

目录	1
----	---

目录

1 经验势函数的一般性质	1
2 多体势中力的表达式	2
3 EAM 势	3
4 Tersoff 势	3

摘要

《分子动力学模拟入门》第三章：多体势函数

本章介绍分子动力学模拟中势函数的一般性知识，重点讨论两个典型的多体势函数，包括 Embedded-atom-method (EAM) 势和 Tersoff 势。其中，EAM 势广泛应用于金属材料，而 Tersoff 势广泛应用于半导体和绝缘体材料。

1 经验势函数的一般性质

一个经典多粒子系统的势能可以写为

$$U = U(\{\vec{r}_i\}_{i=1}^N). \quad (1)$$

该势能应该在欧几里得群的操作下保持不变。据此可以证明系统势能仅仅依赖于两两粒子对之间的距离：

$$U = U(\{r_{ij}\}_{i < j}). \quad (2)$$

如果可以进一步将体系的势能写成

$$U = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} U_{ij}(r_{ij}), \quad (3)$$

其中，

$$U_{ij}(r_{ij}) = U_{ji}(r_{ji}), \quad (4)$$

那么我们称该系统的相互作用势能为两体势。其中， $U_{ij}(r_{ij})$ 代表粒子 i 和 j 之间的相互作用势能，仅仅依赖于两粒子的相对距离 r_{ij} 。两体势系统的势能也可以写成如下等价的形式：

$$U = \sum_i \sum_{j > i} U_{ij}(r_{ij}). \quad (5)$$

如果一个体系的势能无法写成以上形式，那么我们称该势能为多体势。

原则上，一个材料体系中原子间的相互作用势是可以由量子力学计算出来的。相对而言，多体势比两体势更加接近量子力学计算的结果，故在各种材料体系中应用得较为成功。

2 多体势中力的表达式

为了推导多体势的一系列表达式，我们假设一个多体势系统的总能量可以写为各个粒子的能量之和

$$U = \sum_i U_i. \quad (6)$$

其中， U_i 称为粒子 i 的能量，它依赖于各个从 i 指向其它粒子的位置矢量差 $\{\vec{r}_{ij}\}_j$ ：

$$U_i = U_i(\{\vec{r}_{ij}\}_j). \quad (7)$$

该表达式显然满足空间平移不变性，但我们还没有对其施加空间转动不变性。后面我们会看到，EAM 势和 Tersoff 势都满足这个假设，但它们都有额外的限制。以后我们还会看到，最近发展迅猛的机器学习势也满足这个假设。

从以上假设出发，可以推导出如下力的表达式：

$$\vec{F}_i = \sum_{j \neq i} \vec{F}_{ij}; \quad (8)$$

$$\vec{F}_{ij} = -\vec{F}_{ji} = \frac{\partial U_i}{\partial \vec{r}_{ij}} - \frac{\partial U_j}{\partial \vec{r}_{ji}} = \frac{\partial (U_i + U_j)}{\partial \vec{r}_{ij}}. \quad (9)$$

这里，

$$\partial U_i / \partial \vec{r}_{ij} = \partial U_i / \partial x_{ij} \vec{e}_x + \partial U_i / \partial y_{ij} \vec{e}_y + \partial U_i / \partial z_{ij} \vec{e}_z \quad (10)$$

以上结果由笔者于 2015 年推导出来 [Fan et al., 2015]，详细证明如下。

我们从保守力的定义出发。粒子 i 的力等于体系总势能对粒子坐标的梯度的负值：

$$\vec{F}_i = -\frac{\partial U}{\partial \vec{r}_i} \quad (11)$$

代入总能量表达式，得

$$\vec{F}_i = -\frac{\partial \sum_j U_j}{\partial \vec{r}_i} \quad (12)$$

注意，为了避免混淆指标，上式中的求和不能写成原先的 $\sum_i U_i$ ，这是在推导公式时要特别注意的。接下来的任务就是推导 $\partial U_j / \partial \vec{r}_i$ 了。为此，我们注意到 U_j 是所有 $\{\vec{r}_{jk}\}_k$ 的函

数，于是有

$$\frac{\partial U_j}{\partial \vec{r}_i} = \sum_k \frac{\partial U_j}{\partial \vec{r}_{jk}} \frac{\partial \vec{r}_{jk}}{\partial \vec{r}_i} \quad (13)$$

因为

$$\frac{\partial \vec{r}_{jk}}{\partial \vec{r}_i} = \frac{\partial(\vec{r}_k - \vec{r}_j)}{\partial \vec{r}_i} = \frac{\partial \vec{r}_k}{\partial \vec{r}_i} - \frac{\partial \vec{r}_j}{\partial \vec{r}_i} = \delta_{ki} - \delta_{ji}, \quad (14)$$

所以有

$$\frac{\partial U_j}{\partial \vec{r}_i} = \frac{\partial U_j}{\partial \vec{r}_{ji}} - \sum_k \frac{\partial U_j}{\partial \vec{r}_{jk}} \delta_{ji} \quad (15)$$

最终得

$$\vec{F}_i = - \sum_j \left(\frac{\partial U_j}{\partial \vec{r}_{ji}} - \sum_k \frac{\partial U_j}{\partial \vec{r}_{jk}} \delta_{ji} \right) = \sum_k \frac{\partial U_i}{\partial \vec{r}_{ik}} - \sum_j \frac{\partial U_j}{\partial \vec{r}_{ji}} = \sum_j \left(\frac{\partial U_i}{\partial \vec{r}_{ij}} - \frac{\partial U_j}{\partial \vec{r}_{ji}} \right). \quad (16)$$

证毕。

3 EAM 势

EAM 势由若干人同时提出 [Daw and Baskes, 1984, Finnis and Sinclair, 1984]。

原子 i 的势能为

$$U_i = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi(r_{ij}) + F(\rho_i). \quad (17)$$

这里，含有 $\phi(r_{ij})$ 的部分是两体势， $F(\rho_i)$ 即为嵌入势。嵌入势是 i 粒子处电子密度 ρ_i 的函数。粒子 i 所在点的电子密度是由它的邻居贡献的：

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} f(r_{ij}). \quad (18)$$

练习。推导如下表达式：

$$\frac{\partial U_i}{\partial \vec{r}_{ij}} = \frac{1}{2} \phi'(r_{ij}) \frac{\partial r_{ij}}{\partial \vec{r}_{ij}} + F'(\rho_i) f'(r_{ij}) \frac{\partial r_{ij}}{\partial \vec{r}_{ij}}. \quad (19)$$

4 Tersoff 势

Tersoff 势有几个稍有不同的变体。我这里介绍 Tersoff 在 1989 年发表的一篇文章中使用的形式 [Tersoff, 1989]。为简单起见，我们考虑单种元素的势函数。

粒子 i 的势能可以写为：

$$U_i = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} f_C(r_{ij}) [f_R(r_{ij}) - b_{ij} f_A(r_{ij})]. \quad (20)$$

其中， f_C 是一个截断函数，当 $r_{ij} < R$ 时取值为 1，当 $r_{ij} > S$ 时取值为 0。在这之间，该函数为

$$f_C(r_{ij}) = \frac{1}{2} \left[1 + \cos \left(\pi \frac{r_{ij} - R_{ij}}{S_{ij} - R_{ij}} \right) \right]. \quad (21)$$

排斥函数 f_R 和吸引函数 f_A 为

$$f_R(r) = Ae^{-\lambda r_{ij}}; \quad (22)$$

$$f_A(r) = Be^{-\mu r_{ij}}. \quad (23)$$

键序为

$$b_{ij} = (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n)^{-\frac{1}{2n}}, \quad (24)$$

其中，

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_C(r_{ik}) g_{ijk}, \quad (25)$$

$$g_{ijk} = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (h - \cos \theta_{ijk})^2}. \quad (26)$$

在以上表达式中，有如下参数： $A, B, \lambda, \mu, \beta, n, c, d, h, R, S$ 。

未完待续。

参考文献

- [Daw and Baskes, 1984] Daw, M. S. and Baskes, M. I. (1984). Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Phys. Rev. B*, 29:6443–6453.
- [Fan et al., 2015] Fan, Z., Pereira, L. F. C., Wang, H.-Q., Zheng, J.-C., Donadio, D., and Harju, A. (2015). Force and heat current formulas for many-body potentials in molecular dynamics simulations with applications to thermal conductivity calculations. *Phys. Rev. B*, 92:094301.
- [Finnis and Sinclair, 1984] Finnis, M. W. and Sinclair, J. E. (1984). A simple empirical n-body potential for transition metals. *Philosophical Magazine A*, 50(1):45–55.
- [Tersoff, 1989] Tersoff, J. (1989). Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems. *Phys. Rev. B*, 39:5566–5568.