

$\pm 2\pi$ ，相应于 $+2\pi$ 的为正涡旋， -2π 的为反涡旋。相变温度下正涡旋和反涡旋是同时出现的。对于这个体系，除了计算比热等之外，还可以计算涡度（单位面积上的涡旋数目）与温度等的关系。

2.3.2.2 Heisenberg 模型

在 Heisenberg 模型中，自旋可取3维空间中的任意方向，即 Hamilton 量为

$$E = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{\sigma}_i \cdot \mathbf{\sigma}_j = -J \sum_{\langle i,j \rangle} (\sigma_{ix}\sigma_{jx} + \sigma_{iy}\sigma_{jy} + \sigma_{iz}\sigma_{jz}), \quad (2.3.2.2-1)$$

同样可以采用经典自旋的矢量模型。因此，Ising 模型中自旋矢量只有一个分量，XY 模型中有两个分量，在 Heisenberg 模型中有三个分量。注意模型是以自旋矢量分量的数目区别的，每种模型中自旋占据的格子点阵则可以分别有一维、二维和三维。除了对 $J > 0$ 的铁磁性和 $J < 0$ 的反铁磁性加以区别外，在各分量之间还可进一步加上不同的权重因子以模拟各向异性的情况。除此之外，外加磁场方向只在空间中设定了某个自旋分量的优先取向，而对其它两个分量则无影响。

在系统最低能量的状态即基态上，所有自旋按照完全有序的平行或反平行排列，在有限的温度下由于热激发出现能量较高的状态。在 Ising 模型中这样的激发态是自旋的反转，在 Heisenberg 模型中可以出现周期性的自旋波激发，它是系统的一种集体行为（图2.3.2.2-1），其量子称为磁子（与晶格振动的声子相对应），由自旋波的 Bose 统计可以推导出磁化强度与温度成 $T^{3/2}$ 的关系，该关系已经有实验结果验证。而在一维 XY 模型中可以出现孤立子或孤立波激发，一维链上的自旋发生 2π 的扭转，在反铁磁情况下这种扭转有3种：一种自旋子格子上的自旋扭转 π ，而另一种扭转 $-\pi$ ；两种子格子的自旋各自扭转 π ；一种子格子上的自旋不变，而另一种扭转 2π 。对于三维 Heisenberg 模型，其中的一个自旋分量在外加磁场下呈现有序，而另外两个分量出现类似于 Kosterlitz-Touless 相变的束缚拓扑态激发。随着温度升高，涡度增加但正负涡旋束缚态开始解离（图2.3.2.2-2）。

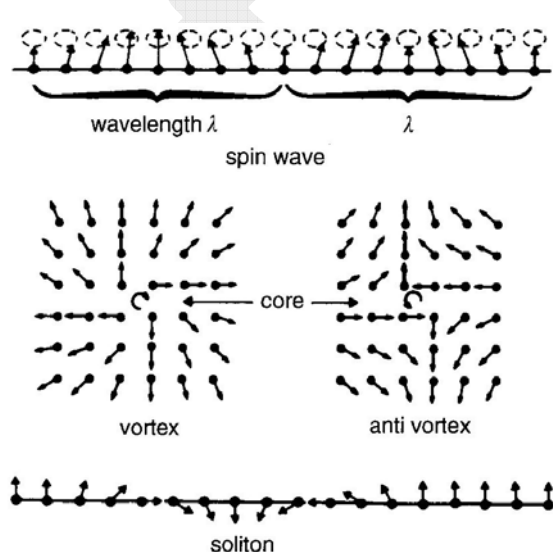


图2.3.2.2-1 三种自旋系统的激发态模式：自旋波、涡旋、孤立子。

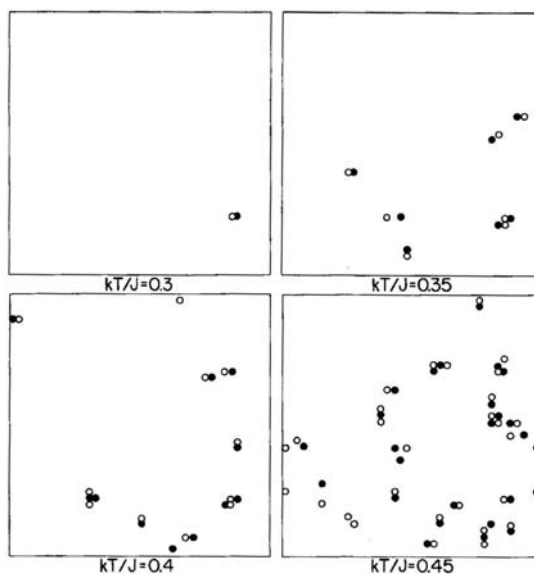


图2.3.2.2-2 反铁磁自旋系统的 KT 相变，在高温下涡旋对发生解离。

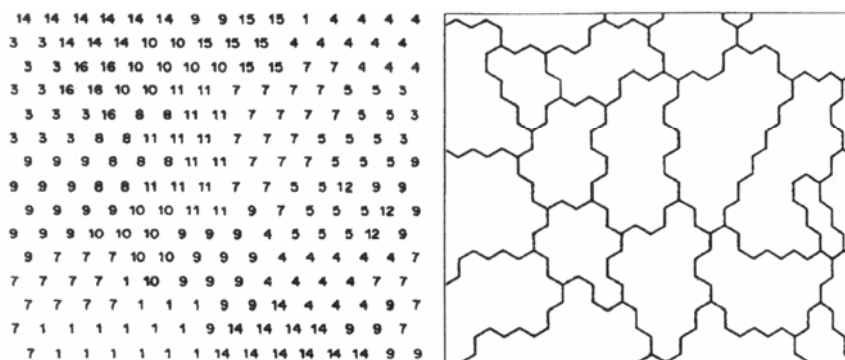


图2.3.2.3-1 Potts 模型中格点的广义自旋取值形成的畴区域。

2.3.2.3 q 态 Potts 模型

统计力学中的另外一个重要的模型是 q 态 Potts 模型，它在介观尺度的微结构模拟中有着广泛的应用。Potts 模型是 Ising 模型的推广，其主要差别在于广义的自旋 σ 和使用不同的 Hamilton 量。 σ 的取值可为 q 个离散状态，以代替 Ising 模型中只能取“向上”和“向下”的布尔自旋变量，系统的 Hamilton 量是，

$$E = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \delta_{\sigma_i \sigma_j}, \quad (2.3.2.3-1)$$

其中每个格点上的 σ 取值为 $1, 2, \dots, q$ 。只有当最近邻格点对有相同的态时，这对格点间才形成一条连接键。显然，Ising 模型（不考虑无意义的能量最小值）相当于 $q=2$ 的 Potts 模型。

引入自旋的离散谱后，可以将有相同广义自旋取值的区域表示为广义畴，在微结构的模拟中，畴可以理解成晶体材料中具有相似取向的区域，广义自旋取向则描述了晶格能量、表面能、位错密度等与结构有关的基本物理量，从而将原始研究自旋的模型推广到可以模拟材料的微结构。如图2.3.2.3-1所示，晶粒可以用广义自旋有相同取向的畴所组成的晶格区域表示，每个格点具有一定的能量，比如它表示由塑性形变产生的储存弹性能。Potts 模型的这一性质，使其在描述晶粒粗化现象等方面有广泛的适用性。在单纯的粗粒化模拟中，与界面不连接畴的内部，其格点取值的变化可以被看成是单纯的涨落，但如果 Potts 模型中还包括与取向相关的储存弹性能的态变量的话，该晶粒内部的涨落就可以理解为初次再结晶的偶然成核事件。更一般的 Potts 模型中，其界面能 J 的取值依赖于两个相邻畴内自旋的取值。

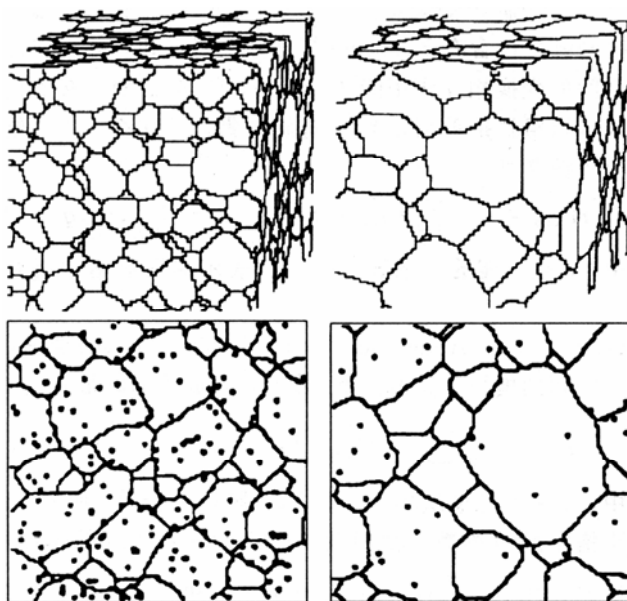


图2.3.2.3-2 用 Potts 模型对三维（上）和二维（下）晶粒生长的 Monte Carlo 模拟结果。

用该模型可以模拟畴大小和形状在介观尺度上的随“时间”的演化，如畴的生长和收缩（图2.3.2.3-2）。最原始的 Monte Carlo 模拟是限定于计算与计算路径无关的积分值，但在 Ising 模型等典型的 Metropolis 抽样模拟方法中，我们通过引入 Monte Carlo 步数等“时间”变量，已经从概念上将模拟发展成与计算路径相关的微结构演化的一个方便方法，因此 Potts 模型、Ising 模型有时也被称为动力学 Monte Carlo 模型。

Potts 模型的模拟方法和上面的 Ising 模型相似，每一个模拟步骤都是用常规 Metropolis 抽样完成的，稍微复杂的是，自旋的取向状态有 q 个，因此要从 $q-1$ 个其它可能的状态中用随机数任意选取一个状态，还可以在模拟前事先确定状态反转后 ΔE 的取值表以加速模拟。对于 Potts 模型的相变，小 q 值时二级相变，大 q 时是一级相变。已知， $q > 4$ 的二维模型和 $q > 2$ 的三维模型有一级相变。

[课题]: Potts 模型的另一个应用例子是石墨表面上氦原子的吸附，由于石墨表面原子的蜂巢形排列，氦原子容易吸附在蜂巢形格子的中心位置上，该体系是 $q=3$ 的情形。进一步可以考虑 C_{60} 分子在清洁表面的吸附（图2.3.2.3-3），由于分子的对称性，排列后的畴空间取向可以有多种。试用大 q 值的 Potts 模型进行研究。

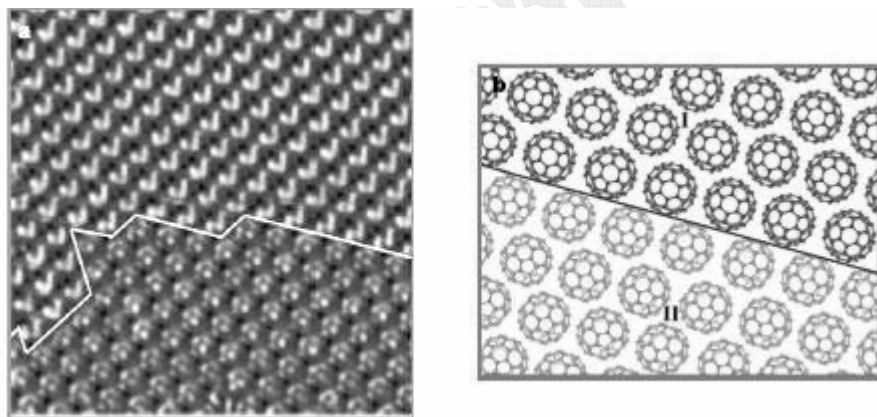


图2.3.2.3-3 用扫描隧道显微镜观察到在低温下吸附于表面上的 C_{60} 分子，由于分子取向不同所形成的两种取向的畴边界。

2.3.2.4 时钟模型

若自旋是个矢量，它的空间取向不是任意的，而是限制在二维平面中 q 个离散指定的方向值的话，就好比一个有 q 个小时的时钟面盘，这样的自旋系统称为时钟模型。系统的 Hamilton 量是

$$E = -J \sum_{\langle i, j \rangle} \sigma_i \cdot \sigma_j, \quad (2.3.2.4-1)$$

当 $q \rightarrow \infty$ 时退化到连续的自旋取向模型。此时，最近邻自旋状态的可取数目非常大，因此取向反转的几率表也是非常大，但是计算模拟方式仍然和前面所述的一样。即首先用一个随机数选取某个自旋的一个可能的状态，然后计算由于自旋态反转造成的能量变化，再用 Metropolis 方法决定这个构型是否被采纳为新构型。对于 $q=4$ 的情形，时钟模型和 $J/2$ 的 Ising 模型完全一样，因此可用这一点来测

试, 由自编程序得到的计算结果和已知的 Ising 模型下的标准答案是否一致。对于 $q > 4$ 的情形, 它是 XY 模型退化成 q 重各向异性的极端情形, 这时系统有两个 Kosterlitz-Touless 相变, 其计算结果的分析十分复杂。

2.3.2.5 Ising 自旋玻璃

自旋玻璃问题是当代凝聚态物理的一个前沿研究领域, 已经有大量的研究论文讨论该问题。自旋玻璃是一个竞争相互作用的磁系统, 由于自旋间的竞争相互作用, 导致系统有冻结的无序度, 就好比是玻璃中原子的无序空间排列结构被冻结住了一样。尽管系统没有长程有序, 但是有短程有序, 因此磁化率仍有尖峰。在自旋玻璃温度 T_f 之下, 对于小外场 H , 存在磁滞效应且有强烈的频率依赖性, 说明系统中的自旋反转在竞争状态下需要更长的时间才能实现, 这样的自旋竞争导致的状态称为“失措”(frustration, 即犹豫不定、不知所措)状态, 系统不能够发现哪种有序态是最适合于满足所有近邻间的相互作用。这一点可用三角点阵上的反铁磁相互作用予以说明(图2.3.2.5-1)。

最简单的自旋玻璃系统是, 我们在 Ising 模型的 Hamilton 量中(2.3.1.1-2)式中设交换积分常数 J_{ij} 是随机选取的, 其值服从 Edwards-Anderson 型几率分布,

$$P(J_{ij}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi(\Delta J_{ij})^2}} \exp \left\{ -\frac{(J_{ij} - \bar{J}_{ij})^2}{2(\Delta J_{ij})^2} \right\}, \quad (2.3.2.5-1)$$

也即 Gauss 分布。或者 J_{ij} 取简单的铁磁(+ J)和反铁磁(- J)常数, 分别赋以不同的几率:

$$P(J_{ij}) = p_+ \delta(J_{ij} - J) + p_- \delta(J_{ij} + J). \quad (2.3.2.5-2)$$

解析方法只能得到粗糙的结果, 因此 Monte Carlo 模拟是最有效的。但是由于计算的困难性, 时至今日仍然没有得到准确的相变温度 T_f 计算值。模拟时, 首先用随机抽样的方法, 将系统中每一对键赋予明确的常数 J_{ij} 。然后开始前面所述的 Monte Carlo 自旋反转的构型步骤(图2.3.2.5-2)。在高温下, 这样的模拟类似于铁磁和反铁磁的 Ising 模型模拟, 但是在温度降至 T_f 处附近及之下, 模拟

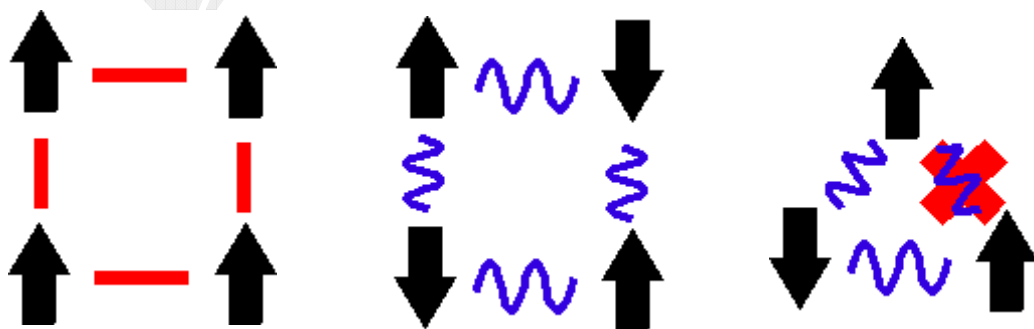


图2.3.2.5-1 左: 正方点阵上的铁磁性, 系统的基态是所有自旋平行排列; 中: 正方点阵上的反铁磁性, 系统的基态是自旋反平行排列; 右: 三角点阵上的反铁磁性, 除两个自旋反平行排列外, 第三个自旋到底是取正向好还是取反向好? 这即为 frustration, 系统没有一个合适的基态以满足所有自旋反平行排列的需求。

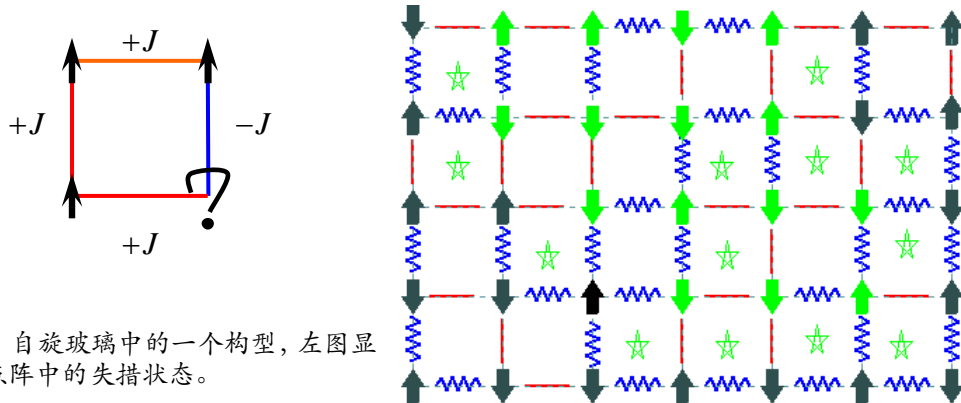


图2.3.2.5-2 自旋玻璃中的一个构型，左图显示了正方点阵中的失措状态。

需要的时间尺度显著变长，这是因为不同构型的能量绘景(landscape)十分复杂，具有许多局域的极小值，因此需要采取某些特殊的方法。为了得到系统的最后统计结果，还需要计算许多初始键分布的情形。自旋玻璃中的一个复杂性是，磁化强度不再是一个好的序参数，因此用 Edwards-Anderson 参数 $\overline{\langle \sigma_i \rangle^2}$ 作为序参数，其中的 $\langle \dots \rangle$ 是指在某单个初始键分布下的各格点的热平均， $\overline{\dots}$ 则是指对不同初始键分布 $P(J_{ij})$ 的平均。

实验上，在许多稀释磁性材料中发现了交换常数的冻结无序性，例如稀释 Cu-Mn 合金中的少量的磁性 Mn 离子之间有着 Ruderman-Kittel 间接相互作用，其交换积分常数是随距离振荡的， $J_{ij} \propto \cos(k_F r_{ij})/r_{ij}^3$ 。因为在合金中 Mn 离子的间距 r_{ij} 是随机的，因此铁磁和反铁磁的 J_{ij} 以等几率出现，这样的体系可用 (2.3.2.5-1) 和 (2.3.2.5-2) 的 Ising 模型进行描述。

容易证明，对于正方格子的一个单位方块来说，当四条键满足 $J_{ij}J_{jk}J_{kl}J_{li} < 0$ 时，4个顶角上的自旋中必有一个处于失措状态，能量是 $-2J$ ，有6重简并。

对于自旋玻璃，实验上观察到，在零磁场中急速冷却到低温后再施加外磁场以测定磁化强度，然后逐渐升温，在一定温度下保持一段时间，则磁化强度逐渐增加（图2.3.2.5-3），说明系统的自旋方向被磁场慢慢驯化，这是一个长时间的弛豫过程，继续升温后系统又将回到对应温度下的失措状态，体现为回到无停顿时间的 $M(T)$ 上。图2.3.2.5-3中，实验上停顿了两处，均返回无停顿的曲线。

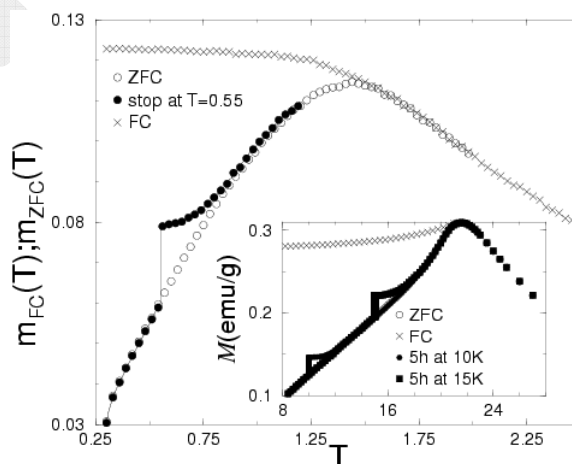


图2.3.2.5-3 Ising 自旋玻璃 $\text{Fe}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{TiO}_3$ 中测到的磁化强度随温度的变化，主图是模拟结果，插图是实验结果。

2.3.2.6 模拟退火法

对于如自旋玻璃和蛋白质这样的物理系统来说，存在着许多可能的亚稳态，但真正要研究的不是这样的亚稳态，而是处于平衡时的最低能量状态即基态结

构，因此在计算模拟时不能简单地采用上面的 Monte Carlo 模拟步骤，要特别注意模拟时的系统不能落入亚稳态而不易逃出。寻找系统的基态能相当于求最佳解的问题。对于自旋玻璃的模拟，设计了一种交换 Monte Carlo 方法，简而言之，其方法是同时模拟不同的温度下的系统，在模拟步骤途中动态交换这些系统的温度，因此可以将低温下冻结的状态移到高温，以脱离亚稳态。这一点在后面的蛋白质折叠问题时还将遇到。

它的原理是基于 Kirkpatrick 提出的模拟退火法原理：亚稳态可能处于相空间中某个系统构型能量的局域极小值附近，但稳态应是在最小值附近。在低温下，小的温度 kT 因子使得能量变化因子 ΔE 对于 Boltzmann 分布的影响甚大，对于高能态 $\Delta E > 0$ 的自旋反转来说，其接受几率 $r = \exp(-\Delta E/k_B T) \ll 1$ ，因此系统不易越过能量极小的亚稳态附近的势能峰。但对于

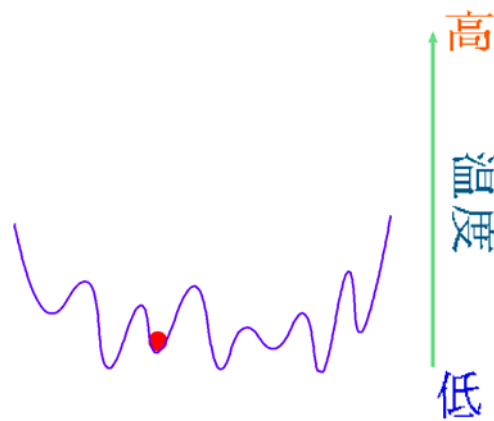


图2.3.2.6-1 相空间中的能量绘景。纵轴是能量，横轴是自旋构型。

同样的系统构型，突然将温度升至高温，再进行构型变化，则高能态的接受几率显著增大，形象地说，势能被温度抹平了。当翻过能量极小值附近的峰后，再对系统逐步降温直到回到原来的温度值后，系统构型可以更可能地处在其低能的平衡态，由这样 Monte Carlo 抽样法得到的结果才是有意义的（图2.3.2.6-1）。这样的过程很像热处理中的退火方法，故称模拟退火法。这个方法是求解最佳值和最短程线（旅行推销员问题）的一种有效方法，已经在各种实际问题中得到了应用，大多数问题中并不涉及物理上的温度，所谓的温度是在 Metropolis 抽样中为了确定构型变化的接收几率而人为引进的。即使如此，由于真实物理系统中的相空间是多维的而非一维的，因此寻找各种局域极小值以及过渡到这些极小值途中的鞍点仍然是非常困难的。

2.3.2.7 临界慢化

用 Metropolis 方法计算处于临界点附近的系统时会遇到一个严重的问题。在高温条件下, 自旋之间关联性很小, 单个自旋有很高的反转几率, 产生新的构型有高的接受率, 所以很快就能产生许许多多新的构型, 达到平均要求的各态历经性。但当温度逐渐下降到临界点附近时, 开始形成磁畴, 即对于铁磁性来说, 块内的自旋有相同取向。此时系统的涨落会变得很大, 大块的自旋会整体反转, 然而, 如果每次仅仅是反转单个自旋, 由于能量的增加, 这种构型是很难接受的, 需要将自旋点阵反复扫描相当多次, 才能产生足够多的新的构型以达到各态历经性。这样, 计算的时间变得相当的长, 这就是临界慢化问题。而容易接受的构型是块内的自旋一起反向, 在这种构型变化下的系统能量并不发生多少变化, 从而一步计算可以抵上大量单自旋反转的计算步数。这种算法就是加速重要抽样法。

这种算法的实现首先是因为人们发现逾渗模型和 q 态 Potts 模型有对应关系。这种关系的重要性在于, 在逾渗模型中, 各个键或座是以完全相互无关的方式随机选取的, 因此这里没有临界慢化问题。而如果将自旋的 Potts 模型变换成对应的逾渗模型, 则临界慢化现象可以大大减弱。变换的核心是, 在相互作用的自旋 Potts 模型点阵上, 用成键几率

$$p = 1 - \exp(-|K| \delta_{\sigma_i \sigma_j}), \quad (2.3.2.7-1)$$

取代一对自旋 σ_i 和 σ_j , $K = J/k_B T$ 。当 $\sigma_i \neq \sigma_j$ 时, $p = 0$, 不成键。当 $\sigma_i = \sigma_j$ 时, 如果随机数 $R < p = 1 - e^{-|K|}$, 则在格点 i 和 j 之间放一键。将所有近邻自旋对变换后, 自旋点阵变成键逾渗点阵。点阵中键与键相连的可以形成集团, 该集团表明其中的所有自旋肯定是取向相同的, 另外点阵中也有一些单独分散的键。

2.3.2.8 Swendsen-Wang 加速重要抽样法

Swendsen-Wang 方法就是处理临界慢化问题的一种加速方法。其具体步骤是 (图 2.3.2.8-1), 首先产生初始自旋构型, 然后进行上述的自旋键逾渗变换, 再进一步采用 Hoshen-Kopelman 逾渗集团的标记法将所有联键的集团逐一标识。然后对每个集团分别产生一个随机整数, $1 \leq R \leq q$, 将该集团的所有自旋赋以其随机数值, 即磁畴内的自旋同时反转到 q 个状态中的之一态, 由此得到一个新构型。

由于成键的几率依赖于温度, 因此该方法的加速性也与温度有关。在高温下,

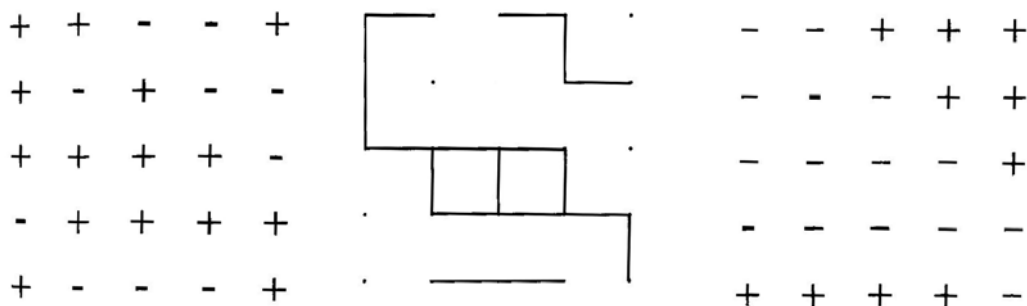


图 2.3.2.8-1 Ising 模型中的 Swendsen-Wang 方法。左: 原自旋构型, 中: 形成联键集团, 右: 自旋集团反转后的构型。

集团是很小的，在低温下，集团几乎是整个点阵。但在趋于临界点的附近，将有相当大量的大集团形成，因此，采用该方法此时将显著降低临界慢化。由于成键和集团标识需要引入额外的计算，算法的加速性也很大程度上依赖于程序的复杂程度，对于小尺度格子点阵来说的下，Swendsen-Wang 方法不见得快，甚至可能比单自旋反转的 Metropolis 方法慢！但是对于足够大的点阵，一次反转涉及到的集团中的自旋数目很大，这使得计算效率提高很多。

2.3.3 蛋白质折叠问题

前面讨论的模型是统计力学问题中的标准模型，它们在当今的物理学和其他学科的交叉领域中也有着重要的应用。如结构生物学中的蛋白质折叠问题，大脑思维和记忆的神经网络问题，这些都可用类似于 Ising 模型的推广模型进行近似，从而由计算机模拟得到对这些问题中所可能发生的基本物理过程的一个初步了解，有助于理解用其它更为严格的数值计算方法（如分子动力学方法）所得到的结果。这些问题仍然是当今科学研究领域内的前沿和热点问题，其中包含的许多细节还没有定论。因此这里我们只限于讨论简单的方法，其结果可能是非常粗糙的，但是从另一方面来说，可以促使我们思考，如何从物理理论的角度来构造更为细致严格的模型。

蛋白质分子是长的柔软分子链，可以折叠成许多形状，这一点我们可以从高分子的自规避随机行走模型就可以得到理解。而它的空间形状很大程度上就决定了它的功能，因为这就决定了其他分子是如何结合到蛋白质分子上的。蛋白质折叠问题就是要了解蛋白质分子是如何进行折叠的，它的最佳构型是什么。

2.3.3.1 蛋白质结构

高分子是由许许多多较短的分子链段连接后形成的，许多生物分子就是如此，如 DNA 和蛋白质。蛋白质是细胞和生物体的重要组成部分，细胞干重的一半是蛋白质。DNA 中包含的遗传信息最终将被翻译而表达成具有各种功能的蛋白质分子，蛋白质才是在各种生物化学过程中起关键作用的分子。生物的结构和性态都与蛋白质有关。这些过程如能量的储存和转化、细胞间的通讯、神经传递以及学习记忆等多种生命活动，在细胞和生物体内各种生化反应中起催化作用的酶主要也是蛋白质。

蛋白质是由氨基酸组成的，氨基酸是包括数十个原子的小分子，已知自然界中只有20种氨基酸，而这些氨基酸的不同组合形成了已知的所有上千种蛋白质分子。我们将这些氨基酸看成是不同种的链节或单体，一般来说每个蛋白质分子中有数百个单体，最小的蛋白质分子只包含了约50个单体，而大的蛋白质分子中有数千个单体。一个氨基酸分子和另一个氨基酸分子脱水进行结合，形成共价的肽键。每一种蛋白质有一种特殊的氨基酸数目、种类和顺序，它唯一地决定了蛋白

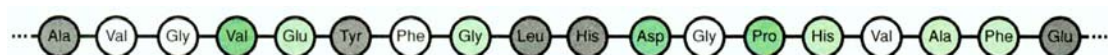


图2.3.3.1-1 蛋白质的一级结构，每个单体是一种氨基酸。

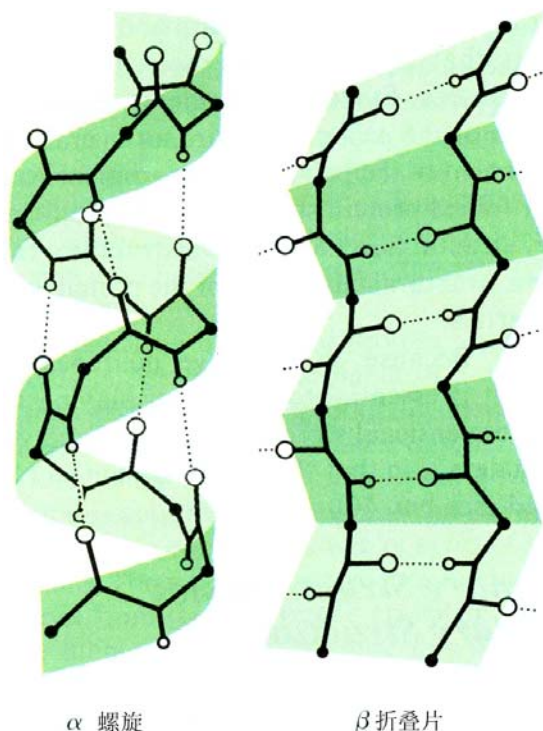


图2.3.3.1-2 蛋白质有两种二级结构，即 α 螺旋和 β 折叠片。

质的功能和性质，被称为蛋白质的一级结构（图2.3.3.1-1）。

当蛋白质处于生物活性状态时的结构是高级结构，一般就是指折叠状态。要了解蛋白质是如何工作的，首先需要知道它的折叠结构，如果想要设计新功能的蛋白质，也需要从已知的一级结构预测高级结构。有多个不同单体组成的蛋白质分子是柔软的，在活细胞里，这些分子处于水溶液中，因此分子有可能自由变形，如简单情形下可以缩成一团，或完全展开成一条长线。真正的构象可以是许许多多复杂的形态，如某些支段首先螺旋卷曲，然后缩成团，而何种形态最为优先取决于温度和溶液中的化学环境。蛋白质的二级结构是指蛋白质分子中的肽链向单一方向卷

曲而形成的有周期性重复的结构，它以肽链内或各肽链之间的氢键来维持（图2.3.3.1-2）。三级结构是 α 螺旋之间有不规则的不成螺旋的部分，使含有 α 螺旋的球蛋白分子折叠成球形，如肌红蛋白是一个有153个氨基酸的肽链，有8段 α 螺旋部分，每两端之间有一个不成 α 螺旋的折叠（图2.3.3.1-3）。当球蛋白分子有2个以上的肽链，肽链成折叠的 α 螺旋，互相挤在一起以弱键相连时形成四级结构（图2.3.3.1-4）。

蛋白质链中相接的氨基酸之间的肽键既非刚性也非完全柔性，两个氨基酸的相对取向由它们之间的肽键决定。如投影在 xy 平面和 xz 平面的键角分别是 θ 和 ϕ 的话，大多数情况下，角度反转时（ $\theta \rightarrow -\theta$ ）不会影响化学键的结合能，因此可以有四种两个氨基酸之间的相对取向（图2.3.3.1-5）。如果蛋白质分子中有 N

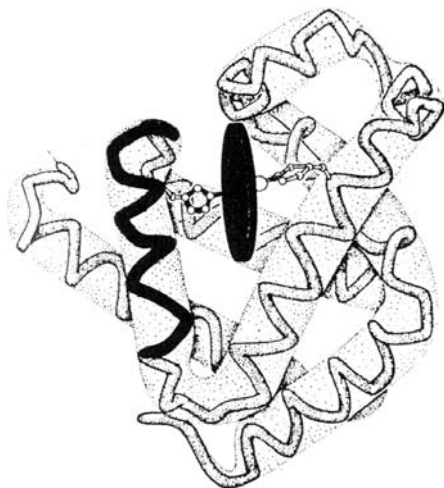


图2.3.3.1-3 肌红蛋白的三级结构。盘状物是血红素。

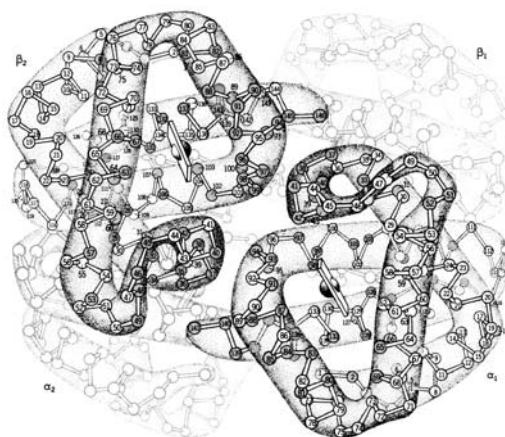


图2.3.3.1-4 血红蛋白的四级结构。由4个或2对肽链组成。

个氨基酸单体,那么它可以有 4^N 个可能形态,如果 $N=300$,则可能的高级结构将有 10^{180} 种。即便如此,分子知道哪种构象是最适合的,否则它就不会工作。在某些情况下,如当加入化学药品于溶液中时,分子就会展开而失去它应有的功能。实验证明,当把展开的蛋白质分子放回它应处的自然环境中时,它将重新折叠成它的原始结构。这说明分子会准确地找到合适的结构,即使可能的构象数目是天文量级的,另外,蛋白质重新折叠的时间是在秒的量级,即使蛋白质花在每种可能构象上的时间是 10^{-13} 秒(即分子振动的时间周期或原子移动相邻原子间距所花的时间),所需折叠的时间也会大于宇宙的年龄?因此,很有可能分子并不是一一搜寻所有可能的结构,它知道什么是最佳路径!这就是蛋白质折叠问题的实质所在,但这个问题还没有明确的答案。如此大的时间跨度也说明,用分子动力学方法来进行计算也是相当具有挑战性的问题!

2.3.3.2 构象的能量

为了构造折叠过程的一个可计算模型,需要考虑问题中涉及的力或能量,相接两个氨基酸之间的共价结合是最强的键,但因为不同的二级结构都有相同的肽键,所以该键的能量不会对折叠产生影响。而折叠是由其它较弱的相互作用力引起的,其一就是非共价结合的氨基酸之间的 van der Waals 力。其势能 (Lennard-Jones 势)

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.3.3.2-1)$$

在适当大的距离 r 时是吸引势,但随距离衰减得很快,它可将单体保持在一起,但是对远距的单体来说可以忽略。在相邻的氨基酸之间还有氢键,也是吸引力,驱使蛋白质形成折叠状态。除此之外,还有氨基酸与水分子和溶液中的其它化学分子之间的相互作用,某些氨基酸是亲水的,某些是疏水的,亲水的氨基酸趋向于不折叠,因为这会增加它们与水分子的接触机会,疏水的氨基酸部分往往折叠到大分子的内部而远离水相。因此,总的来说,不同力之间有竞争,某些力趋向于折叠,某些力趋向于展开。它们依赖于氨基酸种类,也随折叠过程而发生复杂

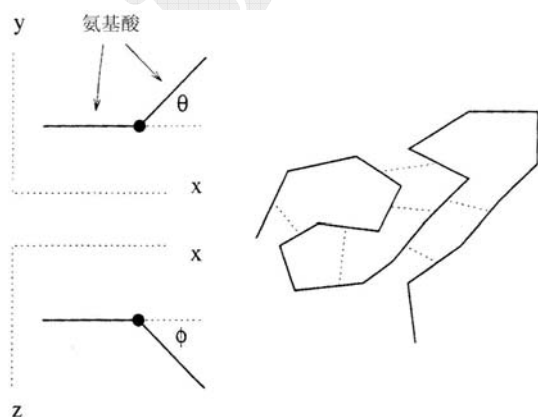


图2.3.3.1-5 蛋白质折叠的简化模式。左图是肽键在 xy 平面和 xz 平面上的投影,右图中的虚线代表链中非连接近邻链节之间的相互作用。

变化,因此要严格定量地处理它们几乎是不可能的。但总的来说,这些力是很弱的,对应的能量是每个蛋白质 $k_B T$ 的量级。因此,在力使蛋白质趋于有序的折叠状态时,温度对折叠施加趋于无序的影响。

尽管我们这里没有过多谈论其中的许多细节问题,但是这些关键特征已经足以刻画一个简单的折叠过程的物理模型。这个简化的模型包含了最为主要的物理因素,尽管它与真正蛋

白质有相当大的差距。我们将蛋白质处理成二维格子点阵上的占座。首先假定一个初级结构，即由 N 个氨基酸形成的序列，用不同的 A 值表示氨基酸种类 (A 的取值为 $1-20$)，则序列为 $A(1), A(2), \dots, A(N)$ ，将这个链的每一节布在点阵上的联接格点上，形成一条自规避行走后的联接路径。假定在这条路径上非连接的近邻格点对 m 与 n 之间有相互作用能 J_{ij} ，该能量相当于 van der Waals 力、氢键与水的相互作用力之和，它依赖于氨基酸的种类 $i = A(m)$ 和 $j = A(n)$ 。则蛋白质链的能量为

$$E = \sum_{\langle m, n \rangle} \delta_{\langle m, n \rangle} J_{A(m), A(n)} \quad (2.3.3.2-2)$$

这里的求和是对所有近邻对，当 m 和 n 为非连接的近邻格点对 (即非共价近邻) 时， $\delta_{\langle m, n \rangle} = 1$ ，否则为 0。该能量是结构的函数，当蛋白质在溶液中时，可以看成是统计力学中处于热池里的平衡态。这个问题与 Ising 模型类似，仍然用 Monte Carlo 方法进行模拟。

2.3.3.3 模拟步骤

模拟的第一步是取一个一级结构，也就是指定序列 $A(1), A(2), \dots, A(N)$ 。下面的计算中，我们从整数 $1-20$ 中随即选定 N 个整数形成一个假想的蛋白质，在以后的计算模拟中这个初级结构将保持固定不变。然后必须指定相互作用能 J_{ij} ，因为有 20 种不同的氨基酸， J_{ij} 是一个 20×20 的矩阵。原则上，矩阵元可以从量子力学计算中得到，但实际上，它的定量计算是非常困难的。因此，我们将假定 J_{ij} 是随机分布在一个数值范围内的，只有当作了适当的计算后才知道模拟的一些重要结果是否对 J_{ij} 的取值很敏感。最后我们需要指定分子的初始高级结构，显然，可以用自规避行走产生这样一条链的初始构象。

在初始条件和初始值给定后，然后就可以开始下面的 Monte Carlo 步骤了。首先随机选定 N 个单体中的某一个单体，假设它的格点坐标是 (x_0, y_0) ，对于正方格子它有四个次近邻对角格点，然后随机选择其中之一 (x_n, y_n) ，判断 (x_0, y_0) 上的单体能否移到 (x_n, y_n) ，即不使分子链长拉伸或缩短 (图 2.3.3.3-1)。如果可以的话，由 (2.3.3.2-2) 式计算移动前后的能量变化 ΔE ，即求 (x_0, y_0) 的 0-3 个非连接近邻对和 (x_n, y_n) 的非连接近邻对之间的能量差。再用 Metropolis 方法判断这

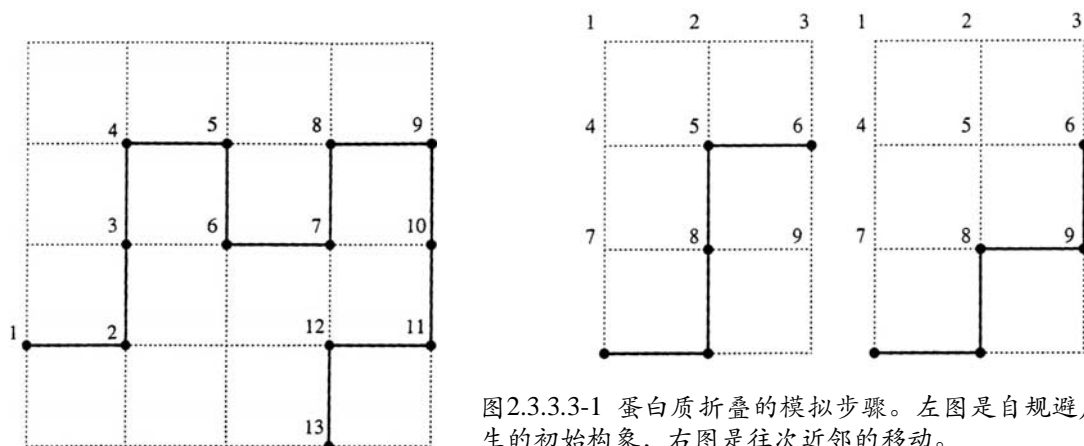


图2.3.3.3-1 蛋白质折叠的模拟步骤。左图是自规避产生的初始构象，右图是往次近邻的移动。

步移动是否能够接受，这个步骤和Ising模型模拟中的一样。如果 $\Delta E < 0$ ，该步移动使得能量降低，接受该步。当能量增加时，则比较随机数和 Boltzmann因子以决定是否接受。

将此过程重复大量次数后，其中只有部分步骤才能产生新构象，蛋白质的构象将趋于热平衡，然后的Monte Carlo步骤再用于求平均性质，如链的能量和总长度。每个Monte Carlo步骤产生一个蛋白质的高级结构，平均值是对所有这些微观状态求的。

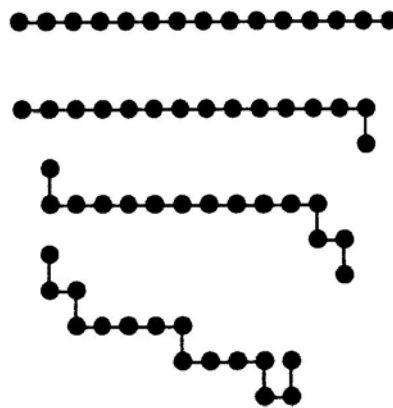


图2.3.3.3-2 蛋白质直线链在二维平面中折叠的几种构象。

图2.3.3.3-2中所示的是由一条由初始直线段在二维平面中产生的几种可能构象，初始时显然只有在直线两端才能移动，其它随机选择的中间格点移动都会被舍弃。移动中的许多步骤是有相同能量的，如图中的上三步中的能量是一样的，用Monte Carlo舍选步骤处理这样的能量简并态没有任何困难。

2.3.3.4 趋于热平衡

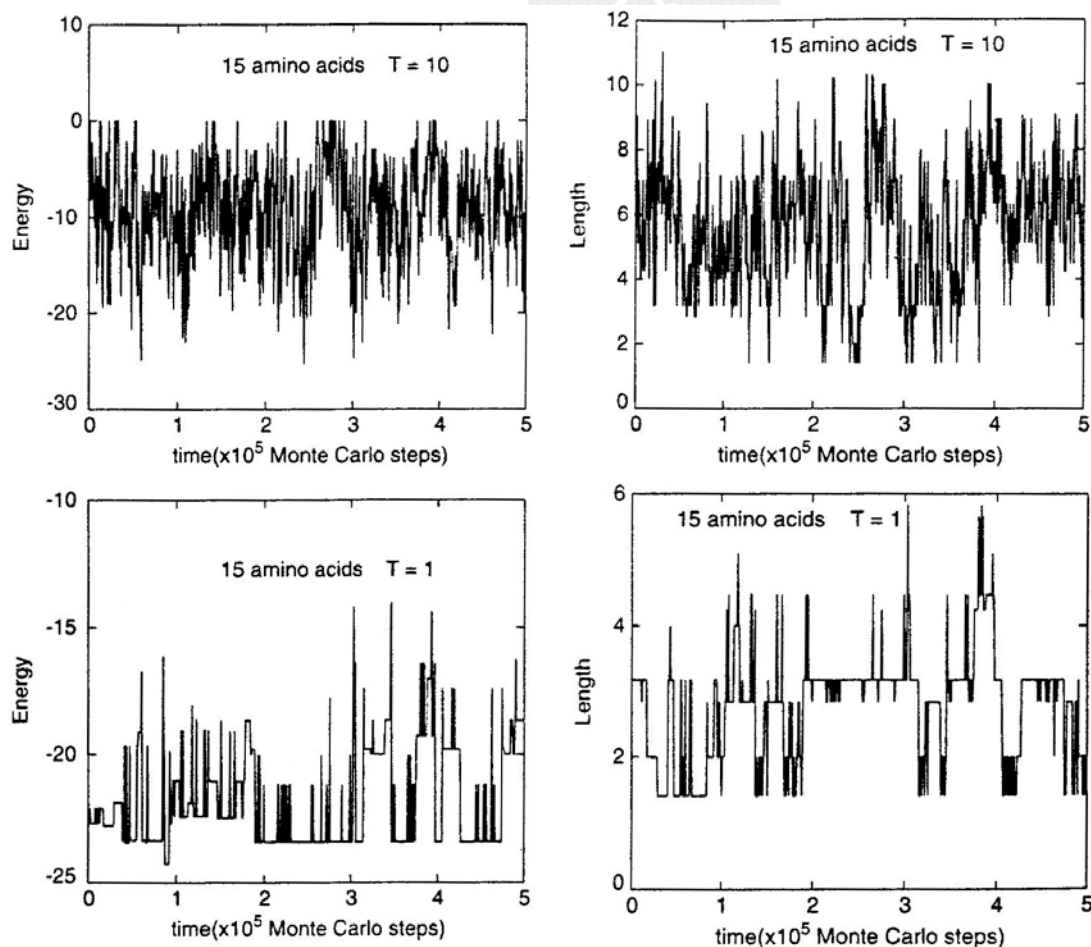


图2.3.3.4-1 模拟计算得到的由15个氨基酸构成的蛋白质链在高温（上）和低温（下）的能量（左）和段末距（右）。相互作用参数是在-4和-2之间均匀分布的。

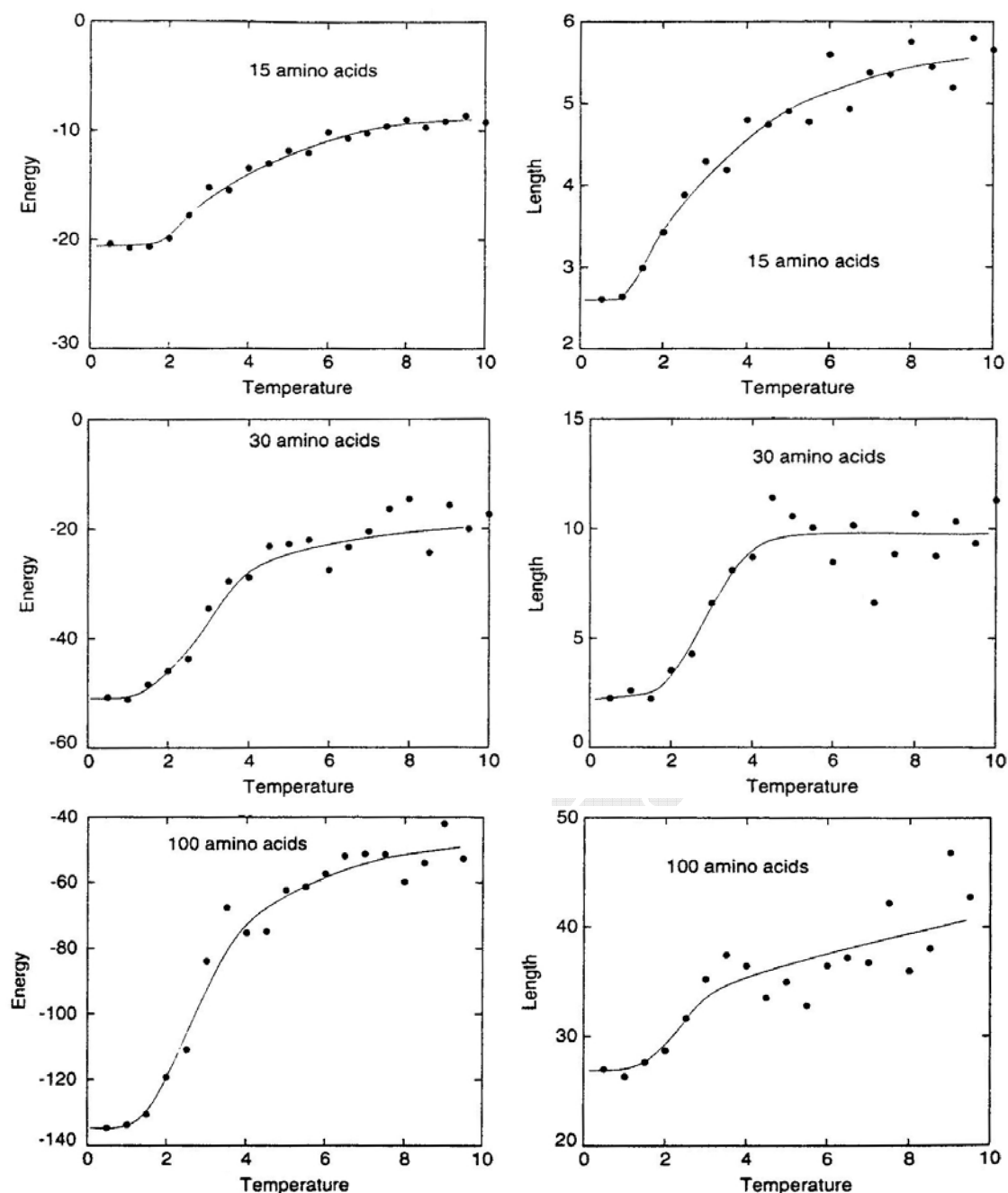


图2.3.3.4-2 模拟计算得到的由不同数目氨基酸构成的蛋白质链的能量（左）和段末距（右）随温度的变化。相互作用参数是在-4和-2之间均匀分布的。

图2.3.3.4-1所示为模拟计算出的较短的蛋白质链在不同温度下的能量和段末距，时间单位是Monte Carlo步数，温度单位是 k_B ，温度和能量是无单位的。高温下，最短的段末距是 $\sim\sqrt{2}$ ，最长的是11，接近于最大拉伸后的长度15。蛋白质在高温下结构涨落很大，随着温度降低，涨落变小，段末距在 $\sqrt{2}$ 与6之间涨落。故在低温下的构象是更为紧缩的，蛋白质在更长的时间内处于能量最低的状态。

将能量和段末距作为温度的函数取热平均（即在每个温度值下对达到平衡后的可能构型作长时间平均）后，可以看到（图2.3.3.4-2）它们随温度连续变化，当由高温逐步降至低温 $T \approx 2$ 时，物理量不再继续变化，这个行为很像铁磁相变

中的序参数。因此，可以定性地认为蛋白质在一定低温下表现出相变，尽管这个相变不是那么尖锐，因为真正的尖锐的相变只可能发生在无穷大体系，而这里的蛋白质体系是有限大的。当增加模拟体系的尺度的话，由15个氨基酸增加到30和100时，发现确实在 $T \approx 2$ 附近变化程度加剧。这说明，对于长蛋白质链分子来说，可以在低温下收缩成一个紧致的结构。实验上也发现，随着环境条件的变化，如温度的变化或溶液的变化（相当于改变相互作用参数 J_{ij} ），蛋白质分子会突然折叠或展开。

上面的模拟过程是由高温降至低温，但如果模拟一开始时就是处于低温，那么情形又会是怎样呢？在低温下，我们从完全伸展的初始构象开始，然后进行上述的模拟来了解此时的特殊折叠过程。图2.3.3.4-3中给出了两个独立的模拟结果，它们都是以同一初始构型开始的，相互作用参数也相同，但是显然可见，即使蛋白质可以找到使能量最低的构象，但它不会保持这个构象不变，而是围绕它进行涨落。另外一个重要的结果是，某一个模拟中能量下降得更快一些，但最终到达平衡态后的能量更高一些，而在另一个独立的模拟中到达平衡后的能量总是要低一些。因此这两个模拟给出两种不同的高级结构。这说明，低温下的计算模拟陷入了亚稳态，不同的模拟落入不同的亚稳态而不是最佳构型。

解决这个问题的方法就是前面讲过的模拟退火法。在图2.3.3.4-2中，此时的横轴是蛋白质的结构，当然这个结构不是用单一坐标可以表示的，严格的来说可以将结构的坐标轴用许许多多参数的坐标轴表示，如氨基酸的空间位置坐标。最佳的蛋白质结构应该对应于最小的能量。为了避免陷入能量局域极小值的亚稳态，模拟开始时设成高温，经过若干Monte Carlo步骤后再略微降低温度，经过若干步后再次降温，直至最后到达欲计算的温度值（图2.3.3.4-3）。这样，在较高的温度下，系统停留了足够长的时间以寻找最低能量构型。尽管退火过程不能保证最终结果一定不是处于亚稳态，但毕竟大大降低了它出现的可能性。真正的蛋白质在折叠时可能更为有效地进行了退火，因为毕竟折叠需要时间。很有可能折叠状态只是平均意义上的，大自然允许部分蛋白质处于亚稳态从而表现生物惰性。

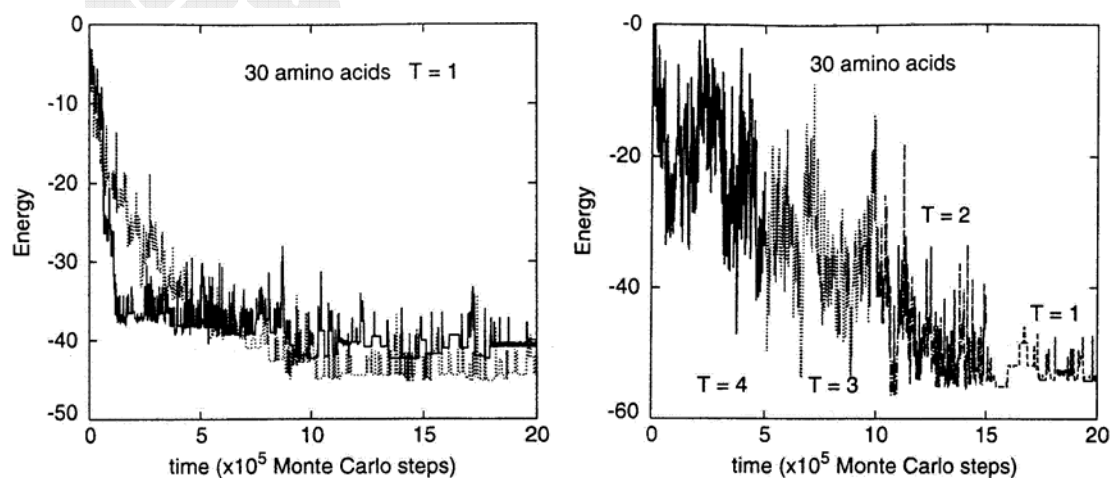


图2.3.3.4-3 两个独立模拟计算出的低温条件下蛋白质的折叠时的能量，注意到达平衡态后的最低能量显著不同（左）。相互作用参数是在-4和-2间均匀分布的。模拟退火法所得到的蛋白质折叠后的能量，每 5×10^5 Monte Carlo 步后降低一次温度（右）。

2.3.4 经典液体

物质通常有三种存在状态,即固态、液态和气态(图2.3.1.8-3),本节的目的就是通过 Monte Carlo 模拟进一步理解如何根据物质的微观力学性质解释其宏观性质,而大量相互作用的粒子体系是无法通过任何解析手段处理的,尽管由数百个粒子组成的体系通常与宏观体系的物理性质相近,但联立方程组仍然是很难求解的。Metropolis、Rosenbluths 和 Teller 首先用 Monte Carlo 方法模拟了32个硬球组成的粒子体系。在以后,人们又发展了分子动力学方法用于模拟硬球流体系统,进一步地又推广到其它有连续势能函数的体系,以及由分子组成的复杂流体。

根据2.2节中所述,由于粒子的总能量是动能和势能 u 之和,而动能项相当于每个自由度贡献 $\frac{1}{2}kT$ 的平均能量,只需考虑作为粒子空间位置坐标的势能,重要抽样就是要改变粒子的位置构型。根据所描述的系综不同,可以采用第2.2.3节中所述的各种模拟方法,但这里我们仅限于叙述 NVT 系综中的模拟方法,有关液体的状态方程等计算结果留待分子动力学一章中叙述。

2.3.4.1 势能函数

我们将流体看成是由高密度的粒子(原子或分子)组成的体系,由于粒子的质量大,因此服从经典力学定律。简单流体中粒子本身处理成刚体(对于复杂流体需要考虑分子本身的自由度,如分子键内部的伸张、弯曲和扭曲等),它们之间通过相互作用力进行联系。模拟中非常重要采用的是采用正确的势能函数,最常用的势能例举如下:

1. 硬球势(在许多计算中作为一级近似):

$$u(r) = \begin{cases} +\infty, & r < a \\ 0, & r > a \end{cases}, \quad (2.3.4.1-1)$$

2. Lennard-Jones势(适用于惰性气体原子、近球对称分子):

$$u(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (2.3.4.1-2)$$

3. 各向同性Kihara势(适用于惰性气体原子、近球对称分子):

$$u(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma - a}{r - a} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma - a}{r - a} \right)^6 \right] \quad (a \approx 0.05 - 0.1\sigma), \quad (2.3.4.1-3)$$

4. 简谐势(分子键, kT 小于键能时):

$$u(r) = A(r - a)^2, \quad (2.3.4.1-4)$$

5. Morse势(分子键, kT 小于键能时):

$$u(r) = A \left[e^{-2b(r-a)} - 2e^{-b(r-a)} \right], \quad (2.3.4.1-5)$$

6. Born-Huggins-Mayer势 (离子溶液, q 是离子电荷):

$$u(r) = \frac{q_1 q_2}{r} + B e^{-ar} - \frac{C}{r^6} - \frac{D}{r^8}, \quad (2.3.4.1-6)$$

7. 硬哑铃势 (刚体分子一级近似):

$$u(12) = \begin{cases} +\infty, & \text{if overlap} \\ 0, & \text{otherwise} \end{cases}, \quad (2.3.4.1-7)$$

2.3.4.2 对关联函数

对于液体来说, 我们感兴趣的物理量除了平均能量、比热和状态方程式之外, 还有对关联分布函数 $g(r)$ (有时也称径向分布函数)。它是描述非晶态和液体等只具短程有序而长程无序的体系的一个主要物理量, 其定义是: 设粒子的平均数密度为 $\rho_0 = N/V$, 考虑一个处于原点的粒子, 则在 r 至 $r+dr$ 球壳内的平均粒子数为 $\rho_0 g(r) dr$, 其中的体积元为: $dr = 4\pi r^2 dr$ ($d=3$), $2\pi r dr$ ($d=2$), $2dr$ ($d=1$)。比较第1.4.3.2节中径向分布函数的定义, $RDF(r) = 4\pi r^2 g(r) dr$ (图1.4.3.2-2)。 $\rho(r) = \rho_0 g(r)$ 是由径向分布调制后的局域密度分布, 归一化条件为,

$$\int \rho(r) dr = N - 1 \approx N. \quad (2.3.4.2-1)$$

$g(r)$ 也可写成 ($d=3$):

$$g(r) = \frac{1}{4\pi r^2 \rho_0 N} \left\langle \sum_{i \neq j} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle. \quad (2.3.4.2-2)$$

对于理想气体, 将粒子看成是无相互作用的无穷小质点, 它们之间完全无相关性, $g(r)=1$ 。对于实际有相互作用的粒子, 由于粒子不能相互穿透, 当 $r \rightarrow 0$ 时应有 $g(r) \rightarrow 0$, 而当粒子之间距离很大时, 其相互作用影响很小, 接近于理想气体, 故应有 $g(r) \rightarrow 1$ 。实际液体体系中, $g(r)$ 的典型形态是: 随 r 值从0开始增加,

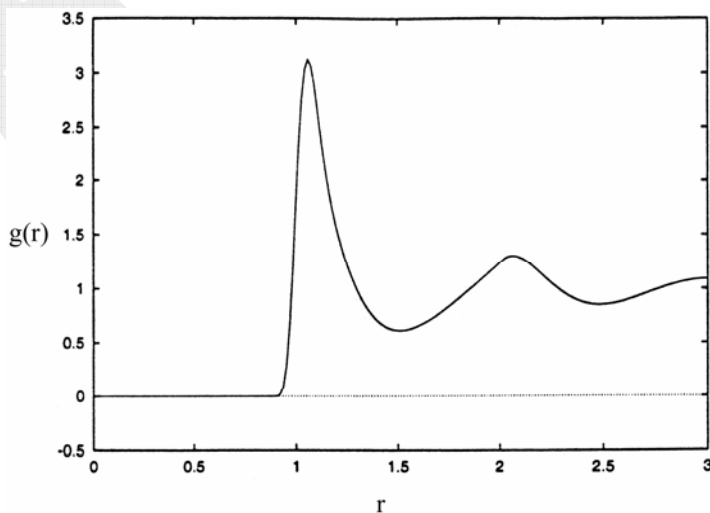


图2.3.4.2-1 Lennard-Jones 流体的对关联函数。

在一定 r 处达到一个极值, 对应于处于该半径上的平均粒子数最密, 然后减小, 再增加到第二个较弱的极值, 依次以递减的震荡行为趋于平稳值1 (图2.3.4.2-1)。

对关联函数在流体物理中的重要性在于, 相关物理量的平均值均可由其表示, 因此它也极大程度上决定了物理系统的性质。由于 $\rho(r)$ 是粒子的局域密度, 因此该粒子与球壳内的其它粒子的相互作用势能为 $u(r)\rho(r)dr$, 再乘以 $N/2$ 后即得所有粒子间的能量和 (除以 2 是因为一对粒子只能计数一次), 故单粒子的

平均势能为

$$\frac{U}{N} = \frac{1}{2} \int u(r) \rho(r) dr. \quad (2.3.4.2-3)$$

现在我们要求出流体的状态方程。由于涉及压强 P ，它是一个强度量（与系统尺度无关），而强度量通常是很难从 Monte Carlo 模拟中直接得到的，因此我们采用热力学的维里定理，即由 d 维空间运动的经典粒子的热力学状态方程，

$$\frac{PV}{NkT} = 1 + \frac{1}{dNkT} \left\langle \sum_{i < j} \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij} \right\rangle, \quad (2.3.4.2-4)$$

（其中的求和即为维里，对于理想气体为零）将一般流体（有相互作用的气体和液体）下的状态方程用对关联分布函数表出，

$$\frac{PV}{NkT} = 1 - \frac{1}{2dkT} \int \rho(r) r \frac{du}{dr} dr. \quad (2.3.4.2-5)$$

三维时，该方程为

$$\frac{\beta P}{\rho_0} = 1 - \frac{2\pi}{3} \beta \rho_0 \int_0^\infty g(r) r^3 \frac{du}{dr} dr. \quad (2.3.4.2-6)$$

事实上，Lennard-Jones 就是通过实验得到的非理想气体状态方程的维里系数确定了 LJ 势能项的指数 12 和 6，以及若干气体分子的常数 ε 和 σ 。

更重要的一点是，对关联分布函数是理论、实验和模拟计算的天然结合点。理论上，在某种近似下，可以对任意给定的势能 $u(r)$ 解析地计算出 $g(r)$ ，另一方面， $g(r)$ 的 Fourier 变换式（散射定律）

$$S(k) = 1 + \rho \int [g(r) - 1] \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.3.4.2-7)$$

是可以从实验上测量出的， $S(k)$ 正是散射粒子（中子、X 光子）在给定散射角 θ 方向上的相对强度，其中

$$k = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}. \quad (2.3.4.2-8)$$

模拟计算中，对关联函数是这样得到的：将距离 r 分割成许多小等分，间隔为 Δr ，然后扫描系统中的所有粒子对，对每一对粒子 (i, j) 得到其相应的距离值 $n = [r_{ij}/\Delta r]$ ，然后在 $g(n)$ 直方图上计数一次。在 Monte Carlo 模拟液体达到平衡后每 50 步左右重复此操作，模拟结束后将 $g(r)$ 进行归一化处理。

2.3.4.3 硬球体系

现在我们考虑硬球体系，它只有短程的排斥力，无长程相互作用，势能为 (2.3.4.1-1) 式。对这样的体系（1 维硬棒、2 维硬盘、3 维硬球），人们已经作了大量研究，Metropolis 就首先研究了 3 维硬球体系。流体粒子体系的模拟和上述几个模型体系的模拟主要区别在于，这里我们要处理的是一个非格点模型，粒子的空间取值可以是连续变量，因此有些问题需要特别加以考虑。

对于一次普通的 NVT 系综变化即粒子空间位置构型的变更, 我们随机选择一个粒子 i , 让它进行一个随机移动 (但必须限制在所给定的体系体积 V 中),

$$x(i) \rightarrow x(i) + \Delta(\xi - 0.5), \quad (2.3.4.3-1)$$

其中 ξ 是 $[0,1]$ 区间中的均匀随机数, 括号中的 0.5 是必须的, 它保证了移动可正可负, 可以达到细致平衡。否则粒子将只有单向移动, 不可能形成平衡态。然后必须判断该粒子在新位置上与其它粒子的球径是否有交叠。如果无, 则接受该粒子的新空间位置, 产生一个新的粒子体系构型。否则拒受该构型, 粒子保持原位置不变, 但在进行平均值计算的 (2.2.2.1-4) 式中要计数一次。

下面我们讨论若干计算上的技巧, 虽然这些技巧没有特别多的物理含义, 但毕竟可以节省相当的计算时间, 从而对模拟结果数据产生可观的影响。

算法上的难点是, 如果模拟的粒子数很多时, 可能不只是为了判断该粒子与周围几个粒子是否交叠, 而且要计算与其它所有粒子之间的间隔, 计算量将非常大。因此可以将系统空间分割成若干个小元胞 (元胞边长要大远于粒子的尺度和步长 Δ), 标记每个粒子属于的元胞号。然后, 仅对该移动粒子所属的元胞及其周边元胞内的所有粒子计算间距, 这就是元胞列表法。另外一个初看起来不起眼的问题实际上也很棘手, 即所有粒子的初始位置的配置。通常是按给定的流体密度, 在固定的空间体积内随机地放置所需的粒子数, 如果粒子有重叠的话, 则再产生另外的随机数, 在新选的位置放置粒子。对于低密度流体, 这很容易做到, 但是高密度情况下, 很难找到合适的不重叠位置。最有效的选法可以是按粒子的密度将空间划分成固定网格, 然后把粒子安放在这个晶格点阵上, 其代价是可能要经过足够多的 Monte Carlo 移动步之后, 体系才能达到平衡的随机分布的构型。

对于移动参数 Δ , 如果取值较大, 则试探移动被拒受的可能性很大, 取值太小, 尽管新构型被接受的几率很大, 但系统要达到细致平衡所花费的时间 (Monte Carlo 步数) 太长。到底应选择多大的值才合适, 文献上经常提到应选择接受几率约为 0.5 为最佳。但该值的选择与势能也有关。如对于连续势能, 在每一个移动被接受或拒受之前, 都要计算所有的粒子之间的相互作用, 因此这部分的计算费用与 Δ 值的大小关联不大; 而对于硬球体系, 当察觉到与近邻粒子有重叠时, 该移动将被拒受。因此, 被拒受的移动较接受到移动所消耗的计算时间为低, 即这部分的计算时间随 Δ 值的增大而减小。因此, 宁可选取较大的 Δ 值, 如使得接受率为 0.2 而非 0.5, 将拒受移动时所节省下来的时间用在更多的尝试移动次数上, 在总计算时间费用大致相同的情况下, 能更快地达到平衡。

该计算模拟通常是给定一系列的流体密度值, 计算出对关联函数 $g(r)$, 代入到 (2.3.4.2-6) 式中求状态方程。注意硬球体系的 Monte Carlo 算法 (2.3.4.3-1) 式是与温度无关的。当体系达到平衡后, 可以计算粒子位移的方均值 $\langle \Delta x^2 \rangle$, 用以表征粒子的有效扩散系数 D , 代入到 (1.4.1.1-9) 式中, 画出 ρD 与 ρ 的关系, 可以发现在由低密度液相转为高密度时, D 值急剧降低, 即粒子很难发生移动, 转变为固相。该相变是高密度下多粒子体系强短程排斥力共同作用的结果。

2.3.4.4 Lennard-Jones 流体

Lennard-Jones 势 (2.3.4.1-2) 式是 van der Waals 相互作用势能最为熟知的表现形式, 它是一个连续势, 其中的两项分别描述排斥力和吸引力。在进行 Monte Carlo 模拟时, 和硬球势不同的是: 在粒子进行尝试移动后, 我们不再判断它是否与其它粒子重叠, 因为软球是允许重叠的而且没有球径的定义。这时需要计算粒子新空间构型中的能量变化, 即移动粒子与所有其它粒子相互作用势能和在移动前后的变化 ΔU , 再用随机数 ξ 判断条件 $\xi < \min[1, \exp(-\beta\Delta U)]$ 是否成立: 否, 则拒受; 是, 则接受。

以连续势进行相互作用的粒子体系需要进行一些特别考虑。因为模拟的粒子体系是给定的 N 和 V , 因此选定的有限空间体积边界将对计算产生影响, 在自由边界的三维 N 粒子体系中处于界面的粒子数正比于 $N^{1/3}$, 例如在一个 10^3 个原子组成的简立方晶体中, 约有 49% 的原子位于界面上; 而若是 10^6 原子, 则比率降为 6%。但实际所能模拟的粒子数通常在 10^3 量级。处于边界上的粒子, 它仅对体积 V 内部的其它粒子有相互作用, 而丧失了对外部可以存在的粒子的相互作用。硬球势情形下, 由于势能形式是超短程截断的, 几乎可以不考虑边界效应。

因此, 我们借助于周期性边界条件将系统包围起来 (图 2.3.4.4-1), 将 N 粒子体系组成的单元当作无限重复周期点阵单元, 每个单元内有完全相同的粒子构型。由于相互作用距离原则上可以是无限远的, 一给定粒子将与无限周期体系中的所有粒子进行相互作用, 包括该粒子在其它单元中的映像。则粒子的总势能为

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{i \neq j} u(|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L|), \quad (2.3.4.4-1)$$

式中 L 是周期盒子边长, \mathbf{n} 是三个整数组成的矢量。理想长程势下, 需要将求和写成无限加和。实际上我们大多数考虑的是短程相互作用势如 LJ 势, 此时往往允许对所有的粒子间相互作用在超出一定的截断距离 r_c 后进行截断, 一个粒子仅与 r_c 距离内的粒子有作用。因此, 对于处于边界上的粒子, 只需考虑与包围体系的周围几个单元中的其它粒子的相互作用, 即可一定程度上消除有限粒子数和有限体积的边界效应。采用周期性的后果是, 可能产生与周期盒子边长相容的粒子数密度的起伏, 即起伏的最长波长为 $\lambda \sim L$ 。如果波长涨落是重要的话 (如在连续相变附近), 则应考虑到周期性边界条件导致的问题, 另外, 人们已经发现,

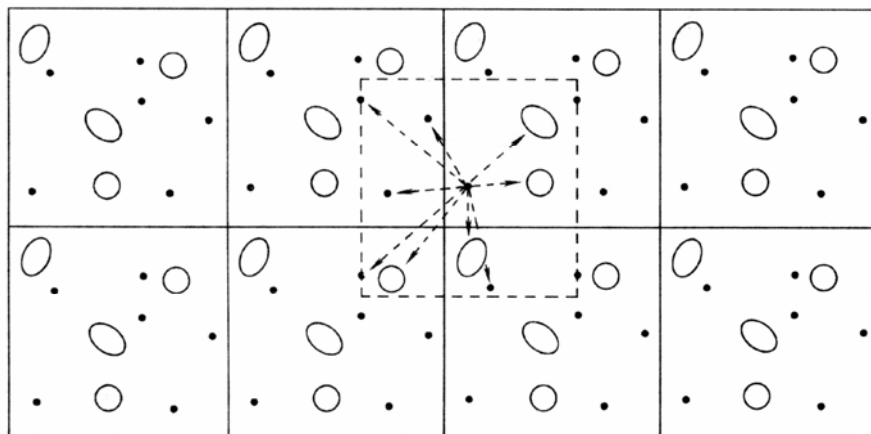


图 2.3.4.4-1 周期性边界条件。

周期性边界条件的另一个影响是, $g(r)$ 可以是非各向同性的。

对于连续势, u 当 $r \rightarrow \infty$ 时趋于 0, 但计算中我们不能考虑无限大的距离。特别是对于短程势, 势能随 r 的增大而很快地趋于 0, 可以将势能在某一截断距离 r_c 后进行截断, 即

$$u_c(r) = \begin{cases} u_{LJ}(r), & r \leq r_c, \\ 0, & r > r_c \end{cases}, \quad (2.3.4.4-2)$$

选择大的 r_c 值可以减小由截断造成的误差。当采用周期性边界条件后, $r_c \leq L/2$ 有特殊的意义, 因为只要考虑给定的粒子与它所处的盒子与周边盒子中粒子间的相互作用 (图 2.3.4.4-1 中的虚线盒子)。对于截断所丧失的一部分势能, 可以在总能中增加一尾部贡献来弥补此损失, 即

$$U = \sum_{i < j} u_c(r_{ij}) + N \Delta u^{tail}, \quad (2.3.4.4-3)$$

其中的一对粒子的尾部势能贡献为

$$\Delta u^{tail} = \frac{1}{2} \int_{r_c}^{\infty} \rho(r) u(r) 4\pi r^2 dr. \quad (2.3.4.4-4)$$

要使得该式是收敛的, $u(r)$ 应该比 r^3 衰减得更快, 对于 LJ 势是满足的, 但对于 Coulomb 势及偶极相互作用情形, 尾部校正发散, 必须直接考虑与所有周期盒子中粒子的相互作用, 因此需要采用其它特殊的算法。在 LJ 流体中, 可假定 $r > r_c$ 时 $\rho(r)$ 等于平均密度 ρ 。当截断距离为 2.5σ 时, LJ 势能值已衰减至阱深的 $1/60$, 但尾部贡献仍然是不可忽略的, 可以达到典型流体密度下粒子能量的 10%。

在 Monte Carlo 模拟中, 需要考虑截断势能的非连续变化对压强形成的一种脉冲贡献,

$$\Delta P^{imp} = \frac{8\pi}{3} \rho^2 \varepsilon \sigma^3 \left[\left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^9 - \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^3 \right], \quad (2.3.4.4-5)$$

对压强的尾部校正则为

$$\Delta P^{tail} = \frac{16\pi}{3} \rho^2 \varepsilon \sigma^3 \left[\frac{2}{3} \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^9 - \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^3 \right]. \quad (2.3.4.4-6)$$

和硬球势模拟一样, 为启动模拟必须进行构型的初始化配置。由于平衡态物性与初始条件无关, 原则上任意的初始条件都是允许的。如果模拟的是一特定的固体状态, 则按该晶体结构进行配置。如果是对液体进行模拟, 也可按任一简单的晶体结构如简立方来配置, 在液态的温度和密度下, 初始的固体结构是热力学不稳定结构, 在模拟开始后随即会融化。但是必须小心, 因为晶体结构虽然不是绝对稳定的, 也可能是亚稳的。因此对于接近于凝固曲线的液体不宜采用该初始构型, 可以用其它模拟较高温度和较低密度下液体的得到的最终构型作为该模拟的初始构型, 再将温度和密度调整到所需之值。对密度的调整是通过缩小或扩展空间体积的方式进行的, 这只要将所有空间坐标乘以一个适当的标度因子即可。

另外, 单位制的选择也很重要。通常在模拟中对各种物理量选用约化单位, 以 LJ 势为例, 基本单位设为: 长度单位 σ , 能量单位 ε , 质量单位 m 。由此基本单位得到其他物理量的单位, 如时间单位为 $\sigma\sqrt{m/\varepsilon}$, 在约化单位下, 物理量是无量纲量, 用*号表示后则为: $r^* = r/\sigma$, $u^* = u/\varepsilon$, $\rho^* = \rho\sigma^3$, $P^* = P\sigma^3/\varepsilon$, $T^* = kT/\varepsilon$ 。LJ 势的约化形式为:

$$u_{LJ}^*(r^*) = 4 \left[\frac{1}{r^{*12}} - \frac{1}{r^{*6}} \right] \quad (2.3.4.4-7)$$

采用约化单位的原因是, 常规单位制下各种物理量不同取值的组合 (可以有无限种组合) 实际上在约化单位制下对应于相同的物理状态, 这在绝大多数计算机模拟的物理体系中均是如此。因此, 除非特别需要 (如粒子输运的模拟中), 否则物理量不取标准单位制下的数值。例如对于 LJ 模型的模拟, 在标准 SI 单位制下 60 K 和 840 kg/m³ 的氩原子体系与 112 K 和 1617 kg/m³ 的氩原子体系, 在约化单位制下则是相同的: $T^* = 0.5$, $\rho^* = 0.5$ 。另外一个理由是, 标准单位制下, 物理量的取值可以远大于或远小于 1, 在作浮点运算时可能产生溢出。而在约化单位制下, 物理量取值的量级为 1, 如果计算中出现量级非常大的值, 则能断定某处出现错误。在一个约化单位制下得到计算结果后, 总能将其转化成无限个标准单位制下的结果。

2.3.4.5 Verlet 列表

相互作用势能或作用力的计算是所有 Monte Carlo 模拟或分子动力学模拟中最耗时的部分。当处理一个有成对加和作用的模型体系时, 必须考虑一个粒子与所有其它粒子之间的相互作用。势能不截断时, 则有 $N(N-1)/2$ 个成对作用, 即使截断势能, 只计算 r_c 范围内粒子对间的势能, 也必须事先计算 $N(N-1)/2$ 个成对距离以判断哪些对可以进行相互作用。如果不采用任何技巧的话, 则计算量与 N^2 成正比。Verlet 列表等方法就是对此进行加速的算法, 可以使计算时间降至与 $N^{3/2}$ 成正比。

如果我们不去计算整个体系, 而只对某个粒子附近一个大于截断半径的区域内的粒子计数的话, 则将省去多余的对能量无贡献的计算。在 Verlet 列表法中, 引入另外一个截断半径 $r_v > r_c$, 在计算相互作用之前, 首先对每一个粒子都制作以该粒子位置为中心, 半径为 r_v 之内的其它所有粒子的列表 (图 2.3.4.5-1)。在计算其后的相互作用时, 对某个粒子只考虑它与其对应列表中的其它粒子之间的相互作用。至此, 我们并没有节省任何计算时间, 因为制作列表本身就需要计算 $N(N-1)/2$ 个成对距离, 只有在计算下一次的相互作用时才省时。如果某个粒子的尝试移动量小于 $r_v - r_c$, 则该粒子仍只对于 r_v 半径内的其它粒子有相互作用, 因此只需对相应列表中的其它粒子进行计算, 这个计算量是 N 级的; 否则必须更新列表, 这个计算量又是 N^2 级的。Verlet 列表既可以用于 Monte Carlo 模拟又可以用于分子动力学模拟, 但在实现上有一些小差别。在 Monte Carlo 模拟中, 对每一个粒子有一个完全的列表; 而在分子动力学模拟中, 因为处理的是粒子对之间的相互作用力, 对任意一对粒子, 只要其中一个粒子处于列表中即可。

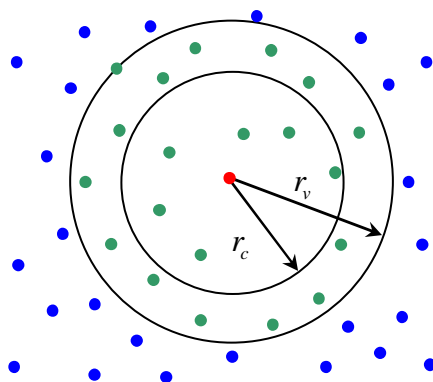


图 2.3.4.5-1 Verlet 列表法。考虑某一个粒子（红点），它与截断半径 r_c 之内的所有粒子有相互作用，对该粒子将半径 r_v 之内的所有粒子（绿点）列入表中。

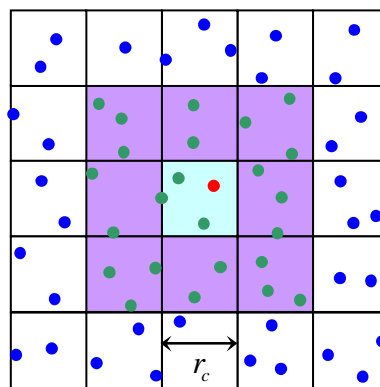


图 2.3.4.5-2 元胞列表法。考虑某一个粒子（红点），它与相同元胞（边长 r_c ）和近邻元胞之内的所有粒子有相互作用，对该粒子将所属元胞及周边元胞的所有粒子（绿点）列入表中。

前面提到的元胞列表也是另外一种加速方法，其计算量与 N 成正比。其算法是，将体系空间分成若干尺度等于或稍大于 r_c 的元胞，给定元胞中的一个粒子只与相同元胞和近邻元胞中的粒子发生相互作用（图 2.3.4.5-2）。将粒子分配到元胞的计算是与 N 成比例的运算，当粒子进行尝试移动后，它或者仍处于原元胞内，一切不变。或者改变元胞编号，旧元胞中消去一个粒子，新元胞中增加一个粒子。

我们可以比较 Verlet 列表法和元胞列表法的效率。三维情形下，Verlet 列表中需计算粒子间距的粒子数目为 $n_v = (4\pi/3)\rho r_v^3$ ，而元胞法中为 $n_u = 27\rho r_c^3$ ，代入通常对 LJ 势使用的参数值（ $r_c = 2.5\sigma$ ， $r_v = 2.7\sigma$ ），可知 $n_u > 4n_v$ ，Verlet 方法中需要计算的对距离数比元胞法要少 16 倍。因为粒子列表计算中，Verlet 方法正比于 N^2 而元胞列表法正比于 N ，因此将两种方法结合起来可以进一步加快计算速度，即用元胞列表来构建一个 Verlet 列表。

参考文献

- [1] D.P. Landau and K. Binder, A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics (Cambridge University Press, 2000) (统计物理和凝聚态物理领域众多前沿领域研究内容的综述和引论，适于研究生)。
- [2] G.N. Stocker, Thermodynamics and Statistical Mechanics (Springer, 1995) (该书有世界图书出版公司中国重印版，参考第九章中相变和真实气体部分)。
- [3] D. Frenkel and B. Smit, Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications (Elsevier, 1996) (中文译本: Frenkel & Smit (著), 汪文川 等 (译), 《分子模拟—从算法到应用》，化学工业出版社，2002年) (该书侧重经典粒子体系的 Monte Carlo 和分子动力学模拟，叙述详细)。
- [4] 阎守胜, 《固体物理基础》(第二版) (北京大学出版社, 2003年) (新版增加的第二部分中介绍了凝聚态物理研究的一些前沿领域基础)。

- [5] S. Kirkpatrick, Jr. C.D. Gelatt and M.P. Vecchi, Optimization by Simulated Annealing, Science 220, 671 (1983)。

