

分子动力学模拟的主要技术*

文玉华^{1,2} 朱如曾² 周富信² 王崇愚¹

¹ 清华大学物理系, 北京 100084

² 中国科学院力学研究所 LNM, 北京 100080

摘 要 综述了分子动力学模拟技术的发展, 介绍了分子动力学的基本原理、有关的有限差分技术、势函数的发展、初始条件和边界条件的选取、平衡态系综及其调控、感兴趣量的提取、分子动力学的特别用途以及与其他计算方法相结合。最后还指出了分子动力学模拟方法本身进一步研究的方向。

关键词 分子动力学, 有限差分法, 原子间作用势, 平衡态系综, 结构分析技术

1 引言

所谓分子动力学模拟, 是指对于原子核和电子所构成的多体系统, 用计算机模拟原子核的运动过程, 并从而计算系统的结构和性质, 其中每一原子核被视为在全部其它原子核和电子所提供的经验势场作用下按牛顿定律运动。

1957 年, Alder 和 Wainwright^[1] 首先在硬球模型下, 采用分子动力学研究气体和液体的状态方程, 从而开创了利用分子动力学模拟方法研究物质宏观性质的先例。后来, 人们对这一方法作了许多改进, 并运用它对固体及其缺陷以及液体作了大量的研究。但由于受计算机速度及内存的限制, 早期模拟的空间尺度和时间尺度都受到很大限制。21 世纪 80 年代后期, 由于计算机技术的飞速发展, 加上多体势函数的提出与发展, 为分子动力学模拟技术注入了新的活力。分子动力学模拟不仅能得到原子的运动细节, 还能像做实验一样进行各种观察。对于平衡系统, 可以用分子动力学模拟作适当的时间平均来计算一个物理量的统计平均值。对于非平衡系统, 发生在一个分子动力学观察时间内 (一般为 (1~100) ps) 的物理现象也可以用分子动力学计算进行直接模拟。特别是许多在实际实验中无法获得的微观细节, 而在分子动力学模拟中都可以方便地观察到。这种优点使分子动力学在物理、化学、材料科学等领域研究中显得非常

有吸引力^[2~9]。现在每年发表的关于分子动力学模拟有关的文献达千篇。

分子动力学模拟虽然不如第一原理模拟精确, 但以程序简单, 计算量小, 可计算的原子体系大大超过第一原理等方法, 而保持有巨大的发展和应用前景^[10~17]。本文将对分子动力学模拟的基本原理和模拟过程进行综述性评论。

2 平衡与非平衡系统分子动力学的过程

对于非平衡系统, 其分子动力学模拟的过程包括初始条件和边界条件的确定、牛顿方程的有限差分求解和作为时间函数的感兴趣量的提取。对于平衡系统, 其分子动力学模拟的过程与非平衡系统的差别在于感兴趣量及边界条件与时间无关。

3 牛顿运动方程

在分子动力学中, 系统中原子的一系列的位形是通过牛顿运动方程积分得到的。通过解牛顿第二定律的微分方程

$$a_i = \frac{d^2 r_i}{dt^2} = \frac{F_i + f_i}{m_i} \quad (1)$$

可以获得原子的运动细节。这里 m_i , r_i , F_i 及 f_i 分别为第 i 原子的质量、位置矢量、所受的可以根据势

收稿日期: 2002-03-12, 修回日期: 2002-09-25

* 国家重点基础研究发展规划项目 (G2000067102), 国家自然科学基金 (10172088), 中国博士后科学基金和中国科学院知识创新工程重要方向 (KJ951-A1-01-02) 资助项目

函数 U 的梯度求出的力 $F_i = -\nabla_i U$ 和其他的力。 U 原则上是所有原子位置的函数, 而 f_i 则原则上可以是所有原子的位置和速度的已知函数, 而本文只以 f_i 与原子的速度无关的情况进行综述。

4 有限差分法

为了得到原子的运动, 可以采用各种有限差分法来求解运动方程。常用的有以下几种算法:

4.1 Verlet 算法^[18]

Verlet 提出的 Verlet 算法在分子动力学中运用最为广泛。它运用原子在 t 时刻的位置 $r(t)$ 和加速度 $a(t)$ 及 $t - \delta t$ 时刻的位置, 计算出 $t + \delta t$ 时刻的位置

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

这里, 为简单计, 省略了下标 i 。显然, 速度并没有出现在 Verlet 算法中。计算速度有很多种方法, 一个简单的方法是用 $t + \delta t$ 时刻与 $t - \delta t$ 时刻的位置差除以 $2\delta t$ 。

Verlet 算法执行简明, 存储要求适度, 但它的一个缺点是位置 $r(t + \delta t)$ 要通过小项与非常大的两项 $2r(t)$ 与 $r(t - \delta t)$ 的差的相加得到(见(2)式), 这容易造成精度损失。Verlet 算法中没有显式速度项, 在下一步的位置没得到之前, 难以得到速度项。另外, 它不是一个自启动算法; 新位置必须由 t 时刻与前一时刻 $t - \delta t$ 的位置得到。在 $t = 0$ 时刻, 只有一组位置, 所以必须通过其他方法得到 $t - \delta t$ 的位置。获得 $t - \delta t$ 时刻的位置方法之一是应用近似式

$$r(-\delta t) = r(0) - \delta t v(0)$$

4.2 Velocity-Verlet 算法^[19]

Swope 提出的 Velocity-Verlet 算法可以同时给出位置、速度与加速度, 并且不牺牲精度。这种算法的优点是给出了显式速度项, 并且计算量适中, 目前应用比较广泛。

4.3 Leap-frog 算法^[20]

Hockney 提出的 Leap-frog 算法, 是 Verlet 算法的一种变化。Leap-frog 算法相比 Verlet 算法有两个优点: (1) 包括显速度项, (2) 计算量稍小。它也有明显的缺陷: 位置与速度不是同步的。这意味着在位置一定时, 不可能同时计算动能对总能量的贡献。

4.4 Beeman 算法^[21]

Beeman 提出的 Beeman 算法也和 Verlet 算法有关。Beeman 算法运用了更精确的速度表达式。因

为动能是直接由速度计算得到的, 所以它更好地保持了能量守恒。然而, 由于它的表示式比 Verlet 算法复杂得多, 所以计算量较大。

4.5 Gear 算法^[22]

Gear 提出了基于预测 - 校正积分方法的 Gear 算法。这种方法可分为三步: 首先, 根据 Taylor 展开式, 预测新的位置, 速度与加速度。然后, 根据新的位置计算得到的力计算加速度 $a(t + \delta t)$ 。这加速度再与由 Taylor 级数展开式预测的加速度 $a^c(t + \delta t)$ 进行比较。两者之差在校正步里用来校正位置与速度项。Gear 的预测 - 校正算法需要的存储量为 $3(O+1)N$, O 是应用的最高阶微分数, N 是原子数目。本例的存储量为 $15N$, 而 Verlet 算法的存储量为 $9N$ 。更重要的是, Gear 算法每步要计算两次作用力, 但它允许的每个时间步长可以比其他算法要长 2 倍以上。

4.6 Rahman 算法^[23]

Rahman 在分子动力学模拟中首次采用的算法也是一种预测 - 校正算法的变通形式。尽管这种算法能给出运动方程的较为精确的解, 但由于计算量较大, 现在已经很少用了, 故不详细介绍。

对于平衡态的分子动力学模拟, 时间步长大多采用 $(10^{-14} \sim 10^{-15})$ s。

5 势函数

分子(或原子)间相互作用势的准确性对计算结果的精度影响极大, 但总的来说, 原子之间的相互作用势的研究一直发展得很缓慢, 从一定程度上制约了分子动力学在实际研究中的应用。原子间势函数概念本身已把电子云对势函数的贡献折合在内了, 原子间势函数的发展经历了从对势 \rightarrow 多体势的过程。对势认为原子之间的相互作用是两两之间的作用, 与其他原子的位置无关, 而实际上, 在多原子体系中, 一个原子的位置不同, 将影响空间一定范围内的电子云分布, 从而影响其他原子之间的有效相互作用, 故多原子体系的势函数更准确地须用多体势表示。

5.1 对势

在分子动力学模拟的初期, 人们经常采用的是对势。应用对势的首次模拟是 Alder 和 Wainwright 在 1957 年的分子动力学模拟中采用的间断对势^[1]。Rahman 在 1964 年应用非间断的对势于氩元素的研究^[23], 他和 Stillinger 在 1971 年也首次模拟了液体 H_2O 分子^[24], 并对分子动力学方法作出了许多重要的贡献。比较常见的对势有以下几种:

(1) 间断对势

Alder 和 Wainwrigth 在 1957 年使用间断对势^[1]

$$\begin{aligned} E &= \infty, & \text{当 } r \leq r_1 \text{ 时} \\ E &= 0, & \text{当 } r > r_1 \text{ 时} \end{aligned} \quad (3)$$

这个势函数虽然很简单, 但模拟结果给人们提供了许多有益的启示. 后来他们又采取了另一种形式的间断对势^[24~26]

$$\begin{aligned} E &= \infty, & \text{当 } r \leq r_1 \text{ 时} \\ E &= \text{const} < 0, & \text{当 } r_1 < r < r_2 \text{ 时} \\ E &= 0, & \text{当 } r > r_2 \text{ 时} \end{aligned} \quad (4)$$

(2) 连续对势

Lennard-Jones (L-J) 势^[27]

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = A_m \left(\frac{d}{r_{ij}} \right)^m - B_n \left(\frac{d}{r_{ij}} \right)^n \quad (5)$$

Born-Lande (B-L) 势^[28]

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon} \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} + \frac{b}{r_{ij}^m} \quad (6)$$

Morse 势^[29]

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = A \left[e^{-2\alpha(r_{ij}-r_0)} - 2e^{-\alpha(r_{ij}-r_0)} \right] \quad (7)$$

Johnson 势^[30]

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = -A_n (r_{ij} - B_n)^3 + C_n r_{ij} - D_n \quad (8)$$

Lennard-Jones 势是为描述惰性气体分子之间相互作用力而建立的, 因此它表达的作用力较弱, 描述的材料的行为也就比较柔韧. 也有人用它来描述铬、钼、钨等体心立方过渡族金属. Born-Lande 势是用来描述离子晶体的. Morse 势与 Johnson 势经常用来描述金属固体, 前者多用于 Cu, 后者多用于 α -Fe. Morse 势的势阱大于 Johnson 势的势阱, 因此前者描述的作用力比后者强, 并且由于前者的作用力范围比后者长, 导致 Morse 势固体的延性比 Johnson 势固体好.

对势虽然简单, 得到的结果往往也符合某些宏观的物理规律, 但其缺点是必然导致 Cauchy 关系, 即 $C_{12} = C_{44}$, 而一般金属并不满足 Cauchy 关系, 因此对势实际上不能准确地描述晶体的弹性性质.

5.2 多体势

多体势于 20 世纪 80 年代初期开始出现.

Daw 和 Baskes 在 1984 年首次提出了嵌入原子法 (EAM)^[31]. EAM 势的基本思想是把晶体的总势能

分成两部分: 一部分位于晶格点阵上的原子核之间的相互作用对势, 另一部分是原子核镶嵌在电子云背景中的嵌入能, 它代表多体相互作用. 构成 EAM 势的对势与镶嵌势的函数形式都是根据经验选取.

在嵌入原子法中, 系统的总势能表示为

$$U = \sum_i F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(r_{ij}) \quad (9)$$

式中 F 是嵌入能; 第二项是对势项, 根据需要可以取不同的形式. ρ_i 是除第 i 个原子以外的所有其它原子的核外电子在第 i 个原子处产生的电子云密度之和, 可以表示为

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \rho_j(r_{ij}) \quad (10)$$

$\rho_j(r_{ij})$ 是第 j 个原子的核外电子在第 i 个原子处贡献的电荷密度, r_{ij} 是第 i 个原子与第 j 个原子之间的距离. 对于不同的金属, 嵌入能函数和对势函数需要通过拟合金属的宏观参数来确定.

Finnis 和 Sinclair 根据金属能带的紧束缚理论, 发展了一种在数学上等同于 EAM 的势函数^[32], 并给出了多体相互作用势的函数形式, 即将嵌入能函数设为平方根形式. Ackland 等^[33]在此基础上通过拟合金属的弹性常数、点阵常数、空位形成能、聚合能及压强体积关系给出了 Cu, Al, Ni, Ag 的多体势函数. 其中 (9) 式中的多体项及对势项分别为

$$\rho_j(r_{ij}) = \sum_{k=1}^2 A_k (R_k - r_{ij})^3 H(R_k - r_{ij}) \quad (11)$$

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = \sum_{k=1}^6 a_k (r_k - r_{ij})^3 H(r_k - r_{ij}) \quad (12)$$

式中, 当 $x > 0$ 时, $H(x) = 0$; 当 $x < 0$ 时, $H(x) = 1$. A_k, R_k, a_k, r_k 为常数, 且有 $R_1 > R_2, r_1 > r_2 > \dots > r_6$. 它们的值随金属物质不同而有所不同.

基于 EAM 势的势函数还有很多种^[34,35]. 这些多体势大都用于金属的微观模拟. 为了将 EAM 势推广到共价键材料, 就需要考虑到电子云的非球形对称. 于是, Baskes 等^[36~38]提出了修正型嵌入原子核法 (MEAM). 这种理论考虑到原子的 s, p, d, f 层电子云形状的不同而把电子云密度项分为 4 项

$$\rho_i^{(0)} = \sum_{j(\neq i)} \rho_j^{a(0)}(r_{ij}) \quad (13)$$

$$\left(\rho_i^{(1)} \right)^2 = \sum_{\alpha} \left[\sum_{j(\neq i)} \frac{r_{ij}^{\alpha}}{r_{ij}} \rho_j^{a(1)}(r_{ij}) \right]^2 \quad (14)$$

$$\left(\rho_i^{(2)}\right)^2 = \sum_{\alpha,\beta} \left[\sum_{j(\neq i)} \frac{r_{ij}^\alpha r_{ij}^\beta}{r_{ij}^2} \rho_j^{\alpha(2)}(r_{ij}) \right]^2 - \frac{1}{3} \left[\sum_{j(\neq i)} \rho_j^{\alpha(2)}(r_{ij}) \right]^2 \quad (15)$$

$$\left(\rho_i^{(3)}\right)^2 = \sum_{\alpha,\beta,\gamma} \left[\sum_{j(\neq i)} \frac{r_{ij}^\alpha r_{ij}^\beta r_{ij}^\gamma}{r_{ij}^3} \rho_j^{\alpha(3)}(r_{ij}) \right]^2 \quad (16)$$

总的电子密度则由下式

$$\left(\rho_i\right)^2 = \sum_{h=0}^3 t_i^{(h)} \left(\rho_i^{(h)}\right)^2$$

给出. 其中 $t_i^{(h)}$ 是常数. 在 MEAM 里, 镶嵌能项采取了形式

$$F(\rho) = AE\rho \ln \rho$$

其中 A, E 是系数, 因物质不同而不同.

此外, 还有许多形式的多体势函数形式, 如 Jacobsen 等^[39] 在等效介质原理 (EMT) 的基础上提出了另一种多体势函数形式, 由于其简单、有效, 也得到了广泛地应用.

6 分子动力学模拟的初始条件

系统的初始位形和初始速度可以通过实验数据, 或理论模型, 或两者的结合来决定. 如果被模拟的系统具有初始密度分布 $n(\mathbf{r})$ 和温度分布 $T(\mathbf{r})$, 而没有固定的晶格结构, 则每个原子的位置可以从初始密度分布 $n(\mathbf{r})$, 用舍选法或 Metropolis 等方法得到. 每个原子的初速度, 则可以从初始温度分布 $T(\mathbf{r})$ 下的 Maxwell-Boltzmann 分布来随机选取. Maxwell-Boltzmann 分布可以用 0~1 之间均匀分布的随机数发生器的输出通过简单的变换而得到^[40].

7 平衡系统分子动力学模拟的系综

平衡态的分子动力学模拟, 总是在一定的系综下进行.

7.1 平衡系综的分类

经常用到的平衡系综有微正则系综、正则系综、等温等压系综和等温等焓系综.

7.1.1 微正则系综

微正则系综, 又称为 NVE 系综, 它是孤立的、保守的系统的统计系综. 在这种系综中, 系统沿着相

空间中的恒定能量轨道演化. 在分子动力学模拟的过程中, 系统中的原子数 N , 体积 V 和能量 E 都保持不变.

一般来说, 对于给定能量的精确初始条件是无法知道的, 为了把系统调节到给定的能量, 先给出一个合理的初始条件, 然后对能量进行增减, 直至系统达到所要到达的状态为止. 能量的调整一般是通过速度进行特别的标度来实现的. 这种标度会使系统偏离平衡, 必须给系统足够的时间以再次建立平衡.

7.1.2 正则系综

正则系综又可称为 NVT 系综, 在此系综中, 系统的原子数 N , 体积 V 和温度 T 都保持不变, 并且总动量为零. 保持系统的温度不变的通常方法是让系统与虚拟的热浴处于热平衡状态. 由于温度与系统的动能有直接的关系, 通常的做法是把系统的动能固定. 这可以通过对原子的速度进行标度来实现, 也可以对运动方程中出现的力加一个约束力项来实现, 这将在下一节的常温动力学中作介绍.

7.1.3 等温等压系综

等温等压系综, 即 NPT 系综, 就是系统的原子数 N , 压力 P 和温度 T 都保持不变. 温度的恒定和以前一样, 是通过调节系统的速度或加一约束力来实现的. 而对压力进行调节, 就有一些复杂. 由于系统的压力 P 与其体积 V 是共轭量, 要调节压力值可以通过标度系统的体积来实现. 目前有许多调压的方法都是采用的这个原理.

7.1.4 等压等焓系综

等压等焓系综, 即 NPH 系综, 就是保持系统的原子数 N , 压力 P 和焓值 H 都不变. 由于 $H = E + PV$, 故在该系综下进行模拟时要保持压力与焓值为固定值, 其调节技术的实现也有一定的难度. 事实上, 这种系综在实际的分子动力学模拟中已经很少遇到了.

7.2 平衡系综的控制方法

7.2.1 调温技术

在 NVT 系综或 NPT 系综中, 即使在 NVE 系综模拟的平衡态中, 也经常调整温度到期望值. 如果我们希望知道系统的平衡态性质怎样依赖于温度, 那么就必须在不同的温度下进行模拟. 在寻求系统位形空间的势能最低点时, 如计算像 C-60 等结构的真实平衡位形时, 如果直接采用最速下降法、共轭梯度法或 Newton-Raphson 等方法, 则容易落入亚稳态. 为克服这一困难, 提出了分子动力学模拟退火法, 其步骤是先升温熔化体系, 然后缓慢降温, 并进行 MD 模

拟, 当降至绝对零度时, 系统便处于势能最低点, 所以调温技术十分重要.

系统的温度 T 与动能 K 有关

$$K = \sum_{i=1}^N m_i |\mathbf{v}_i|^2 / 2 = (3N - N_c) k_B T / 2 \quad (17)$$

这里, N 是原子数, N_c 是约束数, k_B 是 Boltzmann 常数, \mathbf{v}_i 是原子 i 的速度.

目前实现对温度的调节有 4 种方式, 分别介绍如下:

(1) 速度标度 [41]

改变温度最简单和最直观的方法是直接对速度进行标度. 如果 t 时刻的温度是 $T(t)$, 速度乘以因子 λ 后, 温度的变化为

$$\Delta T = (\lambda^2 - 1) T(t) \quad (18)$$

$$\lambda = \sqrt{\frac{T_{\text{req}}}{T(t)}} \quad (19)$$

控制温度最简单的方法是在每一步乘上标度因子 λ . 这里, T_{req} 是期望的参考温度.

(2) Berendsen 热浴 [42]

这种保持温度的方法是 Berendsen 在 1984 年提出的. 它是假想系统和一个温度为期望值的虚拟热浴相接触. 对速度每一步进行标度, 以保持温度的变化率与热浴和系统的温差 ($T_{\text{bath}} - T(t)$) 成比例, 每一步的温度变化为

$$\Delta T = \frac{\delta t}{\tau} (T_{\text{bath}} - T(t)) \quad (20)$$

因此速度的标度因子为

$$\lambda^2 = 1 + \frac{\delta t}{\tau} \left[\frac{T_{\text{bath}}}{T(t)} - 1 \right] \quad (21)$$

当耦合参数 τ 等于步长 δt 时, 这个算法就等同于简单的速度标度法. τ 的合适值大约为 0.4 ps, 若步长 δt 为 1 fs, 则给出 $\delta t/\tau \approx 0.0025$. 这种方法的优点是它允许系统在期望温度值上下波动.

(3) Gaussian 热浴 [43]

这种方法的基本思想是在运动方程中加上一项“摩擦力”项, 这个力又与系统的速度联系在一起.

运动方程由下式给出

$$\frac{m_i d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i - m_i \xi_G \mathbf{v}_i \quad (22)$$

这里, $\xi_G = \left(\sum_j \mathbf{v}_j \cdot \mathbf{F}_j \right) \left(\sum_k m_k \mathbf{v}_k \cdot \mathbf{v}_k \right)^{-1}$, 以保持总动能守恒. 为了把温度调到期望的温度下, 需要将初始的温度设定为期望值.

(4) Nose-Hoover 热浴 [44,45]

这种方法和 Gaussian 方法采用相同的运动方程, 但 ξ 值给出的方式不同

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{\tau_{\text{NH}}^2} \left[\frac{T}{T_0} - 1 \right] \quad (23)$$

当 $\tau_{\text{NH}} \rightarrow \infty$, $\xi = 0$, 就相当于绝热系统, 而当 $\tau_{\text{NH}} \rightarrow \delta t$, $\xi = \xi_G$, 就等价于 Gaussian 方法. τ_{NH} 的取值要根据实际模拟情况来选取, 具体的论述可参阅文献 [46,47].

7.2.2 调压技术

常压条件的例子很多, 如压力诱导的相变, 一些结构重构在等压模拟下比等体积下更容易实现.

压力通常比一些量如总能量波动范围要大的多. 这是因为压力与维里系数有关, 而维里系数是位置与势能函数导数的乘积. 它随 r 的变化比内能快的多.

宏观系统通过改变它的体积来保持压力为常值. 体积变化量与等温压缩系数有关. 易压缩的物质体积波动较大. 反之, 在常体积模拟中, 压缩系数越小的物质, 压力的波动越大.

在等压模拟中, 可以通过改变模拟原胞的三个方向或一个方向的尺寸来实现体积的变化. 类似于温度控制的方法, 也有许多方法用于压力控制, 总的来说有以下 3 种技术:

(1) Berendsen 方法 [42]

这种方法是假想把系统与一‘压浴’相耦合. 取模拟原胞的体积的标度因子为 λ , 而原子坐标的标度因子为 $\lambda^{1/3}$. 于是

$$\lambda = 1 + \kappa \frac{\delta t}{\tau_p} (P - P_{\text{bath}}) \quad (24)$$

这里, τ_p 是耦合参数, P_{bath} 是‘压浴’的压力, $P(t)$ 是 t 时刻的真实压力. 新的位置由 $\mathbf{r}_i' = \lambda^{1/3} \mathbf{r}_i$ 给出. 此式可以用于各向同性或各向异性. 应用于各向异性方法, 可使得原胞的三个方向的尺寸能独立地变化.

(2) Anderson 方法 [46]

在压力耦合的系统方法中, 一个额外的自由度, 即原胞的体积, 首先被 Anderson 引入到系统中. 这个自由度 (相当于一个活塞作用在此系统上) 的动能是 $Q(dV/dt)^2/2$, 这里 Q 是活塞的‘质量’, 活塞的势能为 pV , 其中 p 是期望的压力, V 是系统的体积. 质量小的活塞引起原胞的快速波动, 而质量大的则相反. 在模拟过程中, 体积可以变化, 而平均体积则由内部的压力与期望值达到平衡时决定.

这种方法需要两个坐标系, 一个是真实的坐标系, 一个是单位坐标系. 我们有

$$\mathbf{s}_i = \frac{\mathbf{r}_i}{V^{1/3}} \quad (25)$$

则系统的运动方程为

$$\dot{\mathbf{s}}_i = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i V^{1/3}} - \frac{2}{3} \dot{V} \frac{\mathbf{s}_i}{V} \quad (26)$$

$$\ddot{V} = \frac{P-p}{Q} \quad (27)$$

其中, 压力由下式给出

$$P = \frac{1}{3V} \left[\sum_{i=1}^N m_i |\dot{\mathbf{r}}_i|^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N r_{ij} \left(\frac{\partial \phi_{ij}}{\partial r_{ij}} \right) \right] \quad (28)$$

(3) Parrinello-Rahman 方法 [47,48]

Anderson 调压方法只能适用于‘静水’压力的情况下, 即原胞所受的各方向的压力相等, 并且元胞必须是立方体, 只有体积变化, 而形状保持不变. Berendsen 方法虽然可以对三个方向同时调节, 但如果原胞在受剪切应力时则无法实现. 为此, Parrinello 和 Rahman 在 1981 年提出了著名的 P-R 方法. 这种方法允许原胞的形状与体积同时发生变化, 以达到与外压平衡. 这种方法是对 Anderson 调压方法的一种扩展, 可以实现对原胞施加拉伸剪切以及混合加载情况的模拟, 因此在对材料的力学性质的分子动力学模拟中, 得到了广泛地应用. 具体的理论及实现技术可参阅文献 [47,48].

8 边界条件问题

8.1 周期性边界条件

周期性边界条件使得我们可以模拟相对小数量的原子来研究物质的宏观物性. 沿所有方向的原子原胞的影像提供了周期性的排列. 对于二维的例子, 每个包有 8 个近邻, 而对于三维则有 26 个最近邻包. 影像包中的原子的坐标可以通过加上或减去包边长的正整数倍得到. 如果一个原子在模拟中离开这个包, 就等于它的影像原子从反方向进入这个包. 由此, 包中的原子数可以保持为一常值. 对有些模拟, 在所有方向都用周期性边界条件是不合适的. 比如在研究表面的分子吸附时, 在与表面垂直方向上不能用周期性边界条件, 而仅在平行于表面的两个方向, 需要应用周期性边界条件.

周期性边界条件已经被广泛应用于计算机模拟中, 但它也有一些缺点. 周期性原胞的明显的限制是它不可能得到波长大于原胞长度的波动. 这在一定情

况下引起一些问题, 比如接近液-气临界点. 系统的相互作用程很重要. 对于短程势来说, 原胞的尺寸应该大于 $6a_0$ (a_0 为晶格常数), 而对于长程静电相互作用, 必须考虑到长程有序带来的误差. 这可以通过比较模拟不同的原胞形状和尺寸得到的结果来作经验的估计.

8.2 非周期性边界条件

有些系统须用非周期性边界条件, 比如液滴或原子团簇, 本身就含有界面; 又如非均匀系统或处在非平衡的系统, 也可能要用非周期性边界条件. 有时候, 我们仅对系统的一部分感兴趣, 比如表面的性质. 在这种情况下, 表面应用自由边界条件, 而内部可以应用周期性边界条件. 有时, 我们又需要用到固定边界条件, 比如在有些单向加载的模拟中. 还有时要采用以上介绍的几种边界条件的结合应用, 这就是混合边界条件. 在具体的应用中要根据模拟的对象和目的来选定合适的边界条件.

9 感兴趣量的提取

这里基本方法是统计, 对于非平衡态, 是一系列的短时间统计, 而对于平衡态则是一个长时间的统计. 这里重点介绍一下“结构分析技术”.

在分子动力学中, 对模拟得到的位形进行结构分析是很重要的, 比如在研究金属的熔化或凝固时, 需要及时分析它的结构变化. 就结构分析而言, 目前常用的有径向分布函数、静态结构因子、局部晶序分析技术 (应用共近邻分析、或对分析技术) 和配位数等方法.

(1) 径向分布函数 (radial distribution function, RDF) [49]

径向分布函数表征着结构的无序化程度. 如果在半径 r 到 $r + \delta r$ 的球壳内的原子数为 $n(r)$, 理想晶体的原子密度为 ρ_0 (对面心立方晶体而言为 4), 则径向分布函数为

$$g(r) = \frac{n(r)}{\rho_0 V} \approx \frac{n(r)}{4\pi r^2 \rho_0 \delta r} \quad (29)$$

(2) 静态结构因子 (static structure factor, SSF) [50]

静态结构因子, 也是判断结构无序化程度的物理量, 其表示式为

$$S(K) = (1/N) \left| \sum_{j=1}^N \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j) \right|^2 \quad (30)$$

其中, N 代表总原子数, K 为倒格矢, r_j 为原子的位置矢量. 对理想晶体而言, 其静态结构因子为 1, 而对理想流体, 则为 0.

(3) 局部晶序分析 (local crystalline order, LCO)

径向分布函数和静态结构因子都只能从总体上对结构作有序与无序的判断, 不能分析原子的短程排布的几何特点. 为了克服这个缺点, Honeycutt 和 Andersen^[51] 在 1987 年提出了局部的晶序分析方法. 根据这种方法, 可以用 4 位数 $ijkl$ 描述原子所属的状态: i 代表两个原子的成键关系, $i=1$ 为成键, $i=2$ 为未成键; j 为成键的两原子的共有最近邻原子数; k 代表共有最近邻原子之间的成键数; 想唯一的表示某种结构, 仅用前三位数是不够的, 所以对前三位数相同而结构不同的用不同的 l 值来区分. 这种分析手段, 有时又称为共近邻分析 (com-

mon neighbor analysis)^[52] 或对分析技术 (bond analysis technique)^[53].

根据局部晶序分析的代表方法, 在图 1 给出了存在于液态、非晶态和晶态中存在的键对. 典型的液态与非晶态中存在大量的 1551、1541 和 1431 键对; fcc 型晶体中以 1421 键对为特征键对; bcc 型晶体中存在大量的 1661 和 1441 键对; hcp 型晶体则以 1422 和 1421 为特征键对; 1201 和 1311 等键对反映了原子近程分布的菱形对称特征.

(4) 配位数 (coordination number, CN)

所谓配位数, 就是原子的第一最近邻原子的个数. 配位数的多少, 显示了该原子周围的原子分布的密度大小, 从一定程度上, 配位数的多少, 也能反映该原子周围区域的密度的大小. 它经常在一些分析中作为结构分析的一种辅助手段.

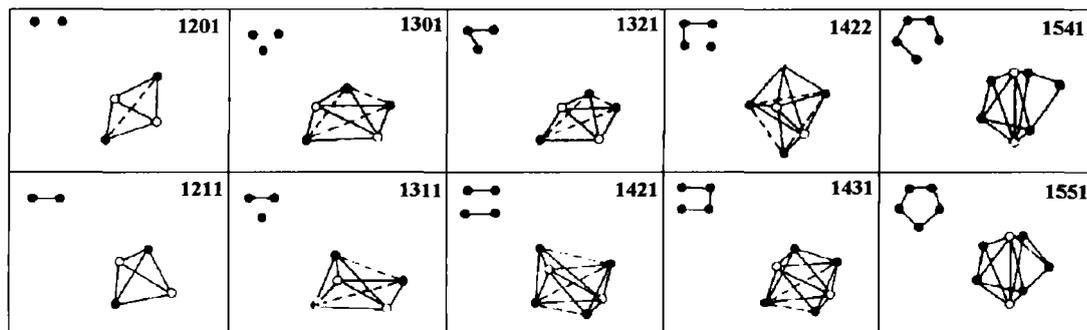


图 1 几种存在于典型液态、非晶态和晶态中的键对^[53]

10 分子动力学模拟的特别用途以及与其它计算方法的结合

分子动力学模拟的基本初衷是在计算机上“重现”自然界的真实过程, 后者包括实际上已经发生的过程, 还包括实验条件尚不许可的过程. 为此要求势函数越真越好, 否则便带来误差. 然而, 分子动力学模拟还特别适合于实现那些不必与实验室实验定量符合但能说明或证实一些定性结论的“思想实验”. 例如, F.F. Abraham 和 Huajian Gao^[54] 用分子动力学模拟方法研究了裂纹前沿的传播速度是否可能超过 Rayleigh 波速的问题, 得到了肯定的结论. 他们用了多达 2 亿个原子, 但是用了简单的 L-J 势函数使得计算量仍是可完成的.

为了研究材料在空间和时间的各个特征尺度上的性质和规律, 或者跨越所有空间和时间的特征尺度, 去预测材料的宏观性质和规律, 近年来, 提出了多尺度计算机模拟^[55,56]. 这里需要把量子力学计算 (即第一原理计算)、分子动力学模拟和有限元计算结合起来. 可以采用同时积分或级联积分的方法. 前者指各种相互关联的模拟在一次计算机实验中同时

考虑, 后者指在相继完成的模拟之间通过适当的参数转移相联系. 各个特征尺度上模拟结果之间的连接是问题的关键.

对于具有复杂势能面的结构, 为了找出所有的局部极小点, 提出了分子动力学模拟淬火法^[57], 其步骤是先从某一高温出发进行 MD 模拟, 若干步后突然停止, 并用最速下降法、共梯度法或 Newton-Raphson 等方法追索势能极小点. 然后回到上次的突然停止处重新出发, 重复上述步骤. 经过多次重复, 将能把全部局部极小点找出. 需要说明, 模拟淬火和退火不是分子动力学的专利, 用 Monte Carlo 法等其他方法也能实施类似的模拟淬火和退火.

11 进一步研究的方向

进一步扩大分子动力学模拟的应用面显然是一个热门的发展方向, 且已有不少进展, 然而本文着眼于分子动力学模拟的方法本身, 在这方面有如下两个方向值得注意.

对于分子动力学模拟而言, 最重要的两要素是

初始位形的给定和原子间作用势的确定. 系统的恰当的初始位形可以根据实验而得到或者根据物理分析人为地预先给出, 以大大减少计算量. 影响结果精确程度的最主要因素是原子间作用势的精确性. 人们为了提高势函数的精确性做了许多研究, 提出了许多势函数的形式, 但是对大多数原子而言, 努力找到尽可能精确而形式又不太复杂的势函数, 仍然是极大的挑战. 笔者认为, 把第一原理计算, 量子化学分析与参数拟合相结合是势函数研究的最佳方法. 值得指出, 半经典的 Thomas-Fermi-Dirac Theory 及由此导出的位力定理^[58]等定律在分析原子间作用势的可能形式时也是有用的.

对模拟得到的位形进行结构分析的方法虽然已经提出了上述数种, 然而不能认为它们已经构成了凝聚态结构分析方法的完备集合. 寻找更多的结构分析方法, 以便对模拟得到的位形进行更详尽的结构分析也是分子动力学模拟领域的一个重要的发展方向.

参 考 文 献

- Alder B J, Wainwright T E. Phase transition for a hard-sphere system. *The Journal of Chemical Physics*, 1957, 27: 1208~1209
- Schiotz J, Tolla F D D, Jacobsen W. Softening of nanocrystalline metals at very small grain size. *Nature*, 1998, 391: 561~563
- Swygenhoven H V, Caro A. Molecular dynamics computer simulation of nanophase Ni: structure and mechanical properties. *Nanostructured Materials*, 1997, 9: 669~672
- Phillpot S R, Wolf D, Gleiter H. Molecular-dynamics study of the synthesis and characterization of a fully dense, three-dimensionally nanocrystalline materials. *Journal of Applied Physics*, 1995, 78(2): 847~861
- Faux D A. Molecular dynamics studies of sodium diffusion in hydrated Na-Zeolite-4A. *Journal of Physics Chemistry B*, 1998, 102: 10658~10662
- Zeng P, Zajac S, Clapp P C, Rifkin J A. Nanoparticle sintering simulations. *Materials Science and Engineering A*, 1998, 252: 301~306
- Chen Z Y, Ding J Q. Molecular dynamics studies on dislocation in crystallites of nanocrystalline α -iron. *Nanostructured Materials*, 1998, 10(2): 205~215
- Wen Yuhua, Zhou Fuxin, Liu Yuewu. Molecular dynamics simulations of Microstructure of nanocrystalline Copper. *Chinese Physics Letters*, 2001, 31(3): 411~413
- Wen Yuhua, Zhou Fuxin, Liu Yuewu. The influence of grain size and temperature on the mechanical deformation of nanocrystalline materials: molecular dynamics simulation. *Chinese Physics*, 2001, 10(5): 407~412
- 孙祉伟. 经典流体的计算机模拟试验——蒙特卡洛法和分子动力学法. *力学与实践*, 1983, 5(6): 59~62
- 蔡锡年. 分子动力学和物理力学. 见: 中国科学院力学研究所编. 力学未来 15 年. 北京: 科学出版社, 1986. 100~110
- 陈致英. 金属晶界力学性质的计算机模拟. *力学进展*, 1991, 21(1): 169~176
- 丁家强, 陈致英. 纳米铁热力学性质的分子动力学计算. *力学学报*, 2000, 32(6): 739~743
- 李辉, 边秀房, 王伟民. 纯铝熔体的微观动力学行为. *原子与分子物理学报*, 2000, 17(1): 123~128
- 孙伟, 常明, 杨保和. 分子动力学模拟纳米晶体铜的结构与性质. *物理学报*, 1998, 47(4): 591~597
- 常明, 杨保和, 常皓. 纳米晶体微观畸变与弹性模量的模拟研究. *物理学报*, 1999, 48(7): 1215~1222
- 文玉华, 周富信, 刘口武, 周承恩. 纳米晶铜单向拉伸变形的分子动力学模拟. *力学学报*, 2002, 34(1): 29~36
- Verlet L. Computer 'experiments' on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Physical Review*, 1967, 159: 98~103
- Swope W C, Anderson H C, Berens P H, Wilson K R. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: application to small water clusters. *Journal of Chemical Physics*, 1982, 76: 637~649
- Honeycutt R W. The potential calculation and some applications. *Methods in Computational Physics*, 1970, 9: 136~211
- Beeman D. Some multistep methods for use in molecular dynamics calculations. *Journal of Computational Physics*, 1976, 20: 130~139
- Gear C W. Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equation. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1971. 1~54
- Rahman A. Correlations in the motion of atoms in liquid argon. *Physical Review A*, 1964, 136: 405~411
- Rahman A, Stillinger F H. Molecular dynamics study of liquid water. *Journal of Chemical Physics*, 1971, 55: 3336~3359
- Alder B J, Wainwright T E. Studies in Molecular Dynamics. I. General Method. *Journal of Chemical Physics*, 1959, 31: 459~466
- Alder B J, Wainwright T E. Phase transition in elastic disks. *Physical Review*, 1962, 127: 359~361
- 钱学森. 物理力学讲义. 北京: 科学出版社, 1962. 223~227
- 冯端等著. 金属物理学第一卷: 结构与缺陷. 北京: 科学出版社, 2000. 31~76
- Cotterill R M J, Doyama M. In: Hasiguti R eds. Energier and Atomic Configuration of Line Defects and Plane Defects. Lattice Defects and their Interactions. New York: Gordon and Breach Science Publishers Inc., 1967. 62~75
- Johnson R A, Wilson W D. In: Gehlen P C, et al, eds. Defect Calculations for Fcc and Bcc Metals. Interatomic Potentials and Simulation of Lattice Defects. New York: Plenum, 1971. 301~305
- Daw M S, Baskes M I. Embedded atom method derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Physical Review B*, 1984, 29(12): 8486~8495
- Finnis M W, Sinclair J E. A simple empirical n-body potential for transition-metals. *Philosophic Magazine A*, 1984, 50(1): 45~55
- Ackland G J, Vitek V. Many-body potentials and atom-scale relaxations in noble-metal alloys. *Physical Review. B*, 1990, 41(15): 10324~10333

- 34 Foiles S M, Baskes M I, Daw M S. Embedded-atom-method function for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt and their alloys. *Physical Review B*, 1986, 33(12): 7983~7991
- 35 Manninen M, Johnson R A. Interatomic interactions in solids. *Physical Review B*, 1986, 34(12): 8486~8495
- 36 Baskes M I. Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities. *Physical Review B*, 1992, 46(5): 2727~2742
- 37 Baskes M I, Johnson R A. Modified embedded-atom potentials for hcp metals. *Modelling Simul Mater Sci Eng*, 1994, 2: 147~163
- 38 Baskes M I. Calculation of the behaviour of Si ad-dimers on Si(001). *Modelling Simul Mater Sci Eng*, 1997, 5: 149~158
- 39 Jacobsen K W, Norskov J K, Puska M J. Interatomic interactions in effective-medium theory. *Physical Review B*, 1987, 35(14): 7423~7442
- 40 Heermann D W. Computer Simulation Methods in Theoretical Physics. Berlin: Springer-Verlag, 1990. 81~100
- 41 Hoffmann K H, Schreiber M. Computational Physics. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1996. 268~326
- 42 Berendsen H J C, Postma J P M, Gunsteren W F V, et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *Journal of Chemical Physics*, 1984, 81: 3684~3690
- 43 Hoover W G. Computational Statistical Mechanics. New York: Elsevier, 1991. 121~128
- 44 Nose S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *J Chem Phys*, 1984, 81: 5~11
- 45 Hoover W G, Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physical Review A*, 1985, 31: 1695~1702
- 46 Anderson H C. Molecular dynamics simulations at constant press and / or temperature. *The Journal of Chemical Physics*, 1980, 72: 2384~2393
- 47 Parrinello M, Rahman A. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. *Journal of Applied Physics*, 1981, 52(12): 7182~7190
- 48 Parrinello M, Rahman A. Strain fluctuations and elastic constants. *Journal of Chemical Physics*, 1982, 76: 2662~2670
- 49 Andrew R L. Molecular Modeling: Principle and Practice. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1996. 357~359
- 50 Nguyen T, Ho P S, Kwok T. Grain boundary melting transition in an atomistic simulation model. *Physical Review Letters*, 1986, 57(15): 1919~1922
- 51 Honeycutt J D and Andersen H C. Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters. *Journal of Physical Chemistry*, 1987, 91: 4950~4963
- 52 Schiotz J, Vegge T. Computer simulation of mechanical properties of metals. *Science Progress*, 1999, 82(4): 313~325
- 53 胡壮麒, 王鲁红, 刘轶. 电子和原子核层次材料行为的计算机模拟. *材料研究学报*, 1998, 12(1): 1~19
- 54 Abraham F F and Gao H J, How fast can cracks propagate? *Phys Rev Lett*, 2000, 84(14): 3113~3116
- 55 Rubia T D, Bulatov V V. Materials research by means of multiscale computer simulation. *MRS Bulletin*, 2001, 26(3): 169~170
- 56 Kubin L P et al. Multiscale modeling of materials-2000. *Mater Res Soc Symp Proc*, 2001, 653: 1~266
- 57 Amar F G, Berry R S. The onset of nonrigid dynamics and the melting transition in Ar₇. *J Chem Phys*, 1986, 85(10): 5943~5954
- 58 Zhu Ruzeng, Wen Yuhua and Qian Jin. The virial theorem in refined Thomas-Fermi-Dirac theory for the inner of the atoms in a solid. *Chinese Physics*, 2002, 11(11): 1193~1195

AN OVERVIEW ON MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION *

WEN Yuhua^{1,2} ZHU Ruzeng² ZHOU Fuxin² WANG Chongyu¹

¹Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China

²LNM, Institute of Mechanics, Academia Sinica, Beijing 100080, China

Abstract The principle of molecular dynamics, the progress in related finite difference technique and interatomic potentials, the choice of initial and boundary conditions, the realization and control of equilibrium ensembles, the extraction of useful information, and the special use of molecular dynamics and its combination with other computational methods are summarized. Some directions of further researches on of molecular dynamics simulation are pointed out.

Keywords molecular dynamics, finite difference technique, interatomic potential, equilibrium ensemble, structural analysis technique

* The project supported by the State Key Basic Research Project(G2000067102), the National Natural Science Foundation of China(10172088), the Postdoctoral Science Foundation of China and Chinese Academy of Sciences(KJCX2-SW-L2)