arXiv:2302.01004v1 [physics.comp-ph] 2 Feb 2023

混合粒子–场模型与高斯核模型的等价性

Morten Ledum、Samiran Sen、Sigbjørn Løland Bore 和 Michele Cascella *

化学系及 *Hylleraas* 量子分子科学中心，奥斯陆大学，邮政信箱 *1033 Blindern*, *0315* 奥斯陆，挪威

电子邮箱：michele.cascella@kjemi.uio.no

摘要

混合粒子–场分子动力学是一种分子模拟策略，其中粒子与密度场耦合，而不是通过通常的成对势相互作用。传统上被视为一种平均场理论，近期有人提出了一种守恒动量和能量的混合粒子–场形式，并证明在网格收敛极限下，该形式趋近于高斯核模型势。本文进一步拓展并推广哈密顿量混合粒子-场方法与粒子-粒子对势之间的对应关系。利用 Bore 和 Cascella 提出的谱方法，我们确立了在网格间距趋于无穷小的极限下，该方法与任意局域软成对势的相容性。此外，我们说明，混合粒子–场模拟中经常观察到的平均场区间源于所研究的系统，而不是模型固有的性质。特别考虑高斯滤波器形式时，我们展示了哈密顿量混合粒子–场模型能够重现高斯核模型的全部结构和动力学性质，包括固相、一级相变以及反常输运性质。我们量化了网格间距对这种对应关系的影响，以及粒子–场滤波长度尺度对涌现粒子-粒子关联的影响。

1 引言

混合粒子–场（hPF）方法是一类用于软物质系统分子分辨率模拟的高效方案。在 hPF 中，传统分子动力学方法中计算成本高昂的非键合粒子对相互作用被取消，取而代之的是，彼此之间没有显式成键的粒子仅通过与密度场的相互作用进行耦合。在过去二十年里，这些策略已被用于模拟各种软物质系统，采用的方法包括由 Müller 及其同事开发的基于蒙特卡罗的平均场单链（SCMF）方法[1,2] 以及分子动力学（MD）。[3,4] 通过粗粒化粒子表示，并对密度场的时间演化作准瞬时近似，hPF 方法成功模拟了许多重要现象，包括层状和非层状脂质相、[5–10] 聚电解质、[11–13] 多肽、[14] 纳米粒子、[15] 碳纳米管[16] 以及嵌段共聚物的自组装。[17]

hPF 方案最初的推导采用了自洽场理论方法，并通过鞍点近似应用了平均场近似。事实上，过去的文献并未严格讨论：在 hPF-MD 方程的形式推导中引入的平均场近似，在多大程度上影响了所采样的构象空间，以及更直接地说，影响了分子动力学方程。一般而言，人们认为，在混合粒子–场模拟中，粒子相对独立地运动，从而形成结构较弱的液体。

传统的 hPF 方法通常采用粒子–网格策略：按照分布窗函数（例如 云团入格[18] (CIC)），将分子分布到粗粒化计算网格上。随后，采用交错网格设置，在每个顶点处通过对密度网格求有限差分导数来计算力密度。[19] 由于存在时间尺度上的差异，这种方法天然适合高效并行化：与单个微观粒子位置相比，粗粒化密度网格的变化非常缓慢。这种方法必然会使网格间距与模型的粗粒化程度相互关联，因此 hPF 计算必须在所需的密度展宽程度与网格运算的数值精度之间作出权衡。研究表明，在网格间距极短的正则系综 hPF-MD 模拟中，会出现粒子间关联，并能在一定程度上重现粗粒化（CG）分子动力学模拟的径向分布函数

然而，这类网格设置即便用于生产运行也极为罕见，因为要使其具备足够数量的顶点，计算成本会高得难以承受，而且使用这类网格会削弱 hPF 方法的固有优势——可并行性和速度。此外，它还可能因密度函数振荡过快而引发数值稳定性问题。因此，文献中报道的大多数 hPF-MD 结果都处于明显的平均场状态，位阻相互作用难以得到良好表征。文献中也缺乏对 hPF 模型能否遵守力学守恒定律的充分讨论，也未探讨任何偏差是否与这种近似有关，无论是从形式层面还是算法实现层面。

近期，受 Theodorou 及其同事的开创性工作的启发，我们中的两位提出了 hPF 方案的一种改写[22]，完全摒弃统计力学论证，转而直接通过相互作用密度泛函的空间导数来求得作用于粒子的力。新形式体系在系统的各个微观状态与其能量学性质之间建立了直接联系，完全符合标准的哈密顿力学。下文将这一新框架称为哈密顿-hPF（HhPF）。

HhPF 得益于采用了与网格无关的滤波函数 $\mathcal{G}(\mathbf{x})$，该函数决定与每个粒子相关的本征密度展宽；而窗口函数P则负责将粒子映射到计算网格上，

$$\tilde{\phi}(\mathbf{r}) \equiv \int \mathrm{d}\mathbf{x}\, \phi(\mathbf{x}) \mathcal{G}(\mathbf{r}-\mathbf{x}), \quad \text{with} \quad \phi(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} P(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i). \tag{1}$$

通过将密度扩展的定义与计算网格解耦，可以实现数值力计算的系统性收敛。此外，我们展示了，通过多时间步算法并行推进快速的分子内力和缓慢的密度场力，可以在严格守恒能量的同时，保持严谨且稳定的动力学。[23] HhPF 框架代表了一种简化的长程 Ewald 方法。这类

粒子网格方法在原子模拟中有着悠久的历史，[18] 其中最著名的是广泛应用于静电相互作用的粒子网格 Ewald（PME）方法。[24] 除此之外，自 20 世纪 70 年代初以来，大量研究一直采用 Ewald 求和技术计算 Lennard-Jones（L-J）势的长程相互作用。[25,26] r^{-6} 项通常通过截断策略处理，但在某些情况下，L-J 势的长程色散部分尤为重要，不应忽略，例如界面现象。[27]

得益于良好的数值收敛性，HhPF 能够系统地探索 hPF 模型的所有力学性质，尤其是这些性质与通过二体势相互作用的标准粒子模型之间的关系。事实上，我们认为，若恰当地选择滤波函数，[22,28,29] 便有可能在 HhPF 模型与 Stillinger 提出的纯排斥粒子间相互作用高斯核模型（GCM）之间建立直接联系。[30]

在这项工作中，我们拓展并推广了参考文献[22] 中报告的初步结果。该结果表明，网格收敛的滤波谱 hPF 模型能够完整描述粒子-粒子关联；具体而言，它们可以复现任何软核对势的行为。作为一个自然的实例，我们仔细研究 GCM模型，展示 HhPF 如何精确复现 GCM 的微观动力学。此外，我们还展示了粒子-粒子关联的强度如何受 HhPF 滤波长度尺度控制，并指出，在 hPF 模拟中观察到的表观平均场区间，必须理解为高温、弱相互作用极限下相互作用粒子模型行为的一种近似。

2 理论与方法

2.1 哈密顿混合粒子-场

下面我们简要介绍 HhPF 方法。关于 hPF 和 HhPF 方案的详细推导，请参阅文献 3 和 22。我们考虑由 N 个粒子组成、处于 M

个分子组成的系统，其哈密顿量为

$$\mathcal{H}(\mathbf{R},\mathbf{P}) = \sum_{m=1}^{M} \mathcal{H}_0(\mathbf{R}^m,\mathbf{P}^m) + W[\tilde{\phi}(\mathbf{r})], \tag{2}$$

其中，粒子位置$\mathbf{R} = \{\mathbf{r}_i\}_{i=1}^N$ 和动量$\mathbf{P} = \{\mathbf{p}_i\}_{i=1}^N$ 完全确定了系统的微观状态；$\mathbf{R}^m$ 和$\mathbf{P}^m$ 表示分子m中粒子所对应的位置和动量。在此，$\mathcal{H}_0$ 是单个非相互作用分子m的哈密顿量，而W 是依赖于滤波后的粒子数密度 $\tilde{\phi}(\mathbf{r})$的相互作用能泛函，

$$\tilde{\phi}(\mathbf{r}) \equiv \int \mathrm{d}\mathbf{x}\, \phi(\mathbf{x}) \mathcal{G}(\mathbf{r}-\mathbf{x}), \quad \phi(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} P(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i), \tag{3}$$

其中，$\mathcal{G}$ 是滤波函数，P 是用于将粒子分布到空间中的窗函数。

使用分子动力学对与式2相关的相空间进行采样，需要计算由 $\mathcal{H}_0$ 和W产生的力。单个分子中键相互作用项所产生的力 $\mathcal{H}_0(\mathbf{R}^m)$通过下式计算：

$$\mathbf{F}_i^{\text{bonded}} = -\frac{\partial \mathcal{H}_0(\mathbf{R}^m)}{\partial \mathbf{r}_i}. \tag{4}$$

粒子-场相互作用产生的力通过下式获得：

$$\mathbf{F}_i^{\text{HhPF}} = -\int \mathrm{d}\mathbf{r}\, \nabla V(\mathbf{r}) P(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i), \quad V(\mathbf{r}) = \int \mathrm{d}\mathbf{y}\, \frac{\partial w}{\partial \tilde{\phi}}(\mathbf{y}) \mathcal{G}(\mathbf{r}-\mathbf{y}). \tag{5}$$

其中，V 是作用于粒子的外势，小写w 表示相互作用能量密度，其中$W = \int w(\tilde{\phi}(\mathbf{r}))\mathrm{d}\mathbf{r}$。

在实际应用中，离散密度的估算采用云团插值窗函数P完成，该函数通过三线性插值将粒子分配到最近的网格点。密度是在位置$\mathbf{r}_{nm\ell}$处的离散化n，m ℓ网格点上计算的，方法如下：

$$\phi_{nm\ell} \equiv \phi(\mathbf{r}_{nm\ell}) = \sum_{i=1}^{N} P(\mathbf{r}_{nm\ell} - \mathbf{r}_i). \tag{6}$$

Bore 和 Cascella[22] 提出的谱方法要求在倒易空间中对方程 3 进行卷积，具体如下：

$$\tilde{\phi} = \mathrm{FFT}^{-1}\left[\mathrm{FFT}(\phi)\mathrm{FFT}(\mathcal{G})\right], \tag{7}$$

其中外势的计算方式为：

$$V = \mathrm{FFT}^{-1}\left[\mathrm{FFT}\left(\frac{\partial w(\tilde{\phi}(\mathbf{r}))}{\partial \tilde{\phi}}\right)\mathrm{FFT}(\mathcal{G})\right]. \tag{8}$$

导数V 进一步在倒易空间中计算，

$$\nabla V = \mathrm{FFT}^{-1}\left[i\mathbf{k}\,\mathrm{FFT}\left(\frac{\partial w(\tilde{\phi}(\mathbf{r}))}{\partial \tilde{\phi}}\right)\mathrm{FFT}(\mathcal{G})\right]. \tag{9}$$

注意，式 7、8 和 9 中省略了网格索引，但这些运算是在完整的计算网格上进行的。根据离散化后的 $\nabla V_{nm\ell} \equiv \nabla V(\mathbf{r}_{nm\ell})$，通过式 5 将力插值回粒子位置$\mathbf{r}_i$，计算方式为

$$\mathbf{F}_i^{\mathrm{HhPF}} = -\sum_{nm\ell} \nabla V_{nm\ell} P(\mathbf{r}_{nm\ell} - \mathbf{r}_i) h^3, \tag{10}$$

其中h^3 是单个网格单元的体积。插值求和遍历所有网格点；不过，以$\mathbf{r}$ 为中心的窗函数P 通常在不紧邻$\mathbf{r}$的网格顶点上为零。

2.2 高斯核模型

Stillinger 等人提出的高斯核模型（GCM）[30] 定义了一种形状为高斯函数的纯排斥性粒子–粒子相互作用，

$$V(r) = \varepsilon \times \exp\left(\frac{-r^2}{\sigma^2}\right), \tag{11}$$

其中$r \equiv |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$表示$i$–$j$粒子间距， ε为能量尺度，而 σ定义了有效相互作用长度。我们很快将说明，高斯核相互作用也可以看作两个展宽粒子的密度之间的重叠积分；这些粒子的高斯展宽（方差为$\sigma^2/2$），且其中心相距r。

以约化密度 $\rho^* = \rho\sigma^3$和约化温度 $T^* = Tk_\mathrm{B}/\varepsilon$表示时，GCM 在低温区间内具有热力学稳定的固相，$T^* < 0.01$。[31,32] 事实上，尽管 GCM 的形式看似简单，它却展现出一系列有趣且反常的动力学和结构性质，包括等温扩散率和剪切黏度随密度增加而增大，[33] 恒温下的再入压缩熔化和最大冻结温度，[34] 温度和密度趋于零时呈现硬球行为，[30]以及负热膨胀。[35]

2.3 模拟细节和约化单位

这里概述复现本文图表和结果所需的全部细节。除非另有说明，所有结果中的长度、能量和质量均已缩放至 1，$k_\mathrm{B} = \sigma = \varepsilon = m = 1$，其中约化温度 T^*和约化密度 ρ^*唯一确定化学状态。时间以 GCM 的特征时间尺度$t^* = \sqrt{m\sigma^2/\varepsilon}$计量。除一维测试案例外，所有 HhPF 模拟均使用 HylleraasMD 运行。[23] 相应的 GCM 模拟则使用 LAMMPS 进行。[36]

———

一维模拟采用 HhPF 进行计算，使用由两个粒子组成的理想化系统，二者间距为r；计算网格横跨整个模拟盒，包含 2^{11} 个网格点，模拟盒长度为$L \gg \sigma$，实空间网格间距为 0.0073。

进行力比较时，采用粒子数N在 800 到 5250 之间变化的系统，相应的约化密度介于 $\rho^* = 0.1$和 $\rho^* = 0.66$之间；力偏差则对模拟中所有粒子取平均。对于每种网格间距h，均根据各情况下随机粒子构型的单个快照计算力。

固液体系分别由 1458（1372）个粒子构成，对应于 $\rho^* = 0.25$和 $\rho^* = 1.0$

（$\rho^* = 0.12$）情形，其网格间距分别为 $h = 0.2813$ 和 $h = 0.1771$ （$h = 0.352$）。在每种情形中，使用 CSVR 恒温器[37] 将温度保持在 $T^* = 0.001$ ，耦合强度为 $\tau = 0.1$，持续 $n = 5 \cdot 10^4$ 个分子动力学步数，时间步长为 $\Delta t = 0.01$。呈现一级相变的 $\rho^* = 0.25$ 体心立方晶体系统与前文提到的 $\rho^* = 0.25$系统相同；该系统使用 CSVR 恒温器（$\tau = 0.1$）缓慢冷却，在 $n = 10^6$ 个时间步内，从 $T^* = 0.02$ 降至 $T^* = 0.006$，时间步长为 $\Delta t = 0.025$，网格间距为 $h = 0.0703$。GCM 临界温度和熔化潜热是根据具有相同约化密度和相同粒子数的相应 GCM 模拟估算的。

在温度 $T^* = 0.001$ 下，对 $\rho^* = 0.12$ 系统的径向分布函数随数值网格间距的变化进行了监测；系统运行了 $n = 5 \cdot 10^4$ 个分子动力学步数，并采用了变化的网格间距，步长为 $\Delta t = 0.05$。

速度自相关是根据包含 $N = 1041$ 个粒子的系统模拟估算得出的；这些系统的数密度为 $\rho = 8.33$，温度为 $T^* = 0.008$，且 HhPF 滤波宽度在 $\sigma_{\mathrm{hPF}} = 0.1$ 至 $\sigma_{\mathrm{hPF}} = 1.0$ 之间变化。扩散系数则根据 N = 个粒子的模拟计算得出，粒子数为 1458，约化密度在 $\rho^* = 0.1$ 至 $\rho^* = 1.0$ 之间变化。

3 结果与讨论

3.1 哈密顿量混合粒子-场方法与任意有限对势的等价性

正如 Bore 和 Cascella 所证明的，[22] $W[\tilde{\phi}]$ 中密度的二次依赖关系，例如常用的相互作用项

$$W[\tilde{\phi}] = \frac{1}{2\phi_0} \int \mathrm{d}\mathbf{r}\, \tilde{\chi}_{AB} \tilde{\phi}_A(\mathbf{r}) \tilde{\phi}_B(\mathbf{r}), \tag{12}$$

可通过滤波函数建立任意势能形式与 hPF 形式之间的对应关系。这里，$\tilde{\chi}_{AB}$ 是物种A 和B之间的相互作用能参数，而ϕ_0 是整个模拟区域的平均数密度。

下文中，令$K(\mathbf{x}-\mathbf{y})$表示模拟体积上的任意局部函数，该函数几乎处处有限，且绝对可积、平方可积。令相互作用受能量尺度 ε调制，

$$W_K[\tilde{\phi}] = \frac{\varepsilon}{2\phi_0}\iint \mathrm{d}\mathbf{r}\mathrm{d}\mathbf{r}'\,\tilde{\phi}_A(\mathbf{r})K(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\tilde{\phi}_B(\mathbf{r}') = \frac{\varepsilon}{2\phi_0}\int \mathrm{d}\mathbf{r}'\left[\int \mathrm{d}\mathbf{r}\,\tilde{\phi}_A(\mathbf{r})K(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\right]\tilde{\phi}_B(\mathbf{r}'). \quad (13)$$

令 $\mathcal{F}$ 表示傅里叶变换，对内层积分应用卷积定理可得

$$W_K[\tilde{\phi}] = \frac{\varepsilon}{2\phi_0}\int \mathrm{d}\mathbf{r}'\,\tilde{\phi}_B(\mathbf{r}')\mathcal{F}^{-1}\left[\tilde{\phi}_A(\mathbf{k})K(\mathbf{k})\right]. \quad (14)$$

注意到，在周期性边界条件下，任何滤波密度必然是偶函数，而依赖于 $r = |\mathbf{r}-\mathbf{r}'|$ 的对势 $K(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ 为实数且具有对称性，因此傅里叶变换后的卷积必然为实数。应用普朗歇尔定理可得

$$W_K[\tilde{\phi}] = \frac{\varepsilon}{2\phi_0}\int \mathrm{d}\mathbf{k}\,\tilde{\phi}_A(\mathbf{k})K(\mathbf{k})\tilde{\phi}_B(\mathbf{k}). \quad (15)$$

回想一下，$\tilde{\phi}(\mathbf{r}) = \int \mathrm{d}\mathbf{r}'\,\mathcal{G}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\phi(\mathbf{r}')$。结合方程 12，这就建立了倒易空间中的滤波器平方 $\mathcal{G}(\mathbf{k})^2$，与傅里叶变换后的对势 $K(\mathbf{k})$ 之间的对应关系。

3.2 混合粒子–场–高斯核模型等价性的实空间推导

显然，对于任何合适的软核势 $K(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$，都可以在倒易空间中找到滤波函数与对势之间的联系。然而，在傅里叶空间中取平方根，并不能保证所得滤波函数在直接空间中易于表示为闭式表达式，也不能保证所得平方根为实数。不过，高斯函数形式是一个显著的例外：无论进行傅里叶变换还是取指数（在实空间或傅里叶空间中），它都能保持其基本特性。

下文假设滤波长度远小于模拟盒尺寸，$\sigma \ll L$。在此条件下，我们将实空间相互作用积分扩展至 R^3, , 并忽略粒子与其自身周期镜像之间的自相互作用。在这一假设下，高斯滤波的 hPF 相互作用能积分

$$W[\tilde{\phi}] = W_\chi[\tilde{\phi}] + W_\kappa[\tilde{\phi}] = \frac{1}{\phi_0}\int \mathrm{d}\mathbf{r} \sum_{i<j} \tilde{\chi}_{ij}\tilde{\phi}_i(\mathbf{r})\tilde{\phi}_j(\mathbf{r}) + \frac{1}{2\kappa\phi_0}\int \mathrm{d}\mathbf{r} \left(\sum_i \tilde{\phi}_i(\mathbf{r}) - \phi_0\right)^2 \tag{16}$$

在直接空间中变得可以解析求解。

由位于 $\{\mathbf{r}_\ell\}_{\ell=1}^N$ 处的N 个类型为k 的粒子构成的微观数密度为

$$\phi_k(\mathbf{r}) = \sum_{\ell=1}^{N} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\ell), \tag{17}$$

其中滤波后的 密度为

$$\tilde{\phi}_k(\mathbf{r}) = \sum_{\ell=1}^{N} \frac{1}{\sqrt{8\pi^3\sigma^3}} \exp\left[\frac{-(\mathbf{r}-\mathbf{r}_\ell)^2}{2\sigma_{\mathrm{hPF}}^2}\right]. \tag{18}$$

利用高斯乘积法则，$^{38}\mathbf{(r)}\,\tilde{\phi}_j\mathbf{(r)}$ 在 W_χ 项中的乘积可表示为

$$\tilde{\phi}_i(\mathbf{r})\tilde{\phi}_j(\mathbf{r}) = \frac{1}{8\pi^3\sigma_{\mathrm{hPF}}^6} \sum_{k=1}^{M}\sum_{\ell=1}^{N} \exp\left[\frac{-(\mathbf{r}_k-\mathbf{r}_\ell)^2}{4\sigma_{\mathrm{hPF}}^2}\right] \exp\left[\frac{-\left(\mathbf{r}-\left[\frac{\mathbf{r}_k+\mathbf{r}_\ell}{2}\right]\right)^2}{\sigma_{\mathrm{hPF}}^2}\right]. \tag{19}$$

对这类项积分，可得相互作用能积分中的$W\chi$项为

$$\begin{aligned}\int \mathrm{d}\mathbf{r}\,\tilde{\phi}_i(\mathbf{r})\tilde{\phi}_j(\mathbf{r}) &= \frac{1}{8\pi^3\sigma_{\mathrm{hPF}}^6} \sum_{k=1}^{M}\sum_{\ell=1}^{N} \exp\left[\frac{-(\mathbf{r}_k-\mathbf{r}_\ell)^2}{4\sigma_{\mathrm{hPF}}^2}\right] \int \mathrm{d}\mathbf{r} \exp\left[\frac{-\left(\mathbf{r}-\left[\frac{\mathbf{r}_k+\mathbf{r}_\ell}{2}\right]\right)^2}{\sigma_{\mathrm{hPF}}^2}\right] \\ &= \frac{1}{8\sqrt{\pi^3}\sigma_{\mathrm{hPF}}^3} \sum_{k=1}^{M}\sum_{\ell=1}^{N} \exp\left[\frac{-(\mathbf{r}_k-\mathbf{r}_\ell)^2}{4\sigma_{\mathrm{hPF}}^2}\right].\end{aligned} \tag{20}$$

W_κ 项包含三项贡献：常数项贡献一个与模拟盒体积成正比的因子，而交叉项包含形如 $\int \mathrm{d}\mathbf{r}\ \tilde{\phi}_k\mathbf{(r)}$ 的积分；根据归一化的设计，该积分显然等于 $\mathbf{1}$。$\int \mathrm{d}\mathbf{r}\ \tilde{\phi}_k\mathbf{(r)}\tilde{\phi}_k\mathbf{(r)}$ 项则贡献一个

与 $W\chi$ 形式相同的项。

完整地说，相互作用能表示为

$$
\begin{aligned}
W[\tilde{\phi}] = \frac{1}{8\sqrt{\pi^3}\sigma_{\mathrm{hPF}}^3\phi_0} \sum_{i=1}^{K}\sum_{j=i+1}^{K}\sum_{k=1}^{N_i}\sum_{\ell=1}^{N_j} \tilde{\chi}_{ij} \exp\left[\frac{-(\mathbf{r}_k-\mathbf{r}_\ell)^2}{4\sigma_{\mathrm{hPF}}^2}\right], \\
+ \frac{1}{16\sqrt{\pi^3}\sigma_{\mathrm{hPF}}^3\kappa\phi_0} \sum_{i=1}^{K}\sum_{k=1}^{N_k}\sum_{\ell=1}^{N_k} \exp\left[\frac{-(\mathbf{r}_k-\mathbf{r}_\ell)^2}{4\sigma_{\mathrm{hPF}}^2}\right] \\
- \frac{N}{2\kappa},
\end{aligned}
\tag{21}
$$

其中 K 是不同基团的数量，每种基团含有N_k 个粒子。总之，除去一个不影响动力学的常数能量偏移，高斯滤波的 HhPF 对应于一个满足 $\sigma^2 = 4\sigma_{\mathrm{hPF}}^2$ 的 GCM，并且

$$
\varepsilon = \frac{1}{16\sqrt{\pi^3}\sigma_{\mathrm{hPF}}^3\phi_0}\left(2\tilde{\chi}_{ij} + \frac{1}{\kappa}\right). \tag{22}
$$

3.3 网格收敛的 HhPF 可恢复任意 软核对势

滤波 hPF 方法与任意 软局部对势K 之间的对应关系在图 1 中得到了明确展示，其中给出了几个简单的一维示例。耗散粒子动力学（DPD）势为

$$
V_{\mathrm{DPD}}(r_{ij}) = \left(1 - \frac{r_{ij}}{\sigma}\right)^2, \tag{23}
$$

也常用作调制随机 DPD 维纳过程的 $\omega^R(r_{ij})$ 势。此处采用的 Lennard-琼斯势的软核版本形式为

$$
V_{\text{Soft L–J}}(r_{ij}) = \frac{\sigma^{12}}{(r_{ij}^6 + \frac{1}{2})^2} - \frac{\sigma^6}{r_{ij}^6 + \frac{1}{2}}. \tag{24}
$$

在这两种情况下， σ 均表示任意长度尺度。图 1右侧展示了所使用滤波器的倒易空间表示，该表示源自傅里叶

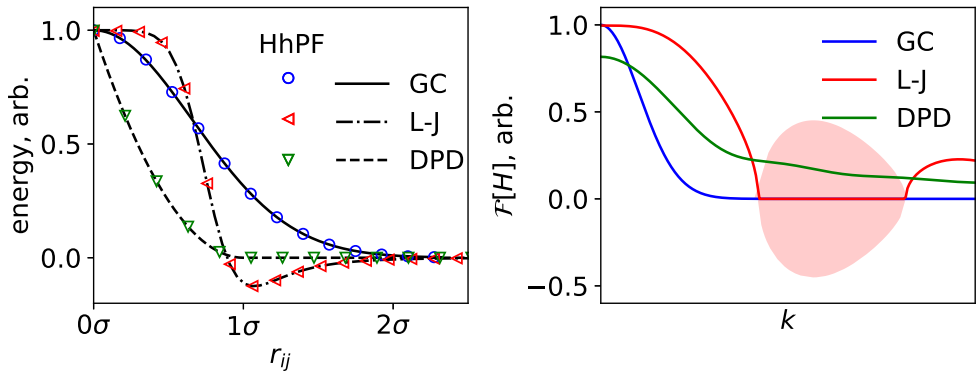


图 1：使用 $\mathcal{F}[V(\mathbf{r}-\mathbf{r}')]$ 的平方根作为滤波器时，滤波后的 hPF 相互作用之间的对应关系示例。左：小网格长度极限下一个一维 HhPF 示例的能量，并与显式粒子间势进行比较。右：所用滤波器的倒易空间表示。红色阴影区域表示软核 Lennard-Jones 滤波器的虚部，其中包含一个快速振荡区域。

变换后的对势的平方根，$H^2(k) = K(k)$。显然，只要使用相应的滤波函数，显式对势的势能就能通过 HhPF 方案以任意精度得到匹配。

值得注意的是，对于软核 Lennard-Jones 势，快速振荡区域（负值的吸引部分）会在网格间距非常小（$h \lesssim 0.005$）时，导致 HhPF 模型出现不稳定性。

3.4 HhPF 和 GCM 的动力学性质

在确立了显式对势与 HhPF 在静态性质上的对应关系后，进一步研究其动力学性质是否匹配也颇有意义。为此，两种方案中的力必须匹配。为了全面考察 HhPF 方案对势导数的还原程度，在本文余下部分，我们将仅关注 GCM 对应关系。图 2 展示了不同网格间距 h 下计算所得力的相对差异。对于所采用的每种网格间距，我们对一系列系统中的所有粒子的力取平均；这些系统涵盖了 $0.1 \leq \rho^* \leq 0.66$ 之间的 46 种不同约化密度。比较模拟盒中所有粒子所受总力的差异时，数值持续减小，这清楚地表明

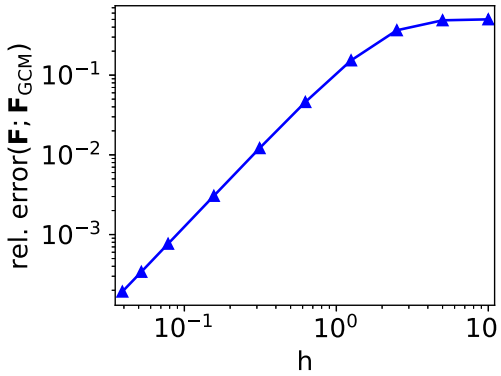


图 2：对于不同网格间距，计算得到的 HhPF 力相对于纯 GCM 力的相对误差。对于所有网格间距，相对误差均在范围 $0.1 \leq \rho^* \leq 0.66$ 内的 46 个不同约化密度值上取平均。

计算所得的 HhPF 力具有完全的旋转和平移不变性，这一点我们此前已指出。[6,22]相对误差的双对数斜率趋近于 1.99 ± 0.01，表明其呈二次依赖关系，rel。error$(\mathbf{F}; \mathbf{F}_{\mathrm{GCM}}) \sim h^2$。

GCM 与 HhPF 方案的能量和力几乎可以达到任意精度的一致，因此现在可以考察高斯滤波 HhPF 模型的结构性质。图 3 展示了若干约化系统密度下的径向分布函数，分别对应面心立方（FCC）晶体（$\rho^* = 0.12$）、体心立方（BCC）晶体（$\rho^* = 0.25$）和流体态（$\rho^* = 1.0$）。已知，前两种结构在指定约化温度 $T^* = 0.001$ 下是 GCM 中的稳定固体。[30,31] 值得注意的是，即使采用较粗的网格间距 $h = 0.352$ （对于 FCC 晶体）和 $h = 0.1771$ （对于液体），HhPF 方案仍能出色地再现这些结构。据我们所知，这是首次对热力学稳定固体进行混合粒子–场模拟。

等温压缩时出现 FCC–BCC–液体转变序列，是 GCM 的典型特征。[30,31]事实上，Stillinger 早在 20 世纪 70 年代就指出，该模型在 250K $\lesssim T \lesssim$ 273 K 温度范围内会表现出负热膨胀和类似水的再入压缩熔化现象。由于在 HhPF 框架中，恒温模拟比恒压模拟更容易进行，因此我们详细考察了固定密度下 BCC 晶体的熔化$\rho^* = 0.25$。图 4 显示了缓慢

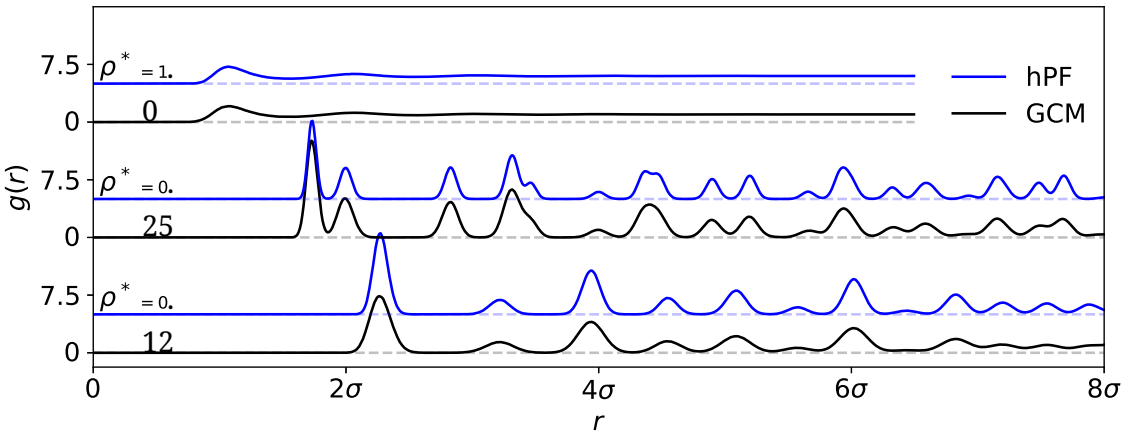


图 3：GCM 模拟的径向分布函数，并与约化密度下相应的 HhPF 结果进行比较， ρ^* 约化温度为 $T^* = 0.001$。上：液体。中：稳定的体心立方晶体构型。下：稳定的面心立方晶体构型。

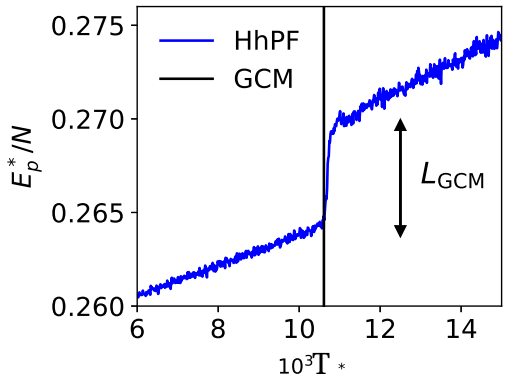


图 4：约化密度为 $\rho^* = 0.25$ 的单原子流体缓慢冷却过程中，每个粒子的约化势能 $E_p^* = E_p/\varepsilon$。红线表示 GCM 液-固相变（转变为体心立方晶体构型）发生时的约化温度。黑色插图表示 GCM模型的熔化潜热。

冷却的液体的每粒子约化势能。曲线尖锐的 S 形特征是一级相变的鲜明标志。HhPF 模型在 $T^* = 0.0107 \pm 0.0001$ 时冻结。这与 Prestipino等人报告的小型 GCM 测试系统在 BCC 构型下缓慢加热时于 $T^* = 0.0106$ 熔化的结果高度吻合。每粒子的约化熔化潜热 L/ε，根据 GCM 在 $L_{\mathrm{GCM}} = 0.00566$ 处的变化计算得出；该变化显示在图 4 的插图中，也与 HhPF 模型中的熔化热相符。

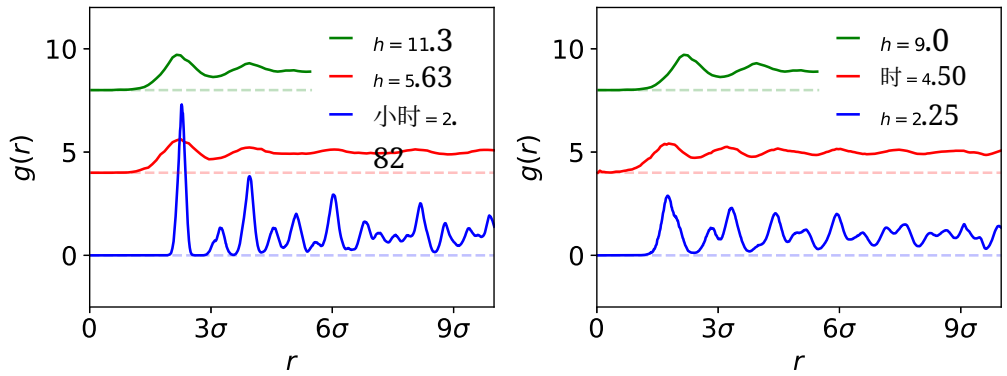


图5：不同网格间距h下 HhPF 的径向分布函数。左：约化密度$\rho^* = 0.12$，约化温度为$T^* = 0.001$。右：约化密度 $\rho^* = 0.25$，约化温度为$T^* = 0.0014$。

相互作用强度的网格依赖性传统 hPF 模型依赖于使用本质上较粗的网格来定义密度场。因此，考察等效性对网格间距h的依赖关系很有意义。较小的网格间距会使$g(r)$与 GCM 几乎无法区分；而在极端情况下，整个模拟盒中只有一个网格点，场必然为常数，因此不可能形成任何结构。因此，合理的推测是，随着h 增大，场相互作用会逐渐减弱。图5展示了这一效应：我们注意到，当网格间距增大到超过 ~ 3 时，此前所示的晶体构型不再稳定，系统转变为有序流体相。进一步增大h 会导致有序性进一步丧失，但$g(0)$周围明显的关联空穴仍然存在。

约化 hPF 单位 由公式 20 可知，对于 HhPF 滤波宽度的任意变化 $\sigma_{\mathrm{hPF}} \to \bar{\sigma}_{\mathrm{hPF}}$，只要将相互作用强度相应缩放 $\sigma^3_{\mathrm{hPF}}/\bar{\sigma}^3_{\mathrm{hPF}}$，就能使有效约化温度保持不变，同时将约化密度缩放 $\bar{\sigma}^3_{\mathrm{hPF}}/\sigma_{\mathrm{hPF}}$。因此，要探究 HhPF 模型在不同滤波宽度下的动力学，只需改变约化密度 ρ^*。

为了说明 hPF 模拟中的典型条件对应于 GCM 的哪些约化性质，我们考虑环境条件下的水模拟盒。在

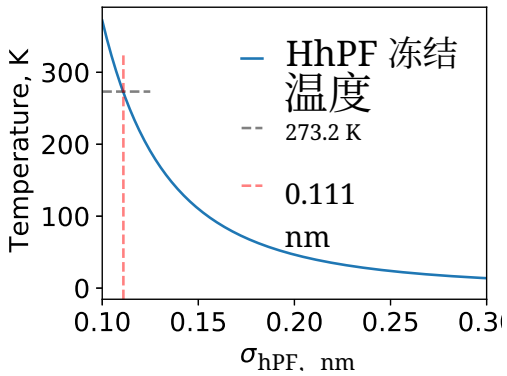


图6：密度为 $\rho = 10^3 \mathrm{kg\ m^{-3}}$、压力为 1atm。时，HhPF 粗粒化水的冻结温度随滤波宽度 σ_{hPF} 的变化。

常用的 Martini[39] 四比一重原子粗粒化层级中，水由数密度为 $\rho = 8.33 \mathrm{nm^{-3}}$ 的粗粒化珠子表示。采用约为 $\sigma_{\mathrm{hPF}} \approx 0.25$ nm 的滤波宽度，先前研究表明，这一宽度能够很好地近似未滤波的正则系综 hPF，[23]对应于 $\sigma \approx 0.5$。使用 $\kappa^{-1} \approx 8RT$，已知其能够模拟粒子-粒子粗粒化分子动力学模拟中的密度涨落，[20] 这对应于 $\rho^* \sim 1$ 和 $T^* \sim 0.01$。因此，本文展示的条件可代表 HhPF 框架下模拟的典型条件。采用这一滤波宽度时，水的冻结温度约为 28 K。若要使粗粒化水的冻结温度达到 273.2 K，则需要采用 $\sigma_{\mathrm{hPF}} \approx 0.111 \mathrm{nm}$ 的滤波宽度，见图6。

动量传递 现在，我们通过比较两种不同模型中两个粒子的碰撞，进一步证明 HhPF 的微观动力学与 GCM 的微观动力学等价。首先，由于 HhPF 是一种软核模型，我们预计系统会根据动能呈现两种不同的散射机制。考虑一个动能为 $E_k = p^2/2m$ 的粒子，以碰撞参数 b（图7）撞向一个静止粒子。只要 E_k 小于粒子完全重叠时对应的势能 $V_{\mathrm{ext}}(0)$，$b = 0$ 散射事件就会完全弹性，入射粒子的全部动量都会传递给目标粒子。当 $E_k > V_{\mathrm{ext}}(0)$ 时，入射粒子会穿过目标粒子，只根据

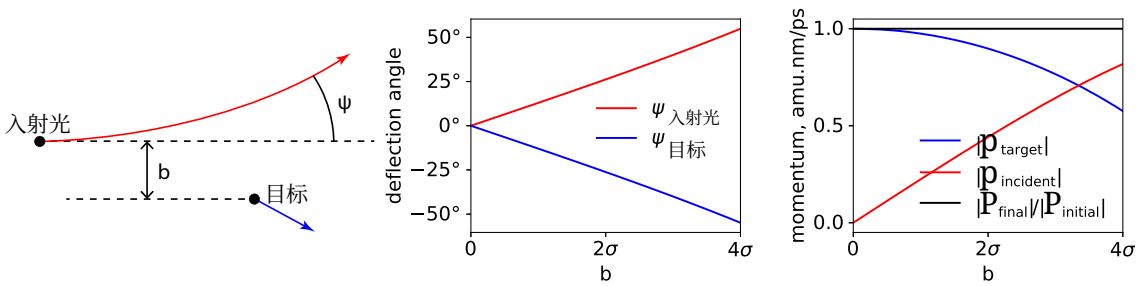


图7：在实验室参考系中，使用等质量粒子进行简单双粒子散射时，偏转角 ψ 和动量传递随碰撞参数 b 的变化。这里采用低温条件，即$E_{\mathrm{K}} \ll \varepsilon$，也就是说，动能不足以克服粒子完全重叠时的能量。

$E_k/V_{\mathrm{ext}}(0)$ 的比值传递部分动量。无论如何，HhPF 方程都能保证正确的微观动力学，并严格守恒总动量（图7）。

输运性质 作为最后一项展示，我们考察了文献22中报道的 HhPF 扩散系数对温度的非平凡依赖性；这种依赖性与系统中粒子的散射性质有关，并且与 GCM 的行为完全一致。在低密度低温极限下，随着密度增加，GCM 的扩散速率降低，这符合稀流体模型的预期。然而，在临界约化密度$\rho^* = \pi^{-3/2}$附近会出现一个拐点，趋势随之逆转：随着约化密度增加，自扩散也随之增强。[40] 图8（左）展示了 HhPF 方法下的对应行为。Mausbach 和 May 此前已报道 GCM 具有相似的趋势：扩散先降低，随后近似线性增加。[40,41] 随着进一步压缩，扩散常数D^* 预计会继续增加，此时 GCM 将趋近于所谓的“无限密度理想气体极限”。[32]

图8（右）还展示了不同 HhPF 滤波宽度下的归一化速度自相关函数（VACF）。如前所述，HhPF 系统的状态完全由约化密度和温度决定。不过，考虑密度保持恒定（非约化） ρ、而 σ_{hPF}变化的情况，或许更有助于理解；这在 hPF-MD 模拟环境中也更为自然。我们注意到，增大滤波宽度会迅速消除任何

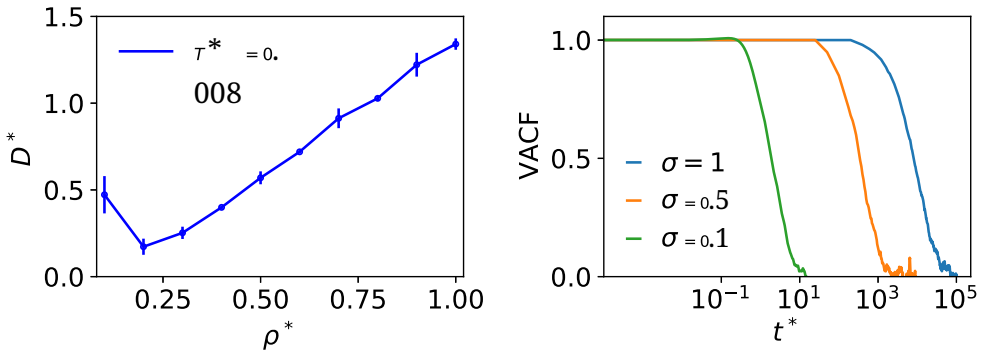


图8：左：在不同约化密度 ρ^* 下、约化温度为 $T^* = 0.008$时计算得到的 HhPF扩散常数 D^*。右：不同 HhPF 滤波宽度 σ_{hPF}下，归一化速度自相关函数随约化时间 t^*的变化。

形式的动力学结构，因为 VACF 在 $t > 10^3 t^*$ 之前保持恒定。然而，在小-σ_{hPF}范围内，当平均自由程的特征时间趋近于 1 t^* 时，清晰的关联便会恢复。

4 讨论与结论

hPF 模型缺乏排除体积和位阻效应，一方面可以被视为其优势；hPF 势的平滑性允许粒子重叠，使模拟能够轻易避开困扰传统生物物质自组装分子动力学模拟的动力学陷阱。另一方面，这严重限制了模型描述某些重要生物软物质效应的能力。例如，磷脂层状凝胶相被认为对描述细胞表面富含胆固醇的脂质微区（即所谓的脂筏）以及细胞信号传导都很重要。[42,43] 因此，彻底阐明 hPF 方案中存在何种程度的关联，以及哪些因素决定其出现，具有重要意义。本文所呈现的结果澄清了 HhPF 并未引入任何平均场近似。相反，该模型通过有限双体势精确再现了相互作用粒子系统的行为。因此，HhPF 模型必须严格遵守所有力学守恒定律，尤其是总能量守恒和动量守恒。此外，碰撞粒子必须将动量变化至一个最大可能值，该值取决于粒子间达到最大重叠时的势能。

其动量变化至一个最大可能值，该值取决于粒子间达到最大重叠时的势能。

通过可调长度尺度参数 σ 改变 HhPF 中粒子对关联强度的可能性，使其成为传统粗粒化模拟策略的一种颇具吸引力的互补替代方案；传统策略依赖 Martini模型等对势。[5,39,44] 事实上，通过实时 改变粗粒化参数，例如可以快速获得接近平衡的自组装生物物质结构，然后在开始更精确的热力学采样之前“开启”关联。

我们注意到，更一般的 HhPF 形式体系完整地涵盖了传统 hPF。事实上，在 hPF 中，通过直接的 CIC操作在粗网格上构建的密度函数，也可以通过卷积运算（公式 3）来定义：首先将未滤波密度写成以各原子位置为中心的狄拉克δ函数之和：

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \tag{25}$$

并将滤波函数定义为三角分布，再在选定的粗网格上对其进行估算。使用常规 CIC分配和滤波器 $\mathcal{G} = \delta(\mathbf{x})$ 也能达到相同效果。因此，与 HhPF 一样，hPF方案必须遵守粒子相互作用系统的所有守恒定律。在这方面，hPF 的一个局限在于计算网格的数值导数与粒子力直接耦合。这意味着改变网格间距会改变分子间作用力的作用范围和强度。正如本文所示，对于致密系统，使用粗网格会导致相互作用固有地减弱，使 hPF 系统性地处于关联较弱的状态，因此其行为类似于平均场模型。

在 hPF 中，从类似平均场的状态转变为通过网格细化产生关联的状态，需要系统地重新优化 χ 相互作用参数。尽管我们最近提出了一种高效执行此类优化的方法，[6] 但它仍然是一项耗费成本的工作——

在恒压模拟中，这一问题会大幅加剧，因为模拟盒体积可以改变；原则上，每进行一次盒子重缩放步骤，正则系综 hPF 势都会随之改变。在这方面，HhPF 形式体系为确定承受任意压力耦合的系统的性质提供了更为坚实的理论基础。

一般而言，对于仅存在排斥力的单原子系统模型（例如 GCM），相共存是不可能实现的，因为可以证明其状态方程是单调的。[45] 最近，Sevink 等人[46] 提出了一种经修改的 hPF 哈密顿量，以实现相共存：用细胞模型或 Carnahan–Starling 项替代二次不可压缩项。在本文所提出的框架中，hPF 中实现相共存徒劳无功这一点变得更加明确，因为哈密顿量中的两项在函数形式上相同（仅相差一个乘法常数）。然而，正如我们所展示的，实际上并不需要改变哈密顿量——只需稍微改变滤波器即可，例如使用求和

$$H(\mathbf{x}) \propto \varepsilon \exp\left(-\frac{\mathbf{x}^2}{\sigma^2}\right) - \exp\left(-\frac{\mathbf{x}^2}{\Sigma^2}\right), \tag{26}$$

其中 $\Sigma > \sigma$ 和 $\varepsilon > 1$。这样便会引入类 Lennard-Jones 长程吸引，同时在近距离处存在（有限的）硬核排斥，从而有可能形成范德瓦耳斯环，实现液–汽共存。

最后，我们指出本研究所揭示的一种可能性。由于 HhPF 可以严格等同于成对相互作用模型，因此有望采用自底向上粗粒化技术进行参数优化。这些技术（例如力匹配）[47] 此前被认为不适用于 hPF，因为人们认为该模型无法有效地从对势中恢复微观非键相互作用。目前，文献中唯一提出的用于寻找 $\tilde{\chi}_{k\ell}$-参数的自动算法，是一种基于贝叶斯优化的无导数黑箱优化方法。[6] 采用更传统的自底向上策略，有望降低 hPF 参数的计算成本。

将参数优化的计算量降低了几个数量级。

5 数据可用性声明

本研究中用于生成所有结果的完整代码可在 HylleraasMDcode 的 GitHub 仓库中免费公开获取：https://github.com/Cascella-Group-UiO/HyMD。

6 致谢

本研究得到了挪威研究理事会通过卓越中心*Hylleraas*量子分子科学中心（资助编号 262695）、挪威超级计算计划（NOTUR）（资助编号 NN4654K），以及德国研究联合会（DFG）在 TRR-146 的 B5 项目（项目编号 233630050）中的资助。

参考文献

(1) Daoulas, K. C.; Müller, M. 平均场模拟中的单链：准瞬时场近似及与蒙特卡罗模拟的定量比较。《化学物理杂志》**2006**，*125*，184904。

(2) Daoulas, K. C.; Müller, M.; de Pablo, J. J.; Nealey, P. F.; Smith, G. D. 多组分聚合物体系的形态：平均场单链模拟研究。《软物质》**2006**,*2*, 573–583.

(3) Milano, G.; Kawakatsu, T. 致密聚合物体系的混合粒子-场分子动力学模拟。《化学物理杂志》**2009**, *130*, 214106.

(4) Milano, G.; K awakatsu, T.; Nicola, A. D. A. 混合粒子–场分子动力学方 p-

法：构建生物膜高效粗粒化模型的途径。*Phys. Biol.* **2013**,*10*, 045007.

(5) de Jong, D. H.; Singh, G.; Bennett, W. F. D.; Arnarez, C.; Wassenaar, T. A.; Schäfer, L. V.; Periole, X.; Tieleman, D. P.; Marrink, S. J. 改进的 Martini 粗粒化蛋白质力场参数。《化学理论与计算杂志》**2013**，*9*，687–697。

(6) Ledum, M.; Bore, S. L.; Cascella, M. 利用机器学习自动确定混合粒子-场参数。*Mol. Phys.* **2020**，*118*，e1785571。

(7) De Nicola, A.; Soares, T. A.; Santos, D. E.; Bore, S. L.; Sevink, G. A.; Cascella, M.; Mi- lano, G. 脂质A变体的聚集：混合粒子-场模型。*Biochim. Biophys.Acta***2021**, *1865*，129570，生物源、混合型和合成囊泡。

(8) Soares, T. A.; Vanni, S.; Milano, G.; Cascella, M. 面向生物膜动力学与重塑的化学分辨计算机模拟。《物理化学快报》**2017**，*8*，3586–3594。

(9) Sevink, G. J. A.; Schmid, F.; Kawakatsu, T.; Milano, G. 将基于网格单元的流体动力学与混合粒子-场模拟相结合：对结构形成动力学进行高效且真实的模拟。《软物质》**2017**，*13*，1594–1623。

(10) Pizzirusso, A.; De Nicola, A.; Sevink, G. J. A.; Correa, A.; Cascella, M.; Kawakatsu, T.; Rocco, M.; Zhao, Y.; Celino, M.; Milano, G. Triton X-100 对生物膜的增溶机制：对三阶段模型的计算研究。《物理化学化学物理》**2017**，*19*，29780–29794。

(11) Zhu, Y.-L.; Lu, Z.-Y.; Milano, G.; Shi, A.-C.; Sun, Z.-Y. 用于聚电解质体系的混合粒子–场分子动力学模拟。《物理化学化学物理》**2016**，*18*，9799– 9808。

(12) Kolli,H. B.; deNicola, A.; Bore,S. L.; Schäfer, K.; Diezemann, G.; Gauss, J.; Kawakatsu, T.; Lu, Z.-Y.; Zhu, Y.-L.; Milano, G.; Cascella, M. 水环境中带电两亲分子的混合粒子-场分子动力学模拟。《化学理论与计算杂志》**2018**，*14*，4928–4937。

(13) Bore, S. L.; Kolli, H. B.; Kawakatsu, T.; Milano, G.; Cascella, M. 非均匀电介质中驱动粒子动力学的介观静电学。《化学理论与计算杂志》**2019**，*15*，2033–2041。

(14) Bore, S. L.; Milano, G.; Cascella, M. 用于肽链构象动力学的混合粒子-场模型。《化学理论与计算杂志》**2018**，*14*，1120–1130。

(15) Munaò, G.; Pizzirusso, A.; Kalogirou, A.; De Nicola, A.; Kawakatsu, T.; Müller-Plathe, F.; Milano, G. 二氧化硅-聚苯乙烯纳米复合材料中的分子结构和多体平均力势。《纳米尺度》**2018**，*10*，21656–21670。

(16) Zhao, Y.; Byshkin, M.; Cong, Y.; Kawakatsu, T.; Guadagno, L.; De Nicola, A.; Yu, N.; Milano, G.; Dong, B. 聚合物熔体中碳纳米管的自组装：通过混合粒子-场分子动力学模拟结构和电学行为。《纳米尺度》**2016**，*8*，15538–15552。

(17) Schneider, L.; Müller, M. 软粗粒化聚合物材料的多架构蒙特卡罗（MC）模拟：软粗粒化蒙特卡罗加速（SOMA）。《计算物理通讯》**2019**，*235*，463–476。

(18) Hockney, R. W.; Eastwood, J. W. 使用粒子的计算机模拟；CRC出版社，1988 .

(19) Zhao,Y.; De Nicola, A.; Kawakatsu, T.; Milano, G. 混合粒子-场分子动力学模拟：并行化与基准测试。《计算化学杂志》**2012**，*33*，868–880。

(20) De Nicola, A.; Zhao, Y.; Kawakatsu, T.; Roccatano, D.; Milano, G. 混合粒子场

生物磷脂的粗粒化模型。《化学理论与计算杂志》**2011**，*7*，2947– 2962。

(21) Vogiatzis, G. G.; Megariotis, G.; Theodorou,D.N.基于状态方程的滑移弹簧模型，用于缠结聚合物动力学。《大分子》**2017**, *50*, 3004–3029.

(22) Bore, S. L.; Cascella, M. 哈密顿量与无混叠的混合粒子–场分子动力学。《化学物理杂志》**2020**, *153*, 094106.

(23) Ledum, M.; Sen, S.; Li, X.; Carrer, M.; Feng, Y.; Cascella, M.; Bore, S. L. HylleraasMD：一种基于区域分解的混合粒子-场软件，用于软物质的多尺度模拟。*ChemRxiv* **2021**,

(24) Darden, T.; York, D.; Pedersen, L. 粒子网格埃瓦尔德法：一种用于大型系统埃瓦尔德求和的 N log(N) 方法。《化学物理杂志》**1993**, *98*, 10089–10092.

(25) Karasawa, N.; Goddard III, W. A. 晶格求和的收敛加速。《美国物理化学杂志》**1989**, *93*, 7320–7327.

(26) Shi, B.; Sinha, S.; Dhir, V. K. 利用粒子-粒子粒子-网格法对水的密度和表面张力进行分子动力学模拟。《化学物理杂志》**2006**, *124*, 204715.

(27) in't Veld, P. J.; Ismail, A. E.; Grest, G. S. 将埃瓦尔德求和应用于长程色散力。《化学物理杂志》**2007**, *127*, 144711.

(28) Laradji, M.; Guo, H.; Zuckermann, M. J. 良溶剂中聚合物刷的非晶格蒙特卡罗模拟。《物理评论*E*》**1994**, *49*, 3199.

(29) Pike, D. Q.; Detcheverry, F. A.; Müller, M.; de Pablo, J. J. 理论指导下的聚合物系统粗粒化模拟。《化学物理杂志》 **2009**，*131*，084903。

(30) Stillinger, F. H. 高斯核系统中的相变。《化学物理杂志》**1976**，*65*，3968–3974。

(31) Prestipino, S.; Saija, F.; Giaquinta, P. V. 高斯核模型的相图。《物理评论E》 **2005**, *71*, 050102。

(32) Lang, A.; Likos, C.; Watzlawek, M.; Löwen, H. 高斯核模型的流体相和固相。《凝聚态物理杂志》**2000**, *12*, 5087.

(33) Mausbach, P.; May, H.-O. 高斯核模型流体中的输运异常。《物理化学杂志》**2009**, *223*, 1035–1046.

(34) Stillinger, F. H.; Weber, T. A. 通过分子动力学模拟研究高斯核模型中的熔化和冻结。《化学物理杂志》 **1978**, *68*, 3837–3844.

(35) Stillinger, F. H.; Stillinger, D. K. 高斯核模型中的负热膨胀。《物理学 *A*：统计力学及其应用》**1997**, *244*, 358–369.

(36) Thompson, A. P.; Aktulga, H. M.; Berger, R.; Bolintineanu, D. S.; Brown, W. M.; Crozier, P. S.; in 't Veld, P. J.; Kohlmeyer, A.; Moore, S. G.; Nguyen, T. D.; Shan, R.; Stevens, M. J.; Tranchida, J.; Trott, C.; Plimpton, S. J. LAMMPS——一种灵活的模拟工具，可用于原子、介观和连续尺度上的基于粒子的材料建模。《计算物理通讯》**2022**, *271*, 108171.

(37) Bussi, G.; Donadio, D.; Parrinello, M. 通过速度重标度实现正则系综采样。《化学物理杂志》**2007**, *126*, 014101.

(38) Boys, S. F. 电子波函数-I：一种计算任意分子系统定态的通用方法。*P. Roy. Soc. Lond. A Mat.* **1950**, *200*, 542–554.

(39) Marrink, S. J.; Risselada,H. J.; Yefimov, S.; Tieleman, D. P.; De Vries, A. H. MARTINI力场：用于生物分子模拟的粗粒化模型。《物理化学杂志B辑》**2007**, *111*, 7812–7824.

(40) Mausbach, P.; May, H.-O. 高斯核模型液体中的静态和动态反常。《流体相平衡》**2006**, *249*, 17–23.

(41) Sun, H.; Wang, Y. 硬球和软球模型中纳米尺度粒子的自扩散。《胶体与聚合物科学》**2020**, *298*, 579–585.

(42) Simons, K.; Toomre, D. 脂筏与信号转导。《自然综述：分子细胞生物学》**2000**，*1*，31–39。

(43) Lingwood, D.; Simons, K. 脂筏作为一种膜组织原则。《科学》**2010**，*327*，46–50。

(44) Souza, P. C.; Alessandri, R.; Barnoud, J.; Thallmair, S.; Faustino, I.; Grünewald, F.; Patmani- dis, I.; Abdizadeh, H.; Bruininks, B. M.; Wassenaar, T. A. 等。Martini 3：用于粗粒化分子动力学的通用力场。《自然·方法》**2021**，*18*，382–388。

(45) Mladek, B. M.; Fernaud, M.; Kahl, G.; Neumann, M. 关于广义高斯核模型的热力学性质。《凝聚态物理》**2005**,

(46) Sevink, G. J. A.; Blokhuis, E. M.; Li, X.; Milano, G. 高效且真实地模拟相共存。《化学物理杂志》**2020**，*153*，244121。

(47) Izvekov,S.; Voth, G. A. 生物分子系统的多尺度粗粒化方法。《物理化学杂志*B*辑》**2005**，*109*，2469–2473。