

SPC/E水模型在分子动力学教学实验中的应用

刘书乐*

中山大学材料科学与工程学院, 广州 510006

摘要: 本文介绍了作者在计算材料学本科课程的教学实践中基于SPC/E水分子模型设计的一系列分子动力学实验内容。SPC/E水分子模型具有简洁、高效和便于理解的特点, 基于此模型设计的实验内容包含分子动力学算法验证, 以及径向分布函数、比热容和输运性质的计算。这些实验内容与理论课中分子动力学的基本原理和分子动力学对物质结构、热力学性质和动力学性质的计算等内容一一对应, 有助于加深学生对分子动力学的基础知识的理解。这些实验采用同一模拟体系贯穿始终, 计算量适中且均使用开源软件LAMMPS进行模拟, 可实现计算化学及计算材料学课程中分子动力学实验简洁高效的教学。

关键词: 分子动力学; 水; 计算化学; 计算材料学; 教学实践

中图分类号: G64; O6; O6-39; O645

Application of SPC/E Water Model in Molecular Dynamics Teaching Experiments

Shule Liu *

School of Materials Science and Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510006, China.

Abstract: This article presents a series of molecular dynamics experiments employing the SPC/E water model, which have been incorporated into the author's undergraduate computational materials science course. The SPC/E water model is renowned for its simplicity, efficiency, and accessibility, particularly for undergraduate students. These experiments encompass the validation of molecular dynamics algorithms, as well as the computation of radial distribution functions, specific heat capacity, and transport properties. These experimental components establish a direct link with the theoretical contents covered in the course, such as the fundamental principles of molecular dynamics, and the computation of material structure, thermodynamic properties, and dynamical properties. This design facilitates students' comprehension of the fundamental principles of molecular dynamics. Furthermore, these experiments utilize the same model system and open-source software LAMMPS for all simulations, thereby minimizing computational resource requirements. Consequently, the teaching of molecular dynamics experiments in the context of computational chemistry and computational materials science courses is both uncomplicated and efficient.

Key Words: Molecular dynamics; Water; Computational chemistry; Computational materials science; Teaching Practice

1 引言

分子动力学模拟是本科计算化学与计算材料学课程中的重要内容^[1,2]。在分子动力学部分的课程实验(上机实践)中, 主要涉及分子动力学的算法及参数设置、结构与热力学性质计算和动力学性质

收稿: 2023-10-10; 录用: 2023-12-18; 网络发表: 2023-12-28

*通讯作者, Email: liushle@mail.sysu.edu.cn

基金资助: 中山大学 2023 年度本科教学质量工程

计算等内容。在当前的教学实践中,各高校也陆续设计了一些优秀的分子动力学实验^[3,4]。在以往的实验教学中,通常针对不同的内容设置不同的模型体系,虽然表面上使实验内容显得丰富多彩,但实际上各部分内容之间缺乏联系与连贯性。因此,针对以上问题,我们通过在中山大学材料科学与工程学院本科生“计算材料科学与实验”课程中实践,将对水分子体系的模拟贯穿整个实验环节,使实验内容变得紧凑连贯,取得了较好的教学效果。

2 SPC/E水分子模型概述

水分子是最简单的无机分子之一。为了在分子动力学模拟中精确描述水分子间相互作用,在通常的分子力场中需要包含描述分子内相互作用的键振动和键角弯曲项,以及描述分子间相互作用的范德华相互作用和静电相互作用^[5]。目前已有多种水分子的力场模型提出,其中,SPC/E水分子模型是由Berendsen等^[6]于1987年提出。在该水分子模型中(图1所示),原子间仅存在静电与Lennard-Jones(LJ)相互作用(相互作用参数见表1),而O—H键长和H—O—H键角在模拟中都采用SHAKE算法^[7]保持固定。由于不用计算化学键的振动和键角的弯曲振动等自由度,SPC/E模型相比其他水分子模型在模拟中更加简洁高效,且便于学生理解,非常适合用于本科生课程教学。

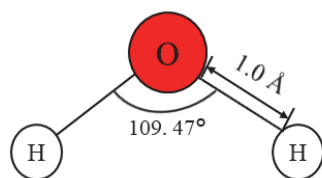


图1 SPC/E水分子模型的示意图

表1 SPC/E水分子LJ及静电相互作用参数^[6]

原子类型	q/e_0	$\epsilon_{LJ}/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\sigma_{LJ}/\text{Å}$
O	-0.8476	0.15535	3.166
H	0.4238	0	0

1 Å = 0.1 nm; 1 kcal·mol⁻¹ = 4.186 kJ·mol⁻¹

在教学实践中,我们使用SPC/E水分子模型设计了以下实验内容,基本做到了对分子动力学课程内容的全覆盖。以下所有的分子动力学模拟实验(冰体系除外)均使用1000个SPC/E水分子作为模拟体系,采用免费开源的分子动力学软件LAMMPS^[8]完成,其对应的输入文件在补充材料中给出。这些实验计算量适中,计算速度相比商业软件Materials Studio更快,所有的模拟实验既可以使用超算或集群等高性能计算资源完成,也可以使用台式电脑完成。

3 实验内容

3.1 对分子动力学算法的验证

一个好的分子动力学算法的重要特征是在微正则系综(NVE)中采用合适的时间步长进行模拟,能量基本守恒^[9,10]。以分子动力学软件LAMMPS中常用的Velocity Verlet算法^[11]为例。

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{F(t)}{2m}\Delta t^2 \quad (1)$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{F(t) + F(t + \Delta t)}{2m}\Delta t \quad (2)$$

其中 r 为坐标, v 为速度, F 为受力, m 为质量,而 Δt 是时间步长。为了验证这一点,我们首先设计了

采用不同时间步长的SPC/E水分子在微正则系综中的分子动力学实验。实验结果如图2所示，当采用1 fs和2 fs时，模拟能基本保持能量守恒。由于数值积分算法的误差随时间步长的增加而增加(对于Velocity Verlet算法呈 $O(\Delta t^4)$ 关系^[9])，当时间步长为4 fs时，出现了明显的能量不守恒，且模拟会趋近与崩溃。

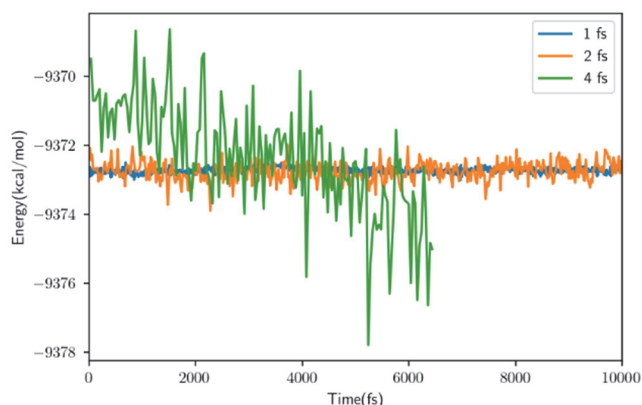


图2 1000个SPC/E水分子在微正则系综下采用不同时间步长模拟时总能量随时间变化图

电子版为彩图，后同

3.2 对物质结构的表征

径向分布函数(Radial Distribution Function, RDF)是表征凝聚态物质微观结构的重要函数。在该部分实验中，通过使用VMD软件^[12]处理分子动力学模拟的轨迹，对室温(300 K)下的液态水和263 K下的冰体系的径向分布函数进行了计算。如图3a所示，通过观察液态水的不同原子对间的RDF峰的位置，可以很清楚地揭示水分子氧和氢原子之间的形成的氢键。同时O—O RDF第一个峰的位置小于氧原子的直径，这充分显示了水分子之间氢键作用之强，使水分子受到了挤压^[13]。

同时，对液态水和冰的RDF对比(图3b)，也能看出液态与固态结构的显著区别：相比液态水的RDF，冰的RDF表现为更多孤立的峰，且能持续更长的距离。这反映了固态物质长程有序、液态物质短程有序且长程无序的特征。

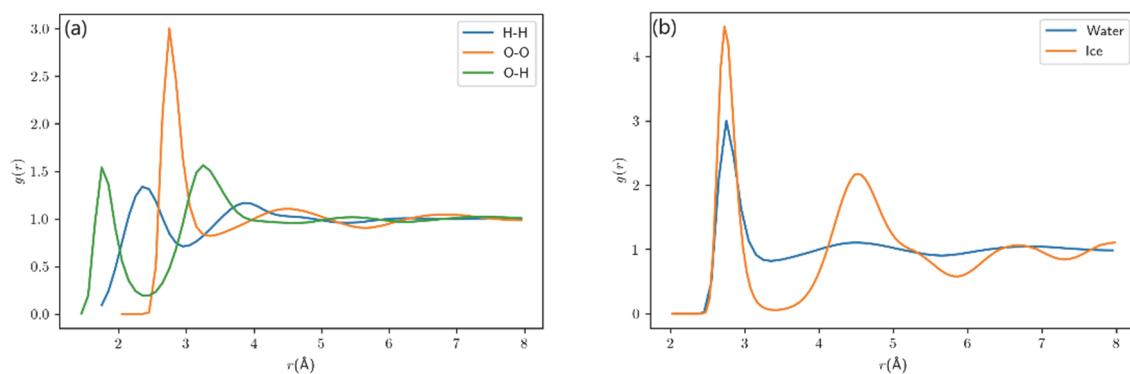


图3 (a) 液态水的O—O (橙线)、H—H (蓝线)和O—H (绿线)径向分布函数图；
(b) 液态水(蓝线)和冰(橙线)的O—O径向分布函数对比图

3.3 比热容的计算

比热容是重要的热力学性质，以定容比热为例，其定义式为：

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (3)$$

其中 E 为总能量， T 为温度， V 为体积。根据正则系综中的统计力学，比热容可以通过计算能量的涨落得到^[14]。在实际的教学中，考虑到本科三年级的材料或化学专业本科生并没有较好的统计力学基础，理解涨落的概念较为困难。因此，在设计比热容计算的实验时，为了便于学生直观地理解实验原理，我们采用了另外一种方法：即根据比热容的定义式，计算体系在不同温度下的能量均值，再将能量均值对温度求导即可得到。

如图4所示，将1000个SPC/E水分子在300–320 K区间内的平均能量对温度做线性拟合，可计算得到定容比热为 $78.86 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，比室温下水的比热容实验值 $75.32 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 略高，这显示了分子动力学模拟对于物质热力学性质预测的准确性。同时，对于计算值与实验值之间的差距，我们也启发学生从以下方面思考：(1) 分子数较少，未达到热力学极限；(2) 力场参数的准确性；(3) 模拟采样时间是否足够长。这样也有助于学生加深对于分子动力学和统计热力学原理的理解。

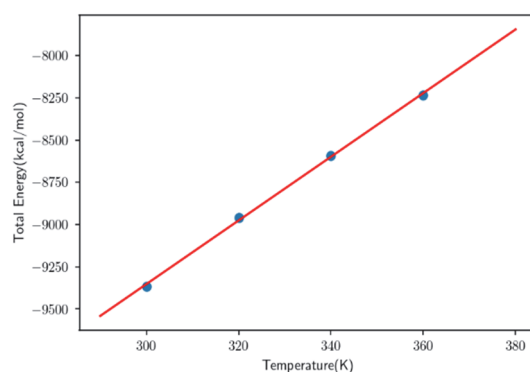


图4 1000个SPC/E水分子在300–360 K下的总能量均值

3.4 对扩散和黏度的表征

自扩散系数和剪切黏度是描述物质运输的重要动力学性质，两者都可以通过对分子动力学模拟的轨迹做时间序列分析得到，其中扩散系数可以通过爱因斯坦在对布朗运动的分析中提出的均方位移(MSD)对时间求斜率得到^[15]

$$\langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle = 6Dt \quad (4)$$

其中 r 为水分子的氧原子坐标， t 为时间， D 为自扩散系数。

剪切黏度则可以通过统计力学中的Green-Kubo关系对应力张量的自关联函数做积分得到^[9]

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \langle \sigma_{\alpha\beta}(0) \sigma_{\alpha\beta}(t) \rangle dt \quad (5)$$

其中 η 为剪切黏度， V 为体积， T 为温度， k_B 为玻尔兹曼常数， $\sigma_{\alpha\beta}$ 为应力张量的非对角元。

我们通过设计实验，计算了280–360 K温度范围内水的自扩散系数和剪切黏度。在实际的教学中，为了节省计算资源，可以将本部分实验中涉及的分子动力学模拟与3.3节中比热容计算的模拟合并完成。

实验结果如图5所示，其中不同温度下的均方位移的斜率(图5a)显示自扩散系数随温度而增加，这也利于学生理解材料中扩散的热运动本质。特别地，我们让学生用指数函数(即阿伦尼乌斯关系)拟合自扩散系数以及剪切黏度与温度的关系^[16]

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (6)$$

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_b}{k_B T}\right) \quad (7)$$

其中 E_a 和 E_b 分别可以看作是扩散与黏度流的激活能。如图5b所示,采用指数函数形式的阿伦尼乌斯关系可以较好地拟合水的黏度与温度之间的函数关系。



图5 SPC/E水分子在280–360 K下的均方位移(a)和剪切黏度(b)

4 结语

本文总结了使用SPC/E水分子模型构建计算材料学课程中分子动力学实验的实践。这些实验内容可以在6–8个课时内完成,因此比较适合课时数较少的计算化学或计算材料学课程的实验教学。在实际的教学中,还可以适当根据理论课的内容增加思考题,例如水的结构及物理性质与其力场势函数之间关系的讨论等,进而增进学生对实验结果的理解。当然,在课时充足的条件下,在本文实验内容的基础上再增加一些其他体系的模拟,例如聚合物和金属体系,将进一步丰富分子动力学实验的内容,提高学生对课程的兴趣。

补充材料: 可通过链接 <https://www.dxhx.pku.edu.cn> 免费下载。

参 考 文 献

- [1] 费维栋, 郑晓航, 王国峰. 计算材料学. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2021.
- [2] 张恒, 马莹, 刘刚, 张冬菊, 宋其圣, 苑世领. 大学化学, **2019**, *34* (9), 26.
- [3] 张恒, 宋其圣, 贾春江, 苑世领. 大学化学, **2023**, *38* (5), 172.
- [4] 陈彦涛, 胡惠媛, 杨波, 石玉磊. 大学化学, **2022**, *37* (7), 2110015.
- [5] 陈正隆, 徐为人, 汤立达. 分子模拟的理论与实践. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [6] Berendsen, H. J. C.; Grigera, J. R.; Straatsma, T. P. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91* (24), 6269.
- [7] Ryckaert, J.-P.; Ciccotti, G.; Berendsen, H. J. C. *J. Comput. Phys.* **1977**, *23* (3), 327.
- [8] Plimpton, S. J. *Comput. Phys.* **1995**, *117* (1), 1.
- [9] Frenkel, D. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications* (分子模拟入门). 北京: 世界图书出版公司, 2010.
- [10] Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*; Oxford University Press: Oxford, UK, 2017.
- [11] Swope, W. C.; Andersen, H. C.; Berens, P. H.; Wilson, K. R. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76* (1), 637.
- [12] Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K. *J. Mol. Graph.* **1996**, *14* (1), 33.
- [13] Rodgers, J. M.; Weeks, J. D. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131* (24), 244108.
- [14] 汪志诚. 热力学·统计物理. 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2008.
- [15] 胡英. 物理化学. 第6版. 北京: 高等教育出版社, 2014.
- [16] Byronbird, R.; Stewart, W.; Lightfoot, E. *Transport Phenomena* (传递现象). 北京: 化学工业出版社, 2002.