

文章编号: 1001- 2486(2005) 01- 0030- 05

## REBO 模型的平衡态分子动力学模拟\*

谭晓莉<sup>1</sup>, 曾新吾<sup>1</sup>, 王 裴<sup>2</sup>

(1. 国防科技大学 理学院, 湖南 长沙 410073; 2. 北京应用物理与计算数学研究所, 北京 100088)

**摘要:** 为了得到合适的“计算机实验”的“试样”进行固体炸药冲击起爆现象的分子动力学研究, 对 REBO 模型进行了 NVE, NVT 两种平衡态分子动力学模拟; 作为对比, 同时还进行了不施加任何人工干预, 系统的演化完全由运动方程驱动分子动力学模拟, 讨论了根据对“试样”的不同要求选择适当模拟方法的原则。

**关键词:** 分子动力学; REBO 模型; 冲击起爆

中图分类号: O552.4 文献标识码: A

## Simulation of Equilibrium Molecular Dynamics of REBO Model

TAN Xiao-li<sup>1</sup>, ZENG Xin-wu<sup>1</sup>, WANG Pei<sup>2</sup>

(1. College of Science, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China;

2. Institute of Applied Physics and Computational Mathematics, Beijing 100088, China)

**Abstract:** In order to obtain the appropriate “sample” for “computer experiment” to study molecular dynamics of the shock detonation of solid explosives, we carried out simulation of NVE and NVT molecular dynamics using REBO model. In addition, we carried out the simulation without artificial scale, therein the evolution of the system is absolutely driven by movement functions. Finally, we discuss how to choose the appropriate simulation method for different requirements.

**Key words:** molecular dynamics; REBO model; shock initiation

固体炸药的冲击起爆现象是爆轰物理领域研究的重要问题之一, 对这一问题的分子动力学模拟始于 20 世纪 70 年代<sup>[1]</sup>。分子动力学模拟在许多方面与真实的实验极为相似, 例如需要准备合适的“试样”来进行“计算机实验”。在分子动力学模拟中, 待研究材料的势函数模型以及初始位形(所有原子的位置和速度)构成了对应于真实实验中的试样。而这里所提到的“计算机实验”指的是为研究“试样”爆轰特性对其施加冲击作用进行的分子动力学模拟。在准备“试样”的时候, 显然原子之间的势函数形式应该尽可能真实, 但是系统的位形也不可忽视, 非平衡态的位形不能代表真实物质, 因此会导致错误的“实验”结果。目前, 固体炸药的常用势函数为 1993 年 Brenner 等人所提出的 REBO(Reactive Empirical Bond-Order) 模型<sup>[2]</sup>的各种改进形式。而在分子动力学方法中, 使系统由任意给定的初态趋于平衡的方法包括 NVE(微正则系综)分子动力学, NVT(正则系综)分子动力学等。但是, 在采用分子动力学方法模拟固体炸药冲击起爆现象的大多数文献中<sup>[3,4]</sup>, 或者没有提及趋衡过程的细节, 或者采用别的方法(例如 Monte Carlo 方法)来驱动系统达到平衡。

## 1 REBO 模型

REBO 模型属于多体势模型, 这里采用 1996 年 Rice 等人对上述 Brenner 等人提出的模型的改进形式<sup>[4]</sup>:

$$U = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \{ f_c(r_{ij}) \cdot [(2 - B_{ij}) \cdot V_R(r_{ij}) - B_{ij} \cdot V_A(r_{ij})] + V_{vdw} \} \quad (1)$$

\* 收稿日期: 2004- 11- 09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10176035)

作者简介: 谭晓莉(1977-), 女, 博士生。

其中,  $U$  为系统势能,  $N$  为系统中的原子总数,  $V_{udu}$  是分子间作用,  $f_c(r_{ij}) \cdot [(2 - B_{ij}) \cdot V_R(r_{ij}) - B_{ij} \cdot V_A(r_{ij})]$  是分子内作用,  $f_c(r_{ij})$  光滑地将分子内作用在一定距离处减小到零,  $V_R(r_{ij})$  和  $V_A(r_{ij})$  分别表示排斥作用和吸引作用,  $B_{ij}$  所代表的多体项根据原子  $i$  和  $j$  所构成的“ $ij$  对”周围的原子分布修正了这对原子的内部作用。这种形式的势函数(式中各个函数的具体形式以及参数的取值见文献[4])使得一个原子对在经历不断增大的局部密度时(例如冲击波经过时的情形), 分子内的吸引作用减小, 而排斥作用增大, 这样局部密度(或者压强)就成为驱动分解反应发生的关键因素。Rice 等人的模型描述人字形晶格结构的双原子分子晶体, 组成一个分子的原子可以为 AB, AA, BB 三种类型, 以下仅考虑二维 AB 分子。

## 2 NVE 分子动力学<sup>[5]</sup>

NVE 系统的粒子数  $N$ 、体积  $V$  和总能量  $E$  是恒定的, 属于微正则系综, 具体算法如下:

(1) 规定初始位置  $r_i^1$  和初始速度  $v_i^1$ , 通常令初始位置在格子的格点上, 初始速度从玻耳兹曼分布中得出<sup>[6]</sup>;

(2) 计算下一步的位置  $r_i^{n+1}$  和速度  $v_i^{n+1}$ , 这里采用四阶 Adams 算法:

$$a_i^n = F(t^n, r_i^n) / m_i$$

预测公式:

$$\begin{cases} v_i^{n+1} = v_i^n + \frac{h}{24}(55a_i^n - 59a_i^{n-1} + 37a_i^{n-2} - 9a_i^{n-3}) \\ r_i^{n+1} = r_i^n + \frac{h}{24}(55v_i^n - 59v_i^{n-1} + 37v_i^{n-2} - 9v_i^{n-3}) \\ a_i^{n+1} = F(t^{n+1}, r_i^{n+1}) / m_i \end{cases} \quad (2)$$

校正公式:

$$\begin{cases} v_i^{n+1} = v_i^n + \frac{h}{24}(9a_i^{n+1} + 19a_i^n - 5a_i^{n-1} + a_i^{n-2}) \\ r_i^{n+1} = r_i^n + \frac{h}{24}(9v_i^{n+1} + 19v_i^n - 5v_i^{n-1} + v_i^{n-2}) \end{cases} \quad (3)$$

其中,  $m$ ,  $F$ ,  $a$  分别为原子质量, 受力和加速度,  $t$  为时间,  $h$  为时间步长;

(3) 为了使系统趋衡到所要求的能量状态, 每积分若干步, 对所有原子的速度进行标度:

$$v_i^{n+1} \leftarrow \beta v_i^{n+1} \quad (4)$$

其中

$$\beta = \left[ \frac{3N - 4}{2} k_B T_{ref} / E_k \right]^{1/2} \quad (5)$$

$k_B$  为玻耳兹曼常数,  $T_{ref}$  为参考温度,  $E_k$  为系统动能, 二维情况下  $3N - 4$  用  $2N - 3$  代替;

(4) 重复(2)、(3), 直到系统稳定在所要求的能量。

## 3 NVT 分子动力学<sup>[5]</sup>

NVT 系统的粒子数  $N$ 、体积  $V$  和温度  $T$  是恒定的, 属于正则系综。恒温下, 总能量不守恒, 得到能量涨落的一种方法是在运动方程上补充约束方程。由于低温平衡态下平均动能和温度具有下述联系:

$$E_k = \frac{3N}{2} k_B T \quad (6)$$

所以, 对约束的自然选择是在模拟过程中把动能固定在给定值上。采用等动能方法, 即在运动方程上补充非完整约束

$$A = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 = \text{常数} \quad (7)$$

具体算法为, 每一步积分完成后, 都进行上述 NVE 分子动力学算法中的速度标度, 直到系统的温度稳定在所要求的值。

另外, 作为对比, 还进行了不施加任何人工干预的分子动力学模拟, 研究系统由所给的初态自由趋衡的过程, 即没有上述的速度标度过程, 这里姑且称之为“FREE”分子动力学。

取长度、质量、能量、温度的单位分别为 $\text{\AA}$ , amu, eV, K, 在相图上的 $(T, \rho) = (20, 4.4836)$ 这一点进行研究, 系统中包含 100 个原子, 模拟过程中采用周期性边界条件, 截止半径为 $r_c = \sqrt{V}/3$ 。初始时将各个原子按照上述双原子分子晶体的结构要求以及系统密度 $\rho$ 进行排布, 如图 1 所示, 并且从相应温度下的玻耳兹曼分布中提取原子的初始速度(速度单位为 $\sqrt{\text{eV}/\text{amu}}$ ), 如图 2 所示。差分方法采用四阶 Adams 算法<sup>[7]</sup>, 由于这一算法需要以系统前(4)步的位形作为出发条件, 所以首先用四阶 Runge-Kutta 算法<sup>[7]</sup>计算第(2)、(3)、(4)时间步的位置和速度。模拟中取基本时间增量为 0.1, 相当于 $1.018 \times 10^{-15} \text{s}$ 。在 NVE 模拟中, 每积分 50 步, 对所有原子的速度进行标度。

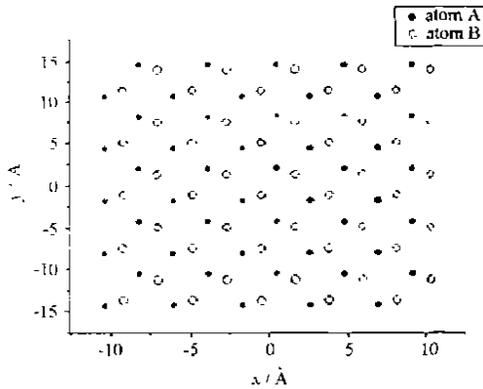


图 1 原子的初始位置  
Fig.1 Initial location of atoms

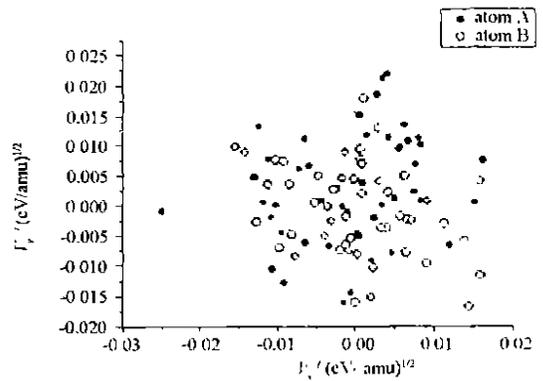


图 2 原子的初始速度  
Fig.2 Initial velocity of atoms

## 4 模拟结果与分析

以图 1、图 2 所示的情况作为初始条件, 对上述 REBO 模型的三种平衡态分子动力学模拟结果如表 1 所示, 其中, 各个量是在最后 1000 个 MD 步上的平均结果, 误差为标准偏差。

表 1 REBO 模型的平衡态分子动力学模拟结果

Tab.1 Result of equilibrium molecular dynamics simulations of REBO model

	NVE 分子动力学	NVT 分子动力学	FREE 分子动力学
动能 $E_k$	$0.17258 \pm 0.0132$	$0.17235 \pm 6.08201 \times 10^{-4}$	$0.09306 \pm 0.01094$
势能 $U$	$-51.64279 \pm 0.01603$	$-51.6546 \pm 0.01873$	$-51.76012 \pm 0.01094$
总能量 $E$	$-51.47022 \pm 0.01502$	$-51.48225 \pm 0.01874$	$-51.66707 \pm 7.33034 \times 10^{-5}$
$x$ 方向总动量 $p_x$	$-1.025 \times 10^{-9} \pm 4.33229 \times 10^{-11}$	$-9.11 \times 10^{-10} \pm 5.0015 \times 10^{-11}$	$-5 \times 10^{-10} \pm 0$
$y$ 方向总动量 $p_y$	$-3.153 \times 10^{-8} \pm 1.12844 \times 10^{-9}$	$-2.81349 \times 10^{-8} \pm 1.42381 \times 10^{-9}$	$-1.54 \times 10^{-8} \pm 0$
温度 $T$	$20.02749 \pm 1.53169$	$20.00104 \pm 0.07058$	$10.79922 \pm 1.26901$
平均速率 $v$	$0.00849 \pm 4.60666 \times 10^{-4}$	$0.00849 \pm 2.11976 \times 10^{-5}$	$0.00623 \pm 5.21361 \times 10^{-4}$
超过 $v$ 的百分比	47.0	48.6	47.0
分子键长 $LOB$	$1.34866 \pm 0.0012$	$1.34863 \pm 0.00165$	$1.3491 \pm 8.19315 \times 10^{-4}$

图 3、图 4、图 5 分别表示 NVE 分子动力学模拟中动能、势能和总能量的演化情况。NVE 分子动力学中速度标度的实质是对系统的动能进行增减, 从而使总能量趋衡到所要求的值, 这种标度可以使速度发生很大变化, 为了消除可能带来的效应, 需要积分若干步才实施这一标度过程, 从而给系统充分的时间以再次建立平衡。由图中可以看出, 趋衡是在 1000 步左右完成的, 此后, 动能和势能都已持续给出确定的平均值。由于模拟的是低温情况, 动能相对于势能比较小, 所以总能量与势能的变化趋势相似。对速度每做一次标度, 总能量就跳跃到一个不同的值, 而在两次标度之间, 能量基本保持不变, 能量并不严格守恒的主要原因是截止半径的存在。系统一旦达到平衡, 就可以根据对总能量的需要停止标度, 让系统保持此时的能量状态自由演化下去, 但是这一能量的可调范围是有限的, 而且主要取决于初始条件。另外, 由表 1 中的数据可以看出, 模拟过程中两个方向的总动量保持为零, 系统没有出现整体的平动, 温度趋衡到了相图上所研究的点, AB 分子的键长接近平衡位置 1.35, 原子的平均速度接近理论值 0.00848, 而且超过平均速率的原子数目的百分比与理论值 45.6% 也比较接近。

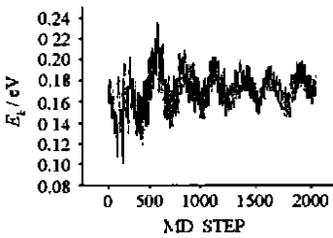


图 3 NVE 分子动力学模拟中的动能演化

Fig. 3 Evolution of kinetic energy in NVE molecular dynamics simulation

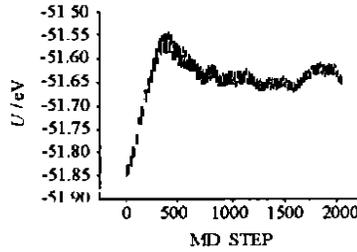


图 4 NVE 分子动力学模拟中的势能演化

Fig. 4 Evolution of potential energy in NVE molecular dynamics simulation

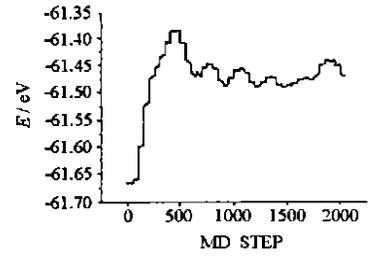


图 5 NVE 分子动力学模拟中的总能量演化

Fig. 5 Evolution of energy in NVE molecular dynamics simulation

图 6、图 7、图 8 分别表示 NVT 分子动力学模拟中动能、势能和总能量的演化情况。NVT 分子动力学模拟中的每一步都要对原子速度进行标度, 直到温度达到所要求的值。由图中可以看出, 趋衡是在 1000 步左右完成的, 总能量的变化趋势与势能相同。由于标度的频繁, 动能以及温度的标准偏差远远小于 NVE 模拟的结果, 更为精确。

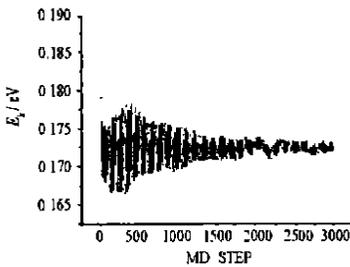


图 6 NVT 分子动力学模拟中的动能演化

Fig. 6 Evolution of kinetic energy in NVT molecular dynamics simulation

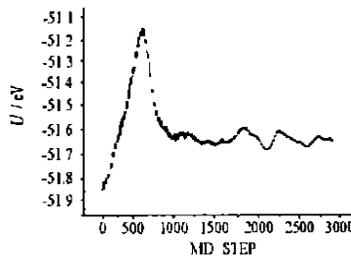


图 7 NVT 分子动力学模拟中的势能演化

Fig. 7 Evolution of potential energy in NVT molecular dynamics simulation

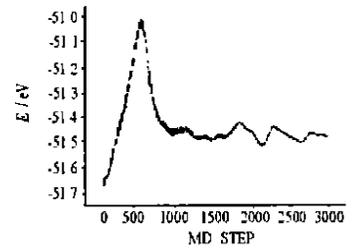


图 8 NVT 分子动力学模拟中的总能量演化

Fig. 8 Evolution of energy in NVT molecular dynamics simulation

图9图10、图11分别表示FREE分子动力学模拟中动能、势能和总能量的演化情况。FREE分子动力学模拟中没有速度标度过程,即没有对总能量进行增减,系统的演化完全由运动方程驱动,所以总能量自始至终保持恒定(相对于上述NVE,NVT模拟,总能量的变化在小数点以后第四位),但是系统根据初始条件和势函数的特点将总能量在动能与势能之间进行合理分配,在这里的模拟中,分配的结果是动能下降,势能上升,在1000步左右达到平衡,开始分别持续给出恒定的平均值。但是,此时的系统温度(10K)已经远远偏离了设定的状态(20K)。

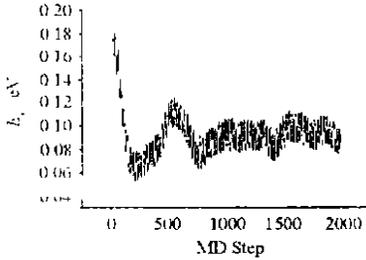


图9 FREE分子动力学模拟中的动能演化

Fig. 9 Evolvement of kinetic energy in FREE molecular dynamics simulation

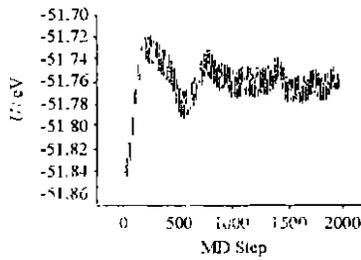


图10 FREE分子动力学模拟中的势能演化

Fig. 10 Evolvement of potential energy in FREE molecular dynamics simulation

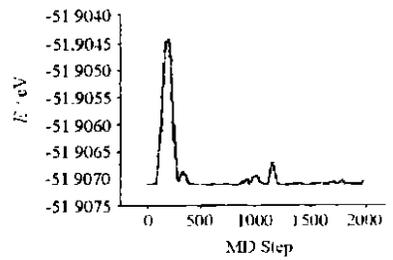


图11 FREE分子动力学模拟中的总能量演化

Fig. 11 Evolvement of energy in FREE molecular dynamics simulation

## 5 结论

(1) 在准备合适的“试样”进行爆轰过程的分子动力学模拟时,如果初始条件足够精确,并且对应于“试样”所要求的总能量,而对温度没有规定,那么,FREE分子动力学能够很好地保持“试样”的总能量,并且在动能与势能之间进行分配,很快达到合理的平衡;

(2) 如果对“试样”的温度有确定的要求,而对总能量没有规定,则必须用NVT分子动力学来使系统趋衡;

(3) 如果给定的初始条件并非精确对应于“试样”的能量要求,而且希望“试样”基本达到某一温度,则应该进行NVE分子动力学模拟。

## 参考文献

- [1] Karo A M, Hardy J R. Molecular Dynamics of Shock-initiated Detonations[J]. Int. J. Quant. Chem., 1977, Suppl. 1: 333- 343.
- [2] Brenner D W, Robertson D H, Elert M L, et al. Detonations at Nanometer Resolution Using Molecular Dynamics[J]. Phys. Rev. Lett., 1993, 70 (14): 2174- 2177.
- [3] Gemann T C, Holian B L, Lomdahl P S. Molecular Dynamics Simulations of Detonation in Defective Explosive Crystals[A]. Technical Papers of 12<sup>th</sup> International Detonation Symposium, 2002.
- [4] Rice B M, Mattson W, Gresh J, et al. A Molecular Dynamics Study of Detonation: I. A Comparison with Hydrodynamic Predictions[R]. ARL- TR-981, 1996.
- [5] 秦克诚. 理论物理学中的计算机模拟方法[M]. 北京: 北京大学出版社, 1996.
- [6] Allen M P, Tildesley D J. Computer Simulation of Liquids[M]. New York: Oxford University Press, 1987.
- [7] 谭浩强, 龙耀庭. FORTRAN77科学计算子程序汇编[M]. 北京: 清华大学出版社, 1993.