

严六明 朱素华
编 著

分子动力学 模拟的理论与实践

Fenzi Donglixue
Moni de Lilun yu Shijian



科学出版社

分子动力学模拟的理论与实践

严六明 朱素华 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

分子动力学模拟是近年来飞速发展的一种分子模拟方法,它以经典力学、量子力学、统计力学为基础,利用计算机数值求解分子体系运动方程的方法,模拟研究分子体系的结构与性质。作为继实验和理论两种研究方法之后,研究分子体系结构与性质的第三种科学研究方法,分子动力学模拟已经被广泛应用于化学化工、材料科学与工程、物理、生物医药等科学技术领域,起到越来越重要的作用。

全书共 11 章:第 1 章为绪言;第 2~4 章为分子的经典力学模型,包括分子的物理模型、分子间相互作用以及常用分子力场;第 5~8 章为经典分子动力学模拟与第一性原理分子动力学模拟的基本原理与方法,包括分子体系的运动方程及其数值解、分子动力学模拟的技巧、MD 模拟的统计学基础、第一性原理分子动力学模拟;第 9 章和第 10 章分别为分子动力学模拟的应用、分子力场的构建与 MD 模拟的应用实例;第 11 章为与 MD 模拟有关的其他分子模拟方法。

本书可作为化学化工、材料科学与工程、物理、生物医药等有关专业领域的高校教师、科研人员的参考书和研究生教材。

图书在版编目(CIP)数据

分子动力学模拟的理论与实践/严六明,朱素华编著.—北京:科学出版社,2013

ISBN 978-7-03-037359-5

I. ①分… II. ①严…②朱… III. ①分子-动力学 IV. ①0313

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 083194 号

责任编辑:王艳丽 / 责任校对:宣 慧
责任印制:刘 学 / 封面设计:殷 靓

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

江苏省句容市排印厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2013 年 5 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2013 年 5 月第一次印刷 印张:16

字数:312 000

定价:85.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

序

试错法是研制新材料的重要方法之一。但是,利用试错法研制新材料需要进行大量的重复性实验,不但耗时长、人力和物力消耗大,而且失败的风险也较大,因而该方法已经无法满足人类社会对新材料开发时效性、低成本的迫切需求。利用现代科学知识,结合高性能计算机的强大计算能力,是加快新材料的研制过程,实现新材料研制模式根本转变的有效途径。与试错法相比,将集成计算和材料设计方法用于新材料的研制过程具有巨大的价值。通过集成计算和材料设计方法初选和优化实验方案,可以减少实验尝试次数,缩短研制周期,降低研制消耗。并且,集成计算是高度自动化的过程,只需要提高计算机系统的运算速度,不但可以缩短单个计算作业的运算时间,还可以在不增加或少量增加人员的基础上同时运行更多的计算作业,大大提高新材料的研制效率。

为此,美国在2011年6月底发布了《“材料基因组计划”白皮书》(Materials Genome Initiative, MGI),目标是把新材料的研制周期从目前的10~20年缩短至5~10年,并把研制成本降低一半。我国的有关部门也高度重视新材料研制模式的转变,专门组织香山科学会议进行研讨和部署。2012年,上海大学“085”工程内涵建设项目“集成计算与材料设计创新平台”正式立项,标志着上海大学新材料研制模式正经历根本性的转变。

利用集成计算与材料设计方法加速新材料的研制过程的核心是建立材料的组成、结构、性能之间的关系。根据材料的组成预报材料的结构和性能,或根据人们对材料性能的要求,设计符合性能要求的新材料,可以缩短新材料的研制周期,控制研制风险,降低研制成本。目前,有三类方法可用于建立材料的组成、结构、性能之间的关系:根据量子力学或密度泛函理论,利用第一性原理计算的方法研究材料的结构与性能之间的关系;根据组成材料的原子、分子的物理模型,利用计算机模拟的方法研究原子、分子的行为与材料的结构和性质之间的关系;根据以往实验所积累的数据,利用统计学方法总结材料的组成、结构、性能之间关系的统计模型。

上述三类方法各有特点,互相补充,互不替代。利用第一性原理计算,虽可以得到材料的许多基本性质,但与材料的服役行为有关的大多数性质,往往不与任何量子力学算符对应,不能利用第一性原理计算直接得到。利用统计学方法,虽可以建立材料结构与任何性质之间的统计关系,但无法揭示它们之间的本质联系。分子动力学模拟利用组成材料的原子、分子的物理模型及其运动方程,模拟组成材料的原子、分子的运动行为,不但可以揭示原子、分子的运动行为与材料结构和性质

之间的关系,还可以揭示材料的制备过程中材料结构的形成过程,对优化材料的制备工艺具有重要意义。

该书内容涵盖了分子动力学模拟的多个方面,包括分子体系的常用经典力学模型,分子动力学模拟的基本原理、方法、及其统计力学基础,分子动力学模拟的应用与结果分析。此外,该书还介绍了第一性原理分子动力学模拟,及其他有关分子模拟方法。

该书在着力进行材料研制模式转变之际付梓出版,相信对从事相关领域的研究人员和工程技术人员有所帮助。

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Yu Tu' with a stylized flourish below the name.

2013年5月2日于上海大学

前 言

分子动力学模拟是一种以分子的经典力学模型,即分子力场为基础,通过数值求解分子体系的运动方程,研究分子体系的结构与性质的计算机模拟方法。得益于现代计算机软硬件技术的发展和普及,分子动力学模拟已经被广泛应用于化学化工、材料科学与工程、物理、生物医药等领域,在建立研究对象和过程的微观机理和分子模型方面发挥越来越重要的作用。

特别是近年来研究生招生规模的不断扩大和毕业要求的提高,学习和应用分子动力学模拟的研究生日益增多。但是,研究生的专业水准、数理基础和外语水平等参差不齐,他们中的许多人难以利用原始文献学习分子动力学模拟,也难以理解分子动力学模拟的理论基础。因此,本书拟从以下几个方面帮助学习和应用分子动力学模拟的读者:第一,以通俗易懂的语言介绍分子动力学模拟的基本概念和常用算法,使读者迅速掌握分子动力学模拟。第二,通过整理大量的有关分子力场的原始文献,向读者系统介绍各种分子力场的特点,以及建立和完善分子力场的方法,提高读者把实际问题转化为合适的分子力场的能力。第三,介绍分子动力学模拟的应用方法,提高读者从模拟结果获取有用信息和知识的能力。第四,全面、系统地介绍分子动力学模拟的理论基础及最新进展,引导有志于研究分子动力学模拟方法、原理、算法的读者,迅速进入分子动力学模拟研究的前沿领域。

本书努力追求通俗易懂与数理推导的严谨之间的平衡。一方面,用通俗易懂的语言全面介绍分子动力学模拟方法,并将需要的数学基础限制在生化类微积分水平,物理基础限制在经典力学和简单的统计物理学水平。另一方面,深入浅出地介绍分子动力学模拟的严谨理论,特别是分子动力学模拟的经典力学、统计力学、量子力学、数值运算基础,并将需要的数学基础扩展到线性代数和微分方程的水平,物理基础扩展到经典力学、统计力学和量子力学水平(第7章的最后两节、第8章和第11章)。

本书的第10章由朱素华同志完成,其他章节均由严六明同志完成。

本书作者感谢课题组的研究生,如纪晓波、邵长乐、张冬芳、冯庆霞、陈晋、邸素

青、谢丽青、孙超、韩帅元、苏俊铭、刘慧婷、张叶沛等同学。特别感谢陈小红女士对作者生活上的帮助和照顾,精神上的鼓励,没有她的帮助,作者难以完成本书的写作工作。作者衷心感谢科学出版社的王艳丽老师和其他同志为本书的编辑付出的辛勤劳动。

感谢国家自然科学基金(项目编号:21073118),上海市教育委员会科研创新项目(项目编号:13ZZ078)和上海市教委“085工程”项目的资助。

由于编写时间和水平所限,书中难免存在瑕疵,恳请各位专家学者和读者批评指正。

严六明

2013年1月

于上海大学

目 录

序

前言

第 1 章	绪言	1
1.1	分子动力学模拟的发展历史	1
1.2	MD 模拟的应用与意义	6
1.3	MD 模拟的发展趋势	6
第 2 章	分子的物理模型	13
2.1	分子的物理模型在化学中的作用	13
2.2	原子、分子的几何模型	15
2.3	分子的经典力学模型	19
2.4	分子的量子力学模型	29
第 3 章	分子间相互作用	30
3.1	分子间相互作用与势函数	30
3.2	分子间特殊势函数	32
3.3	分子间相互作用的起源	34
3.4	氢键相互作用	39
3.5	常用分子间相互作用势函数	40
3.6	无机巨分子物质的势函数	43
3.7	金属势	45
3.8	近程相互作用和长程相互作用	46
第 4 章	常用分子力场	48
4.1	水分子力场	48
4.2	分子力场的种类	58
4.3	MM _n 系列分子力场	60
4.4	全原子分子力场	66
4.5	联合原子分子力场	70
4.6	量子化学分子力场	76
4.7	通用力场	80
第 5 章	分子体系的运动方程及其数值解	83
5.1	分子体系的运动方程 (牛顿第二定律)	83
5.2	分子体系的运动方程 (哈密顿运动方程)	83
5.3	常微分方程的数值解	85
5.4	分子体系运动方程的求解思路	87
5.5	分子体系运动方程的数值解	88
5.6	刚体运动方程的解	90
5.7	约束动力学	94

第 6 章	分子动力学模拟的技巧	96
6.1	周期性边界条件	96
6.2	势函数的计算技巧	99
6.3	长程力的计算	104
6.4	温度和压力控制技术	106
第 7 章	MD 模拟的统计力学基础	111
7.1	热力学的基本概念	111
7.2	统计系综和可实现状态	115
7.3	各态历经假设与 MD 模拟	116
7.4	体系可实现状态数的估计	118
7.5	统计系综的概率分布	118
7.6	非 Hamilton 体系的统计理论	121
7.7	演化算符与差分格式	127
第 8 章	第一性原理分子动力学模拟	135
8.1	经典 MD 模拟的局限性	135
8.2	BOMD 和 CPMD 模拟方法	135
8.3	平面波基函数	142
8.4	赝势	147
8.5	PIMD 模拟	152
8.6	质子在甲醇分子和水分子之间迁移过程的 AIMD 模拟	152
第 9 章	分子动力学模拟的应用	157
9.1	MD 模拟的计算机软硬件	157
9.2	模拟体系分子模型的建立	160
9.3	MD 模拟的初始条件	163
9.4	MD 模拟技术参数的确定	164
9.5	MD 模拟的过程	164
9.6	MD 模拟结果的处理	165
第 10 章	分子力场的构建与 MD 模拟的应用实例	178
10.1	聚炔分子力场的构建	178
10.2	锂离子电池电解液的 MD 模拟	182
第 11 章	与 MD 模拟有关的其他分子模拟方法	199
11.1	非平衡分子动力学模拟	199
11.2	Brown 动力学模拟	207
11.3	耗散粒子动力学	217
11.4	Monte Carlo 模拟	223
参考文献	233
附录 术语约定	242
索引	244

第 1 章 绪 言

1.1 分子动力学模拟的发展历史

1.1.1 分子动力学模拟的概念

分子模拟 (molecular modeling 或 molecular simulation) 是一类通过计算机模拟来研究分子或分子体系结构与性质的重要研究方法, 包括分子力学 (molecular mechanics, MM)、Monte Carlo (MC) 模拟、分子动力学 (molecular dynamics, MD) 模拟等。这些方法均以分子或分子体系的经典力学模型为基础, 或通过优化单个分子总能量的方法得到分子的稳定构型 (MM); 或通过反复采样分子体系位形空间并计算其总能量的方法, 得到体系的最可几构型与热力学平衡性质 (MC); 或通过数值求解分子体系经典力学运动方程的方法得到体系的相轨迹, 并统计体系的结构特征与性质 (MD)。目前, 得益于分子模拟理论、方法及计算机技术的发展, 分子模拟已经成为继实验与理论手段之后, 从分子水平了解和认识世界的第三种手段。

1.1.2 MD 模拟的早期历史

最早的 MD 模拟在 1957 年就已实现。当时, Alder 和 Wainwright 通过计算机模拟的方法, 研究了从 32 个到 500 个刚性小球分子系统的运动。模拟开始时, 这些小球分子被置于有序分布的格点上, 具有大小相同的速度, 但速度方向随机分布。除相互间的完全弹性碰撞外, 刚性小球分子之间没有任何相互作用, 小球分子在碰撞间隙做匀速直线运动。在经过一段时间的模拟, 系统中的刚性小球分子速度达到 Maxwell-Boltzmann 分布后, 他们分别根据维力定理和径向分布函数计算了系统的压力, 发现两种方法得到的结果一致^[1]。1959 年, 他们提出可以把 MD 模拟方法推广到更复杂的具有方阱势的分子体系, 模拟研究分子体系的结构和性质^[2]。

1964 年, Rahman 模拟研究了具有 Lennard-Jones 势函数的 864 个 Ar 原子体系, 得到了与状态方程有关的性质、径向分布函数、速度自相关函数、均方位

移等^[3]。此后,分子模拟工作者广泛模拟研究了具有不同势函数参数的 Lennard-Jones 模型分子体系,得到了体系的结构及其各种热力学性质,探讨了 Lennard-Jones 势函数参数对体系结构与性质的影响,建立了 Lennard-Jones 势函数参数与模型分子体系结构及性质之间的关系。

1.1.3 分子体系运动方程的数值解

在刚性小球分子体系中,除碰撞瞬间外分子间没有任何相互作用,分子的运动轨迹由一系列的折线组成。因此,对刚性小球分子体系的 MD 模拟,算法的核心是计算刚性小球分子间的碰撞时间及其碰撞前后的运动方向和速度的变化,而不是直接数值求解刚性小球分子体系的运动方程。相反,对于 Lennard-Jones 分子,分子间一直存在相互作用,分子的运动轨迹复杂,必须通过求解体系的运动方程来确定,这就促进了运动方程数值方法的发展。

单原子分子没有内部结构,计算量小,容易实现 MD 模拟。相反,多原子分子具有复杂的内部结构,运动方程更加复杂,计算量大,难以实现 MD 模拟。因此,直到 20 世纪 70 年代,才实现水分子体系^[4,5]、正烷烃分子体系^[6]等多原子分子体系的 MD 模拟。

对于多原子分子体系,如果包括化学键伸缩势、键角弯曲势等所有分子内的相互作用势都由势函数描述,不存在所谓的约束,则体系运动方程的数值解与单原子分子相同,没有本质区别。常用的 MD 数值积分方法包括 Verlet 算法^[7,8]、预测-校正算法及其由 Verlet 算法衍生的蛙跳法^[9]、速度 Verlet 法^[10]等。但是,如果分子中的化学键等被约束在固定长度或整个分子被约束成刚体,则体系的运动方程将完全不同。根据经典力学,没有内部自由度的多原子分子可以被近似为刚体,运动状态可以分解为质心的平动和刚体的转动两种独立运动模式。其中,质心的平动与质点力学没有任何区别,不需要另外讨论。刚体的转动通常由 Euler 角随时间的演化描述,可以通过数值求解相应的运动方程得到。但是,以 Euler 角为变量描述刚体运动时,牵涉奇点问题,算法不稳定。为此,Evans 提出了以四元数描述刚体运动状态的方法,很好地克服了奇点问题,成为常用的 MD 模拟算法^[11,12]。

在室温附近,大多数原子、分子处于基态,分子中的化学键长和键角均在平衡位置附近以很小的幅度振动。因此,假设化学键长和键角在 MD 模拟过程中固定不变,不会对 MD 模拟结果产生显著影响。但是,除键长和键角以外的其他内部运动自由度,如二面角的旋转,仍被允许,分子不能被近似为质点或刚体。为了利用 MD 模拟研究具有固定键长的约束体系,可以采用 SHAKE 算法^[6]、RATTLE 算法^[13]等。约束体系的 MD 模拟,是 MD 模拟不可缺少的重要

方法，至今仍是非常热门的研究课题^[14-16]。

目前，MD 模拟技术已经成熟，不但可以模拟简单的不具内部自由度的单原子分子和刚性多原子分子，也可以模拟具有内部自由度的多原子分子。即使对于蛋白质、DNA 这样复杂的生物大分子的模拟，也已经没有任何算法上的限制，只有计算机计算能力的限制。

1.1.4 温度与压力的调控与统计系综的实现

早期 MD 模拟体系被限制在一定的空间之内，具有固定的体积。此外，根据能量守恒定律，模拟体系的总能量也被固定，不允许任何波动。从统计力学角度分析，这样的 MD 模拟体系是微正则系综或 NVE 系综。但许多实际的化学、生物等体系，常与一恒温热源热接触，具有固定温度，但不具有固定的总能量，这就是正则系综或 NVT 系综。此外，大多数实际或人工体系，除具有固定温度外，也具有固定的压力，但具有可变的总能量和体积，这是 NPT 系综。

最简单的调控体系温度的方法是变标度（scaling）恒温法。当体系的温度，即总动能偏离设定值时，体系中所有原子或分子的速度被乘以称为标度因子的系数，使体系的总动能回归设定动能^[17]。之后，Berendsen 改进了变标度恒温法，使温度逐渐被调节到设定温度，减小了温度的波动幅度^[18]。此外，Andersen 还提出了热浴法，在模拟过程中让体系中的一个或若干个原子或分子与恒温热源中的分子发生随机碰撞，达到调整体系总体温度并使之保持恒定的目的^[19]。但是，由这样的方法模拟得到的相轨迹不连续，不符合实际情况。

上述温度调控算法粗糙，没有严格的理论基础。具有严格理论基础的温度调控算法是恒温扩展法（extended system），通过在模拟体系广义坐标和广义动量外引入额外的自由度与热浴耦合的方法，达到调控温度的目的。理论上，恒温扩展法可以通过改变或扩展实际模拟体系的哈密顿函数或拉格朗日函数实现，如 Nosé 恒温扩展法^[20,21]及其经 Hoover 修正的 Nosé-Hoover 恒温算法等^[22]。

除了调控温度技术外，压力的调控也是 MD 模拟的基本方法。与变标度恒温法相似，最直接的压力调控算法是通过调整模拟体系的体积，达到间接调控体系压力的目的。但是，如果在各原子的位置坐标直接乘以同一系数，将改变体系中分子内原子间距或键长，得到错误的结果。因此，调控压力的算法与变标度恒温法的实现方法不同，需通过复杂的坐标变换，在不改变分子内原子间相对距离的条件下改变分子的相对位置，实现改变模拟体系体积的目的，这就是标度变换恒压法。同样，压力的调控也可通过扩展系统自由度，采用恒压扩展法实现，如 Andersen 恒压恒焓系综^[19]等。

扩展法的提出是 MD 理论和方法研究的一个里程碑。目前，通过扩展模拟

体系自由度，在体系的哈密顿函数或拉格朗日函数上添加额外的项，达到调控体系的温度与压力的方法，仍然是一活跃的研究领域。

1.1.5 MD 模拟的理论发展与稳定算法

在 MD 模拟发展早期，研究重点是 MD 模拟算法与应用，但对 MD 模拟的理论基础重视不够^[23]。

早期的 MD 数值积分算法，重点是计算效率和精度，忽略了差分过程中误差的积累及其对模拟结果的影响。由于在 MD 模拟过程中误差的积累，可能导致差分算法的失稳，甚至严重影响模拟结果的可靠性。在各种差分算法中，辛算法的差分方法被认为是目前最稳定、高效的计算方法，适用于哈密顿体系。哈密顿体系的辛算法及其完整的理论框架由我国数学家冯康提出，是对世界科学的不朽贡献^[24]。

基于严格的经典力学 Liouville 方程和扩展哈密顿函数或拉格朗日函数的 MD 模拟理论，把温度和压力调控方法、差分算法等纳入统一的理论框架，为现代 MD 模拟的发展奠定了严格的理论基础^[25-27]。目前，满足辛对称性和时间反演可逆性的差分算法的设计，仍是 MD 模拟领域的重要研究内容。

1.1.6 分子力场的发展

最早的 MD 模拟对象是刚性小球分子体系。刚性小球分子体系具有非常特殊的势函数形式，当两个小球间的距离小于它们的半径和时，它们之间的相互作用势为无穷大；相反，当两个小球之间的距离大于它们的半径和时，它们之间没有任何相互作用，相互作用势为零；当两个小球之间的距离等于它们的半径和时，它们之间的相互作用势不连续。这样的相互作用势虽然代表了物质具有一定的体积、不能无限压缩这一最显著的性质；但是，由于刚性小球分子间没有任何吸引作用，刚性小球分子不能凝结为液体，也不存在气-液相变。对刚性小球模型的改进包括方阱势等，方阱势具有吸引力，分子可以凝结为液体。但是，方阱势函数不连续，与实际分子仍有较大的差异。

用于 MD 模拟的第一个连续势函数是 Lennard-Jones 势函数。在 MD 模拟发展的早期，曾广泛研究了 Lennard-Jones 分子体系的结构、状态方程、相变、热力学性质等。这些 MD 模拟结果与统计热力学理论计算结果的对比，对促进统计热力学的发展，具有重要的意义。同时，通过 MD 模拟研究 Lennard-Jones 分子，优化了稀有气体的 Lennard-Jones 势参数，加深了对稀有气体分子间相互作用势的认识。

分子间相互作用势函数的发展经历了从刚性小球模型、方阱势模型等不连续势函数模型，到 Lennard-Jones 相互作用势函数的过程。考虑到分子间相互作用的本质，分子间相互作用还应包括库仑相互作用、偶极或多极矩相互作用等。由于水是地球生态系统最重要的物质之一，对水的模拟一直吸引着研究者广泛的兴趣。在模拟研究水分子的过程中提出了大量不同种类的势函数，不但加深了对水分子间相互作用的认识，也丰富了分子间相互作用与物质性质之间的关系的认识^[28,29]。

除分子间相互作用外，多原子分子体系的分子力场还包括分子内相互作用。一般地，分子内相互作用包括键伸缩势、键角弯曲势、绕单键旋转势（或二面角扭曲势）、四点离面势等成键相互作用和分子内非键相互作用。分子内非键相互作用与分子间相互作用相同，但由于成键相互作用势远大于非键相互作用势，一般不计算具有成键相互作用的原子对间的非键相互作用，称为排除非键相互作用。而 1-4 原子的成键相互作用较弱，与非键相互作用处在同一数量级，有时只排除部分非键相互作用。早期的分子力场，得益于分子力学的发展，如 MM *n* 系列分子力场等^[30-32]。在 MD 模拟发展中起重要作用的分子力场，包括 AMBER 力场^[33]、CHARMM 力场^[34]、OPLS 力场^[35]等。

除无机或有机分子外，熔融盐、金属和合金、半导体、硅酸盐等也是 MD 模拟的重点研究对象，有关势函数有 Tosi-Fumi 势^[36-38]、金属势^[39-42]、半导体势^[43,44]、硅酸盐势^[45-49]等。所有这些完善了不同类型分子体系的分子力场模型，丰富了对分子内和分子间相互作用的了解，成为认识物质世界的一种新方法。

1.1.7 AIMD 模拟

虽然经典 MD 模拟已经被广泛应用于化学、生物、材料、物理等领域，但经典 MD 模拟以分子力场模型为基础，在模拟中必须输入力场模型是其不足之处。同时，大多数经典力场模型只能描述基态分子，无法描述远离平衡状态的化学反应过程等。基于量子力学理论的第一性原理分子动力学（*ab initio* molecular dynamics, AIMD）模拟，通过量子化学方法直接计算所有的分子内和分子间相互作用，不需要输入经验的力场模型，对于研究化学反应等具有重要的价值。目前，AIMD 模拟常被用于研究催化^[50]、质子传递^[51]、燃烧等过程。

AIMD 可分为 BOMD 和 CPMD 两种类型。其中，在 BOMD 模拟过程中，模拟的每步都需要利用 Schrödinger 方程或密度泛函理论计算体系的基态波函数，然后计算各原子的受力，并根据经典力学原理实现原子核位置的演化。相反，在 CPMD 模拟过程中，不需要每步都计算体系的基态波函数，而是令波函数与原子核坐标一样，按一定的规律演化，得到的不是体系的基态波函数^[52]。

但是，BOMD 和 CPMD 两种方法得到的原子轨迹没有显著区别^[53]。

除 BOMD 和 CPMD 外，AIMD 的第三种形式是 PIMD 模拟。与前两种 AIMD 不同，PIMD 不但利用量子化学方法计算原子间的相互作用，还利用量子力学方法计算原子位置的演化，可以计算 H 原子等的量子效应，对研究质子在化学反应中的隧道效应等具有重要意义^[54]。

1.1.8 力的计算与节省时间算法

分子间和分子内相互作用力的计算，是 MD 模拟中最耗时的部分，也是最难并行化运算的部分。在 MD 模拟的发展过程中，发展了 Lennard-Jones 势函数的截断与修正算法、库仑相互作用算法、Verlet 近邻列表算法、格子索引算法 (cell index method) 等，对 MD 模拟的发展具有重要意义。

1.2 MD 模拟的应用与意义

MD 模拟是一种研究分子体系结构与性质的重要方法，已被广泛用于化学化工、生物医药、材料科学与工程、物理等学科领域。MD 模拟最直接的研究结果是分子体系的结构特征，包括溶液中的配位结构，生物和合成高分子的构型与形貌，生物和合成高分子与溶剂分子或其他小分子配体之间的相互作用，分子在固体表面的吸附与分布，分子在重力场、电磁场等外场中的取向与分布等。

除了分子体系的结构特征，MD 模拟方法还可以研究分子体系的各种热力学性质，包括体系的动能、势能、焓、吉布斯自由能和亥姆霍兹自由能、热容等。通过 MD 模拟，还可以得到与体系的状态方程有关的密度、压强、体积、温度等之间的关系。根据体系的能量和自由能，还可以直接或间接地研究体系的相变与相平衡性质等。

此外，利用 MD 模拟可以研究分子体系的速度自相关函数、速度互相关函数、均方位移等性质，并由此计算体系的自扩散系数、互扩散系数、黏度系数等各种迁移性质。利用非平衡 MD 模拟，还可以研究各种热力学流与热力学力之间的关系，得到 Onsager 意义上的唯象系数。

最后，利用反应性分子力场 MD 模拟或 AIMD 模拟，还能得到化学键的断裂和生成等与化学反应有关的性质。

1.3 MD 模拟的发展趋势

总的来说，MD 模拟的发展趋势是以更高的效率、模拟更大的体系、实现更

长的演化时间、取得更精确的模拟结果为目的。为了实现这些目标，必须从计算技术、MD 模拟算法、分子模型等多方面进行广泛而深入的研究。

1.3.1 计算技术的发展方向

在经历了约半个世纪的指数式提高，计算机核心部件 CPU 的主频在 21 世纪初超过 3GHz 后，出现了停滞现象，失去了过去那种按 Moore 定律快速提高的趋势。但是，CPU 的制造技术并没有达到发展极限，出现了双核、四核、八核甚至十六核等多核 CPU。因此，Moore 定律继续有效，只是发展模式从不断提高 CPU 的主频，转化为提高单片 CPU 上集成的核芯数量。与 CPU 主频被不断提高的时代相比，这种新趋势对算法的开发和软件设计提出了新的挑战。

在 CPU 主频被不断提高的时代，一个因速度缓慢而性能不佳的计算程序，只要等待新一代具有更高主频的 CPU 的出现，就会有更出色的表现。现在，同样因速度缓慢而表现不佳的计算程序，在新一代主频几乎不变、但具有更多核芯的 CPU 上，其表现不一定会得到改善。事实上，为了改进计算程序的运算速度，必须改进程序的算法，提高其并行运算速度。不过，提高计算程序的并行运算速度，不是简单的工作，而是复杂的工程，必须发展适合并行运算的算法^[55]。

衡量一个算法并行运算效果的指标是加速比 (speedup)。当利用多个核芯进行并行运算时，一般只有算法的一部分能被并行加速，其他部分则不能被并行加速。因此，当用 N_p 个核芯进行并行运算时，运算时间一般不会缩短到单个核芯串行运算时间的 $1/N_p$ 。因此，并行运算的加速比，就是利用单个核芯进行串行运算所消耗的计算时间与利用多个核芯进行并行计算所消耗的计算时间之比。也就是说，如果一算法在单个核芯上的运算时间为 T_1 ，在 N_p 个核芯上的运算时间为 T_{N_p} ，则算法的加速比为 $S_{N_p} = T_1 / T_{N_p}$ 。根据 Amdahl 定律，如果一个算法中能够被任意并行加速部分所占计算量为 α ，不能被并行加速部分所占计算量为 $1 - \alpha$ ，则利用 N_p 个核芯进行并行计算时的加速比为 $S_{N_p} = (1 - \alpha + \alpha/N_p)^{-1}$ 。当利用任意多个核芯进行并行计算时，得到算法的最大加速比 $S_{\max} = (1 - \alpha)^{-1}$ 。如果算法可以被并行加速部分的比例 α 未知，可以利用 N_p 个核芯并行运算时的实测加速比 S_{N_p} 估计， $\alpha = (S_{N_p}^{-1} - 1) / (N_p^{-1} - 1)$ 。与加速比相关的另一指标是并行计算的效率，定义为加速比与核芯数之比 $E_{N_p} = S_{N_p} / N_p$ 。此外，在进行并行运算时，各个进程的调度、进程之间的通信等，都需要消耗额外的时间，更降低了算法的加速比。

例如，某一作业，当用 1 个核芯进行计算时所消耗的计算时间为 100，用 2 个核芯进行计算时所消耗的计算时间为 60，则并行计算的加速比为 1.667，算法中可以被并行加速部分所占比例 $\alpha = 0.8$ 。当用 5 个核芯进行计算时，并行计算

加速比为 2.778，此时的并行效率为 55.6%。事实上，这个作业的最大理论加速比为 5，并行效果并不理想。

并行计算与三个和尚从山下往位于山顶的寺庙运水的故事相似。当方丈觉得一个僧人运水的速度太慢时，他有两种选择：增加人力，多派一些僧人运水；或训练运水的僧人，提高僧人的运水效率。前者相当于并行计算，通过利用更多的计算核芯，提高作业效率；后者相当于提高计算核芯的主频，通过提高单个计算核芯的运算速度来提高作业效率。方丈可以通过计算加速比，即在没有采取任何措施以前往山上运一桶水需要消耗的时间，与采取改进措施后运一桶水需要消耗的时间之比，来评估两种方案的实际效果。方丈肯定认为，由于受生理条件的限制，提高一个僧人运水的加速比肯定有限，更好的方案还是多派僧人运水。并且，如果派出 N_p 个僧人运水，可以将加速比提高到 N_p 。但是，故事的结局已经熟知，当方丈派出两个僧人运水时，运水作业的加速比没有增加；当方丈派出三个僧人运水后，加速比甚至降低为 0。

如果方丈了解并行计算技术，他在派出更多的运水僧人前会考察从山下往山上运水的环境是否适合并行作业，或者说他的算法是否具有可扩展性 (scalability)。曾经参观故事中寺庙的游客就会发现，僧人从山下往山上运水的山道，只能容纳一个人上下山，不适合并行作业，不具有可扩展性。因此，当方丈派出三个僧人一起进行运水作业时，山道阻塞，加速比降为 0。懂得并行计算技术的济公，考察了从山下往山上运水的山道，发现山道环境条件不适合并行作业，作业不具有可扩展性。如果不顾作业环境而进行并行作业，还会影响上山敬佛的香客，不利于吸引游客上山，发展旅游经济。因此，济公改变了算法，让僧人从井里往上提水。从井里往上提水的作业环境具有更大的空间，可以容纳多人并行作业，具有可扩展性。

虽然现代超级计算机可以模拟多达上千亿个原子，实现纳秒级的演化时间。例如，浮点运算峰值速度达 1×10^{15} 次/s 的超级计算机运行一天，可以实现的模拟量达到 $NT = 2.14$ 原子·秒 ($N = 2.14 \times 10^6$ 个原子，实现演化时间 $T = 1 \times 10^{-6}$ s)^[56]。但是，大多数 MD 模拟工作者，难以得到这样的超级计算机的计算服务，只能使用约每秒万亿次的中小型集群式计算系统。目前，除传统的 CPU 计算系统外，MD 模拟工作者的另一选项是 GPU (graphical processing units) 计算系统。GPU 计算系统的主要特点是并行性能优越，性能价格比远高于 CPU 计算系统。利用 GPU 计算系统，可以以小型集群式计算系统的成本，得到大型计算系统的浮点运算速度。例如，NVIDIA 的 M2090 GPU 运算卡包含 16 个多处理器，每个多处理器又包含 32 个计算核芯，总共多达 512 个计算核芯。该 GPU 运算卡的单精度浮点峰值运算速度达到每秒 1.331 万亿次以上，价格约 2 万元。因此，GPU 计算系统正吸引越来越多的 MD 模拟工作者的使用^[57-59]。

GPU 并不是一项新的发明,它早已被广泛应用于传统的 CPU 计算机中,作为图形处理器用于提高图形处理速度。因此, GPU 计算系统是 MD 模拟者容易得到或可以以低廉的价格得到的一种计算资源。GPU 计算系统的缺点是难以与传统 CPU 计算相互兼容,不能直接移植面向 CPU 设计的 MD 模拟程序。GPU 计算系统的更大缺点是不能直接使用 MD 模拟软件编写者熟悉的 FORTRAN 等程序设计语言。GPU 计算系统通常使用一种与简化版 C 语言相似的编程语言,称为 CUDA (compute unified device architecture)。因此,即使使用 C 语言编写的 MD 程序,移植到 GPU 计算系统上运行时仍需要大量的改写和调试工作^[57]。与 CPU 计算不同, GPU 计算擅长浮点运算,但不擅长逻辑运算密集的算法。因此,为了得到更好的效果,必须把 CPU 计算和 GPU 计算结合起来,利用 CPU 进行作业调度等逻辑运算,利用 GPU 进行浮点运算。

1.3.2 MD 模拟算法和分子模型的发展方向

虽然提高计算设备的运算速度及其并行程度是提高 MD 模拟效率的基础,但是,通过改进 MD 模拟算法、简化分子模型,也可以达到任何计算设备的改进均无法实现的作用。

MD 模拟中消耗计算时间最多、最难并行处理的部分是分子间相互作用力的计算,包括 van der Waals 相互作用、静电相互作用、多体相互作用等。对一个包含 N 个原子的分子体系,每一个原子均与其他原子发生相互作用,需要计算约 $0.5N^2$ 对两体势,计算量为 $O(N^2)$ 。通过引入截断近似,并结合 Verlet 近邻列表算法或格子索引算法等,两体相互作用的计算量可以降低到约 $O(N^2)$ ^[60]。另外,在计算长程静电相互作用时,截断近似无效,但通过 Ewald 求和算法或快速多极矩算法等,也可将计算量降为 $O(N^2)$ ^[56],详见 6.3.3 节。特别是,在计算金属势等多体相互作用时,由于一个原子所受作用与其他多个原子的位置相关,计算量将大于 $O(N^2)$ 。虽然通过引入截断近似和适当的列表算法可以降低原子间相互作用力的计算量、提高计算效率,但是,当模拟体系包含的原子数进一步增大,达到百万数量级甚至更多时,任何列表算法的额外消耗均迅速增大,必须根据模拟体系所包含的原子数进行优化^[56]。

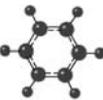
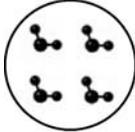
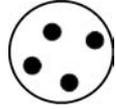
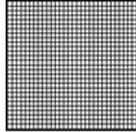
除了改进算法外,提高 MD 模拟效率的更有效途径是降低模拟体系的自由度,简化对模拟体系的描述^[61]。在全原子力场模型下,如果利用完整约束方法限制化学键的振动、限制分子内运动的自由度,可以在保证相同计算精度的前提下延长 MD 模拟积分步长,提高模拟效率。如果引入联合原子模型,隐含与碳原子成键的氢原子,不但可以简化分子模型,还可以提高积分步长,大大提高模拟效率。目前,具有最高简化程度、最少自由度的分子模型是粗粒度模

型 (coarse-grained model)。

但是, 即使采取上述种种措施, 并利用最先进的超级计算系统后, 仍然只能模拟体积不超过 $1\mu\text{m}^3$ 、约 10^9 个原子, 实现约 1ms 演化时间^[62]。在可以预见的将来, 仍然无法利用 MD 方法模拟生物、材料等领域的许多物理、化学、生物过程。例如, 在材料科学与技术领域, 从最小的原子一直到各种交通工具和建筑设施等宏观物体, 纵跨 12 个数量级的空间尺度。在生物医药领域, 与蛋白质折叠有关的时间跨度达 10 个数量级^[63]。

为了模拟分子体系在如此大的时空跨度内的结构与性质, 目前广泛采用在不同的空间和时间尺度用不同的模型模拟的方法。在原子尺度, 一般采用量子力学模型, 利用量子化学计算或 AIMD 模拟方法研究能级、能带、化学键的生成与断裂等性质。在分子尺度, 广泛采用 MD 模拟方法, 研究分子构型与排列顺序、体系的热力学与动力学性质等。在更大的宏观尺度, 普遍采用连续介质模型结合有限元方法, 研究应力、温度、浓度、速度等物理场与形变、热流、扩散流、动量流等的关系 (表 1-1)^[64]。

表 1-1 各种物理体系的特征时空尺度与模拟方法

物理模型	量子力学模型	经典力学模型	粗粒度模型	耗散粒子模型	连续介质模型
					
空间尺度 /m	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}
时间尺度 /s	10^{-15}	10^{-9}	10^{-7}	10^{-5}	10^{-3}
研究对象	原子、分子	分子体系	分散体系	纳米体系	宏观物质
理论方法	量子力学	牛顿力学	牛顿力学	随机力学	连续介质力学
状态变量	波函数	位置和动量	位置和动量	位置和动量	物理场和响应
数学方法	量子化学	MD 模拟	CGMD 模拟	DPD 模拟	有限元方法

1.3.3 多尺度与介观体系的 MD 模拟

在不同尺度分别采用不同模型的模拟方法, 并不适用所有的研究体系及其物理化学过程。例如涡流现象, 分别从连续流体力学或分子模拟角度都难以解决问题, 必须采用多尺度模拟方法^[58]。在生物医药领域, 药物分子发生药效的过程, 涉及药物分子的溶解与运输、药物分子与蛋白质受体的相互作用、蛋白质分子的构型变化等多个时间尺度, 必须利用量子化学计算、AIMD 模拟、MD 模拟、粗

粒度 MD 模拟等方法研究。

特别是在模拟生物大分子的行为与性质时,模拟体系经常包含远超过生物分子的溶剂水分子,模拟过程中大部分计算时间消耗在对溶剂水分子的模拟上,严重制约了模拟效率的提高^[65,66]。但实际上,只有与生物分子直接接触的水分子,才对生物分子的结构与性质产生直接的影响,而没有与生物分子直接接触的水分子,对生物分子的结构与性质没有直接的影响。一方面,通过引入粗粒度模型,对溶剂水分子进行粗粒度化处理,可以降低模拟计算量、提高模拟效率^[67]。另一方面,如果把与生物分子没有直接接触的溶剂水分子以连续介质模型替代,实现多尺度 MD 模拟,可以进一步节省计算时间,提高模拟效率。事实上,与生物分子有关的物理、化学、生物过程速度缓慢,必须演化很长时间才能达到模拟的目标,没有功能强大的计算系统和优秀的模拟算法无法实现 MD 模拟的目标。因此,多尺度 MD 模拟是现代分子模拟方法的重要发展方向。

在材料科学领域,虽然 MD 模拟是研究原子、分子在近距离运动中形成微晶等结构的有效手段,但是利用 MD 模拟方法难以研究微晶排列等介观结构及其变化^[63]。全原子 MD 模拟是研究单个原子运动和行为的有力手段,但材料的制备过程和服役行为与大量原子的集体运动密切相关,这是 MD 模拟难以实现的目标。材料的断裂过程,涉及化学键的断裂、原子和晶界的移动、裂纹的生成和扩散等过程,不但需要利用量子化学计算、MD 模拟、连续介质力学模拟等在多个不同尺度进行模拟,还需要研究不同尺度之间的相互耦合^[68-70]。事实上,与材料性质密切相关的是其介观结构,而介观结构的形成时间短者在毫秒以上,长者可达数小时甚至数天,特别是与材料的服役行为有关的过程更可长达数年数十年。利用模拟方法研究如此长的时空跨度内原子的运动及其对晶界结构的影响,晶粒的生成、生长、消失,晶界的形成,不但需要功能更强大的计算系统,更需要模拟方法、算法、理论的发展,才能适应材料科学与工程的需要。因此,必须在需要时保持原子尺度的模拟精度,在不需要原子尺度的精度时以更宏观的介观或连续介质模型近似模拟对象。利用 MD 模拟研究发生在原子层面的现象,用连续介质模型研究宏观层面的现象,并用粗粒度模型把分子力场模型和连续介质模型有机地结合起来。这样的模拟,不但是对体系模型和模拟算法的考验,也是对模拟理论的考验,是 MD 模拟发展的重要研究方向。

1.3.4 AIMD 模拟与反应性分子力场

虽然 AIMD 模拟不需要预先输入分子力场模型,但 AIMD 模拟的计算量巨大,严重限制了其应用范围。因此,发展具有更高效率的 AIMD 模拟算法,以及在模拟中更好地利用现代计算机技术,是 AIMD 模拟的主要研究方向。在

AIMD 的发展过程中，CPMD 方法的提出和实现具有重要的意义。但是，CPMD 模拟仍然是计算量巨大的算法，只能模拟很小的系统，难以满足应用需求。因此，只有在 AIMD 模拟效率和计算系统计算速度上均取得突破，AIMD 模拟方法才能实现更广泛的应用^[71]。

在模拟过程中现场计算原子间相互作用、允许化学键的断裂和生成是 AIMD 模拟的两大特点。反应性分子动力学模拟 (reactive molecular dynamics, RMD) 虽然不具有现场计算原子间相互作用的特点，但允许化学键的断裂和生成，成为 MD 和 AIMD 的重要补充。其中，反应性分子力场 ReaxFF 具有几乎与经典 MD 相同的模拟效率，可以模拟多达百万数量级的原子体系，但对化学键生成与断裂的处理比较粗糙^[72]。相反，多状态经验价键模型 MS-EVB (multi-states empirical valence bond) 可以模拟各种化学环境下的化学反应、质子转移等，是目前最具发展前途的 RMD 方法之一^[73-75]。这种方法，可以认为是一种半经验 MD 模拟，兼具 MD 模拟速度快和 AIMD 允许化学键的断裂和生成的双重特点，是 MD 模拟发展的重要方向。

第 2 章 分子的物理模型

模型 (model) 是人类对客观事物和过程的简化和抽象, 是对复杂多样的客观事物和过程的近似。广义上说, 模型就是用于表示客观事物或过程的概念、公式、方程等。一般地, 模型可分为物理模型 (physical model) 和概念模型 (conceptual model) 两种类型。

2.1 分子的物理模型在化学中的作用

与数学、物理学等学科广泛使用概念模型不同, 化学学科广泛使用物理模型, 较少使用概念模型。为了说明物理模型在化学中的作用, 首先检查如何用物理模型描述氢气与氧气作用生成水的反应



在原子、分子模型 (atomic models and molecular models) 被广泛认可、采纳以前, 化学家会根据上述反应中所消耗的氢气和氧气的质量以及生成的水的质量, 得出 1 份氢气与 8 份氧气反应生成 9 份水; 或者, 水由 1 份氢气和 8 份氧气组成。类似地, 双氧水这种也是仅由氢、氧两种元素组成的分子, 由 1 份氢气和 16 份氧气组成。在原子、分子模型被广泛采纳后, 化学家得出 1 个水分子由 1 个氧原子和 2 个氢原子组成, 而 1 个双氧水分子则由 2 个氧原子和 2 个氢原子组成。另外, 化学反应中反应物和生成物之间的质量关系, 可用简单的算术运算得到, 无需精确的实验测定。事实上, 由于反应 (2-1) 的反应物都是气体, 产物水在沸点温度 100°C 以上也是气体, 用体积表示反应物和产物的定量关系更接近现代原子论、分子论的描述。在反应 (2-1) 中, 2 体积氢气与 1 体积氧气反应生成 2 体积水 (在相同温度和压力下)。

从这个简单的化学反应可以发现, 如果刻意回避原子、分子模型, 即使描述水的化学组成以及氢气与氧气反应生成水这样的简单化学反应也非常复杂。对蛋白质、核酸这样复杂的生物分子及其发生的化学反应, 刻意回避原子、分子模型的描述显然是无法实现的。事实上, 正是由于多种分子模型的建立和广泛采纳, 为人们认识分子的性质及其分子间的化学反应提供了巨大的便利, 促进了化学学科的迅速发展。

物理模型是人类对自然界客观事物或过程的简化、抽象和近似, 是对客观

事物或过程的某个、某些侧面的反映。模型可以是不全面的、不完善的甚至是不完全正确的。但是，任何模型只要能反映事物的某些属性，有助于人们认识事物，就是有用的模型。因此，模型的价值不仅在于其正确性、完善性，更在于其实用性。相反，目前看来正确的、完善的模型，随着人们对事物认识的不断深入，也可能被发现是不完善的甚至是错误的，但这并不影响人们对该模型的继续使用。

物理模型并不深奥，在人们日常生活中随处可见。例如，儿时玩过的洋娃娃、玩具汽车，多是物理模型的实例。通过洋娃娃这个最简单的人体模型，幼小的我们更加深入地认识了人体的基本结构与功能。中学生理课上，通过更复杂的人体模型认识了人体的器官与功能等。类似地，通过玩具汽车这个简单的汽车模型，人们认识了汽车的基本结构与功能。市场上更复杂、高档的电动玩具汽车等，可以帮助人们更加深入地了解汽车的内部结构与功能，是更复杂的物理模型。

化学研究的是微小的分子，不但肉眼无法观察，即使电子显微镜也难以直接观察。只有借助最先进的扫描隧道显微镜，才能直接观察最简单的分子。因此，分子的物理模型，更是学习和研究化学不可缺少的工具。

在化学教学和研究中，最常用的是球棍模型 (ball and stick models)。球棍模型反映了分子最基本的属性：原子大体上球形对称，化学键把成键原子连接起来形成分子，原子在分子中的排列次序及其相对位置固定。为了从不同侧面了解分子的性质或强调分子的不同特性，化学中还常常用到其他类型的分子模型。例如，比例模型 (space-filling models 或 CPK molecular models) 可以比较精确地反映分子内不同原子及原子间距离的相对尺寸。近年来，随着个人计算机图形功能的增强和化学图形软件的日益普及，像带状模型 (ribbon models)、管状模型 (tube models)、荆棘条模型 (licorice models)、线状模型 (wireframe models) 等分子模型得到了广泛的应用，增进了人们对分子结构的认识，促进了化学、生物化学、材料科学等的发展。

随着化学研究的进一步深入，上述各种由不同形状的几何体表示的分子的几何模型 (geometrical models)，已经越来越难满足实际工作的需要。因此，出现了比几何模型更深入的物理模型。例如，为了理解或解释分子的红外光谱，必须在分子几何模型的基础上，引入化学键伸缩和键角弯曲的谐振子模型或其他振动模型。为了理解或预测大分子的构型与性质，特别是复杂的生物分子的构型与功能，必须在化学键伸缩和键角弯曲振动模型的基础上进一步引入化学键的转动、分子内和分子间的非键或弱键相互作用等模型。在分子几何模型的基础上，引入分子内和分子间相互作用及其能量的概念后，就得到了分子的力学模型或分子力场模型 (molecular force field models)。

分子力场模型，仍然不能解释分子的许多性质，需要发展。例如，分子力场模型虽可以解释分子的振动光谱，但无法解释分子的可见-紫外光谱、X射线光电电子能谱（X-ray photoelectron spectroscopy）等。这时，就需要引入比分子力场模型更进一步的量子力学模型（quantum mechanical models）。分子的量子力学模型，是建立在 Schrödinger 方程或密度泛函理论基础上的一个电子模型，研究电子在组成分子全部原子核所形成的电场中的运动及其规律，是目前人们所知的最深入的分子模型。但是，求解分子的量子力学模型非常困难，目前只有在处理孤立的不太大的分子或者具有周期性边界条件的晶体等体系时才能得到比较精确的结果，在处理大分子或处在溶液中的分子等时，难以得到理想的结果。

从上述分析可以知道，虽然化学与数学和物理学相比较少使用概念模型和数学公式，但在化学中广泛应用各种类型的分子模型。这些分子模型是典型的物理模型，它们的建立和应用在化学研究中起着极其重要的作用。对于化学或相关专业人员，除了需要学习并掌握各种实验方法和技能外，不可忽视对分子模型的学习，尝试用分子模型解释观察到的实验现象。此外，还要善于总结实验现象，从实验现象中抽提规律，建立合理的分子模型。

2.2 原子、分子的几何模型

2.2.1 原子、分子的几何模型的发展历史

不管是在日常生活中，还是在生产活动和科学实践过程中，人们接触、感受和认识最深的是有形物质。在这过程中，人们逐渐认识到物质的各种性质，如物质可以不断地被机械分割而不改变性质；物质总是处于气、液、固三种状态之一，并在一定温度和压力下可以在三态之间相互转化；物质均有质量并占有一定的空间，固体和液体物质还有固定的密度，有的物质还有铁磁性；物质之间还可以发生化学反应等。那么，物质究竟是什么？不同物质为什么表现出不同的性质？不同性质的物质之间有何联系？物质是否无限可分？如果物质不能无限可分，能够保持物质性质的最小单元是什么？如果沿着物质不能无限可分这一思辨追问下去，必定得出任何物质均由原子、分子组成的概念。

事实上，古典时代的思想家已经提出了原子的概念。例如，我国古代思想家墨子提出物质不能无限可分的观点，并假设组成物质的最小单元是一种称为“端”的微粒。与墨子处在同一时代的古希腊哲学家 Democritus，也持物质不能无限可分的观点，认为构成物质的最小单元是原子。稍后的惠施也提出了类似的观点，认为物质是由被称为“小一”的微粒组成。古罗马诗人 Lucretius 还提出

了气味的分子模型：人们的味觉器官上分布着许多不同形状的小孔，一种形状的小孔可以感知一种气味，不同形状的小孔可以感知不同的气味；同时，气味由气味粒子组成，相同气味的粒子形状相同，不同气味的粒子形状不同；当气味粒子刚好与某种味觉小孔匹配时，就感知了相应的气味。

近代化学建立后，化学家对物质的性质有了更加深入的认识，为今天的科学原子论和分子论的建立奠定了坚实的基础。在科学原子论、分子论的建立过程中，最重要的科学家包括以下几位。

1. John Dalton (1766~1844)

1800年前后，英国化学家 Dalton 开始从证实科学的角度思考原子的概念，提出原子是具有固定体积和质量的球体，同种原子具有完全相同的体积和质量，不同原子具有不同的体积和质量。这个假设无疑是正确的，抓住了原子的两个最本质的属性。他在 1803 年皇家学会的讲座中提出了如下基本思想：

(1) All matter is composed of atoms (这个假论已经存在了 2000 多年)。

(2) Atoms are indestructible and unchangeable (这个假设建立在质量守恒定律之上)。

(3) Elements are characterized by the mass of their atoms (现代物理学中该假设被修正为“Elements are characterized by the nuclear charge of their atoms”)。

(4) When elements react, their atoms combine in simple, whole-number ratios (这与化学定比定律一致)。

(5) When elements react, their atoms sometimes combine in more than one simple whole-number ratio (这条假设说明水和双氧水等由相同元素组成不同分子的现象)。

Dalton 的原子假设可以说明许多实验现象，特别是化学定比定律。但是，他错误地假设两种元素间最简单的分子必须是按 1 : 1 配比的双原子分子，这引起了许多错误的推论。按照这样的假设，水的分子式应为 HO 而不是 H_2O ，氨的分子式应为 NH 而不是 NH_3 ，由此得到氧和氮的相对原子质量分别为 8 和 5，而不是 16 和 14，无法解释许多实验数据。Dalton 模型的另一个缺陷是给出的相对原子质量的数值不够精确。例如，他给出的氧元素相对原子质量为 7，而不是更精确的 8。尽管 Dalton 的原子模型存在缺陷，但该模型无疑是在正确的方向迈出重要的第一步。所以，Dalton 被公认为科学原子论的创始人。

2. Amedeo Avogadro (1776~1856)

Avogadro 是著名的意大利科学家,从中学时代起就已经熟知的 Avogadro 常量就是以他的名字命名,以表彰他在化学、物理学中的杰出贡献。

Avogadro 在研究气体时提出了著名的 Avogadro 定律:在相同温度和压力下,相同体积的不同气体的质量与该种气体的相对分子质量成正比。根据 Avogadro 定律,可以通过测定一定体积的气体质量,确定该种气体的相对分子质量。

Avogadro 的最大贡献是明确地提出气体由分子构成,而分子又由原子构成的观念,是正确区分原子与分子的基础。Avogadro 当时虽然并未像今天那样使用原子和分子这两个词,但他认为存在三种不同类型的分子,其中的基本分子 (elementary molecule) 就是今天所说的原子 (atom)。

虽然 Avogadro 的假设在今天看来完全正确,但在当时并没有引起科学界的广泛注意和立即接受。即使科学原子论的创立者 Dalton 也不认为 Avogadro 有关原子和分子的假设是正确的。直到后来,Charles F. Gerhardt 和 Auguste Laurent 在有机化学领域的研究才证明 Avogadro 关于相同体积的气体中包含相同数量的气体分子这一假设的正确性。不幸的是,无机化学领域的研究似乎表明 Avogadro 定律不适用于无机化学。直到 1860 年前后,Stanislo Cannizzaro 才发现由于有的气体分子在一定温度下的分解才造成了与 Avogadro 定律的偏离,证明 Avogadro 定律也适用于无机化学。但是,这已经是 Avogadro 去世四年以后的事了。

3. Josef Loschmidt (1821~1895)

1861 年,奥地利科学家 Loschmidt 在维也纳的一所中学教书时,设想了 300 多种分子的结构模型。Loschmidt 的分子结构模型建立在几何推理之上,虽然可以解释这些物质的许多化学性质,但不被当时的著名化学家认可。例如 August Kekule 认为,由于原则上无法推测分子的实际形状,Loschmidt 的分子结构模型只是一种想象,不是科学假设。但是,后来的科学发展证明 Loschmidt 的分子结构模型是正确的,是现代分子模型的先驱。

由于没有得到化学界的认可,失望的 Loschmidt 后来转向物理学研究。例如,他根据气体动力学理论推算出 N_2 分子的直径约为 10\AA , 与现代公认的实验值处于同一数量级。他还计算了每立方毫米空气中的分子数,该数值被 Boltzmann 称为 Loschmidt 常量。今天,虽然不再使用 Loschmidt 常量,但却将

22. 4dm^3 气体中所包含的分子数称为 Avogadro 常量。

4. Jacobus Hendricus van t'Hoff (1852~1911)

Loschmidt 将分子模型画在纸上, 代表实际分子在平面上的投影。1874 年, van t'Hoff 利用纸张制作了许多分子的三维模型, 并把这些分子模型寄送给当时的几位著名化学家, 得到了他们中的大多数人的认可。在 van t'Hoff 制作的分子模型中, 碳原子的 4 个化学键被安排成正四面体构型, 被现代科学实验和量子化学理论计算所证实。van t'Hoff 的分子模型可以解释许多有机分子的化学性质, 已经被广泛应用于现代化学教学和研究, 成为现代化学不可缺少的一部分。

此外, van t'Hoff 还在有机化学的许多领域作出重要贡献, 因此获得 1905 年的首届诺贝尔化学奖。

2.2.2 分子的几何模型的实验验证

在 von Laue 发明单晶 X 射线衍射技术和 Bragg 父子发明粉末 X 射线衍射技术以前, 分子几何模型完全是一种实验推论和假设。只有在发明 X 射线衍射技术以后, 才能通过实验测量未知分子的结构, 并证明分子几何模型的正确性。目前, X 射线衍射方法仍然是测定从简单的无机物晶体结构到复杂的蛋白质晶体结构的最重要方法之一。正因为 X 射线衍射技术在晶体结构测定中的重要价值, Laue 和 Bragg 父子分别获得 1914 年和 1915 年的诺贝尔物理学奖。

除 X 射线衍射方法外, NMR 方法也是测定分子结构的重要手段, 在有机化学、生物化学等领域有着广泛的应用。例如, 利用 ^1H NMR 方法可以测定有机分子中各个氢原子所处的化学环境, 推断有机分子的结构。利用 2D NMR 方法可以测定分子中原子核之间耦合的强弱, 确定原子核之间的距离或相对位置。因此, NMR 方法已经成为有机分子结构解析最重要的工具, 是现代有机化学最重要的结构分析方法。

此外, 利用 3D NMR 方法提供的大量实验数据, 以及现代计算机的强大数据处理能力, 可以直接测定蛋白质、核酸等复杂生物分子在溶液状态的结构。由于 3D NMR 方法不需要制备蛋白质、核酸等复杂生物分子的晶体就能测定结构, 比单晶 X 射线衍射方法具有巨大的优越性。另外, 利用 3D NMR 方法可以直接测定蛋白质、核酸等生物分子处在具有生物活性的溶液状态结构, 而不是处在不具有生物活性的结晶状态结构, 是单晶 X 射线衍射所无法实现的。目前, 3D NMR 方法和单晶 X 射线衍射方法已经成为测定蛋白质、核酸等生物分子结构的两种最重要方法。

综上所述，分子几何模型虽是对实验现象的总结、近似和抽象，但已经被现代科学实验所证实，是正确的物理模型。

2.3 分子的经典力学模型

利用已知的事物、现象、观念、学说、理论等解释和说明未知的事物和现象，是一种重要的思维方法。人们在利用直观的几何模型解释和说明分子的结构与性质方面取得的巨大成功，正说明了这种科学思维方法的巨大价值。分子的几何模型，不但可以帮助人们了解分子的总体形状、分子中各原子的相对位置，还可以定性地解释分子的性质及其变化规律。但是，仅利用分子的几何模型，仍然无法帮助人们定量地预测分子的结构和性质。因此，必须发展新的分子模型。

在新的分子模型中，人们在分子几何模型的基础上引入了分子内和分子间相互作用的概念，使分子模型与分子的能量联系起来，可以比较分子处在不同构型时的相对稳定性，通过优化分子的能量预报分子的结构与性质。这种引入了分子内和分子间相互作用等内容的分子模型，就是分子的经典力学模型。本节的其余部分，将简要介绍分子经典力学模型的发展思路、特点及其限制。

2.3.1 共价键的伸缩运动

用红外光谱研究分子时，发现相同结构的分子具有相同的光谱，相似结构的分子具有相似的光谱，不同结构的分子具有不同的光谱。例如，具有相同 C—H 共价键的不同烷烃分子，在 2800cm^{-1} 附近，均具有强烈的吸收。利用具有固定共价键长度的分子几何模型，无法说明分子的红外光谱。因此，引入具有可伸缩键长 (bond stretching) 的谐振子模型，把共价键近似成连接两个原子 (小球) 的弹簧。下面以 HCl 分子为例，说明共价键的谐振子模型。

设 H 原子和 Cl 原子的相对原子质量分别为 m_{H} 和 m_{Cl} ，两个原子通过力常数为 k_s 的无质量弹簧相连，则 H 原子和 Cl 原子可以在平衡距离 (平衡键长) 附近发生振动，对应的振动频率为

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k_s / \mu_{\text{HCl}}} \quad (2-2)$$

式中， μ_{HCl} 为 HCl 分子的折合质量 (reduced mass)，即

$$\mu_{\text{HCl}} = \frac{m_{\text{H}} m_{\text{Cl}}}{m_{\text{H}} + m_{\text{Cl}}} \quad (2-3)$$

代入 HCl 分子的振动频率 $8.66 \times 10^{13} \text{ Hz}$ 及 H 原子和 Cl 原子的相对原子质量，可以得到连接 H 原子和 Cl 原子的弹簧的力常数 k_s 为 480N/m 。

根据谐振子模型，连接 H 原子和 Cl 原子的弹簧的弹性势能为

$$u_s(l) = \frac{1}{2} k_s (l - b)^2 \quad (2-4)$$

式中， b 为 H 原子和 Cl 原子间的参考键长； l 为 H 原子和 Cl 原子之间的瞬间实际键长。但是，完全符合 Hooke 定律的理想弹簧并不存在，理想的谐振子也不存在。同样，HCl 分子中 H 原子和 Cl 原子之间的共价键的伸缩振动，也不是理想的谐振子。如果用理想的谐振子模型作为 H 原子和 Cl 原子之间的共价键伸缩振动的一级近似，用三次及以上次幂的 Taylor 展开式近似表示共价键伸缩振动所具有的非谐性，则 H 原子和 Cl 原子之间共价键的伸缩势函数可以近似为

$$u_s(l) = \frac{1}{2} k_s (l - b)^2 (1 + k'_s (l - b) + k''_s (l - b)^2 + k'''_s (l - b)^3 + \dots) \quad (2-5)$$

式中，所有的非平方高次方项被统称为非谐项。

在物理化学中学到，当原子间距离偏离参考键长 b 时，共价键势函数具有 Morse 势函数的形式，即

$$u_{\text{Morse}}(l) = D_e ((1 - \exp(-\beta(l - b)))^2 - 1) \quad (2-6)$$

式中， D_e 为键的离解能； β 为一个表示势阱在参考位置平坦程度的参数，可由光谱数据得到，通常取 $\beta = 2\pi\nu \sqrt{\mu_{\text{HCl}}/2D_e}$ ； ν 为键的伸缩振动频率。利用谐振子模型，键的伸缩振动的频率与力常数 k_s 相关联， $2\pi\nu = \sqrt{k_s/\mu_{\text{HCl}}}$ 或 $\beta = \sqrt{k_s/2D_e}$ 。虽然参考键长 b 也常被误称为平衡键长，但两者并不完全一致。参考键长 (reference bond length) 是指其他化学键的力常数均为零时，该化学键处在最低势能位置的键长。相反，平衡键长 (equilibrium bond length) 是分子总势能处于最低值时的化学键长度。

虽然 Morse 势函数比较精确地反映了键的离解、振动频率等重要特征，但是 Morse 势函数是一个指数函数，计算量远大于幂函数。同时，一般分子在常温下都比较稳定，不存在键的断裂情况。特别地，在温度不太高的条件下，成键原子只在平衡位置附近振动，原子间距离变化不大，不需要考虑键的断裂问题。在平衡位置附近，Morse 势函数可以比较精确地用谐振子势函数近似。

为了便于这两种势函数的对比，令它们具有共同的参考键长 $b = 1.5$ ，相等的势阱深度 $D_e = 1$ ，力常数 $k_s = 1$ ，并在参考键长附近具有相等的平坦程度 $\beta = \sqrt{0.5}$ 。图 2-1 描绘了这样的 Morse 势函数和和谐振子势函数，从中可以发现，这两种势函数在参考点附近非常相似。但总的来说，谐振子势函数不允许键的断

裂，只有当键长在参考键长附近位置振动时才符合实际情况。相反，Morse 势函数允许键的断裂，在很广的范围内都能较好地描述共价键的伸缩势能。

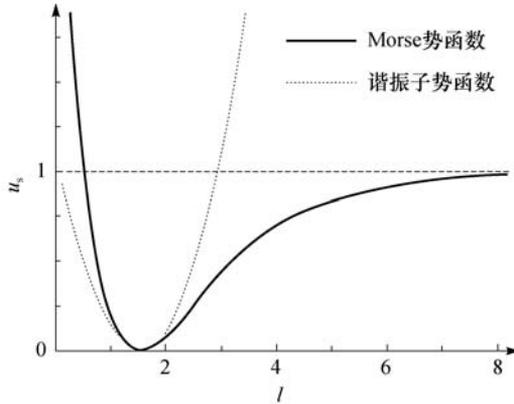


图 2-1 Morse 势函数与谐振子势函数的比较 (Morse 势函数已向上平移了 D_e)

复杂的多原子分子，特别是复杂的有机分子，拥有大量的不同种类的化学键，要精确地确定每个化学键的力常数，是一项艰巨而繁杂的工作。大量研究发现，同一种类型的化学键，在不同的分子中的参考键长和力常数的变化并不明显。因此，可以给某一种类型的化学键赋予统一的参考键长和力常数，大大减少建立分子力学模型所需的势函数参数，降低工作量。

参考键长和力常数除与成键原子的种类有关外，还与成键原子的电子结构有关。例如， sp^3 杂化的 C 原子与 sp^2 杂化的 C 原子间的共价键与两个都是 sp^3 杂化的 C 原子之间的共价键的参考键长和力常数不同。目前，在几乎所有分子力场中，都根据成键原子的电子结构及其与成键原子直接相键连的原子种类，确定参考键长和力常数。

2.3.2 键角的弯曲运动

HCl 是一个简单的双原子分子，只有 H 原子和 Cl 原子之间共价键伸缩振动这样一种分子内振动模式。复杂的多原子分子，将有更多的分子内振动模式。例如，由一个 O 原子和两个 H 原子组成的 H_2O 分子，有三种分子内振动模式，分别对应 H—O 键的对称伸缩振动、H—O 键的不对称伸缩振动、H—O—H 键角的弯曲振动 (bond angle bending)。一般地，一个由 N 个原子组成的复杂分子，共有 $3N-6$ 个内部振动模式 (如果是线形分子，则有 $3N-5$ 个内部振动模式)。

由 N 个原子组成的分子，最少只有 $N-1$ 个化学键，远少于分子内部振