分子建模与模拟导论

王延颋

2012 年 12 月 20 日

11. 简单的数据分析

11.1. 能量数据

模拟过程中可以直接计算得到系统总能量 E 、动能 E_{K} 、势能 E_{p} 的瞬时值。瞬时温度可以从瞬时动能得到

$$T=\frac{2}{d\cdot k_{\mathrm{B}}}E_{\mathrm{k}} \tag{11.1}$$

瞬时压强可以从维里量计算得到

$$P=\rho k_{\mathrm{B}}T+\frac{1}{d\cdot V}\sum_{i<j}\vec{f}\left(\vec{r}_{ij}\right)\cdot\vec{r}_{ij} \tag{11.2}$$

NVT 系综下的比热容为

$$C_V=\frac{\left\langle E^2\right\rangle-\left\langle E\right\rangle^2}{k_{\mathrm{B}}T^2}=\frac{\left\langle E_p{}^2\right\rangle-\left\langle E_p\right\rangle^2}{k_{\mathrm{B}}T^2}+\frac{3}{2}Nk_{\mathrm{B}} \tag{11.3}$$

NVE 系综下的比热容满足关系

$$\left\langle E_{\mathrm{k}}^2\right\rangle-\left\langle E_{\mathrm{k}}\right\rangle^2=\frac{3k_{\mathrm{B}}^2T^2}{2N}\left(1-\frac{3k_{\mathrm{B}}}{2C_V}\right) \tag{11.4}$$

一级相变有潜热，体积和势能都不连续，比热容在相变点上无定义。

根据维里（Virial）定理

$$\left\langle E_{\mathrm{k}}\right\rangle=-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\left\langle\vec{f}_i\cdot\vec{r}_i\right\rangle \tag{11.5}$$

如果$V(r)=ar^n$，则有$\langle E_{\mathrm{k}}\rangle=\frac{n}{2}\langle E_{\mathrm{p}}\rangle$，所以对大部分体系而言，在非相变区域，势能会随温度线性增长。

11.2. 结构特征

11.2.1. 径向分布函数（Radial Distribution Function）

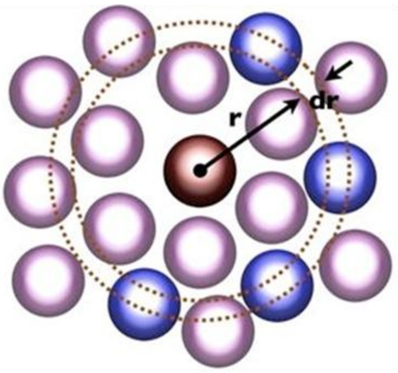
在距离 r 处找到粒子的几率

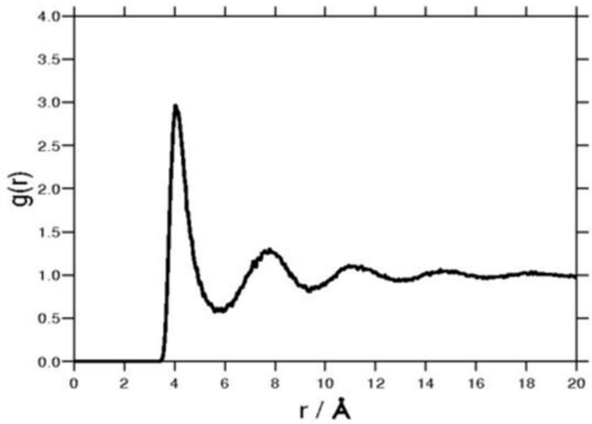
$$g(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=\frac{N(N-1)}{\rho^2 Z_{NVT}}\int d\vec{r}_3 d\vec{r}_4\cdots d\vec{r}_N \exp\left(-\beta E_p(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\cdots,\vec{r}_N)\right) \tag{11.6}$$

等价于

$$\begin{aligned}g(r)&=\frac{V}{N^2}\left\langle\sum_i\sum_{j\neq i}\delta(r-r_{ij})\right\rangle=\rho^{-2}\left\langle\sum_i\sum_{j\neq i}\delta(\vec{r}_i)\delta(\vec{r}_j-\vec{r})\right\rangle\\&=\frac{\sum_i\sum_j\delta(r-r_{ij})}{M\cdot N\cdot\rho\cdot\frac{4}{3}\pi\left[(r+\Delta r)^3-r^3\right]}\end{aligned} \tag{11.7}$$

其中M是采样的构型数，N是粒子数，$\rho=\frac{N}{V}=\frac{N}{L^3}$，$\delta(x)=\begin{cases}1 & x=0\\0 & x\neq 0\end{cases}$。





一个系统的二体函数都可以用$g(r)$表示

$$\left\langle A(\vec{r}_i,\vec{r}_j)\right\rangle=\frac{1}{V^2}\int d\vec{r}_i d\vec{r}_j g(\vec{r}_i,\vec{r}_j)A(\vec{r}_i,\vec{r}_j) \tag{11.8}$$

或

$$\langle A\rangle=\left\langle\sum_i\sum_{j>i}A\left(r_{ij}\right)\right\rangle=\frac{1}{2}N\rho\int_0^\infty A\left(r\right)g\left(r\right)4\pi r^2dr \tag{11.9}$$

例如，二体势体系的总能量

$$E=\frac{3}{2}Nk_{\mathrm{B}}T+2\pi N\rho\int_0^\infty r^2V\left(r\right)g\left(r\right)dr \tag{11.10}$$

压强

$$pV=Nk_{\mathrm{B}}T-\frac{3}{2}\pi N\rho\int_0^\infty r^2W\left(r\right)g\left(r\right)dr \tag{11.11}$$

其中维里函数 $w\left(r\right)=r\dfrac{dV\left(r\right)}{dr}$。

11.2.2. 结构因子（Structure Factor）

波矢 $\vec{k}=\dfrac{2\pi}{L}\left(k_x,k_y,k_z\right)$，定义 $\rho\left(k\right)=\sum_{i=1}^{N}\exp\left(i\vec{k}\cdot\vec{r}_i\right)$，则结构因子

$$\begin{aligned}S\left(k\right)&=\frac{1}{N}\left\langle\rho\left(k\right)\rho\left(-k\right)\right\rangle\\&=1+\rho\hat{h}\left(k\right)=1+\rho\hat{g}\left(k\right)\\&=1+4\pi\rho\int_0^\infty r^2\frac{\sin kr}{kr}g\left(r\right)dr\end{aligned} \tag{11.12}$$

其中 $h\left(r\right)=g\left(r\right)-1$，忽略了 $k=0$ 处的 δ 函数。

11.2.3. 晶格结构

二维晶格

$$\phi_n\equiv\frac{1}{N}\sum_i\frac{1}{m_i}\sum_j\exp\left(ni\theta_{ij}\right) \tag{11.13}$$

三维晶格可以通过计算 bond order parameter 得到结构对称性信息。

11.3. 时间相关函数与输运系数

11.3.1. 相关函数

两个热力学量 A 和 B 的相关函数的定义为

$$C\left(A,B\right)=\left\langle AB\right\rangle-\left\langle A\right\rangle\left\langle B\right\rangle \tag{11.14}$$

归一化的相关系数为

$$c(A,B)=\frac{\left\langle AB\right\rangle-\left\langle A\right\rangle\left\langle B\right\rangle}{\sqrt{\left\langle\left(A-\left\langle A\right\rangle\right)^2\right\rangle\left\langle\left(B-\left\langle B\right\rangle\right)^2\right\rangle}},\quad c\in\left[0,1\right] \tag{11.15}$$

时间互相关函数

$$C\left(A,B,t\right)=\left\langle A\left(t_0\right)B\left(t_0+t\right)\right\rangle \tag{11.16}$$

时间自相关函数

$$C\left(A,t\right)=\left\langle A\left(t_0\right)A\left(t_0+t\right)\right\rangle \tag{11.17}$$

11.3.2. 扩散系数

系统的均方位移（Mean Square Displacement, MSD）$\left\langle r^2\left(t\right)\right\rangle$ 是时间自相关函数。它与扩散系数 D 之间满足爱因斯坦关系

$$\left\langle \vec{r}^{\,2}\left(t\right)\right\rangle\equiv\left\langle\Delta\vec{r}^{\,2}\left(t\right)\right\rangle=\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\Delta\vec{r}_i^{\,2}\left(t\right)=2dDt \tag{11.18}$$

其中 d 为空间维数。上式对于简单液体仅当时间趋于无穷时严格成立。

证明：由 Fick 定律

$$\vec{j}=-D\vec{\nabla}c \tag{11.19}$$

其中 $\vec{j}$ 为流量，c 为浓度，以及质量守恒定律

$$\frac{\partial c\left(\vec{r},t\right)}{\partial t}+\vec{\nabla}\cdot\vec{j}\left(\vec{r},t\right)=0 \tag{11.20}$$

可以得到

$$\frac{\partial c\left(\vec{r},t\right)}{\partial t}-D\nabla^2c\left(\vec{r},t\right)=0 \tag{11.21}$$

给定边界条件

$$c(\vec{r},0)=\delta(\vec{r}) \tag{11.22}$$

和归一化条件

$$\int c(\vec{r},t)\,d\vec{r}=1 \tag{11.23}$$

求解得到

$$c(\vec{r},t)=\frac{1}{(4\pi Dt)^{d/2}}\exp\left(-\frac{\vec{r}^2}{4Dt}\right) \tag{11.24}$$

定义

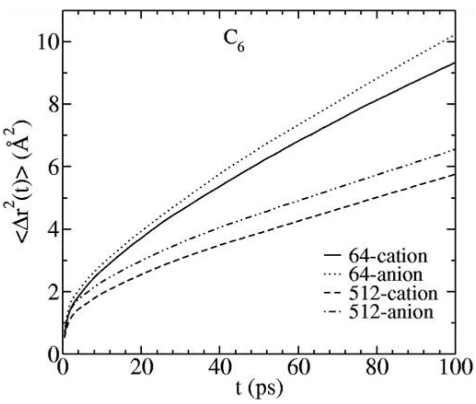
$$\left\langle \vec{r}^2(t)\right\rangle \equiv \int c(\vec{r},t)\vec{r}^2 d\vec{r} \tag{11.25}$$

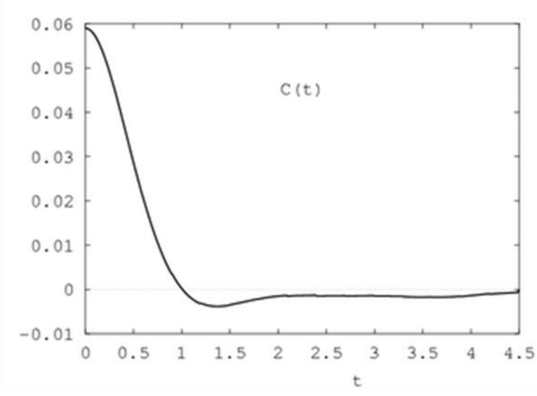
对公式 (11.21) 两边积分

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial}{\partial t}\int \vec{r}^2 c(\vec{r},t)\,d\vec{r}=D\int \vec{r}^2\nabla c(\vec{r},t)\,d\vec{r}\\
&\Rightarrow \frac{\partial\left\langle r^2(t)\right\rangle}{\partial t}=D\int \vec{r}^2\nabla c(\vec{r},t)\,d\vec{r}
\end{aligned} \tag{11.26}$$

分部积分并运用高斯定理，得到

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial\left\langle r^2(t)\right\rangle}{\partial t}=D\int d\vec{r}\nabla\cdot\left(\vec{r}^2\nabla c(\vec{r},t)\right)-D\int \nabla r^2\cdot\nabla c(\vec{r},t)\,d\vec{r}\\
&=D\int \vec{r}^2\nabla c(\vec{r},t)\,d\vec{S}-2D\int \vec{r}\cdot\nabla c(\vec{r},t)\,d\vec{r}\\
&=0-2D\int \vec{\nabla}\cdot\left[\vec{r}c(\vec{r},t)\right]d\vec{r}+2D\int\left(\vec{\nabla}\cdot\vec{r}\right)c(\vec{r},t)\,d\vec{r}\\
&=0+2dD\int c(\vec{r},t)\,d\vec{r}\\
&=2dD
\end{aligned} \tag{11.27}$$





11.3.3. Green-Kubo 关系

扩散系数 D 还可以用速度的时间自相关函数表示，推导如下。均方位移的关联函数可以写成速度的关联函数的积分

$$\begin{aligned}\left\langle \bar{r}^2(t)\right\rangle &= \left\langle \left(\int_0^t dt'\bar{v}(t')\right)^2\right\rangle \\ &= \left\langle \int_0^t\int_0^t \left\langle \bar{v}(t')\cdot\bar{v}(t'')\right\rangle dt'dt''\right\rangle \\ &= 2\int_0^t\int_0^{t'} \left\langle \bar{v}(t')\cdot\bar{v}(t'')\right\rangle dt'dt''\end{aligned} \tag{11.28}$$

又因为

$$\left\langle \bar{v}(t')\cdot\bar{v}(t'')\right\rangle = \left\langle \bar{v}(t'-t'')\cdot\bar{v}(0)\right\rangle \tag{11.29}$$

所以根据公式 (11.27)，得到

$$\begin{aligned}2dD &= \lim_{t\to\infty} 2\int_0^t dt''\left\langle \bar{v}(t-t'')\cdot\bar{v}(0)\right\rangle \\ \Rightarrow D &= \frac{1}{d}\int_0^\infty dt\left\langle \bar{v}(t)\cdot\bar{v}(0)\right\rangle\end{aligned} \tag{11.30}$$

其中 $\left\langle \bar{v}(t)\cdot\bar{v}(0)\right\rangle$ 称为 velocity autocorrelation function（VACF）。

D 和 VACF 之间的关系是一种 Green-Kubo 关系。Green-Kubo 关系通过微观量的时间自相关函数的积分与宏观量建立起联系。其它 Green-Kubo 关系的例子：

1）剪切粘滞度

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{1}{Vk_{\mathrm{B}}T}\int_0^\infty \left\langle \sigma^{xy}(0)\sigma^{xy}(t)\right\rangle dt \\ \sigma^{xy} &= \sum_{i=1}^{N}\left(m_i v_i^x v_i^y + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j} x_{ij} f_y(r_{ij})\right)\end{aligned} \tag{11.31}$$

2）热传导率

$$\begin{aligned}\lambda_T &= \frac{1}{Vk_{\mathrm{B}}T^2}\int_0^\infty \left\langle j_z^e(0)\, j_z^e(t)\right\rangle dt \\ j_z^e &= \frac{d}{dt}\sum_{i=1}^{N}\frac{z_i}{2}\left(m_i v_i^2 + \sum_{i\neq j} v(r_{ij})\right)\end{aligned} \tag{11.32}$$

3）电导率

$$\sigma_e = \frac{1}{Vk_{\mathrm{B}}T}\int_0^{\infty}\left\langle j_x^{el}\left(0\right) j_x^{el}\left(t\right)\right\rangle dt$$
$$j_x^{el} = \sum_{i=1}^{N} q_i v_i^x \tag{11.33}$$