分子动力学模拟中的速度自关联与均方位移之关系

樊哲勇

October 12, 2016

这里给出速度自关联与均方位移在计算扩散系数时的等价性，希望对相关的读者有益。

1 时间关联函数

在统计力学中，设有两个依赖于时间的物理量 $A(t)$ 和 $B(t)$，我们定义一个时间关联函数（time correlation function）$C(t)$：

$$C(t) = \langle A(t_0)B(t_0+t)\rangle . \tag{1}$$

对这个公式的说明如下：

- 上式中 t 是某个时间间隔，叫做关联时间（correlation time），而时间关联函数 $C(t)$ 是关联时间 t 的函数。
- 尖括号在统计物理中代表系综平均，但在分子动力学模拟中一般代表时间平均，其中“时间”指的不是上述“关联时间”t，而是“时间原点”t_0。
- 我们这里考虑的是平衡系统，即在每一个时间原点 t_0，系统都处于平衡态。不同的时间原点在物理上是等价的，从而可以对时间原点求平均。

在分子动力学模拟中，我们只能得到一条离散的相轨迹，故在实际计算中，与尖括号对应的时间平均将由求和方式表示。

2 用分子动力学模拟计算扩散系数

我们要算的是自扩散系数（self-diffusion coefficient）。

2.1 方法一：Einstien 公式

Einstein 公式将 x 方向的自扩散系数表达为关联时间 t 的函数：

$$D_x(t) = \frac{1}{2}\frac{d}{dt}\Delta x^2(t). \tag{2}$$

其中，

$$\Delta x^2(t) = \left\langle \frac{1}{N}\sum_i [x_i(t+t_0) - x_i(t_0)]^2 \right\rangle \tag{3}$$

是粒子的方均位移（mean square displacement，常简称为 MSD）。其中，$x_i(t_0)$ 和 $x_i(t+t_0)$ 分别是 t_0 时刻和 $t+t_0$ 时刻第 i 个粒子的 x 坐标。如果所研究的对象的扩散性质是各项同性的且所处空间是三维的，则一般取

$$D(t)=\frac{D_x(t)+D_y(t)+D_z(t)}{3}=\frac{1}{6}\frac{d}{dt}[\Delta x^2(t)+\Delta y^2(t)+\Delta z^2(t)]. \tag{4}$$

注意：上面几个式子中的 t 表示关联时间（correlation time），绝不可与分子动力学模拟中的演化时间混淆。

2.2 方法二：Green-Kubo 公式

可以证明，上面的 Einstein 公式等价于下面的 Green-Kubo 公式：

$$D_x(t)=\int_0^t C_{xx}(t')dt'. \tag{5}$$

这里，

$$C_{xx}(t)=\left\langle \frac{1}{N}\sum_i v_{xi}(t_0)v_{xi}(t_0+t)\right\rangle \tag{6}$$

是速度自关联函数（velocity auto-correlation function，常简称为 VACF）。另外两个方向有类似的公式。如果考虑的是三维的各向同性的系统，则一般取

$$D(t)=\frac{D_x(t)+D_y(t)+D_z(t)}{3}=\frac{1}{3}\int_0^t [C_{xx}(t')+C_{yy}(t')+C_{zz}(t')]dt'. \tag{7}$$

2.3 Einstein 公式与 Green-Kubo 公式的等价性

Einstein 公式与 Green-Kubo 公式是等价的。证明如下。由等式

$$x_i(t)-x_i(0)=\int_0^t dt' v_{xi}(t'). \tag{8}$$

得

$$[x_i(t)-x_i(0)]^2=\int_0^t dt'\int_0^t dt'' v_{xi}(t')v_{xi}(t''). \tag{9}$$

代入方均位移的表达式得

$$\Delta x^2(t)=\left\langle \frac{1}{N}\sum_i \int_0^t dt'\int_0^t dt'' v_{xi}(t')v_{xi}(t'')\right\rangle. \tag{10}$$

时间平均（由尖括号代表）、粒子平均（由对 i 的求和表示）、时间积分这三个操作的次序是可以随意调换的。不妨将时间平均放入最里层，即

$$\Delta x^2(t)=\frac{1}{N}\sum_i \int_0^t dt'\int_0^t dt'' \left\langle v_{xi}(t')v_{xi}(t'')\right\rangle. \tag{11}$$

利用求导的 Lebniz 法则并将求导所得结果合并得

$$D_x(t)=\frac{1}{2}\frac{d}{dt}\Delta x^2(t)=\frac{1}{N}\sum_i \int_0^t dt' \left\langle v_{xi}(t)v_{xi}(t')\right\rangle. \tag{12}$$

因为

$$\langle v_{xi}(t)v_{xi}(t')\rangle = \langle v_{xi}(0)v_{xi}(t'-t)\rangle\,, \tag{13}$$

故有

$$D_x(t) = \frac{1}{N}\sum_i \int_0^t dt'\,\langle v_{xi}(0)v_{xi}(t'-t)\rangle\,. \tag{14}$$

令 $\tau = t' - t$，得

$$D_x(t) = \frac{1}{N}\sum_i \int_{-t}^0 d\tau\,\langle v_{xi}(0)v_{xi}(\tau)\rangle\,. \tag{15}$$

又因为

$$\langle v_{xi}(0)v_{xi}(\tau)\rangle = \langle v_{xi}(-\tau)v_{xi}(0)\rangle\,, \tag{16}$$

故有

$$D_x(t) = \frac{1}{N}\sum_i \int_{-t}^0 d\tau\,\langle v_{xi}(-\tau)v_{xi}(0)\rangle\,. \tag{17}$$

再令 $t' = -\tau$，即可得

$$D_x(t) = \frac{1}{N}\sum_i \int_0^t dt'\,\langle v_{xi}(t')v_{xi}(0)\rangle = \int_0^t C_{xx}(t')dt'. \tag{18}$$

证毕。