, W. Paul, C. Lutz, A. F. Bakker, W. E. Rudge, and F. F. Abraham. A special purpose parallel computer for molecular dynamics: motivation, design, implementation, and application. *J. Phys. Chem.*, 91: 4881 - 4890, 1987
- 356 R. Zwanzig and N. K. Ailawadi. Statistical error due to finite averaging in computer experiments. *Phys. Rev.*, 182: 280 - 283, 1969
- 357 D. Frenkel. Intermolecular spectroscopy and computer simulations. In J. van Kranendonk, editor, *Intermolecular Spectroscopy and Dynamical Properties of Dense Systems*. International School of Physics Enrico Fermi, pages 156 - 201. Italian Physical Society, North Holland, Amsterdam, 1980
- 358 G. Jacucci and A. Rahman. Comparing the efficiency of Metropolis Monte Carlo and molecular-dynamics methods for configuration space sampling. *Nuovo Cimento*, 134: 341 - 356, 1984
- 359 D. Ruelle. *Statistical Mechanics; Rigorous Results*. Benjamin, Reading, Mass., 1969
- 360 R. B. Dingle. *Asymptotic Expansions, Their Derivation and Interpretation*. Academic Press, New York, 1973