



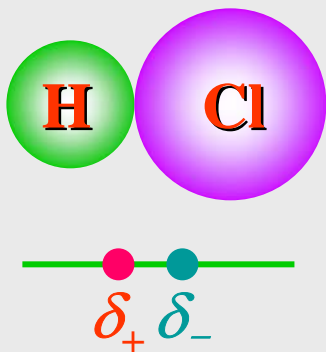
# 分子间相互作用势

Intermolecular Action



# 分子间相互作用力

## 分子的偶极矩和极性



分子内的正电荷中心称为**正极**；  
分子内的负电荷中心称为**负极**；分子的  
正极和负极称为**偶极**。

$$P = d \times \delta$$

偶极矩

正负电荷中心距离

偶极一端电荷

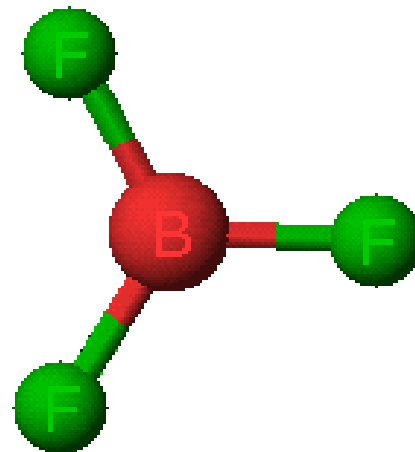
- 1)  $P$ 为矢量，方向由正极到负极。
- 2)  $P$ 越大，分子极性越大； $P = 0$ ，为非极性分子。
- 3)  $P$ 一般由实验得到。

# 分子间相互作用力

**非极性分子：**正、负极重合， $P = 0$ 。

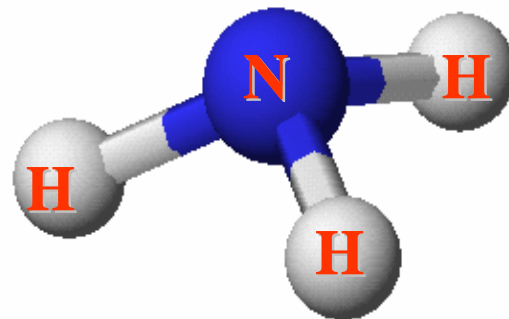
同核双原子分子和一些结构对称的多原子分子均为非极性分子。

如： $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{BF}_3$ 等。



**极性分子：**正、负极不重合， $P \neq 0$ 。

异核双原子分子和大部分多原子分子均为极性分子。如： $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ 等。



# 分子间相互作用力

## CO<sub>2</sub>分子的电四极矩



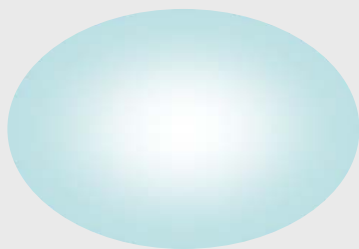
其电荷分布形式为： $\delta^- \text{O} = \delta^+ \text{C} \delta^+ = \text{O} \delta^-$ ，这种电荷分布既无净电荷(非单极子)，也没有电偶极矩(非偶极子)，但是其电四极矩不为零，因而它是电四极子。

实际上，存在 $2n$ 多极子， $n=0$ 是单极子，常称为点电荷； $n=1$ 是偶极子，其偶极矩不为零； $n=2$ 是四极子； $n=3$ 是六极子等。 $2n$ 极子所产生的电势按 $1/r^{n+1}$ 的函数关系随距离下降。

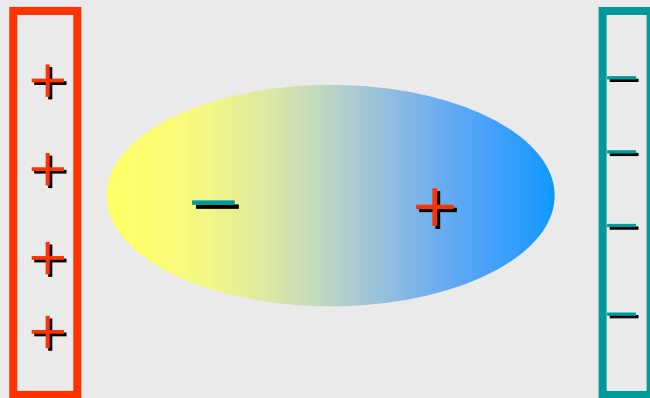
不同的多极子与电场的不同特性发生作用，电单极子与电势发生作用；电偶极矩与电场强度相互作用；电四极矩与电场强度的梯度相互作用等。

# 分子间相互作用力

非极性分子在外电场作用下：



a) 无外电场作用



b) 在电场中变形极化

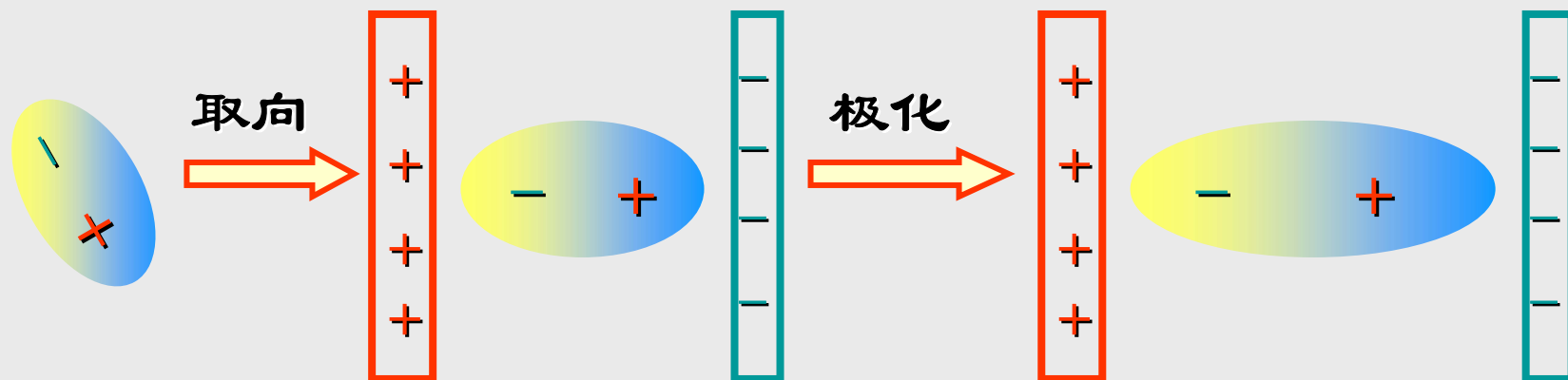
在外电场作用下产生的偶极称为**诱导偶极**,

$$P_{\text{诱导}} = \alpha \times E$$

$\alpha$  称为**分子的极化率**，是衡量分子变形性大小的量度。通常分子中电子数越多，电子云越弥散， $\alpha$  越大。

# 分子间相互作用力

极性分子在外电场作用下：



$$P = P_{\text{固有}} + P_{\text{诱导}}$$

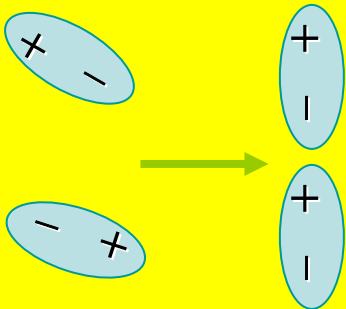
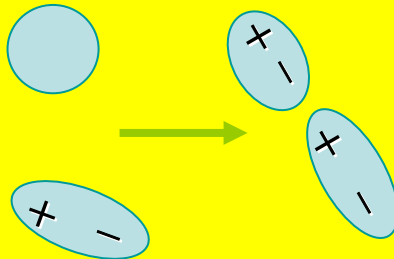
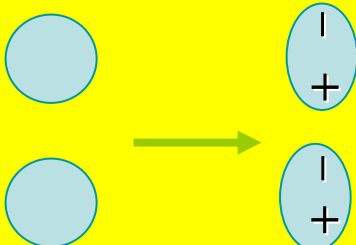
# 分子间相互作用力

| 外电场 | 非极性分子   | 极性分子   |
|-----|---|--|
| 结果  | 正负电荷中心分开，<br>产生偶极——分子极化                             | 正负电荷中心分得更开，分子极化  |
| 偶极  | 因为电场诱导产生<br>$P_{\text{诱导}} = E \times \alpha$ (极化率) | 分子本身的偶极和电场诱导产生的偶极<br>$P = P_{\text{固有}} + P_{\text{诱导}}$ |
| 特征  | 外电场消失<br>$P_{\text{诱导}} = 0$                        | 外电场消失<br>$P = P_{\text{固有}}$                             |

$P_{\text{瞬时}}$ ：分子内部原子核和电子的相对位置不时地发生变化，分子发生瞬间极化变形。

瞬时偶极示意动画

# 分子间相互作用力

| 类型    | $P$ 固有— $P$ 固有  | $P$ 固有— $P$ 诱导   | $P$ 瞬时— $P$ 瞬时  |
|-------|---|--|---|
| 力产生过程 |  |  |  |
| 力的本质  | 静电引力  | 静电引力   | 静电引力  |
| 名称    | 取向力(葛生力)  | 诱导力(德拜力)   | 色散力(伦敦力)  |
| 出现场合  | 极性分子间   | 极性分子间, 极性分子和非极性分子之间  | 一切分子间   |

一般分子间(强极性分子除外), 三类力中以色散力最大! 分子的极化率 $\alpha$ 越大, 色散力越大。



# 分子间相互作用力

## 总结：范德华力的特征

1. 范德华力 =  $F_{\text{取向}} + F_{\text{诱导}} + F_{\text{色散}}$

分子极性  $\uparrow$   $F_{\text{取向}}$   $\uparrow$  ; 分子极化率  $\uparrow$   $F_{\text{色散}}$   $\uparrow$

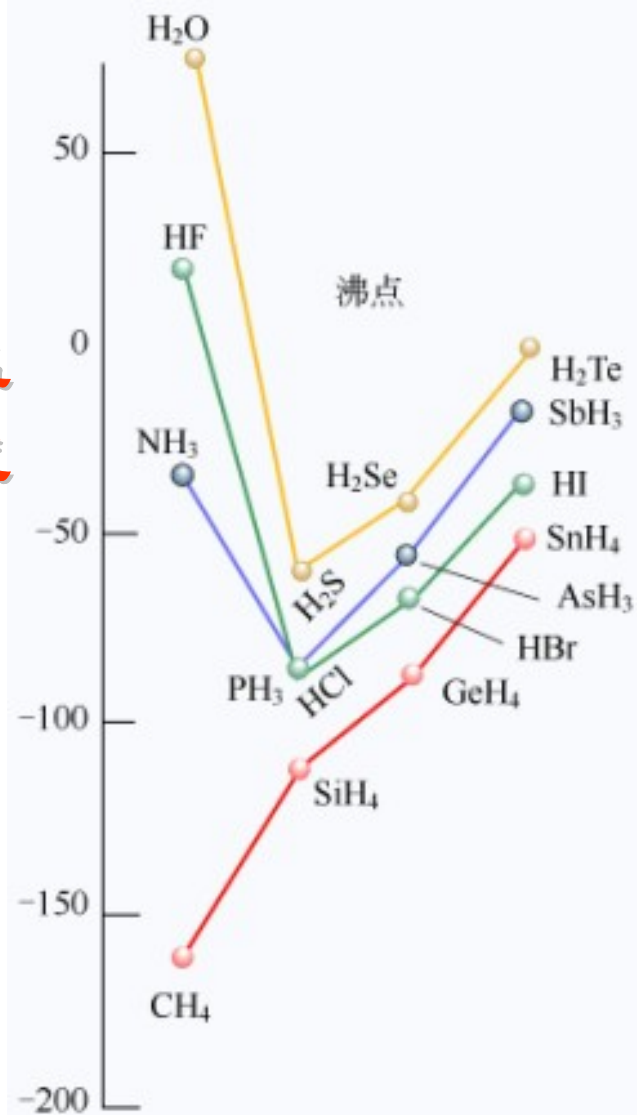
2. 力的大小比化学键小1~2个数量级

3. 力无方向性和饱和性

4. 力的作用范围：300pm ~ 500pm

# 分子间相互作用力

温度



F<sub>2</sub>

Cl<sub>2</sub>

Br<sub>2</sub>

I<sub>2</sub>

HCl

HBr

HI

熔点



分子间力增大，  
熔、沸点升高。

# 氢键

## 1. 氢键的形成

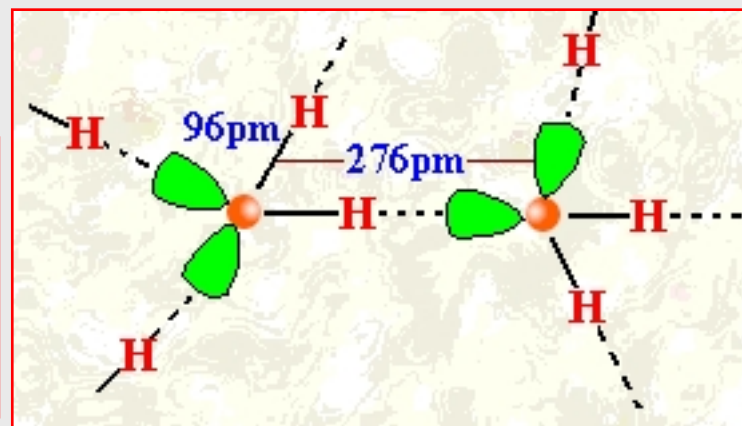
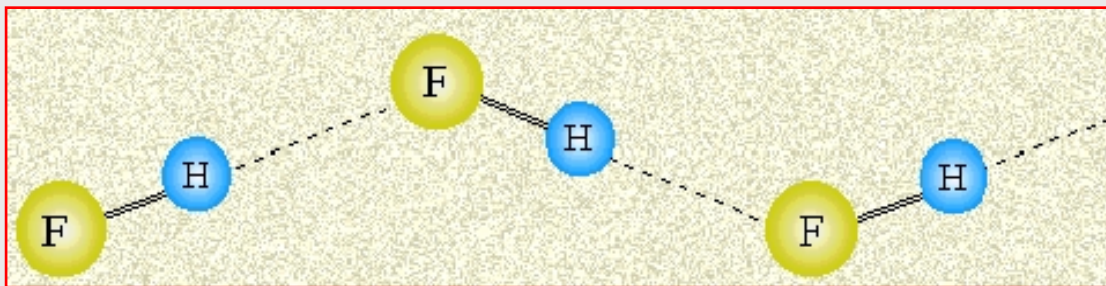
- (1) **H** 原子必须与分子中一个电负性很大的原子以共价键相结合。
- (2) 另一分子中必须存在含有孤对电子、电负性大且半径小的原子。

## 2. 氢键的特征

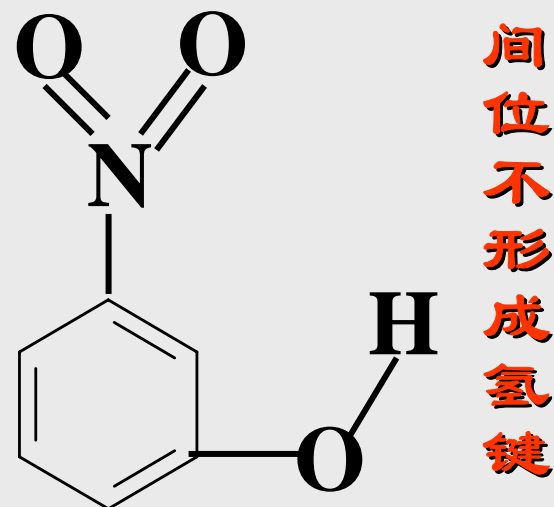
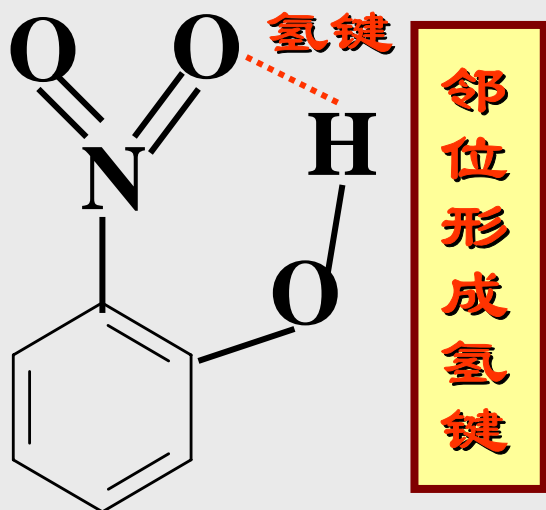
- (1) 氢键的大小介于分子间力和化学键之间。
- (2) 氢键有饱和性和方向性。

# 氢键

## (1) 分子间氢键形成示意图：

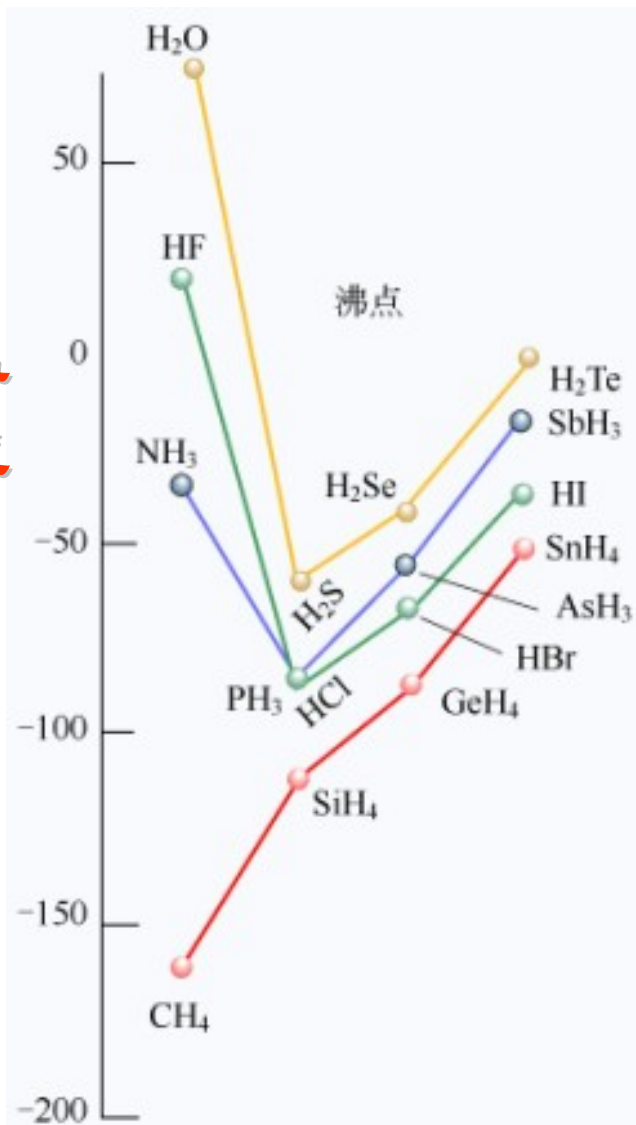


## (2) 分子内氢键形成示意图：



# 氢键

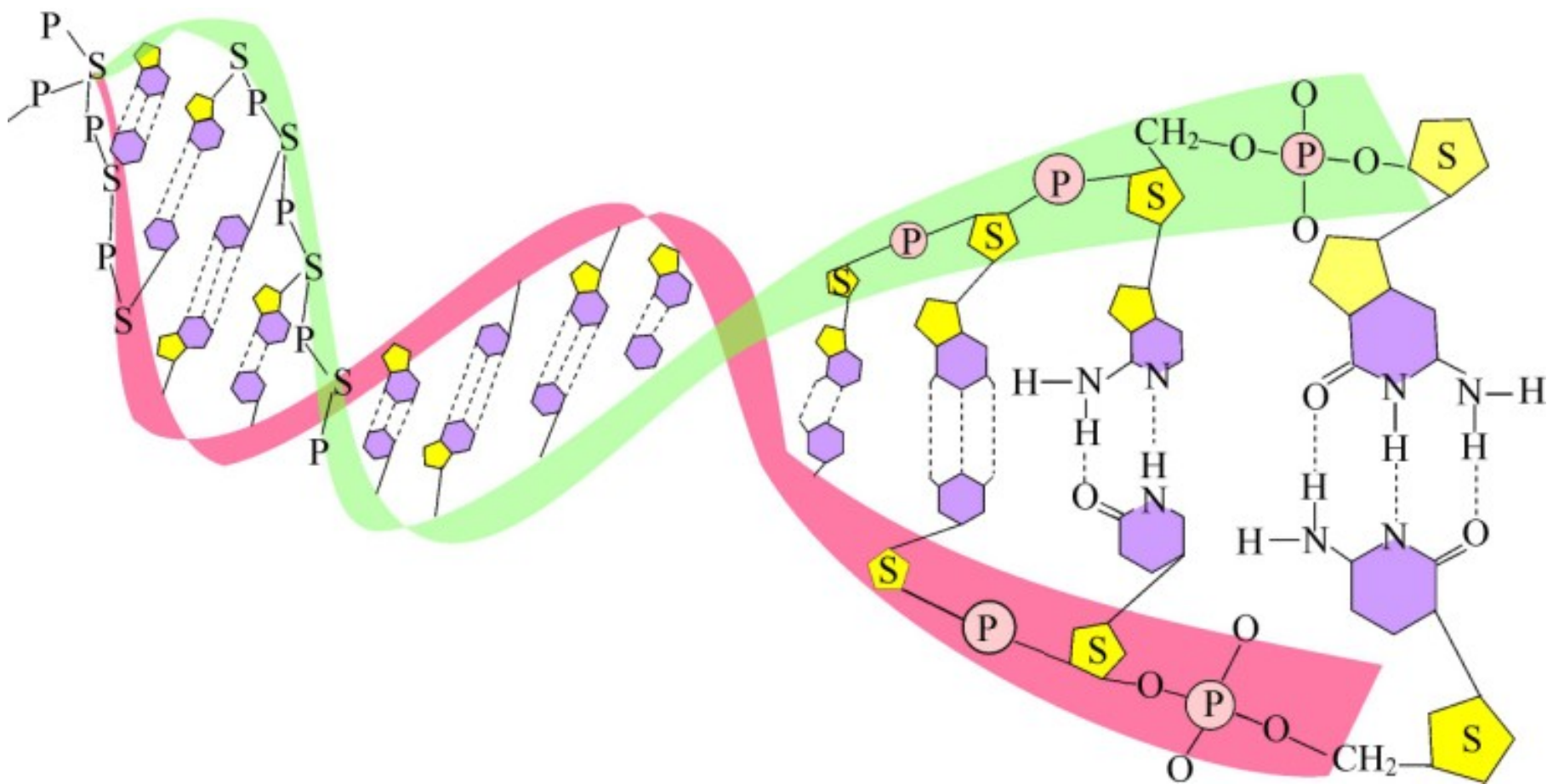
温度



存在氢键的物质熔、沸点高  
氢键影响物质的溶解度



# 氢键



DNA结构示意图

# 分子间相互作用势

## 1. 系统势能的计算

在计算机模拟中，我们大量涉及系统能量的计算，系统能量为动能和势能之和。系统的动能可由系统温度计算，所以实际模拟中真正需要计算的是势能，其计算量占整个模拟时间的大部分。一般情况下，系统的势能可以用下式计算：

$$E_{\text{pot}} = \sum_i u_i(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} u_{ijk}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \cdots$$

一般情况下，我们只需考虑外场及分子对相互作用，可以忽略三分子以上分子集团相互作用的贡献。



# 分子间相互作用势

## 2. 分子间相互作用力

从力的性质分，分子间作用力可分为**排斥力**和**吸引力**，一般情况下两个分子间既存在排斥力也存在吸引力，总的作用力是两者之和。从作用范围来分，又可分为长程力和短程力。静电作用、诱导作用和色散作用是长程力，其相互作用能与分子间距离的某个次方成反比。当分子间距离比较小时，其电子云将发生重叠，而发生排斥作用，这种排斥作用常常随距离成指数形式衰减，所以称为短程力。理论上我们可以根据量子力学的第一性原理或从头算法计算分子间作用能。



# 分子间相互作用势

## 3. 原子或简单分子的势能函数

分子间的相互作用理论上可以用量子力学方法计算，实用上更多的是采用近似的势能函数模型，以便于计算机数值计算。迄今已发展了多种势能函数模型，它们适用于不同的分子间相互作用和应用领域。

### 3.1 硬球模型

最简单的势能函数模型是硬球模型，它将分子看成是没有吸引力的不可穿透的硬球，其势能函数可表示为：

# 分子间相互作用势

## 3.1 硬球模型

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases}$$

$\sigma$ 为分子的碰撞直径。

硬球流体的性质已被广泛的研究。大量结果表明，流体的结构(如径向分布函数等)主要决定于分子间的排斥作用，其能量主要决定于分子间的吸引作用。硬球势能很好地近似分子间的排斥作用，它常常作为构造更符合实际的流体模型的参考流体。在统计力学理论的发展中有着举足轻重的作用。

# 分子间相互作用势

## 3.2 软球模型

实际分子相互靠近时，它们的电子云能够有一定程度的重叠，因此相互间可以有一定的穿透，更符合实际的软球排斥势能函数可表示为：

$$u(r) = \begin{cases} \varepsilon(\sigma / r)^n & r \leq \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases}$$

$n$ 为常数，其值在8~14之间； $\varepsilon$  是分子间相互作用强度的度量。

硬球模型和软球模型缺乏对分子间吸引作用的考虑，因此不能用于模拟真实流体，但它们可用于考察排斥作用对流体结构和液固平衡的影响。

# 分子间相互作用势

## 3.3 硬球+吸引模型

要模拟实际流体的性质，必须包含吸引作用，一个简单的方法是在硬球模型的基础上再加上吸引项。最简单也是实际中应用非常多的是方阱势能模型：

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma \\ -\varepsilon & \sigma < r \leq \lambda\sigma \\ 0 & r > \lambda\sigma \end{cases}$$

$\varepsilon$  是吸引作用强弱的度量，称为阱深， $\lambda$  称为阱宽，其值一般取 $1.5\sigma$ 。

# 分子间相互作用势

## 3.3 硬球+吸引模型

类似的硬球+吸引项的势能模型还有很多，如：

三角势能模型：

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma \\ \frac{\varepsilon}{\lambda - 1} \left( \frac{r}{\sigma} - \lambda \right) & \sigma < r \leq \lambda \sigma \\ 0 & r > \lambda \sigma \end{cases}$$

Sutherland势能模型：

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma \\ -C_6 r^{-6} & r > \sigma \end{cases}$$

# 分子间相互作用势

## 3.3 硬球+吸引模型

**Yukawa势能模型:**

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma \\ -\frac{\varepsilon\sigma}{r} \exp\left[-\lambda\left(\frac{r}{\sigma} - 1\right)\right] & r > \sigma \end{cases}$$

# 分子间相互作用势

## 3.4 非极性分子的排斥+色散模型

一般分子间既有排斥作用又有吸引作用，对于非极性分子，通常可以用色散作用近似吸引作用，最常用的势能函数模型是Lennard-Jones模型，它可以表达为：

$$u(r) = \varepsilon \left[ \left( \frac{m}{n-m} \right) \left( \frac{r_m}{r} \right)^n - \left( \frac{n}{n-m} \right) \left( \frac{r_m}{r} \right)^m \right]$$

$m$ 和 $n$ 为常数， $r_m$ 是对应于最低势能时分子间的距离，与硬球直径的关系为：

$$\sigma = r_m \left( m / n \right)^{1/(n-m)}$$

# 分子间相互作用势

## 3.4 非极性分子的排斥+色散模型

$m$ 和 $n$ 通常取为6和12，则L-J势能函数可表示为：

$$\sigma = r_m (m / n)^{1/(n-m)} = r_m (6 / 12)^{1/(12-6)} = r_m (1 / 2)^{1/6}$$

$$\longrightarrow r_m = 2^{1/6} \sigma$$

$$\longrightarrow u(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

L-J势能函数是计算机模拟中使用最广泛的分子间相互作用模型。有时截断的L-J势能也被用于分子间的排斥作用：



# 分子间相互作用势

常用的L-J势能函数:

$$E(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

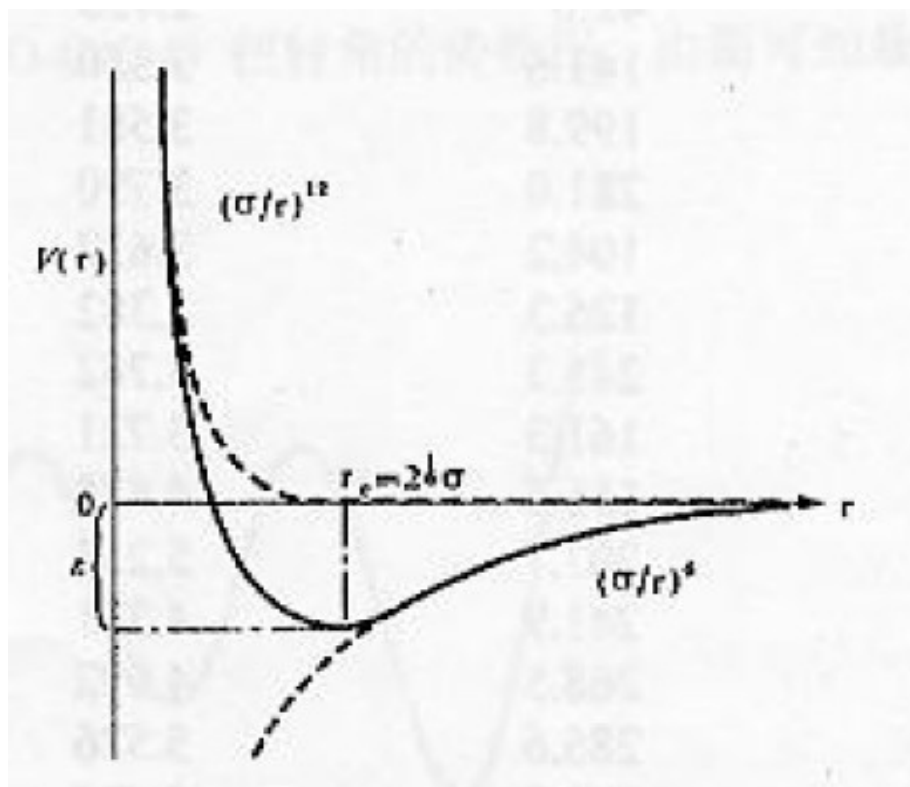


图 5. LJ 势能曲线图

| 原子                              | $\varepsilon/k_B$ (K) | $\sigma$ (Å) |
|---------------------------------|-----------------------|--------------|
| He                              | 10.41                 | 2.602        |
| Ne                              | 42.0                  | 2.755        |
| Ar                              | 141.6                 | 3.350        |
| Kr                              | 199.8                 | 3.581        |
| Xe                              | 281.0                 | 3.790        |
| N <sub>2</sub>                  | 104.2                 | 3.632        |
| O <sub>2</sub>                  | 126.3                 | 3.382        |
| CO <sub>2</sub>                 | 245.3                 | 3.762        |
| CH <sub>4</sub>                 | 161.3                 | 3.721        |
| CF <sub>4</sub>                 | 156.5                 | 4.478        |
| SF <sub>6</sub>                 | 207.7                 | 5.252        |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>   | 241.9                 | 4.371        |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>   | 268.5                 | 4.992        |
| NC <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | 285.6                 | 5.526        |
| iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | 260.9                 | 5.629        |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>   | 244.3                 | 4.070        |
| N <sub>2</sub> O                | 266.8                 | 3.703        |
| CCl <sub>3</sub> F              | 267.4                 | 5.757        |
| CHClF <sub>2</sub>              | 288.3                 | 4.647        |

# 分子间相互作用势

## 截断的L-J势能模型:

$$u(r) = \begin{cases} 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + \varepsilon & r \leq 2^{1/6} \sigma \\ 0 & r > 2^{1/6} \sigma \end{cases}$$

在L-J势能函数的基础上还发展了一个Kihara模型，它相当于有一个不可穿透硬核的L-J势能函数。

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r \leq d \\ 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma - d}{r - d} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma - d}{r - d} \right)^6 \right] & r > d \end{cases}$$

# 分子间相互作用势

在L-J势能模型中，排斥项用12次方、吸引项用6次方表示也仅仅是一种近似。以色散作用为例，理论研究表明，它还应该包含8次方、9次方项等更高次方的项，而排斥项用指数函数更符合实际情况。因此有人提出下列不同的势能函数模型：

$$u(r) = A \exp(-Br) - C_6 / r^6$$

$$u(r) = b \exp(-r / a) - C_6 / r^6 - C_8 / r^8$$

$$u(r) = \begin{cases} b \exp\left(-\frac{\alpha r}{r_m}\right) - \left(\frac{C_6}{r^6} + \frac{C_8}{r^8}\right) \exp\left[-4\left(\frac{r_m}{r} - 1\right)^3\right] & r \leq r_m \\ b \exp\left(-\frac{\alpha r}{r_m}\right) - \left(\frac{C_6}{r^6} + \frac{C_8}{r^8}\right) & r > r_m \end{cases}$$

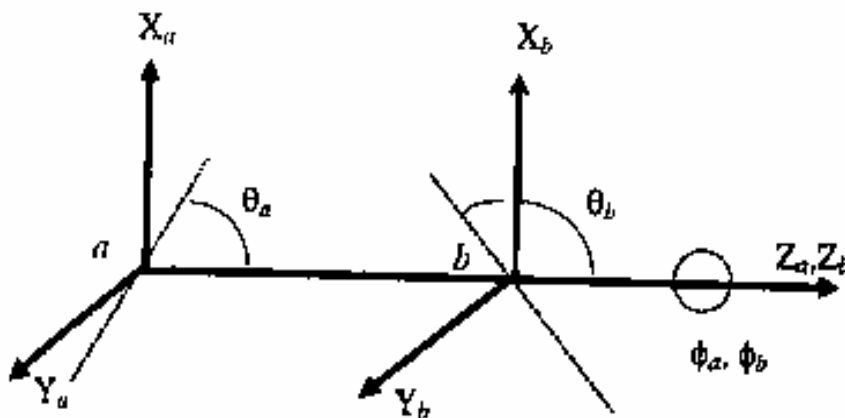
# 分子间相互作用势

## 3.5 静电作用和偶极作用

$$u_{ave}^{(q,q)} = q_a q_b / r$$

$$u^{(\mu,\mu)}(r) = -\frac{\mu_a \mu_b [2\cos\theta_a \cos\theta_b - \sin\theta_a \sin\theta_b \cos\phi]}{r^3}$$

$$u^{(\mu,Q)}(r) = -\frac{3\mu_a Q_b}{2r^4} [\cos\theta_a (3\cos^2\theta_b - 1) - 2\sin\theta_a \sin\theta_b \cos\theta_b \cos(\phi_a - \phi_b)]$$



# 分子间相互作用势

## 3.5 静电作用和偶极作用

$$u^{(Q,Q)}(r) = \frac{3Q_a Q_b}{4r^5} \left[ 1 - 5\cos^2 \theta_a - 5\cos^2 \theta_b - 15\cos^2 \theta_a \cos^2 \theta_b \right. \\ \left. + 2[\sin \theta_a \sin \theta_b \cos(\phi_a - \phi_b) - 4\cos \theta_a \cos \theta_b]^2 \right]$$

由上述各式可见，与偶极矩或四偶极矩有关的相互作用都与角度有关，在计算机模拟中，分子的运动或排列都要考虑到这种因素，因此使得分子间相互作用的计算变得很复杂，同时也使得分子位型的可变因素增加。为了克服这种不利因素，我们可以将位能函数对角度进行平均，从而得到平均位能函数：

$$u_{ave}^{(q,q)} = q_a q_b / r \qquad u_{ave}^{(\mu,\mu)}(r) = -\mu_a^2 \mu_b^2 / 3kTr^6$$

# 分子间相互作用势

## 3.5 静电作用和偶极作用

$$u_{ave}^{(q,\mu)}(r) = -q_a^2 \mu_b^2 / 3kTr^4$$

$$u_{ave}^{(q,Q)} = -q_a^2 Q_b^2 / 20kTr^6$$

$$u_{ave}^{(\mu,Q)}(r) = -\mu_a^2 Q_b^2 / kTr^8$$

$$u_{ave}^{(Q,Q)}(r) = -7Q_a^2 Q_b^2 / 40kTr^{10}$$

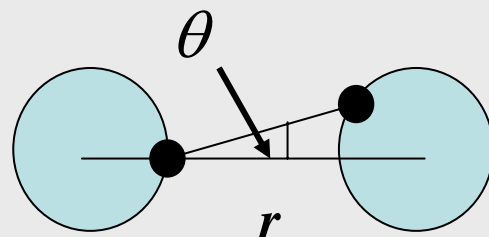
对角度进行平均化后，相互作用都与温度有关了，而且随距离的变化关系也发生了变化，相互作用随距离衰减得更快了。

# 分子间相互作用势

## 3.6 分子间的氢键势能函数

与静电作用、色散作用不同，氢键作用具有饱和性和方向性，即氢键只能在两个分子在一定角度范围内接近到一定距离时形成，如果分子只有一个氢键位点，则当两个分子形成氢键后将不再允许任何一个分子与第三个分子形成氢键。

$$u(r) = \begin{cases} \varepsilon_{HB} & L_1 < r < L_2, \quad \theta_1 < \theta < \theta_2 \\ 0 & \text{others} \end{cases}$$



也可以将与角度有关的作用平均化，称为粘滞球模型：

$$u(r) = \begin{cases} \varepsilon_{HB(ave)} & L_1 \leq r \leq L_2 \\ 0 & r < L_1 \quad \text{or} \quad r > L_2 \end{cases}$$

# 分子间相互作用势

## 4. 分子间相互作用势能函数

分子间相互作用可能同时存在上述几种相互作用，如L-J作用与静电作用共存、硬球排斥与静电作用共存等。不同的组合可以用于描述不同分子间的作用势能。例如计算机模拟中被广泛采用的Stockmayer势能函数即为排斥、色散和偶极相互作用的综合：

$$u(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] - \frac{\mu_a \mu_b [2 \cos \theta_a \cos \theta_b - \sin \theta_a \sin \theta_b \cos(\phi_a - \phi_b)]}{r^3}$$



# 分子间相互作用势

## 水的势能函数模型

水是被研究得最广泛的流体之一，目前已开发了多种分子间作用模型，其中简单点电荷(simple point charge, SPC)势能模型是使用比较多的一个模型。它将水分子看成由三个点电荷组成，其中氧原子间还有L-J相互作用，所以其分子间相互作用势能函数可表示为：

$$u(r) = \sum_{\alpha=1}^m \sum_{\beta=1}^m \frac{q_1^{\alpha} q_2^{\beta}}{r_{12}^{\alpha\beta}} + 4\epsilon_{oo} \left[ \left( \frac{\sigma_{oo}}{r_{oo}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{oo}}{r_{oo}} \right)^6 \right]$$

在电解质溶液中广泛使用的带电硬球模型：

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma \\ q^2 / Dr & r > \sigma \end{cases} \quad D \text{为溶剂的介电常数}$$

# 分子间相互作用的计算

---

分子间相互作用的计算是MC和MD模拟程序的核心。在MC模拟中需要计算每个分子与其它分子相互作用形成的构型能，它决定了这个新产生的构型是被接受还是被拒绝；而MD模拟则需要计算每个分子受到其它分子作用力的总和，它决定了这个分子在下一时刻的位置和速度(或动量)。分子间相互作用的计算是计算分子模拟中最费时的一步，它决定了整个程序的耗时情况。

# 分子间相互作用的计算

如果只考虑两分子相互作用，则对于一个有 $N$ 个分子的系统，每个构型所需计算的相互作用数为 $N(N-1)/2$ ，理论上其计算量与 $N$ 的2次方成正比，但通过一些节省计算量的策略，可以使计算量降低到与 $N$ 成正比。

## 1 短程相互作用的计算

体系总势能计算:

$$E_{\text{pot}} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N u(r_{ij})$$

$i$  粒子受力计算:

$$f_i = - \sum_{j \neq i}^N \frac{\partial u(r_{ij})}{\partial r_{ij}}$$

# 分子间相互作用的计算

每次计算需要两个循环，特别需要注意的是要避免同一分子间相互作用的计算。在能量的计算中还要避免 $ij$ 与 $ji$ 的重复计算。计算过程可表示为：

```
loop i ← 1...N-1
  loop j ← i+1...N
    Evaluate  $r_{ij}$ 
    Evaluate  $u(r_{ij})$  or  $f_j$ 
    Accumulate energy or force
  end j loop
end i loop
```

# 分子间相互作用的计算

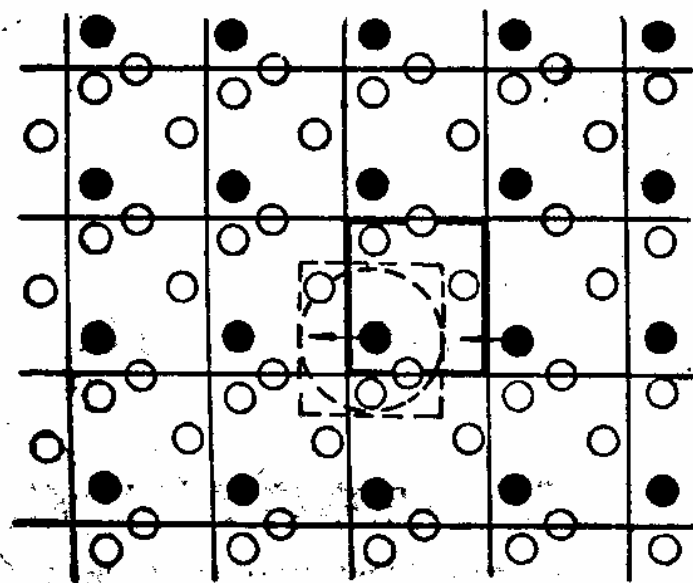
## 1.1 周期性边界条件和最近映像约定

实际系统所包含的分子数在 $10^{23}$ 数量级，由于计算机计算速度和容量的限制，MC或MD模拟盒子所包含的分子通常只有几百或几千个，最多也就是几万个分子。如何保证在这么小的系统中统计出来的热力学性质能与真正的热力学性质相符合呢？**周期性边界条件**为这个问题提供了一个很好的解决方法。

# 分子间相互作用的计算

## 1.1 周期性边界条件和最近映像约定

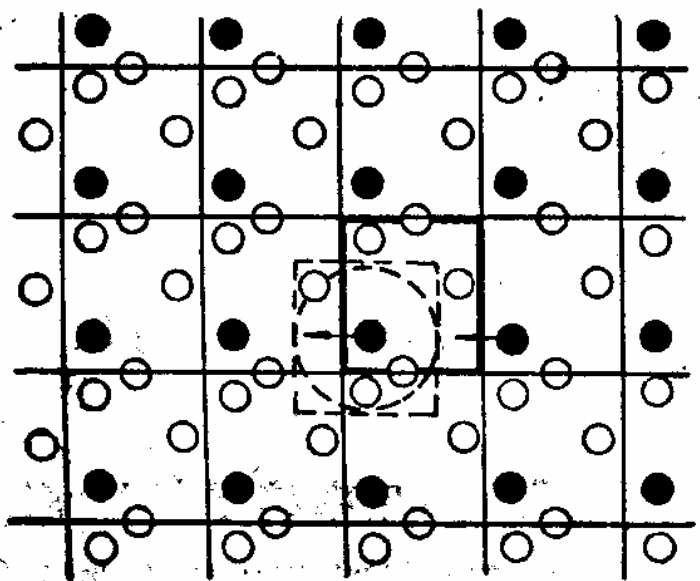
由于模拟系统的分子数很少，其体积也很小，这就使系统具有极大的表面，这种过份的表面效应将导致所有分子都趋向盒子表面，它与宏观系统的实际情况是不一样的。周期性边界条件的解决办法是将模拟盒子设计成立方体，在模拟盒子的周围放置虚拟的映像并无限外延，“像盒子”与“中心盒子”的位形完全相同，这样系统就不存在表面了。当有一个分子离开中心盒子，必定相应有一个分子从“像盒子”在相应位置进入中心盒子。



周期性边界条件

# 分子间相互作用的计算

## 1.1 周期性边界条件和最近映像约定



周期性边界条件

采用周期性边界条件下粒子位置的计算（ $\delta_i$ 为0-1之间随机数， $L$ 为模拟盒子边长， $R_i$ 为步长）：

$$x' = x + (2\delta_1 - 1)R_1 + \tau_1 L$$

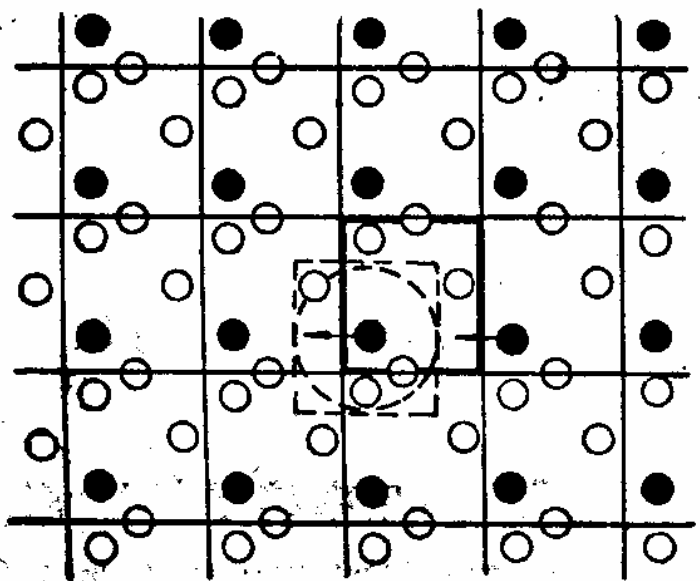
$$y' = y + (2\delta_2 - 1)R_2 + \tau_2 L$$

$$z' = z + (2\delta_3 - 1)R_3 + \tau_3 L$$

$$\tau_i = \begin{cases} 1 & x + (2\delta_i - 1)R_i < 0 \\ 0 & 0 \leq x + (2\delta_i - 1)R_i \leq L \\ -1 & x + (2\delta_i - 1)R_i > L \end{cases}$$

# 分子间相互作用的计算

## 1.1 周期性边界条件和最近映像约定



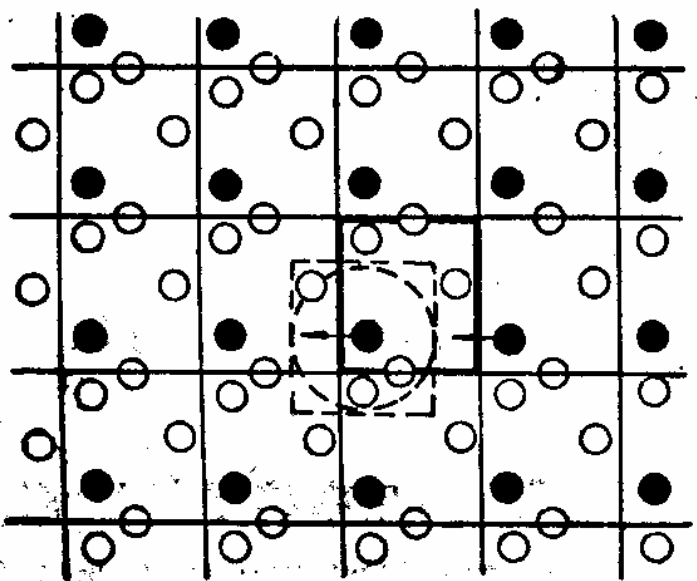
周期性边界条件

周期性边界条件解决了过份表面的问题，但也会引起其它的潜在困难。计算机模拟的核心是分子间作用能或作用力的计算，由于中心盒子与映像盒子中的分子也是有相互作用的，而映像盒子又是无限周期排列的，如何计算不同盒子的分子间作用能或作用力仍是一个困难的问题。



# 分子间相互作用的计算

## 1.1 周期性边界条件和最近映像约定



周期性边界条件

对于象LJ位能这样的短程作用，一个比较好的方法是截断到适当的距离，远程分子之间的相互作用或者忽略不计，或者用简化的方法加以补偿。最常用的方法是**最近映像**和**截断球**近似。

# 分子间相互作用的计算

## 1.1 周期性边界条件和最近映像约定

随着计算机容量和速度的增加，模拟盒子中所包含的分子愈来愈多，模拟盒子内粒子间的最远距离也相应增大，这时截断距离可以比模拟盒子边长的一半小，即 $r_{\text{cut}} < L/2$ 。截断距离不能大于 $L/2$ ，因为这样就会包含有映像盒子中的分子。采用最近映像约定后，分子间作用能或作用力的计算程序可以表达为：

```
loop i ← 1...N-1
  loop j ← i+1...N
    Evaluate rij
    Convert rij to its periodic
    image(rij)
    If (rij' < cutOffDistance)
      Evaluate u(rij') or fj
      Accumulate energy or force
    end if
  end j loop
end i loop
```

# 分子间相互作用的计算

## 1.2 长程校正

由于采用了截断近似，长距离分子间的相互作用被忽略了，我们可以通过长程校正的方法予以补偿。即流体的性质 $X$ 是短程作用部分和长程作用部分之和。

$$X_{\text{full}} = X_{\text{c}} + X_{\text{lrc}}$$

对**LJ**势能函数，长程校正项可表示为：

$$E_{\text{lrc}} = \frac{8\pi\epsilon N\rho\sigma^3}{9} \left[ \left( \frac{\sigma}{r_c} \right)^9 - 3 \left( \frac{\sigma}{r_c} \right)^3 \right] \quad \mu_{\text{lrc}} = \frac{16\pi\epsilon\rho\sigma^3}{9} \left[ \left( \frac{\sigma}{r_c} \right)^9 - 3 \left( \frac{\sigma}{r_c} \right)^3 \right]$$

大部分短程作用势随距离增大衰减得很快，例如对于**LJ**流体，取  $r_c \geq 2.5\sigma$  是非常合适的选择。

# 分子间相互作用的计算

## 1.3 近邻列表

最近映像和截断近似可以显著降低计算花费，因为中心分子与处于截断距离以外的分子间的相互作用不用计算。但我们首先需要计算分子间的距离，然后才能判断，而距离的计算也是非常花时间的。Verlet 提出的近邻列表方法可以进一步减少计算量，其方法是储存周期性更新的每个分子的近邻分子。该方法中的近邻分子不是通过重复搜索获得，而是从近邻列表中获取并计算，它避免了对与中心分子的距离大于截断距离而对短程作用没有贡献的分子的搜索，从而大大节约计算费用。

# 分子间相互作用的计算

## 1.3 近邻列表

从一个空的列表开始，每个分子轮流选择一次作为中心分子*i*，搜索其近邻分子并计算与中心分子的距离；如果发现一个分子与中心分子的距离小于截断距离，则它就是该中心分子的近邻分子，该分子进入近邻列表；近邻列表包括两个数组，数组 *list* 记录分子*i*的近邻分子，数组*listEntry*记录列表*list*中分子*i*的近邻分子的位置；通过*listEntry*的值可以搜索近邻分子；变量*d*用于包含离截断距离稍远的分子，这些分子很可能在接下来的几次分子运动后成为近邻分子，这样可以降低近邻列表的更新频率。近邻列表的产生可表示为：

# 分子间相互作用的计算

## 1.3 近邻列表

Create neighbour list

```
topOflist  $\leftarrow$  0 //start with empty list
loop i  $\leftarrow$  1...N-1 //select molecule i
    listEntryi  $\leftarrow$  0
    loop j  $\leftarrow$  i+1...N //look for neighbours of i
        Evaluate rxij, ryij, rzij
        Convert rxij, ryij, rzij to their periodic image(rxij', ryij', rzij')
        r2  $\leftarrow$  rxij'2+ryij'2+rzij'2
        If (r2<(rCut2+d)) //neighbour found
            topOflist  $\leftarrow$  topoflist + 1
            listEntryi  $\leftarrow$  topOflist //position of j on list
            list  $\leftarrow$  j //enter j on list
        end if
    end j loop
end i loop
```

# 分子间相互作用的计算

## 1.3 近邻列表

对于含有500个以上分子的模拟系统，近邻列表的使用可以显著降低计算费用。一般情况下近邻列表可以10-20步分子运动的频率更新一次，其最优频率与截断距离的大小有关。

上述程序也可以扩展成根据最大移动距离超过缓冲距离  $d$  时自动更新近邻列表的程序。

# 分子间相互作用的计算

## 2 长程相互作用的计算

象静电作用等长程作用的作用范围比模拟盒子的一半要大得多，一个解决办法是采用非常大的模拟盒子，代价是计算花费大幅度增加，一般情况下可能会承受不了。因此，不同学者为此发展了一些特殊的方法解决这个问题。其中 **Ewald加和** 方法和 **反应场** 方法是最常用的。

**Ewald加和** 是一种考虑离子间以及与它们的周期映像间相互作用的叠加计算技巧，它最初是在离子晶体研究中发展起来的。