

1003-7713/2004/05-547-7

# 计算机分子模拟中静电相互作用能的计算及参数优化\*

卢贵武<sup>a,b</sup>, 李春喜<sup>a\*\*</sup>, 汪文川<sup>a</sup>, 王子镐<sup>a</sup>

(a. 北京化工大学化学工程学院, 北京 100029; b. 石油大学(华东)物理科学与技术学院, 东营 257061)

**摘要:** 将电荷间的库仑作用能分解为实空间作用能、倒空间作用能和自能三部分, 用静电学原理和傅立叶变换方法推导了三种能量的计算公式, 得到了与 Ewald 求和公式一致的结果. 研究结果成功地应用于电中性离子体系的蒙特卡罗计算机分子模拟, 讨论了实空间截断距离、收敛参数、波矢数量对模拟时间和计算精度的影响, 得到了相应的优化参数.

**关键词:** 计算机模拟; 库仑作用能; Ewald 求和; 参数优化

中图分类号: TQ 013.1 文献标识码: A

## Electrostatic Energy Calculation and Parameter Optimization in Computer Molecular Simulation \*

Lu Guiwu<sup>a,b</sup>, Li Chunxi<sup>a\*\*</sup>, Wang Wenchuan<sup>a</sup>, Wang Zihao<sup>a</sup>

(a. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

b. Department of Physics, Petroleum University, Dongying 257061)

**Abstract** Molecular simulation is a powerful tool in studying properties of complex fluids composed of charged particles such as electrolyte solutions, room temperature ionic liquids and colloid solutions, where the long-range interactions play a determinative role. Several methods have been available for treating the long-range interactions between charged particles and point dipole. These include the Ewald sum (ES), the reaction field and particle-particle particle-mesh methods. Among these approaches, the ES is most commonly used. However, several ES versions have been occurred in the literatures of molecular simulation, and sometimes it is difficult for one to choose the right formula to use in molecular simulation study. The coulombic interaction energy between charged particles is divided into the sum of real space, reciprocal space and self energy, and their calculation equations are obtained respectively using electrostatics theory and Fourier transformation method. The Ewald sum formulae have been derived and the clear physical picture involved has been depicted. A Monte Carlo computer simulation for electrostatic interaction energy of charged hard sphere system has been conducted at varying conditions, and a good agreement with MSA is obtained. On this basis the effects on the simulation accuracy and efficiency of real space cut distance  $r_{\text{cut}}$ , convergence parameter  $\kappa$  and reciprocal maximum vector  $K_{\text{max}}$  have been analyzed. From the theoretical and computer simulation presented here, the optimization parameters for  $r_{\text{cut}}$ ,  $\kappa$  and  $K_{\text{max}}$  are obtained as 0.5L (i. e. half box length), 5.8 and 3~5, respectively.

**Keywords** Computer simulation, Coulombic interaction energy, Ewald sum, Parameter optimization

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (20076001, 20236010) and the Ph. D. Programs Foundation of Ministry of Education of China (20020302039).

\*\* Corresponding author, E-mail: licx@mail.buct.edu.cn Received 25 August 2003; in final form 7 January 2004.

## 1 引言

在对水、离子溶液、电解质溶液以及胶体溶液的计算分子模拟研究中,由于电荷间的库仑相互作用是一种衰减缓慢的长程力,如何计算这种长程相互作用是模拟程序设计、参数选择以及结果分析中需要考虑的中心问题.增加模拟系统的盒长  $L$  或许是一种方案,要使库仑作用的有效力程得到显著衰减,则体系盒长需在数百纳米以上,但运行这样的计算机模拟所需机时与  $L^6$  成比例,因此,该方案即使对现代大型计算机也不实用.处理长程力的方法大概有三种,它们是 Ewald 求和方法 (Ewald Sum Method)<sup>[1-5]</sup>、反应场方法<sup>[6]</sup> (Reaction Field Method) 以及粒子-粒子-粒子-屏蔽方法<sup>[7]</sup> (PPPM),当前使用较多的是 Ewald 求和方法.

Ewald 求和方法最初是在计算离子晶体的晶格能时提出的<sup>[5]</sup>,该方法推广到离子体系静电能的计算,归功于 Heyes 的工作<sup>[8]</sup>.但 Heyes 的演算比较枯燥,物理意义并不直观,不能直接考察收敛参数、波矢数量对数值结果的影响.本工作通过引入屏蔽粒子云和补偿粒子云,将电荷间的库仑作用能分解为实空间作用能、倒空间作用能和自能三部分,用静电学原理和傅立叶变换方法推导了三种能量的计算公式,物理意义直观简明.研究结果成功地应用于电中性离子溶液体系的蒙特卡罗计算机分子模拟,讨论了实空间截断距离、收敛参数、波矢数量对模拟时间和计算精度的影响,得到了相应的优化参数.

## 2 理论

考虑边长为  $L$  的含有  $N$  个点电荷的立方体(又叫原胞),其正负电荷数量相等,整体呈电中性,则体系静电相互作用能为:

$$\phi = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i V(r_i) \quad (1)$$

其中  $V(r_i)$  是位置  $r_i$  处的电势;  $q_i$  为电荷的电量.我们以该原胞为中心,分层附加近邻、次近邻以及远离中心的各个映像原胞,最后得到一个层状分布的超级原胞(如图 1),此时式(1)中的电势  $V(r_i)$  可表述为:

$$V(r_i) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{|n|=0}^{\infty} \sum_{j=1}^N q_j \frac{1}{|r_{ij} + n|} - V_D \quad (2)$$

求和上标表示当  $n=0$  时,  $i=j$  项被忽略,而

$$n = (i_x, i_y, i_z)L$$

$$i_\alpha = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \infty, \quad (\alpha = x, y \text{ or } z)$$

在真空中如此构造的超级原胞的球体表面将形成一个附加的偶极层<sup>[9]</sup>,方程(2)中的最后一项  $V_D$  就是用来抵消这种附加效应.大多数计算机分子模拟工

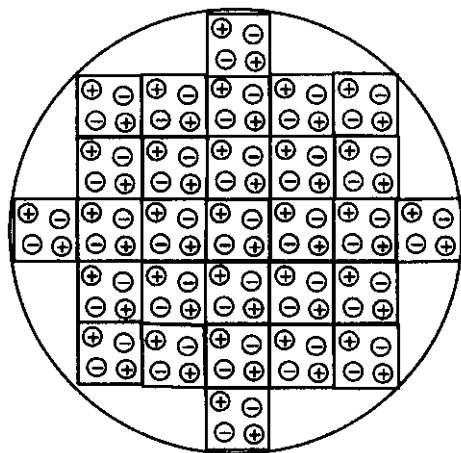


图 1 计算机模拟中采用的超级原胞示意图

Fig. 1 Structure picture of super-cell used in computer simulation

作假定模拟体系被一个很大的球形金属盒所包围,此时球体内表面由于导体的电屏蔽效应不存在这样的偶极层,因此,体系的静电相互作用能为:

$$\phi = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N q_i \left[ \sum_{|n|=0}^{\infty} \sum_{j=1}^N q_j \frac{1}{|r_{ij} + n|} \right] \quad (3)$$

为了让电荷间的静电相互作用快速收敛,设想在每个电荷周围人为地加入一个与该电荷等值反号的屏蔽粒子云.但为了使原电荷分布不变,每加入一个粒子云,相应地要用一个符号相反的粒子云(我们不妨称之为补偿粒子云)将之抵消,如图 2 所示.这样体系中某点电荷  $q_i$  在  $r_i$  处的电势是自身的屏蔽粒子云的电势  $V_1$ 、其它点电荷的电势  $V_2$ 、其它点电荷的屏蔽粒子云的电势  $V_3$ 、所有补偿粒子云的电势  $V_4$  共四种电势的叠加.分别计算如下.

### 2.1 电荷 $q_i$ 的自身屏蔽粒子云的电势 $V_1$

屏蔽粒子云的密度分布通常取归一化的高斯分布函数

$$\rho_i^q(r) = -\frac{q_i \kappa^3}{\pi^{3/2}} e^{-\kappa^2 r^2} \quad (4)$$

式中,  $\kappa$  是决定粒子云分布宽度的一个参数(收敛参数),电荷的电量为  $q_i$ ,由电势叠加定理得

$$\begin{aligned} V_1 &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_0^\infty 4\pi r^2 \frac{\rho_i^q(r)}{r} dr \\ &= -\frac{q_i \kappa^3}{\epsilon_0 \pi^{3/2}} \int_0^\infty r e^{-\kappa^2 r^2} dr \end{aligned}$$

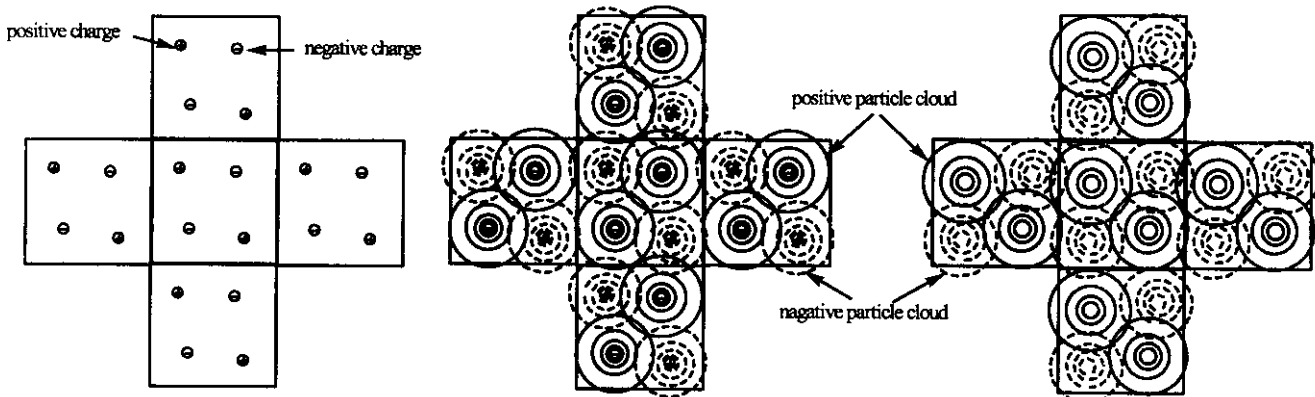


图 2 超级原胞中的点电荷(a)、屏蔽粒子云(b)以及补偿粒子云(c)的密度分布投影图

Fig. 2 Projection of charge(a) and particle(b) cloud distribution in super-cell(c)

$$= -\frac{q_j \kappa}{2\epsilon_0 \pi^{3/2}} \quad (5)$$

其中  $\epsilon_0$  是真空的介电常数。

### 2.2 其它点电荷的电势 $V_2$

设两点电荷  $q_i$  和  $q_j$  的距离为  $|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|$ ,  $j = 1, 2, \dots, N$ , 由库仑定律和电势叠加定理得:

$$V_2 = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{j=1}^N \frac{q_j}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|} \quad (6)$$

该式既包括中心原胞中其它粒子在位置  $\mathbf{r}_i$  处产生的电势总和, 也包含了所有映像原胞中各个粒子的贡献。

### 2.3 其它点电荷的屏蔽粒子云的电势 $V_3$

首先考虑点电荷  $q_j$  自身屏蔽粒子云在  $\mathbf{r}_i$  处产生的电势  $V_{3j}$ 。为计算方便, 坐标原点取在  $q_j$  电荷所在位置  $\mathbf{r}_j$  处, 如图 3 所示, 由高斯定理及电势叠加原理<sup>[10]</sup>得:

$$V_{3j} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|} \int_0^{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|} 4\pi u^2 \rho(u) du + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|}^{\infty} 4\pi u \rho(u) du \quad (7)$$

式中  $u$  是离开原点  $\mathbf{r}_j$  的距离, 而

$$\rho_j(u) = -\frac{q_j \kappa^3}{\pi^{3/2}} e^{-\kappa^2 u^2} \quad (8)$$

是屏蔽粒子云的电荷密度分布。

由(7)和(8)并由分步积分法得到

$$V_{3j} = -\frac{q_j \kappa^3}{\pi^{3/2} \epsilon_0 |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|} \int_0^{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|} u^2 e^{-\kappa^2 u^2} du - \frac{q_j \kappa^3}{\epsilon_0 \pi^{3/2}} \int_{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|}^{\infty} u e^{-\kappa^2 u^2} du = -\frac{q_j \kappa^3}{\epsilon_0 \pi^{3/2}} \left[ \frac{-1}{2\kappa^2 |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|} \times \right.$$

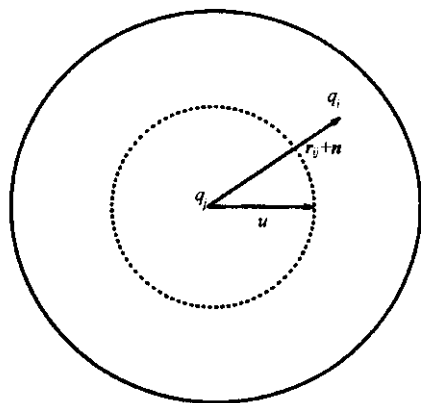


图 3 一个分布在点电荷  $q_j$  周围的屏蔽粒子云

Fig. 3 The screening particle cloud around point charge  $q_j$

$$\int_0^{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|} u d(e^{-\kappa^2 u^2}) - \frac{1}{2\kappa^2} e^{-\kappa^2 u^2} \Big|_{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|}^{\infty} \Big] = -\frac{q_j \kappa^3}{\epsilon_0 \pi^{3/2}} \left[ \frac{-1}{2\kappa^2 |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|} \times \left( u e^{-\kappa^2 u^2} \Big|_{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|} - \int_0^{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|} e^{-\kappa^2 u^2} du \right) - \frac{1}{2\kappa^2} e^{-\kappa^2 u^2} \Big|_{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|}^{\infty} \right] = -\frac{q_j \kappa}{2\epsilon_0 \pi^{3/2} |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|} \int_0^{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|} e^{-\kappa^2 u^2} du = -\frac{q_j}{2\epsilon_0 \pi^{3/2} |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|} \int_0^{\kappa |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|} e^{-y^2} dy \quad (9)$$

其中  $y = \kappa u$ 。(9)式对所有点电荷  $j$  求和得:

$$V_3 = -\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{j=1}^N \frac{2q_j}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}| \sqrt{\pi}} \int_0^{\kappa |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|} e^{-y^2} dy \quad (10)$$

### 2.4 所有补偿粒子云的电势 $V_4$

首先考虑中心原胞中的补偿粒子云, 其电荷密

度分布可表示为:

$$\rho'(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N q_j \sigma(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j, \kappa) \quad (11)$$

其中

$$\sigma(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j, \kappa) = \frac{\kappa^3}{\pi^{3/2}} e^{-\kappa^2 |\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|^2} \quad (12)$$

在晶格中点电荷的密度分布形式上可表示为:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N q_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \quad (13)$$

所以, (11) 式可写成卷积形式

$$\rho'(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r} - \mathbf{y}) \sigma(\mathbf{y}, \kappa) d\mathbf{y} \quad (14)$$

其中  $\mathbf{y} = \mathbf{r} - \mathbf{r}_j$ .

我们构造的超级原胞是周期性排列的三维结构, 其周期为中心原胞的盒长  $L$ , 因此, 超级原胞中各个位置的抵消粒子云的电荷密度也是周期函数 (周期为  $L$ ). 由傅立叶变换以及卷积定理<sup>[11]</sup>得:

$$\rho'(\mathbf{r}) = \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{H} \neq 0} F(\rho) F(\sigma) e^{-2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}} \quad (15)$$

其中  $\mathbf{H} = (i_x, i_y, i_z)/L$ ,  $i_a = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \infty$ , 而

$$\begin{aligned} F(\rho) &= F(\mathbf{H}) \\ &= \int \rho(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ &= \sum_{j=1}^N q_j e^{2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}} \end{aligned} \quad (16)$$

最后一步推算用到方程(13)以及  $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$  函数的积分性质. 考虑到高斯型  $\sigma$  函数与  $\mathbf{y}$  的方向无关, 因此, 其傅立叶变换可表示为:

$$\begin{aligned} F(\sigma) &= F(h, \kappa) \\ &= \int \sigma(\mathbf{y}, \kappa) e^{2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{y}} d\mathbf{y} \\ &= \int_0^\infty y^2 dy \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi e^{i h y \cos \theta} \sin \theta d\theta \\ &= \frac{4\pi}{h} \int_0^\infty y \sigma(y, \kappa) \sin(h, y) dy \end{aligned} \quad (17)$$

式中  $h = 2\pi H$ . 由式 (15) ~ 式 (17) 以及  $\int_0^\infty y dy \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi e^{-i h y \cos \theta} \sin \theta d\theta = \frac{4\pi}{h^2}$  <sup>[12]</sup> 得到补偿粒子云在  $\mathbf{r}_i$  处的电势为:

$$\begin{aligned} V_4 &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \rho'(\mathbf{r}_i + \mathbf{y}) y^{-1} d\mathbf{y} \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0 L^3} \int \sum_{\mathbf{H} \neq 0} F(\mathbf{H}) F(h, \kappa) e^{-2\pi i \mathbf{H} \cdot (\mathbf{r}_i + \mathbf{y})} y^{-1} d\mathbf{y} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0 L^3} \sum_{\mathbf{H} \neq 0} F(\mathbf{H}) F(h, \kappa) e^{-2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_i} \int e^{-2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{y}} y^{-1} d\mathbf{y} \\ &= \frac{4\pi}{\epsilon_0 L^3} \sum_{\mathbf{H} \neq 0} \sum_{j=1}^N q_j e^{-2\pi i \mathbf{H} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \times \\ &\quad \frac{1}{h^3} \int_0^\infty y \sigma(h, \kappa) \sin(h, y) dy \end{aligned} \quad (18)$$

将(12)式代入上式得:

$$\begin{aligned} V_4 &= \frac{4\pi}{\epsilon_0 L^3} \sum_{\mathbf{H} \neq 0} \sum_{j=1}^N q_j e^{-2\pi i \mathbf{H} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \times \\ &\quad \frac{\kappa^3}{h^3 \pi^{3/2}} \int_0^\infty y e^{-\kappa^2 y^2} \sin(h, y) dy \\ &= \frac{2\pi}{\epsilon_0 L^3} \sum_{\mathbf{H} \neq 0} \sum_{j=1}^N q_j e^{-2\pi i \mathbf{H} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \times \\ &\quad \frac{-\kappa}{h^3 \pi^{3/2}} \times \int_0^\infty \sin(h, y) d e^{-\kappa^2 y^2} \\ &= \frac{1}{\epsilon_0 L^3} \sum_{\mathbf{H} \neq 0} \sum_{j=1}^N q_j e^{-2\pi i \mathbf{H} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \times \frac{e^{-h^2/4\kappa^2}}{h^2} \end{aligned} \quad (19)$$

(19) 式最后一步用了留数定理<sup>[11]</sup>的结果

$$\int_0^\infty e^{-ax^2} \cos(bx) dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{-b^2/4a} \quad (20)$$

综上所述, 体系中  $\mathbf{r}_i$  处的电势为:

$$\begin{aligned} V &= V_1 + V_2 + V_3 + V_4 \\ &= -\frac{q_i \kappa}{2\epsilon_0 \pi^{3/2}} + \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{j=1}^N \frac{q_j}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|} - \\ &\quad \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{j=1}^N \frac{2q_j}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}| \sqrt{\pi}} \int_0^{\kappa |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|} e^{-y^2} dy + \\ &\quad \frac{1}{\epsilon_0 L^3} \sum_{\mathbf{H} \neq 0} \sum_{j=1}^N q_j e^{-2\pi i \mathbf{H} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \times \frac{e^{-h^2/4\kappa^2}}{h^2} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{j=1}^N \frac{q_j}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|} \left( 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\kappa |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|} e^{-y^2} dy \right) + \\ &\quad \frac{1}{\epsilon_0 L^3} \sum_{\mathbf{H} \neq 0} \sum_{j=1}^N q_j e^{-2\pi i \mathbf{H} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \times \frac{e^{-h^2/4\kappa^2}}{h^2} - \frac{q_i \kappa}{2\epsilon_0 \pi^{3/2}} \\ &= V_R + V_K - V_S \end{aligned} \quad (21)$$

其中实空间求和项为:

$$\begin{aligned} V_R &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{j=1}^N \frac{q_j}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|} \left( 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\kappa |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|} e^{-y^2} dy \right) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{j=1}^N \frac{q_j}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\kappa |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|}^{\infty} e^{-y^2} dy \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{j=1}^N \frac{q_j}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|} \operatorname{erfc}(\kappa |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|) \end{aligned} \quad (22)$$

这里  $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x)$  是余误差函数. 倒空间求和项为:

$$\begin{aligned}
 V_K &= \frac{1}{\epsilon_0 L^3} \sum_{\mathbf{H} \neq 0} \sum_{j=1}^N q_j e^{-2\pi i \mathbf{H} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \times \frac{e^{-h^2/4\kappa^2}}{h^2} \\
 &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0 L^3} \sum_{\mathbf{H} \neq 0} \sum_{j=1}^N q_j e^{-2\pi i \mathbf{H} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \times \frac{e^{-\pi^2 H^2/\kappa^2}}{\pi H^2} \\
 &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0 L^3} \sum_{\mathbf{H} \neq 0} \sum_{j=1}^N q_j \cos[2\pi \mathbf{H} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)] \frac{e^{-\pi^2 H^2/\kappa^2}}{\pi H^2}
 \end{aligned} \tag{23}$$

自能项为：

$$V_S = -\frac{q_i \kappa}{2\epsilon_0 \pi^{3/2}} \tag{24}$$

体系的总静电相互作用能

$$\begin{aligned}
 \phi &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i (V_R + V_K + V_S) \\
 &= \phi_R + \phi_K + \phi_S
 \end{aligned} \tag{25}$$

实空间、倒空间和自能项分别为：

$$\begin{cases}
 \phi_K = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|} \operatorname{erfc}(\kappa |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|) \\
 \phi_K = \frac{1}{8\pi\epsilon_0 L^3} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \sum_{\mathbf{H} \neq 0} \cos(2\pi \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \frac{e^{-\pi^2 H^2/\kappa^2}}{\pi H^2} \\
 \phi_S = -\frac{\kappa}{4\epsilon_0 \pi^{3/2}} \sum_{i=1}^N q_i^2
 \end{cases} \tag{26}$$

其中，

$$\begin{aligned}
 n = 0, \mathbf{n} &= (0, 0, 0)L; \\
 n = 1, \mathbf{n} &= (\pm 1, 0, 0)L, (0, \pm 1, 0)L, \\
 &\quad (0, 0, \pm 1)L; \\
 \dots\dots \\
 H = 1, \mathbf{H} &= \frac{(\pm 1, 0, 0)}{L}, \frac{(0, \pm 1, 0)}{L}, \\
 &\quad \frac{(0, 0, \pm 1)}{L}; \\
 H = 2, \mathbf{H} &= \frac{(\pm 2, 0, 0)}{L}, \frac{(0, \pm 2, 0)}{L}, \\
 &\quad \frac{(0, 0, \pm 2)}{L}, \frac{(\pm 1, \pm 1, 0)}{L}, \\
 &\quad \frac{(0, \pm 1, \pm 1)}{L}, \frac{(\pm 1, 0, \pm 1)}{L}; \\
 \dots\dots
 \end{aligned}$$

### 3 结果及讨论

#### 3.1 MC 模拟细节

为了方便计算,对有关量进行无因次化：

$$\begin{cases}
 \rho_n^* = \frac{N}{V} \sigma^3 = \rho_n \sigma^3 \\
 \phi^* = \frac{\phi}{NkT}, \quad q^* = \left(\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 \sigma kT}\right)^{1/2} \\
 r^* = \frac{r}{L}, \quad \sigma^* = \frac{\sigma}{L}
 \end{cases} \tag{27}$$

式中,  $N$  为体系总分子数;  $V$  为体积;  $\rho_n$  为分子数密度;  $T$  为绝对温度;  $k$  为玻耳兹曼常数;  $\sigma$  为离子直径;  $L$  为中心原胞的盒长; 上标 \* 为无因次性质. 采用无因次化后,我们得到静电相互作用总能量最后的计算式：

$$\begin{cases}
 \phi_R^* = \frac{\sigma^*}{2N} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i^* q_j^*}{|\mathbf{r}_{ij}^* + \mathbf{n}|} \operatorname{erfc}(\eta |\mathbf{r}_{ij}^* + \mathbf{n}|) \\
 \phi_K^* = \frac{\sigma^*}{2N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i^* q_j^* \sum_{m \neq 0}^{\infty} \cos(2\pi \mathbf{r}_{ij}^* \cdot \mathbf{m}) \frac{e^{-\pi^2 m^2/\eta^2}}{\pi m^2} \\
 \phi_S^* = -\frac{\sigma^* \eta}{N \sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^{*2}
 \end{cases} \tag{28}$$

式中,  $\eta = \kappa L$ ;  $n$  为实空间映像原胞求和指标;  $m$  为倒空间波矢量求和指标.

我们采用 NVT 系综模拟由数目相等的正负离子组成的电中性离子体系,模拟采用 Metropolis 重要性抽样算法和周期性边界条件,体系初始构型为面心立方晶格结构,新构形由选取分子的随机位移来得到. 扰动步长按新构型的接受率为 50% 进行动态调整,每个状态点各产生约  $1.5 \times 10^6$  个构型,其中前面的  $10^6$  个构型用于达到平衡,后面的  $5 \times 10^5$  个构型用以计算统计平均值. 在模拟中通过选取不同的  $\eta$  及  $K_{\max}$  值(波矢最大值),考察了收敛参数、波矢数量对计算精度的影响. 模拟参数由表 1 所示,模拟程序用 Fortran 语言自行编写.

#### 3.2 收敛参数的优化以及与 MSA 的比较

为了得到优化的收敛参数  $\eta$ ,实空间截断距离和最大波矢分别取  $0.5L$  和  $3$ ,我们模拟  $\eta$  在  $(2.0L, 6.6L)$  区间变化时相应的静电作用能的变化规律,模拟结果由表 2 所示. 从表 2 可见,随着  $\eta$  的增加静电作用能呈上升趋势,当  $\eta = 5.8L$  时达到最大值,当  $\eta > 5.8L$  时静电作用能开始下降. 依据 MSA 理论,离子体系的静电作用能可表述为<sup>[13]</sup>：

$$\phi^* = \frac{E^{ex}}{NkT}$$

$$= \frac{-e^2}{\rho k T} \left[ \Gamma \sum_i \left( \frac{\rho_i z_i^2}{1 + \Gamma \sigma_i} \right) + \frac{\pi \Omega P_n^2}{2\Delta} \right] \quad (29)$$

表 1 模拟中使用的分子参数

Table 1 Parameters used in MC simulation

Molecular properties	Parameters
Charge of ion	$1.6 \times 10^{-19}$ C
Diameter of ion	$3.0 \times 10^{-10}$ m
Configuration sample	
Max. displacement	0.005L
Cutoff distance	0.5L, 1.0L
Ewald sum parameter	
Convergence parameter $\kappa$	2.0, 2.2, 2.4, ..., 6.6
$K_{\max}$	3, 5, 7
Temperature	298.15 K
Number of ions	32
Reduced density	0.6
Box length L	11.292 Å

表 2 参数  $\eta$  对模拟结果的影响Table 2 The effect of parameter  $\eta$  on the MC simulation results

$\eta/L$	$\phi^*$	$\eta/L$	$\phi^*$	$\eta/L$	$\phi^*$
2.0	-142.44	3.6	-145.73	5.2	-147.51
2.2	-142.94	3.8	-146.77	5.4	-147.83
2.4	-143.74	4.0	-146.50	5.6	-148.05
2.6	-144.06	4.2	-146.63	5.8	-148.55
2.8	-144.40	4.4	-146.13	6.0	-148.21
3.0	-144.70	4.6	-146.78	6.2	147.56
3.2	-145.30	4.8	-146.95	6.4	147.10
3.4	-145.60	5.0	-147.05	6.6	146.89

其中,

$$\begin{cases} P_n = \frac{1}{\Omega} \sum_i \rho_i \left( \frac{\sigma_i z_i}{1 + \Gamma \sigma_i} \right) \\ \Delta = 1 - \frac{\pi}{6} \sum_i \rho_i \sigma_i^3 \\ \Omega = 1 + \frac{\pi}{2\Delta} \sum_i \left( \frac{\rho_i \sigma_i^3}{1 + \Gamma \sigma_i} \right) \\ \rho = \frac{N}{V} = \sum_i \rho_i \end{cases} \quad (30)$$

而参数  $\Gamma$  用公式<sup>[14]</sup>

$$4\Gamma^2 = \frac{4\pi e^2}{\epsilon k T} \sum_i \rho_i \left( \frac{z_i - \pi \sigma_i^2 P_n / 2\Delta}{1 + \Gamma \sigma_i} \right)^2 \quad (31)$$

迭代求解. 对本工作考虑的电中性离子体系(真空中), 我们取  $z_i = \pm 1$ ,  $e = 4.8 \times 10^{-10}$  CGSE,  $\sigma_i = 3.0 \times 10^{-8}$  cm, 计算得到温度和对比密度为 298.15 K 和 0.6 时体系的静电作用能  $\phi^* = -148.25$ , 与模拟结果的总体偏离不超过 4%; 而当  $\eta = 5.6L \sim 6.0L$  时模拟结果最接近计算结果(偏差小于 0.5%). 依据上述模拟以及理论计算结果, 我们得到优化的收敛参数  $\eta$  应在 5.8L 附近.

### 3.3 波矢数量以及截断距离的优化

不同波矢对应的模拟结果由表 3 所示. 从表 3 可见,  $\eta = 2.8L$  时, 倒空间求和结果与波矢数目无关, 而当  $\eta = 5.8L$  时, 其数值结果随  $K_{\max}$  的增加略有减少, 但减少幅度不足 4%. 从计算效率看, 当  $K_{\max}$  从 3 增加到 7 时, 计算时间需增加 10 倍以上.

取实空间最大截断距离为半个盒长, 由表 3 可见, 当  $\eta = 2.8L$  时, 体系的总能量主要由实空间决定, 倒空间的贡献是个小量; 但当  $\eta$  从 2.8L 升高到 5.8L, 实空间部分升高约 15%, 而倒空间求和项的升高约 100 倍, 能量调整的最后结果是总能量升高约 2%, 基本保持稳定. 当实空间最大截断距离为一个盒长时, 由表可见, 总能量接近半盒长截断并取  $\eta = 5.8L$  时的模拟结果, 且对  $\eta$  不敏感, 但计算时间增大 8 倍以上. 因此, 为了兼顾计算精度和计算效率, 我们认为收敛参数  $\eta$  取 5.8L 并按半个盒长进行截断较为有利.

这也可以利用余误差函数的性质进行分析. 我们选取一对分子, 分别计算不同距离对应的余误差函数值(余误差函数数值见文献[15]), 结果如表 4. 可见当  $\eta_1 = 2.8L$  时, 半盒长处余误差函数的贡献已下降到 5%; 而当  $\eta_2 = 5.8L$  时, 余误差函数随距离的增大迅速下降, 半盒长处其值已下降到  $r^* = 0.2 \times 10^{-5}$ , 完全可以忽略, 即体系的能量主要由小于盒长的那些离子对决定.

## 4 结 论

通过引入屏蔽粒子云和补偿粒子云, 用静电学原理和傅立叶变换方法推导了实空间作用能、倒空间作用能和自能的计算公式. 研究结果成功地应用于电中性离子体系的蒙特卡罗计算机分子模拟, 讨论了实空间截断距离、收敛参数、波矢数量对模拟时间和计算结果的影响. 结果表明在计算机分子模拟

表 3 离子体系静电作用能的模拟结果(离子数  $N=32$ )

Table 3 Simulation results of electrostatic energy for the system with 32 ions

$\eta$	$r_{\max}$	$K_{\max}$	$\phi_R^*$	$\phi_K^*$	$\phi_S^*$	$\phi^*$	Time/h
2.8L	0.5L	3	-142.29	0.34	-2.45	-144.40	33
		5	-142.28	0.34	-2.45	-144.39	150
		7	-142.28	3.4	-2.45	-144.39	350
5.8L	0.5L	3	-145.66	0.56	-2.45	-147.55	260
		5	-168.18	25.21	-5.08	-148.05	32
		7	-167.24	24.40	-5.08	-147.92	140
5.8L	1.0L	3	-166.90	24.20	-5.08	-147.78	346
		5	-166.88	24.15	-5.08	-147.81	255
		7	-166.88	24.15	-5.08	-147.81	255

Note: The simulation is run on a PIV personal computer with a CPU of 2.0 G.

表 4 余误差函数(erfc)与距离的依赖关系

Table 4 Dependence on distance of the complementary error function

$r^*$	$\text{erfc}(r^* \eta_1)$	$\text{erfc}(r^* \eta_2)$	$\text{erfc}(r^* \eta_1)/r^*$	$\text{erfc}(r^* \eta_2)/r^*$
0.20	0.4284	0.1009	2.142	0.5045
0.25	0.3222	0.0403	1.289	0.1612
0.30	0.2349	0.01377	0.783	0.0459
0.35	0.1658	0.00409	0.474	0.01168
0.40	0.1132	0.00203	0.283	0.00508
0.45	0.07476	0.00022	0.166	0.00049
0.50	0.04771	0.00004	0.0954	0.00002

Note:  $\eta_1=2.8L$ ,  $\eta_2=5.8L$ ,

中,取收敛参数  $\eta=5.8L$ ,实空间最大截断距离为  $L/2$ (即半个盒长),倒空间最大波矢  $K_{\max}$  为  $3\sim 5$ ,可达到较高的计算精度,得到与 MSA 一致的结果,并能节省大量机时.

参 考 文 献

[1] Nyman T M, Linse P. *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**: 6152

[2] Jin Wenzheng (金文正), Gao Guangtu (高广图), Wang Wenchuan (汪文川). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1999, **12**: 293

[3] Eggebrecht J, Ozler P. *J. Chem. Phys.*, 1990, **93**: 2004

[4] Chan K Y, Gubbins K E, Henderson D, Blum L. *Mole. Phys.*, 1989, **66**: 299

[5] Ewald P. *Annl. Phys.*, 1921, **64**: 255

[6] Barker J A, Watts R O. *Mole. Phys.*, 1973, **26**: 789

[7] Eastwood J W, Hockney R W, Lawrence D. *Comput. Phys. Commun.*, 1980, **19**: 215

[8] Heyes D M. *J. Chem. Phys.*, 1981, **74**: 1924

[9] Allen M P, Tildesley D J. *Computer Simulation of Liquid*, London: Bristol Press, 1988.

[10] Kittel C. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley: New York, 1959.

[11] Department of Mathematics, University of Sichuan University (四川大学数学系). *Advanced Mathematics*, No. 4, *Method of Mathematic Physics (高等数学, 第四册, 数学物理方法)*, Beijing (北京): Higher Education Press (高等教育出版社), 1985.

[12] Feynman R P, Leighton R B, Sands M. *The Feynman Lectures on Physics*, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1963.

[13] Sanchez-Castro C, Blum L. *J. Phys. Chem.*, 1989, **98**: 7478

[14] Blum L. *Theor. Chem.*, 1980, **5**: 1

[15] Wang Zhuxi (王竹溪). *Introduction of Statistical Physics (统计物理导论)*, Beijing (北京): People's Education Press (人民教育出版社), 1965.