arXiv:2305.03838v1 [cond-mat.soft] 5 May 2023

理解尺寸多分散模型成玻璃体中的交换蒙特卡洛算法

Niklas K¨uchler 和 J¨urgen Horbach
Institut für Theoretische Physik II: Weiche Materie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Universitätsstraße 1, 40225 Düsseldorf, Germany(日期：2023年5月9日)

通过在分子动力学（MD）模拟中加入交换蒙特卡洛（SMC），研究了多分散模型成玻璃体的动力学。分析了 SMC 算法的三种变体，并考察其收敛性和性能。我们阐明了低温下结构弛豫大幅加速背后的微观机制。当交换扫描之间的时间尺度显著大于特征微观时间尺度时，该机制表现为均方位移逐步增加。与牛顿动力学相比，采用混合MD-SMC动力学时，玻璃化转变温度更低，且局域化长度呈现不同的温度依赖性。

I. 引言

交换蒙特卡洛（SMC）算法 [1–3] 已被证明能够有效地使具有尺寸多分散性的形成玻璃的液体达到平衡 [4–15]。SMC 引入了尝试交换粒子直径的试探性移动。将其与传统的正则系综蒙特卡洛（MC）或分子动力学（MD）模拟相结合，可实现一种动力学过程，其中粒子的位置变化伴随着其直径的涨落。Ninarello 等人 [5] 对一种模型进行了优化，使其适用于混合 MC-SMC 或 MD-SMC 动力学，从而获得超稳定的非晶固态。这些状态与形成结构玻璃的液体实验中实现的状态相当，并且远非任何传统 MC 或 MD 模拟所能达到。

除了如何生成充分平衡的样本这一问题之外，对混合 MC-/MD-SMC 动力学的研究还被用于探讨玻璃化转变的基本方面。SMC 能够在冻结构型上对正则系综进行适当采样（另见下文），因此其使用不会影响处于平衡态的液体和非晶固态的热力学性质。基于这一事实，Wyart 和 Cates [16] 认为，通过 SMC 观察到的动力学加速，与那些以不断增长的静态长度尺度解释玻璃化转变的理论并不一致。通过分析软球和硬球系统的 Hessian 矩阵，Brito 等人 [8]将 SMC 导致的加速与软弹性模态的出现联系起来。他们还证明，堵塞转变会因 SMC 而发生显著改变。Gopinath等人 [14] 对二维多分散软球系统开展了一项有趣的模拟研究，提出了一种交换模型，其中只有选定比例的粒子能够与相邻粒子进行局部交换。作者将由此产生的“缺陷扩散”解释为一种动力学约束晶格模型。对于这类晶格系统，动力学约束的 East模型中，Guti´errez等人 [17] 表明，交换移动会抑制动力学非均匀性，这一点在多分散结构玻璃中也同样可以观察到。

SMC 动力学还在动态理论框架下得到了研究；这些理论通过改变温度 T 或堆积密度 η等控制参数，预测液体向非遍历非晶固体的转变。在这一框架下，Szamel [18, 19] 在二元硬球系统的模式耦合理论（MCT） [20] 方程中加入了交换项。这里，MCT 预测在临界堆积分数 η_c 处发生液体 — 固体转变，而该临界值取决于硬球组分的尺寸比。在没有交换时，η_c 约为 0.515；加入交换后，则升高至约 0.535。值得注意的是，Ikeda 等人 [21, 22]在复制液体理论框架下也发现了类似的玻璃化转变偏移。动态 MCT 转变与笼效应密切相关，即每个粒子都被定位在由相邻粒子形成的笼中。根据 MCT，在非遍历固态中，粒子被困在各自的笼内。然而，当堆积密度降低至 η_c （或温度升高至临界 T_c）时，表征粒子在笼内定位程度的长度l 会增加并趋近于临界值 l_c ；在该临界值处，非晶固体变得不稳定并转变为液体状态。从这个意义上说， l_c 可以根据非晶固体的林德曼判据 [20] 来解释。值得注意的是，Szamel 的 MCT 以及 Ikeda 等人的复制方法都表明，与没有交换时相比，加入交换后 l_c 的值会显著减小。

后者的理论方法预测，交换会导致笼动力学发生改变，并使动力学玻璃化转变发生偏移。然而，这些研究并未提供微观图像来说明交换如何在不影响系统静态平衡性质的情况下改变粒子的结构弛豫。在本研究中，我们对一种多分散模型玻璃形成体进行混合 MD-SMC 模拟，以探讨这一问题，并阐明交换为何会如此显著地加快动力学。

我们工作的一个核心思路，是将直径涨落的影响与粒子的牛顿动力学区分开来。为此，我们首先考虑在给定的平衡构型上应用交换移动，同时固定粒子的位置。

我们讨论了不同的 SMC 算法，其区别在于选择进行直径交换的粒子对时所用的提议概率。特别是，我们发现，尺寸偏置 SMC 方案（或参考文献 [23]中的交换扇区方案）只选择直径相近的粒子对，比随机选择一对粒子的标准 SMC 更高效。通过直径相关函数，我们估算了在固定粒子位置下使直径构型达到热化所需的交换扫描次数 s_{rel}（这里一次扫描对应 N 次试探交换，其中 N 为粒子数）。在低温下，对于尺寸偏置 SMC，我们发现 $s_{\mathrm{rel}} \approx 3$；对于标准 SMC，则发现 $s_{\mathrm{rel}} \approx 13$。随后，我们在第二步中考虑完整的混合 MD-SMC 动力学，并利用这些信息。首先，我们展示了 MD-SMC 无需另设恒温器，便可恰当地调节系统温度。接着，为研究结构弛豫，我们改变交换扫描之间的时间 t_{MD}。我们确定了“物理上”（但在计算上并非如此）效率最高的 MD-SMC 方案：每隔 Δt 个积分时间步长执行 s_{rel} 次扫描，即 $t_{\mathrm{MD}} = \Delta t$。在低温下选择足够大的 t_{MD}，便能推断交换移动的影响。经过 s_{rel} 次扫描后，直径置换瞬间为每个粒子施加新的笼几何结构。随后，在接下来的 MD 阶段，粒子会在微观时间尺度上转移到新的平均位置。从这个意义上说，这一机制解释了动力学为何会大幅加速。例如，这一机制体现在均方位移（MSD）的平台阶跃上。当选择 $t_{\mathrm{MD}} = \Delta t$ 时，MSD 的阶梯状行为会转变为连续增长。在后一种情况下，与模式耦合理论预测一致，我们发现，与纯牛顿动力学相比，玻璃化转变温度降低，同时临界定位长度 l_c 也更小。

下一节（第二节）介绍相互作用模型和模拟细节。第三节在粒子坐标固定的假设下阐述 SMC 理论。此外，我们还介绍三种不同的 SMC 方案，它们在选择用于交换试探移动的粒子对时有所不同。第四节中，我们研究在粒子构型固定时，使用 SMC 进行粒子直径弛豫的动力学。第五节分析完整的混合MD-SMC动力学。最后，我们在第六节总结全文。

II. 模型与模拟细节

A. 模型

相互作用模型。 本文采用的多分散玻璃形成系统模型由 Ninarello 等人 [5]提出。我们考虑 N 个直径各异的粒子 $\sigma = \sigma_1, \ldots, \sigma_N$，它们具有相同质量 m，位于体积为 $V = L^3$的立方盒中，并采用周期性边界条件。如下文所述，直径按照概率密度 f选取。下文分别用向量$\mathbf{r}_i$和$\mathbf{p}_i$ $i = 1, \ldots, N$表示粒子的位置和动量。粒子 i 的速度$\mathbf{v}_i$ 由$\mathbf{v}_i = \mathbf{p}_i/m$给出。粒子按照哈密顿运动方程运动，其哈密顿函数为 $H = K + U$。这里，$K = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{p}_i^2/m$ 是动能，总势能 U 可写为

$$U = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^{N} u(r_{ij}/\sigma_{ij}), \tag{1}$$

$$u(x) = u_0 \left(x^{-12} + c_0 + c_2 x^2 + c_4 x^4\right) \Theta(x_c - x), \tag{2}$$

其中，函数 u 描述粒子对（i, j）之间的相互作用，它们相距 $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$。$u$ 的自变量按“相互作用直径” σ_{ij} 进行缩放，该直径与直径 σ_i 和 σ_j有关，具体如下所述。利用 Heaviside阶跃函数 Θ，引入无量纲截断值 $x_c = 1.25$。能量单位定义为 u_0。常数 $c_0 = -28/x_c^{12}$、$c_2 = 48/x_c^{14}$和 $c_4 = -21/x_c^{16}$确保 u 在 x_c 处连续，并且截至二阶导数均连续。

相互作用直径 σ_{ij} 使粒子直径呈现非加和性，

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \left(1 - 0.2|\sigma_i - \sigma_j|\right), \tag{3}$$

这是抑制模型中结晶和相分离的重要因素 [5]。使用交换蒙特卡洛时，这一点尤为重要，因为该算法能够使样本在极低温度下达到平衡；在此条件下，直径具有加和性的模型越来越容易发生结晶。

多分散性。现在我们说明如何选择粒子直径 σ_i。直径的目标分布 f 由概率密度定义为

$$f(s) = \begin{cases} A s^{-3}, & \sigma_{\mathrm{m}} \le s \le \sigma_{\mathrm{M}}, \\ 0, & \text{otherwise.} \end{cases} \tag{4}$$

这里引入最小直径 σ_{m} 和最大直径 σ_{M}。归一化条件 $\int f(s)\, ds = 1$确定了 $A = 2/(\sigma_{\mathrm{m}}^{-2} - \sigma_{\mathrm{M}}^{-2})$。长度单位定义为直径的期望值，即 $\bar{\sigma} = \int \sigma f(\sigma)\, d\sigma$。这意味着 $\sigma_{\mathrm{M}} = \sigma_{\mathrm{m}}/(2\sigma_{\mathrm{m}} - 1)$。分布 f还剩一个自由度，由选择 $\sigma_{\mathrm{m}} = 0.725$确定。于是，上界为 $\sigma_{\mathrm{M}} = 29/18 = 1.61$，振幅为 $A = 29/22 = 1.318$。多分散度 δ 可通过 $\delta^2 = \int (s - \bar{\sigma})^2 f(s)\, ds/\bar{\sigma}^2$定义，因此 $\delta \approx 22.93\%$。在我们的工作中，比值 $\sigma_{\mathrm{M}}/\sigma_{\mathrm{m}} = 20/9 = 2.2$ 与参考文献 [5]报告的 2.219 相差不到 0.24%。

确定性直径选择。 在参考文献 [5]中，直径 σ 是从密度 f中随机独立选取的。与这种随机方法不同，

我们采用确定性方法，并在参考文献 [15]中将其与随机方法进行了广泛比较。确定性方法具有以下优点：(i) 对于任意系统尺寸 N，都使用“最具代表性的样本” [24]，因此有限尺寸效应更小。这样可以避免统计离群值。这对于低温下形成玻璃的液体尤为重要，因为它们对密度涨落非常敏感。(ii) 直径的直方图比采用随机方法时更快收敛至 f。(iii) 这种方法排除了直径中的淬火无序；否则，这种无序会存在并叠加在样本间涨落之上。不过，最后这一点对我们的分析并不重要，因为本文不研究样本间涨落。

对于确定性方法， N 直径按如下方式构造。第一步，我们沿累积分布函数 $F(s) = \int_{-\infty}^{s} f(\sigma)\, d\sigma$ 的值域 $[0,1]$ 引入 $N+1$ 个等距节点 $h_i = i/N$，$i = 0,\ldots,N$。由于 F 严格单调，因此将其限制在 $[\sigma_m, \sigma_M]$ 上时是双射，故其原像 $s_i = F^{-1}(h_i)$ 定义良好。最后，通过 $\sigma_i^3 = N\int_{s_{i-1}}^{s_i} \sigma^3 f(\sigma)\, d\sigma$ 定义直径 σ_i。该方案为每个样本提供相同的一组直径。更多详情请参见参考文献 [15]。

B. 模拟细节

模拟方法。在所有模拟样本中，数密度固定为 $N/V = 1$。温度 T用作控制参数。对于包含分子动力学（MD）模拟的部分，我们采用速度形式的 Verlet 算法，以时间步长 $\Delta t = 0.01\, t_0$对运动方程进行数值积分。这里，$t_0 = \bar{\sigma}\sqrt{m/u_0}$ 定义时间单位。最后，对于如 [10], 中所述、结合 MD 与 SMC 的混合方案（MD-SMC），每经过 t_{MD} 的 MD 动力学模拟时间，我们就进行 $N \times s$ 次基本 SMC 试验。这里， N 次试验构成一次扫描，因此 s 以一种与系统尺寸无关的方式定义了 SMC 密度。一次基本 SMC 试验是指尝试按照 Metropolis 准则交换一对粒子的直径。选择哪些 $N(N-1)/2$ 粒子对取决于提议概率（也称为先验概率），它定义了具体的 SMC 变体。第 III 节将讨论三种不同的变体。除非另有说明，我们采用标准SMC变体，即随机选择一对粒子。

平衡方案。 为使样本达到平衡，我们采用混合 MD-SMC 方案，并使用 $t_{\mathrm{MD}} = 0.25$ 和$s = 1$。仅在平衡化期间，我们才将系统与 Lowe-Andersen 恒温器 [25] 耦合，该恒温器适用于相同质量 m，频率为 $\Gamma_{\mathrm{T}} = 4$，截断值为 $R_{\mathrm{T}} = x_c$。对于不同的系统尺寸（以粒子数 $N = 256$、500、2048 和 8000 指定），我们分别制备 60 个样本。每个样本均按照以下方案在不同温度 T 下进行平衡化。首先，按上一小节所述指定 N 直径。将粒子放置在立方盒（边长为L）内的面心立方晶格上；当所有自然数 n均满足 $N \neq 4n^3$ 时，最终会形成空穴。速度$\mathbf{v}_i$ 初始化为绝对值恒定的$\mathbf{v}_i^2 = 3T/m$，对应极高温度 $T = 5$，但方向随机。我们从每个$\mathbf{p}_i$ 中减去平均动量 $\sum_{i=1}^{N}\mathbf{p}_i/N$，使总动量矢量为零。随后，在混合 MD-SMC 方案和 Lowe-Andersen 恒温器的作用下，以较短的时间步长 $\Delta t = 10^{-3}$ 将初始晶体熔化，模拟时间为$t = 2\times 10^3$。之后，在相同的时长内冷却至 $T = 0.3$。接着，对每个目标温度 T，以时间步长 $\Delta t = 0.01$运行较长时间 $t = 10^5$。然后关闭 SMC 算法，并继续每次模拟 $t = 0.8\times 10^5$；在此期间，分别计算每次运行的平均总能量H 及其涨落，标准差为 std(H)。之后，继续模拟 $t = 0.2\times 10^5$。此时，一旦满足条件$|H - \bar{H}| < 0.01\times$std($H$)，便关闭恒温器，以确保剩余时间内能量 H 保持恒定。

如参考文献 [15], 所示，在温度 $T \gtrsim 0.06 \equiv T_{\mathrm{g}}^{\mathrm{SMC}}$下，制备的样本已充分达到平衡。这里，$T_{\mathrm{g}}^{\mathrm{SMC}}$是 MD-SMC 的玻璃化转变温度。在高于$T_{\mathrm{g}}$时，我们没有观察到任何有序化过程的迹象，这与参考文献 [5]一致。作为参照，对于微正则系综（NVE）中的纯 MD 模拟，玻璃化转变温度约为 $T \approx 0.10$。

我们使用梅森旋转算法 生成伪随机数 [26]。每个样本使用不同的随机种子，以确保序列彼此独立。

III. 固定构型下的SMC

本节将对交换蒙特卡罗算法（SMC）应用于固定坐标集时的情形作出明确的数学描述。SMC通过交换粒子，从受限相空间——即给定构型的所有粒子排列所构成的空间——中抽取样本。从数学上说，SMC是通过梅特罗波利斯–黑斯廷斯算法 [27] 构造的离散时间马尔可夫链，其目标分布为正则分布。我们分析三种不同的SMC变体，它们仅在提议概率（即粒子对的选取方式）上有所不同：（i）第III B节介绍的标准SMC，允许所有粒子之间进行换位；（ii）第III C节介绍的局部SMC，仅交换相邻粒子；（iii）第III D节介绍的尺寸偏置 SMC，仅选择直径相近的粒子。我们将讨论每种SMC变体在什么条件下收敛。

A. 数学描述

符号说明。我们将相空间坐标表示为矩阵 $x \in \mathbb{R}^{6\times N}$。其中，$x$的第 n列包含粒子 n的所有坐标，即$x_{:,n} = (r_n^x,\ r_n^y,\ r_n^z,\ p_n^x,\ p_n^y,\ p_n^z)^{\mathrm{T}}$，其中 r_n^k 和 p_n^k 分别是向量$\mathbf{r}_n$ 和$\mathbf{p}_n$的分量。类似地，粒子的直径表示为 $\sigma = (\sigma_1,\ \ldots\ldots,\ \sigma_N) \in \mathbb{R}^{1\times N}$。下文中，我们考虑任意初始构型 x_0。

换位 τ_{ij}。从 x_0开始，下面的每种 SMC 算法随后都会执行换位。粒子 τ_{ij} $i \neq j$ 的换位定义为

$$\big(\tau_{ij}(x)\big)_{:,n} = \begin{cases} x_{:,i} & \text{if } n = j, \\ x_{:,j} & \text{if } n = i, \\ x_{:,n} & \text{otherwise.} \end{cases} \tag{5}$$

这对应于在构型 x中交换列 i 和 j。显然，换位守恒总动量。

置换 π。从代数角度来看，换位的复合是一个置换 π。反之亦然：每个置换都可以表示为换位的复合，因此所有置换的集合 $\mathcal{P}$ 为

$$\mathcal{P} = \left\{ \prod_{k=1}^{K} \tau_{i_k j_k} \mid K \in \mathbb{N},\, i_k \neq j_k \in \{1,\ldots,N\} \right\}, \tag{6}$$

with

$$\prod_{k=1}^{K} \tau_{i_k j_k} = \tau_{i_K j_K} \circ \cdots \circ \tau_{i_1 j_1}. \tag{7}$$

$\mathcal{P}$ 定义了一个群，其中群运算是复合运算，$\circ$。$\mathcal{P}$ 中的元素个数为 $|\mathcal{P}| = N!$。

对称性。坐标 x 的置换等价于直径 σ的同一置换的逆置换。这种对称性可以用哈密顿函数 H 表述为

$$H\big(\pi(x)\,|\,\sigma\big) = H\big(x\,|\,\pi^{-1}(\sigma)\big), \qquad \forall \pi \in \mathcal{P}. \tag{8}$$

该恒等式可按如下方式验证：同时对坐标 x 和直径 σ 应用置换 π，只不过是重新标记粒子。因此，我们有 $H(\pi(x)|\pi(\sigma)) = H(x|\sigma)$，由此可得式（8）。请注意，这里假设模型定义中的粒子质量相同。否则，必须将不同的质量纳入广义参数矩阵 $\sigma \in \mathbb{R}^{2\times N}$。式（8）意味着，在模拟中可以使用计算效率较高的直径交换（式（8）右侧），但我们可以将其效果解释为从固定 σ 的相空间中采样（式（8）左侧）。

相空间 Γ_{x_0}。通过依次应用交换移动，我们从一个离散相空间 Γ_{x_0} 中采样并最终访问构型 x_0 的所有 $N!$ 种可能置换 π:

$$\Gamma_{x_0} = \{\pi(x_0),\ \pi \in \mathcal{P}\}. \tag{9}$$

请注意，Γ_{x_0} 的元素数量恰好与 $\mathcal{P}$ 相同，因为对 $i \neq j$ 而言，$\mathbf{r}_i \neq \mathbf{r}^j$ 由对相互作用势 u 保证。我们强调，Γ_{x_0} 只是混合MD-SMC动力学总相空间的一个子集。

目标分布 W。Metropolis-Hastings算法涉及目标分布 W。我们在相空间 Γ_{x_0}上施加温度参数T_{SMC} 对应的正则分布，即

$$W(x) = Z_{x_0}^{-1} e^{-H(x|\sigma)/(k_B T_{\mathrm{SMC}})}, \qquad x \in \Gamma_{x_0}, \tag{10}$$

$$Z_{x_0} = \sum_{\pi\in\mathcal{P}} e^{-H(\pi(x_0)|\sigma)/(k_B T_{\mathrm{SMC}})}. \tag{11}$$

这里，Z_{x_0} 是相对于冻结构型 x_0的配分函数。请注意，为了便于阅读，我们省略了目标分布 W及下文其他表达式中的索引 x_0。

*Metropolis-Hastings*算法。SMC使用Metropolis-Hastings算法[27]构造马尔可夫链（x_0，x_1，x_2，……）。在以下每种SMC方案中，都使用相同的目标分布 W（如上所定义），并从构型 x_0开始。假设在“时间”步 $n-1$处的构型为 x_{n-1}。为获得下一个构型 x_n，首先根据提议概率 $q(.|x_{n-1})$ 生成一个试验构型 x_*。$q(.|.)$ 的选择定义了不同的SMC变体，详见下文。试验构型 x_* 以概率 $\alpha(x_{n-1},\ x_*)$ 被接受。如果接受，则 $x_n := x_*$；否则拒绝，并令 $x_n := x_{n-1}$。这里，接受概率 定义为

$$\alpha(x,y) = \min\left(1, \frac{W(y)q(x|y)}{W(x)q(y|x)}\right). \tag{12}$$

我们将展示，对于下面所考虑的每种 SMC方案，提议概率 q 都是对称的，即$q(x|y) = q(y|x)$，因此接受概率 α 可简化为*Metropolis* 准则的特殊情况，

$$\alpha(x,y) = \min\left(1, e^{-[H(y|\sigma)-H(x|\sigma)]/(k_B T_{\mathrm{SMC}})}\right). \tag{13}$$

收敛。现在我们讨论 SMC 算法收敛到目标分布 W 的条件。从状态 x 转移到状态 y 的转移概率 $P(y|x)$ 是一个条件概率，

$$P(y|x) = \alpha(x,y)q(y|x). \tag{14}$$

由于状态空间 Γ_{x_0} 是有限的，$|\Gamma_{x_0}| = N! < \infty$,$P(y|x)$ 可以用有限维转移矩阵 $\mathbf{P}$ 表示。矩阵表示法要求我们对状态空间计数，并为每个状态分配一个唯一的编号

。同样，设从状态 x 经过 n 步迁移到状态 y 的 n 步转移概率记为 $P^{(n)}(y|x)$。这里，柯尔莫哥洛夫-查普曼方程 [28] 对所有 $n, m \geq 0$均成立，

$$P^{(n+m)}(y|x) = \sum_{z\in\Gamma_{x_0}} P^{(m)}(y|z)P^{(n)}(z|x). \tag{15}$$

可通过矩阵$\mathbf{P}^n$中对应的元素来表示 $P^{(n)}(y|x)$。根据构造，Metropolis-Hastings 方法满足详细平衡条件

$$W(x)P(y|x) = W(y)P(x|y), \tag{16}$$

这也称为马尔可夫链的可逆性。它保证 W 是马尔可夫链的平稳分布 ，也就是说

$$\sum_{x\in\Gamma_{x_0}} W(x)P(y|x) = W(y). \tag{17}$$

一般而言，仅有平稳分布并不足以保证收敛。在陈述收敛定理之前，我们首先需要定义非周期性 和不可约性这两个性质。

非周期性。 如果返回状态 x 只能发生在 k 步的整数倍时，那么 x 的周期为 k。状态 x 的周期 k 形式化定义为

$$k(x) = \gcd\left\{n \geq 1 \mid P^{(n)}(x|x) > 0\right\}, \tag{18}$$

其中 gcd 表示最大公约数。如果至少有一个状态x 是非周期的，即满足 $k(x) = 1$，则称该马尔可夫链为非周期的。

对于 (i) 以正则分布 W [（参见公式 (10) 和 (11)）] 作为目标分布，且 (ii) 提议概率 q 对称的 Metropolis-Hastings 算法，也称为 Metropolis 算法。在这种情况下，在非常宽松的物理条件下，马尔可夫链是非周期的：考虑存在任意 状态 $x \in \Gam_{x_0}$，从该状态可以提议一个能量更高的状态 $x_*(x)$。形式上，这意味着我们假设 $q(x_*(x)|x) > 0$ 且$H(x|\sigma) < H(x_*(x)|\sigma)$。因此，拒绝 x_*的概率非零，参见公式 (13)，因为 $\alpha(x, x_*) < 1$。所以，$P^{(1)}(x|x) \geq (1 - \alpha(x, x_*))q(x_*|x) > 0$，因此 $k(x) = 1$。

不可约性。 如果从另一个状态 x 出发，在有限步内转移到状态 y 的概率非零，则称状态 y 可达 自状态 x，即存在一个整数 $k(x, y) \geq 0$，使得 $P^{(k)}(y|x) > 0$。如果 x 可达自 y，且 y 可达自 x，则称这两个状态互相可达。互相可达关系构成一种等价关系，其中互相可达状态的极大集合构成等价类。如果每个状态都与其他所有状态互相可达，即整个状态空间是一个互相可达类，则称马尔可夫链是不可约的 。

遍历定理 [28]。假设一个马尔可夫链是不可约的、非周期性的，并且存在一个平稳分布 W 存在。然后， W 是唯一的平稳分布，且马尔可夫链收敛到 W，其意义是

$$\lim_{n\to\infty} P^{(n)}(y|x) = W(y). \tag{19}$$

这种弱收敛 意味着，无论我们当前处于哪个状态 x，经过足够多步后，到达任意状态 y 的概率都为 $W(y)$。

下文将讨论三种 SMC方案。对于每种变体，我们都会介绍其算法，计算相应的提议概率 q，并说明 q具有对称性。收敛性取决于马尔可夫链是否不可约，因为 Metropolis方法保证：(i) 目标分布 W 是平稳分布；(ii) 除平凡构型 x_0外，均能保证非周期性。

B. 标准SMC

下文将介绍的标准SMC最初应用于二元混合物 [1, 2, 29, 30]。对于多分散系统，从给定构型 $x \in \Gamma_{x_0}$ 中随机选择一对粒子（i， j），并尝试进行换位，以得到试验构型$x_* = \tau_{ij}$（x）。由于每次换位的尝试概率相同，提议概率 q（$.|x$）在 x的换位空间上服从均匀分布，

$$q(y|x) = \begin{cases} \frac{2}{N(N-1)}, & \text{if } i \neq j \text{ exist} : y \equiv \tau_{ij}(x), \\ 0, & \text{otherwise.} \end{cases} \tag{20}$$

对称性 q（$y|x$） $= q$（$x|y$）成立，因为 τ_{ij}（τ_{ij}（x）） $= x$。

下面我们证明，标准SMC的马尔可夫链收敛到目标分布 W。首先注意，马尔可夫链是非周期的 （除前文讨论过的平凡能量简并构型 x_0 外），且 W 是一个平稳分布。这两点均成立，因为SMC是一种 Metropolis 算法。接下来将证明不可约性；如此一来，上述遍历定理的三个条件便全部满足，从而可根据式（19）确立向 W 的收敛。

不可约性证明。设 x， $y \in \Gamma_{x_0}$ 是如上所述的粒子排列相空间中的任意构型。由于 $y = \pi_1(x_0)$ 和 $x = \pi_2(x_0)$，其中 π_1， $\pi_2 \in \mathcal{P}$，我们可以写成 $y = \pi(x)$，其中 $\pi = \pi_1 \circ \pi_2^{-1}$。根据群论，每个置换都可以表示为一系列换位的复合。这意味着，对于某个 $K \in \mathbb{N}$ 及换位 $\tau_{i_k j_k}$，有 $\pi = \prod_{k=1}^{K} \tau_{i_k j_k}$ 。现在递归定义z_k ：$= \tau_{i_k j_k}(z_{k-1})$，其中 $z_0 := x$。由此可得 $z_K \equiv y$。根据 Kolmogorov-Chapman 方程（ 15 ），可得不等式 $P^{(K)}(y|x) \geq \prod_{k=1}^{K} P(z_k|z_{k-1})$，这表明沿着任意 路径在 K 步内从 x 转移到 y 的概率，大于或等于沿着由以下内容指定的唯一 路径转移的概率

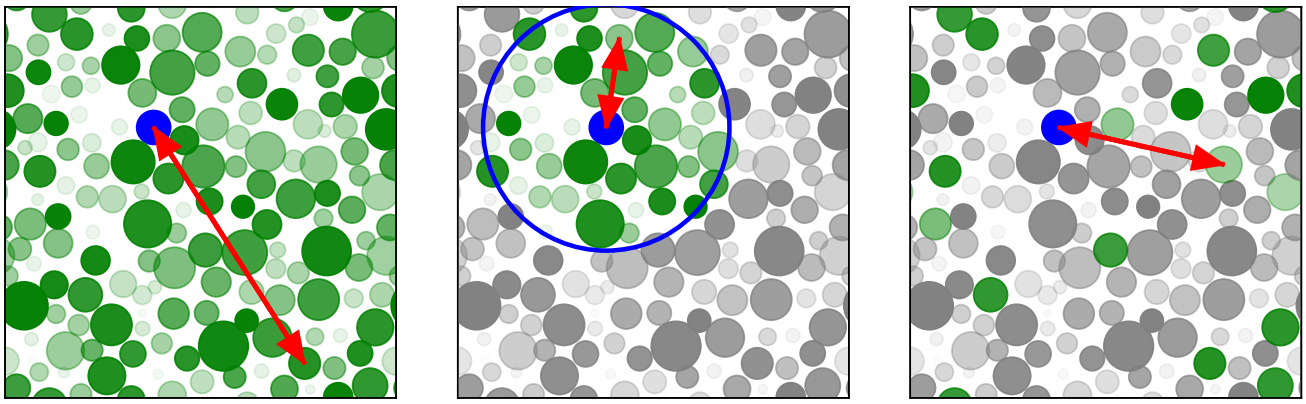

图 1. 三种 SMC 算法示意图：标准SMC（左）、局部SMC（中）和尺寸偏置 SMC（右）。对于给定的蓝色粒子，绿色粒子表示其所有 *allowed* 换位候选粒子。红色箭头表示一种可能的交换尝试。灰色粒子不能与蓝色粒子交换。标准SMC考虑所有粒子对之间的换位。局部SMC只允许蓝色粒子的邻居作为候选粒子，如空心蓝圈所示。尺寸偏置 SMC只考虑直径相近的粒子。

这 K 个换位。现在，根据定义（14），我们通过接受概率（13）和提议分布（20），将单步转移概率 $P(z_k|z_{k-1}) = \alpha(z_{k-1}|z_k)q(z_k|z_{k-1})$ 表示为。两个概率均为有限值；这是 $q(z_k|z_{k-1}) > 0$，因为 $z_k = \tau_{i_k j_k}(z_{k-1})$ 是 z_{k-1} 的一个换位。因此，我们有 $P^{(K)}(y|x) > 0$，也就是说，状态 y 可从 x 到达。由于状态 x，y 是任意的，根据定义，该马尔可夫链是不可约的。

C. 局部SMC

局部SMC由 Fernandez 等人 [3]提出。这种方法的思路是，仅交换距离 $r_{ij} \equiv |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ 小于参数 $\Delta r > 0$ 的粒子。给定一个构型 $x \in \Gamma_{x_0}$，令$\mathcal{N}(x)$表示至少有一个邻居的所有粒子的列表，

$$\mathcal{N}(x) = \{\, i = 1, \ldots, N \mid \exists j \neq i : r_{ij} < \Delta r \,\}. \qquad (21)$$

对于我们研究中考虑的 $\Delta r \gtrsim 1$ 和数密度为 $N/V = 1$ 的致密液体样本，对于所有典型构型，我们都有 $\mathcal{N}(x) = \{1, \ldots, N\}$。类似地，令$\mathcal{N}_i(x)$表示粒子 i的所有邻居的列表，

$$\mathcal{N}_i(x) = \{\, j = 1, \ldots, N \mid j \neq i,\ r_{ij} < \Delta r \,\}. \qquad (22)$$

在完全不存在相邻粒子的平凡情形下，$|\mathcal{N}(x)| = 0$，我们提出 $x_* = x$，使得 $q(x|x) = 1$。在非平凡情形下，局部SMC 算法首先随机选取一个粒子 $i \in \mathcal{N}(x)$，随后选择一个随机邻居 $j \in \mathcal{N}_i(x)$，然后提出换位 $x_* = \tau_{ij}(x)$。相应的提议行概率是

$$q(y|x) = \begin{cases} \frac{1}{|\mathcal{N}(x)|}\left(\frac{1}{|\mathcal{N}_i(x)|} + \frac{1}{|\mathcal{N}_j(x)|}\right), & \text{if } \exists i \in \mathcal{N}(x) \\ & \wedge\ \exists j \in \mathcal{N}_i(x) : \\ & y \equiv \tau_{ij}(x), \\ 0, & \text{otherwise.} \end{cases} \qquad (23)$$

第一行中的求和涵盖了使用该算法提出换位$\tau_{ij}(x)$的两种可能方式：一种方式是先选择粒子 i，然后选取 $j \in \mathcal{N}_i(x)$。第二种方式是先选择 j，然后选取 $i \in \mathcal{N}_j(x)$。

可以如下证明对称性 $q(y|x) = q(x|y)$：构型 x 中粒子 i 的邻居与构型 $y = \tau_{ij}(x)$中粒子 j 的邻居相同，因为 j 现在占据了粒子 i原来的坐标。这意味着 $\mathcal{N}_j(y) = \mathcal{N}_i(x)$。类似地，具有邻居的粒子保持不变，即 $\mathcal{N}(x) = \mathcal{N}(y)$。

关于收敛问题，在最一般的情况下，SMC马尔可夫链的不可约性取决于交换范围 Δr 与冻结构型 x_0 之间的关系（因而也取决于制备 x_0 时的密度和温度）。如果 Δr 过小（小于相邻粒子之间的典型距离），则可能存在不同的互通类（由粒子组成的分离簇），粒子无法在这些互通类之间交换。

局部SMC收敛的一个充分条件（在致密液体的典型构型中应当满足）可如下得到。我们假设，对于任意两个粒子（i，j），都能沿着一条由相邻粒子构成的链找到一条从 i 到 j 的路径。形式上，这意味着存在粒子索引 i_k，使得$\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j = \sum_{k=1}^{K} \mathbf{r}^{i_k} - \mathbf{r}^{i_{k+1}}$ 是一个望远镜求和，且$|\mathbf{r}^{i_k} - \mathbf{r}_{i_{k+1}}| < \Delta r$ 对所有 $k = 1$，……，K均成立。注意，$i_1 \equiv i$

且 $i_{K+1} \equiv j$。然后，换位τ_{ij} 可以通过一系列相邻粒子之间的交换得到，即 $\tau_{ij} = \left(\prod_{k=1}^{K-1} \tau_{i_{K-k} i_{K-k+1}}\right) \circ \left(\prod_{k=1}^{K} \tau_{i_k i_{k+1}}\right)$。这个表达式表示，我们先依次交换粒子 i ，直到到达 j ，然后再沿着同一条路径反向交换 j ，使其回到 i原来的位置。既然我们可以通过有限次局部SMC实现任意换位，那么任意置换也都可以得到，参见式（6）。因此，我们可以在有限步内以非零概率从任意状态转移到其他任意状态（更多数学细节请参见标准SMC不可约性的证明）。因此，根据定义，该马尔可夫链是不可约的，并且依照上述遍历定理，它按式（19）的意义收敛。

在局部SMC中，标准SMC可在极限 $\Delta r \to \infty$下恢复。在我们的模拟中，当$\Delta r \geq L\sqrt{3}/2$时，这两种算法完全相同。

在参考文献 [3], 介绍局部SMC算法时，作者对提议概率 q 作出了一个错误的假设。作者没有考虑公式（23）第一行中的第二项，因此，他们假设的提议概率 q 并不具有对称性。基于这一 q，他们得出了错误的接受概率表达式。

局部SMC可能非常适合作为SMC并行化实现的候选方案。

D. 尺寸偏置 SMC

尺寸偏置 SMC由Brumer和Reichman在一项工作中提出 [23]，他们将该方法称为“交换扇区蒙特卡罗”。这一变体旨在避免尝试进行换位，因为由于直径之间存在较大差异，这类换位以很高的概率被拒绝。尺寸偏置SMC的结构与局部SMC相似，不同之处在于，用于确定“相邻”粒子的度量是在直径空间内、以截断值 $\Delta\sigma > 0$为范围应用的。形式上，我们完全采用第III C节中的相同算法和定义，但将 r_{ij} 替换为 $|\sigma_i - \sigma_j|$，并将 Δr 替换为 $\Delta\sigma$。需要注意的是，在计算 $\Delta\sigma$时，我们没有考虑直径的非加和性。

虽然局部SMC的收敛通常取决于构型 x_0，但通过选择足够大的系统尺寸 N，总能确保尺寸偏置马尔可夫链收敛到目标分布 W：同样，收敛问题归根结底在于所有状态是否彼此连通（不可约性）。为此，我们必须证明可以通过尺寸偏置 SMC 实现任意置换。论证如下。与之前一样，我们只需证明任意两个粒子（i，j）之间的任意换位τ_{ij} 都可以实现，因为每个置换都可以写成换位的复合，见式（6）。然而，尺寸偏置 SMC 显而易见的问题是，它只允许直径相近的粒子之间进行换位。为此，首先不失一般性地假设直径 σ_k 已按任意顺序排列。对于任意给定的 $\Delta\sigma > 0$，我们可以选择足够大的系统尺寸 N，使得 $|\sigma_{k+1} - \sigma_k| < \Delta\sigma$ 对所有$k = 1$，……，$N - 1$都成立。这意味着，除边界粒子外，每个粒子在截断值 $\Delta\sigma$范围内都有一个较小的“邻居”和一个较大的“邻居”。请注意，这假设在多分散模型中采用确定性方法 [15]来选择直径，且直径分布密度 f的定义域是紧集，参见第 II A 节。然后，每个换位τ_{ij} 都可以通过在直径相近的粒子之间依次仅交换来实现：

$$\tau_{ij} = \left(\prod_{k=1}^{j-i-1} \tau_{(j-k)j}\right) \circ \left(\prod_{k=i+1}^{j} \tau_{ik}\right).$$

尺寸偏置 SMC 提议步骤的高效实现伪代码如下：

```
1 i  = RNDM INTEGER( generator ); // 随机粒子 p[i]2
                                                                  -
                                                                                                                                  &
                                                                                                                                  6
```

这段简短代码展示了该算法的简单性：与标准 SMC 相比，我们只在第 4 行增加了“dij”的计算，并在第 5 行增加了“dij $<$ DS”的浮点数比较。

对于我们的模型，尺寸偏置 SMC 的表现优于局部 SMC 和标准 SMC，正如我们将在第 IV 节中展示的那样。

IV. 冻结构型上的 SMC 数值结果

本节研究冻结构型上的交换蒙特卡洛（SMC），并评估上文介绍的三种 SMC 方案的性能。为此，我们确定接受率、直径相关函数和弛豫时间。对于先前在特定温度下达到平衡的初始构型（参见第 II B 节），现在我们在相同温度下应用 SMC，即式（13）中的温度。从这个意义上说，本节的数值结果也适用于第 V 节中采用混合分子动力学-序贯蒙特卡洛的平衡 模拟。

接受率 P_{accept}。在图 2 中，我们展示了试探交换的接受率 P_{accept} 随温度 T的变化。这里， P_{accept} 通过将接受的尝试次数 x_* 除以长度为 $10^3 \times N$的马尔可夫链的总尝试次数计算得出，并对 60 个初始构型 x_0 取平均值，每个构型含有 N 个粒子。在平衡条件下，即温度为 $T > T_{\text{g}}^{\text{SMC}} \approx 0.06$时，三种指定的 SMC 方法的接受率均高于 8.4%。

在 Fernandez等人 [3], 的研究中，提出了适用于二元系统的局部SMC，其接受率 P_{accept} 高于标准SMC。相比之下，对于我们的多分散模型，带有 $\Delta r = 1.5$的局部SMC，其 P_{accept} 略低于标准方案。

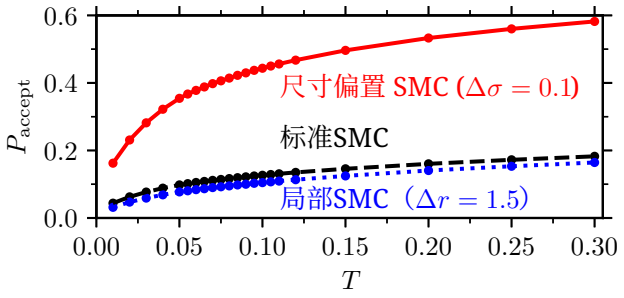

图 2. 接受直径交换试验的概率 P_{accept}，随温度 T 的变化，展示三种 SMC 方案。

这种定性上的不同表现，可能源于二元系统与多分散系统中化学有序性的差异。

我们想强调， P_{accept} 并不是比较 SMC 算法性能的合适指标。下文将通过尺寸偏置 SMC 清楚地说明这一点：虽然降低 $\Delta\sigma$ 总会提高接受率，但 SMC 在过于相似的直径之间进行移动是低效的。相反，我们现在提出用直径弛豫函数作为合理的性能指标。根据这一相关函数，我们将推断，对于任意 Δr，局部 SMC 都不如标准 SMC（对于我们的模型系统，在低温度 $T = 0.065$下）。

直径自相关函数 C_σ。比较不同 SMC 方法性能的一个合适量是直径（自）相关函数C_σ（s），即在固定的相空间坐标 x_0上对直径进行交换（置换），参见式（8）。为了以独立于系统大小的方式测量经过的“时间” s，我们使用交换扫描的次数；这里，一次扫描定义为 N 次基本 SMC 试验。函数 C_σ（s）量化了直径涨落 σ_i（s）$-\sigma_{\text{av}}$ 围绕平均直径$\sigma_{\text{av}} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\sigma_i \approx \bar{\sigma}$的时间相关性。其定义为

$$C_\sigma(s) = \frac{\mathbb{E}\left[\sum_{i=1}^{N}(\sigma_i(s)-\sigma_{\text{av}})(\sigma_i(0)-\sigma_{\text{av}})\right]}{\mathbb{E}\left[\sum_{i=1}^{N}(\sigma_i(0)-\sigma_{\text{av}})^2\right]}. \qquad (24)$$

此处， $\mathbb{E}[.]$ 表示相对于马尔可夫链以及初始构型分布 x_0 的期望值。实际操作中，对于给定的 x_0，我们只使用马尔可夫链的一次实现，然后对由 60 个独立样本 x_0组成的系综取平均。

在图3a中，我们展示了不同温度T下的 C_σ(s)。可以观察到，在长时间极限下，相关函数衰减至一个明确的、依赖于温度的平台，

$$C_\sigma^\infty := \lim_{s\to\infty} C_\sigma(s) > 0. \qquad (25)$$

有限值意味着系统会永远保留其初始直径构型的某些记忆。从数值

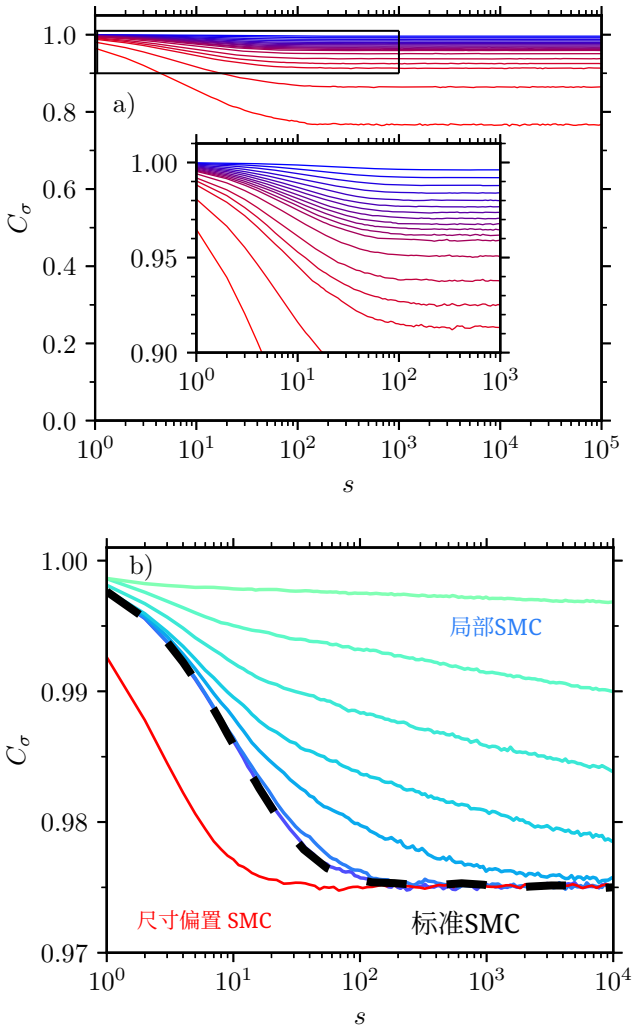

图 3. 冻结构型中的相关函数 C_σ 随时间 s （对应交换扫描次数）的变化，每个样本含有 $N = 2048$ 个粒子，对 60 个样本取平均。a）不同温度 $T = 1$下的标准 SMC：0.5 0.3 0.25 0.2 0.15 0.12 0.11 0.1 0.09 0.08 0.07 0.06 , , , , , , , , , , , , 0.05 0.04 0.03 0.02 0.01 , , , , , 随着温度降低，颜色由红变蓝。b）标准 SMC 在固定温度$T = 0.065$ 下（黑色虚线）、 $\Delta\sigma = 0.1$ 下的尺寸偏置 SMC（红线），以及$\Delta r = 1$下的局部 SMC：1.25、1.5、1.75、2、3、4（随着 Δr 增加，曲线颜色由青绿色经蓝色变为紫色）。

角度来看，即使在非常高的温度 $T = 1$ 下，较大的 C_σ (s) > 0.75 也意味着冻结构型内“允许的”直径涨落相当小。

图 3b 显示了在固定温度 T =0.065 下，三种 SMC 变体的 C_σ(s)。对于尺寸偏置 SMC（红线，$\Delta\sigma = 0.1$），函数 C_σ(s)的衰减速度远快于标准 SMC（黑色虚线）；而标准 SMC 的表现又优于所有局部 SMC 算法（Δr 从青绿色到蓝色再到紫色逐渐增加

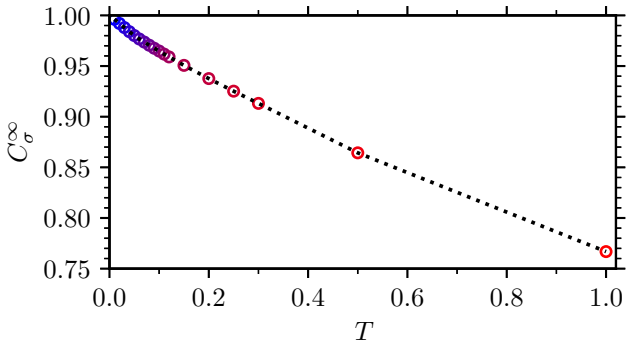

图4. 平台 $C_\sigma^\infty \equiv \lim_{s\to\infty} C_\sigma(s)$ 随 T 的变化。

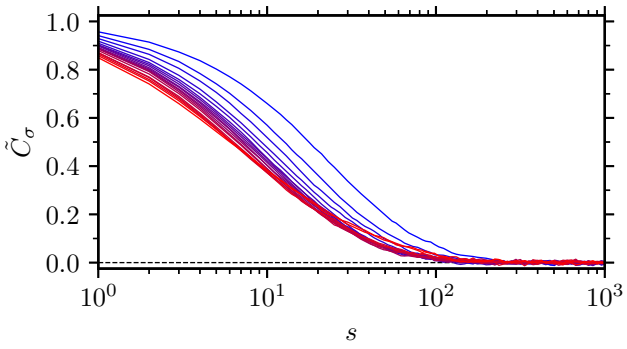

图5. 相关函数 $\tilde{C}_\sigma(s)$，见公式（26），作为冻结坐标下 SMC 扫掠次数 s 的函数。温度 T 从蓝色到红色依次升高，参见图3a的图注。

线）。随着局部 SMC 的 Δr 增大，$C_\sigma(s)$ 持续趋近于标准 SMC 的结果。当 $\Delta r = 3$ 时，局部 SMC 和标准 SMC 的曲线已经非常接近。这一发现与使用局部 SMC 并行化 SMC 的可能性相关。无论采用哪种 SMC 变体，函数 $C_\sigma(s)$似乎都会趋近于相同的平台值 C_σ^∞，即 $s \to \infty$；这一数值结果意味着我们的第三节分析结果成立：在第三节所阐述的条件下，每种 SMC 方案都会收敛到相同的目标分布 W。

图4展示了平台高度 C_σ^∞ 随温度 T 的变化。函数 $C_\sigma^\infty(T)$ 单调递减，这意味着温度 T 越低，每个粒子可达的直径空间就越小。这一发现与笼效应类似：随着 T 降低，粒子的定位程度会增加（见下文）。

弛豫时间 $s^{\rm rel}$. 为了量化 SMC 使直径“热化”的速度，我们首先测量 $C_\sigma(s)$ 向平台 C_σ^∞ 衰减的过程，并使用归一化关联函数 $\tilde{C}_\sigma(s)$，然后定义弛豫时间 $s^{\rm rel}$。为此，我们引入

$$\tilde{C}_\sigma(s) = \frac{C_\sigma(s) - C_\sigma^\infty}{C_\sigma(0) - C_\sigma^\infty}. \tag{26}$$

˜在图5中，我们展示了标准 SMC 在与图3a相同的温度 T 下，C_σ 随 s 的变化。我们通过下式定义弛豫时间 $s^{\rm rel}$

$$\tilde{C}_\sigma(s^{\rm rel}) = e^{-1}. \tag{27}$$

如果我们忽略对应于玻璃态非平衡态的最低五个温度 $T < T_{\rm g}^{\rm SMC}$，就会发现弛豫时间 $s^{\rm rel} \approx 10$ 几乎不受温度 T 的影响。

图 6 显示了弛豫时间 $s^{\rm rel}$ 随尺寸偏置 SMC 参数 $\Delta\sigma$ 的变化关系，对应的温度为 $T = 0.065$、0.1 和 0.3。我们观察到，$s^{\rm rel}(\Delta\sigma)$ 存在一个最小值，即 $\Delta\sigma_{\rm min}(T)$。对于指定的温度范围，我们有 $0.1 \lesssim \Delta\sigma_{\rm min} \lesssim 0.2$。由于我们感兴趣的是在接近.....的低温下优化 SMC

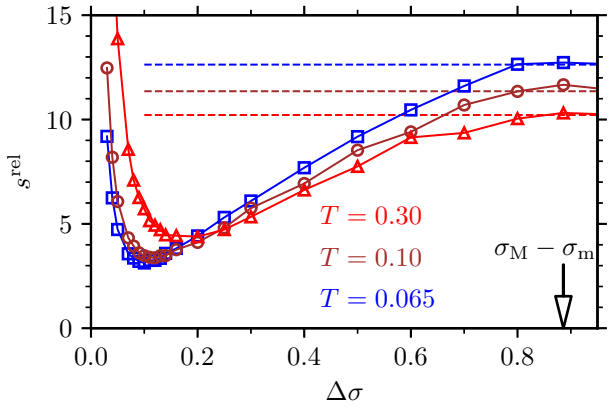

图 6. 三种不同温度 T下，尺寸偏置 SMC 的弛豫时间 $s^{\rm rel}$ 随参数 $\Delta\sigma$ 的变化关系。水平虚线表示标准SMC的弛豫时间。黑色箭头标记 $\sigma_{\rm M}-\sigma_{\rm m}$，即最大直径与最小直径之差。

对于数值玻璃化转变温度 $T_{\rm g}^{\rm SMC} \approx 0.06$，我们提出将 $\Delta\sigma_{\rm min} = 0.1$ 作为该模型系统的优化值。尺寸偏置 SMC 存在一个最小值，这一点直观上是显而易见的：$\Delta\sigma$ 过大时会导致“不必要”的 SMC 试验，而这些试验大多会被拒绝；但取值过小同样效率低下，因为此时交换的直径非常相近，交换移动基本不会产生任何效果。

计算效率。上文中，我们通过直径关联函数 $C_\sigma(s)$ 量化了不同 SMC 方案的“物理”性能。然而，这并未充分反映计算效率，因为还必须考虑计算负载。我们发现，所考察的三种 SMC 变体都可以高效实现，正如我们在第 III D 节的代码片段中所展示的那样。它们的计算负载相近，正如我们将在第 V 节图 11 中看到的。

V. 混合分子动力学-序贯蒙特卡洛动力学

定义和参数。 本节分析参考文献 [10] 中介绍的混合MD-SMC动力学。这种动力学由微正则系综 (NVE) 分子动力学 (MD) 模拟构成，并在每隔 t_{MD} 时间后插入 s 次连续的交换扫描。此处，一次扫描定义为 N 次连续的基本 SMC 尝试：在坐标固定的情况下，交换粒子对的直径，具体定义见第 III 节。下文给出的数值结果针对标准 SMC方案，但预计另外两种变体也会得到相同结果。它们的效率有所不同，但通过选择适当的参数，都能从相同的目标分布中采样。

按照参考文献 [10], ，我们定义 SMC 频率

$$f_{\mathrm{SMC}} = \frac{s}{t_{\mathrm{MD}}} \tag{28}$$

通过这三个参数即可完整表征 MD-SMC，其中只有两个参数彼此独立。下文中，对于特定选择的 t_{MD}和 s ，我们将 MD-SMC 记作 SMC(t_{MD}, s)。通过对采用不同 t_{MD} 和 s的 SMC(t_{MD}, s) 进行全面分析，我们深入揭示结构弛豫大幅加速的机制。在此之前，我们将证明系统与 SMC 耦合后能够得到适当的恒温。除非另有说明，下文均采用 $t_{\mathrm{MD}} = 0.01 \equiv \Delta t$ 作为默认值。

A. MD-SMC 作为恒温器

仅将 SMC 添加到微正则系综分子动力学中，就可以调节系统的温度 T。因此，无需将分子动力学与 Nos´e-Hoover 或 Berendsen 恒温器 [31], ，或我们在平衡化方案中采用的 Lowe-Andersen 恒温器耦合，参见第 IIB 节。为说明这一点，我们执行如下方案：从初始温度 $T_0 = 0.30$ 下达到平衡的构型出发，随后进行 MD-SMC 模拟，目标温度 T_{SMC}进入交换移动的 Metropolis 准则，参见公式（13）。我们通过样本的动能 K 确定瞬时温度 $T := \langle \frac{2K}{3N} \rangle$，该样本包含 N 个粒子，并对 60 次模拟取平均。

图 7a 展示了目标温度 T_{SMC} =0。07（虚线）和 $T_{\mathrm{SMC}} = 0.50$（实线）下，瞬时温度 T 随时间 t 的变化，即一个极低温度和一个相对较高的温度（见下文）。对于频率 $f_{\mathrm{SMC}} \in \{10^{-1}, 1, 10^{2}\}$，随着频率 f_{SMC}增大，达到这两个目标温度所需的时间尺度均缩短。对于 T ，则出现非单调行为

$f_{\mathrm{SMC}} = 10^{5}$，此时时间尺度又再次增大。

对于定量分析，让我们引入弛豫-

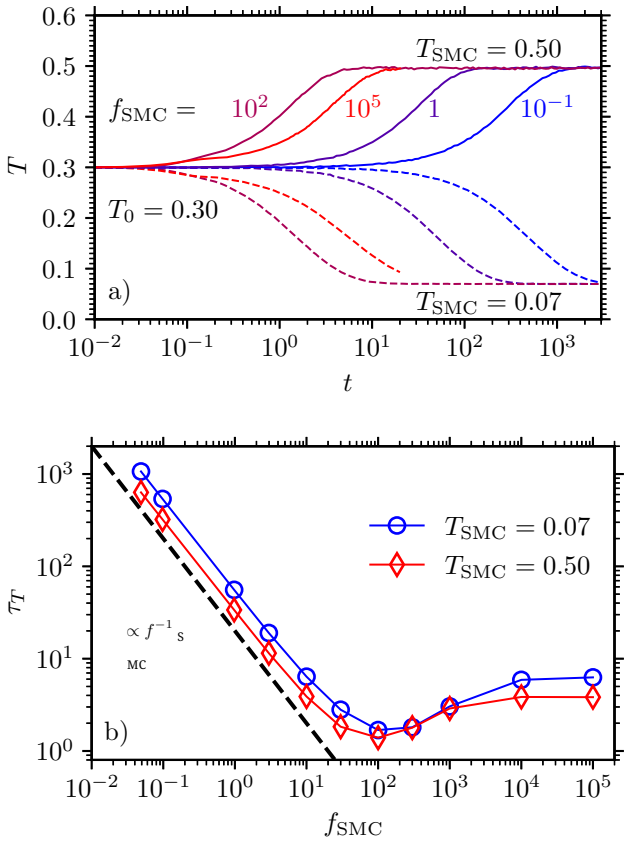

图 7. a) 在 MD-SMC 动力学下（$t_{\mathrm{MD}} = 0.01$），瞬时温度 T 随时间 t 的变化。每条曲线的初始温度均为 $T_0 = 0.30$ 。施加了两个不同的目标温度 T_{SMC} （参见交换试探移动的 Metropolis 准则，式（13））； $T_{\mathrm{SMC}} = 0.07$ 的结果以虚线表示， $T_{\mathrm{SMC}} = 0.50$ 的结果以实线表示。如图所示，两个 T_{SMC}下的频率 f_{SMC} 均有所变化。b) 弛豫时间 τ_T（见式（29））随频率 f_{SMC} 的变化，针对的是 a) 中使用的两个目标温度 T_{SMC} 。黑色虚线表示正比关系 $\tau_T \propto f^{-1}_{\mathrm{SMC}}$。

温度的弛豫时间 τ_T ，定义为

$$\frac{T(\tau_T) - T_{\mathrm{SMC}}}{T_0 - T_{\mathrm{SMC}}} = \mathrm{e}^{-1}. \tag{29}$$

图 7b 展示了 τ_T 随 f_{SMC} 变化的关系，分别对应 $T_{\mathrm{SMC}} = 0.07$ 和 $T_{\mathrm{SMC}} = 0.50$。两种情况下的定量行为非常相似。对于 $f_{\mathrm{SMC}} \lesssim 10$, 我们观察到 $\tau_T \propto f^{-1}_{\mathrm{SMC}}$。随后，随着 f_{SMC} 增大，弛豫时间 τ_T 在 $\tau_{\min_T} \approx 2$ 附近的 $f^{\min}_{\mathrm{SMC}} \approx 10^2$ 处达到一个较浅的最小值。对于更大的 f_{SMC}， τ_T 轻微增加，随后分别在 $T_{\mathrm{SMC}} = 0.07$ 时达到 $\tau_T \approx 6$ 、在 $T_{\mathrm{SMC}} = 0.50$ 时达到 $\tau_T \approx 4$ 并趋于饱和。 τ_T 的饱和可以根据我们在第 IV 节中对冻结构型进行 SMC 得出的发现来理解。在那里，我们发现，直径关联函数衰减至平台约需 $s^{\mathrm{rel}} \approx 10$ 次交换扫描。每个微观时间尺度内进行超过 s^{rel} 次交换扫描 $t_{\mathrm{mic}} \approx 0.2$ （稍后定义），我们预计 MD-SMC 动力学会趋于饱和，即目标温度的逼近速度不再改变。(to

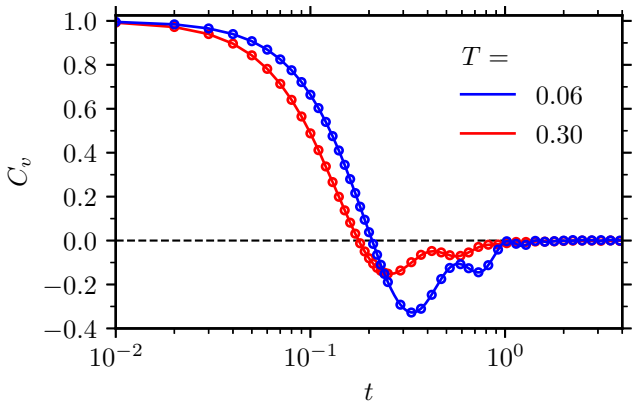

图 8. 对于 $N = 8000$ 个粒子和两个温度 $T = 0.06$ 与 $T = 0.30$，使用纯 NVE 动力学（实线）以及在 $t = 0$ 处采用 NVE 动力学 *subjected to a singular distortion*（圆圈）计算得到的速度相关函数 $C_v(t)$。通过执行 $10^3 \times N$ 次交换尝试，对直径进行完全热化，从而定义该扰动。

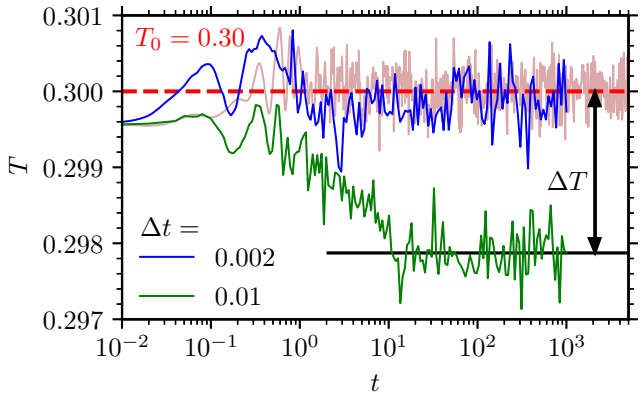

图 9. 在 $T_{\mathrm{SMC}} = T_0 = 0.30$ 条件下，瞬时温度 T 随时间 t 的变化。图中展示了 NVE 动力学（棕色曲线）、采用默认时间步长 $\Delta t = 0.01$ 的 MD-SMC（绿色曲线），以及采用 $\Delta t = 0.002$ 的 MD-SMC （蓝色曲线）。对于 MD-SMC 动力学，选择了采用 $t_{\mathrm{MD}} = 0.01$ 的 $f_{\mathrm{SMC}} = 1000$。曲线为 60 个样本的平均值（每个样本含有 $N = 2048$ 个粒子）。

稍后将定义），我们预计，随着目标温度逼近速度的提高，MD-SMC 动力学会趋于饱和。达到这一饱和阈值时的交换频率可估算为 $f^*_{\mathrm{SMC}} = s^{\mathrm{rel}}/t_{\mathrm{mic}} \approx 50$，这大致对应于 τ_T 中较浅最小值的“起始”位置。然而，我们尚不清楚为何 f_{minSMC} 会增加，并在高于 $f^{\mathrm{min}}_{\mathrm{SMC}}$ 时最终趋于饱和。

微观时间尺度 t_{mic} 可以通过速度自相关函数的首次过零点来估计

$$C_v(t) = \langle \mathbf{v}(t)\mathbf{v}(0)\rangle / \langle \mathbf{v}^2(0)\rangle. \tag{30}$$

因此，微观时间尺度由 $t_{\mathrm{mic}} = \min\{t \,|\, C_v(t) = 0\}$ 给出。正如我们将在下文看到的，对 t_{mic} 的类似估计是均方位移导数的最大值所在位置。从图 8 中两个温度 $T = 0.06$ 和 $T = 0.30$ 的结果可以推断，微观时间尺度为 $t_{\mathrm{mic}} \approx 0.2$。请注意，对于 $T \in [0.06\,, 0.30]$，t_{mic} 的温度依赖性非常弱，这符合预期。

温度偏移？如参考文献 [10],所述，若选择 $t_{\mathrm{MD}} = 0.01$，而其与时间步长 $\Delta t = 0.01$一致，则可能出现轻微的温度偏移。这里我们表明，选择非常小的时间步长 t_{MD}本身并不存在问题。相反，这是运动方程积分中的数值问题，只需选择更小的时间步长即可解决。图 9 展示了这一点：图中绘出了示例 $T_{\mathrm{SMC}} = T_0 = 0.30$ 的瞬时（但经样本平均的）温度 T 随时间 t 的变化，其中选择了 $f_{\mathrm{SMC}} = 1000$ 和$t_{\mathrm{MD}} = 0.01$，并采用了两个积分时间步长 $\Delta t = 0.01$（绿色曲线）和 $\Delta t = 0.002$（蓝色曲线）。对于纯NVE 动力学（棕色曲线），时间步长 $\Delta t = 0.01$ 足够小，能够维持正确的温度。在相比之下，采用相同时间步长的 MD-SMC 动力学会产生 $|T - T_0|/T_0 \approx 0.7\%$的相对温度偏移。采用更小的时间步长 $\Delta t = 0.002$，则可在测量精度范围内避免这种偏移。我们已确认，$\Delta t = 0.01$ 出现的微小偏移对下文报告的性质影响可以忽略，因此在下文中仍使用时间步长 $\Delta t = 0.01$。

微观平衡。我们已经看到，只要运动方程积分所用的时间步长足够小，MD-SMC 就能保证系统得到正确的恒温。现在我们来说明，在冻结坐标下执行交换移动后，粒子速度仍保持平衡（在随后的分子动力学时间内——请记住，SMC 本身完全不会影响速度分布）。为此，我们重新考察图 8 中的速度自相关函数。这里，实线表示标准的 NVE 动力学，圆圈则表示在时间 $t = 0$ 通过进行 $10^3 \times N$ 次交换试验而对系统施加奇异扰动后的 NVE 动力学。圆圈与实线重合，说明在 MD-SMC 模拟过程中，麦克斯韦-玻尔兹曼速度分布保持稳定。从这个意义上说，MD-SMC 似乎能够保持微观平衡。

B. 结构弛豫

本节中，我们利用 MD-SMC 研究结构弛豫，并旨在阐明 MD-SMC 影响动力学过程的机制。下文讨论的所有模拟均以通过 MD-SMC 充分平衡的构型为起点。为分析动力学，我们考察均方

位移（MSD），

$$\mathrm{MSD}(t) = \left\langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \right\rangle , \tag{31}$$

以及重叠函数的自部分，

$$Q(t) = \langle \Theta(a - |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|) \rangle . \tag{32}$$

在这些定义中，角括号 $\langle . \rangle$ 表示粒子平均和系综平均，$\mathbf{r}(t)$ 是时间 t 时的粒子位置矢量，Θ 是 Heaviside阶跃函数，$a = 0.3$ 是一个微观长度尺度。我们使用重叠函数 $Q(t)$ 通过以下方式定义弛豫时间 τ

$$Q(\tau) \equiv e^{-1}. \tag{33}$$

对于下面的结果，我们选择了 $t_{\mathrm{MD}} = \Delta t \equiv 0.01$，因此通过参数 s 改变 f_{SMC}，参见公式 (28)。

在图 10a 中，我们展示了低温 $T = 0.07$ 下重叠函数 Q 的时间依赖性。对于纯NVE动力学（$f_{\mathrm{SMC}} = 0$），我们观察到 $Q(t)$ 落在一个平台上，其数值接近于 1。因此，在所考虑的时间尺度上，系统表现得像一个非晶固体。事实上，如果考虑最长约为 10^5 的时间尺度，NVE动力学的玻璃化转变温度为 $T^{NVE}{}_{\mathrm{g}} \approx 0.10$。随着交换频率 f_{SMC} 的增加，$Q(t)$ 所对应的时间尺度首先快速减小，并最终在$f_{\mathrm{SMC}} \gtrsim 10^3$时达到饱和。

在图 10b 中，弛豫时间 τ（从$Q(t)$中提取）显示为逆温度$1/T$ 的函数，适用于不同的 f_{SMC} 值。请注意，参考文献 [10]中也展示了类似的图。如该研究所指出的，即使在非常低的频率下（这里最低的频率为$f_{\mathrm{SMC}} = 0.0125$，红色曲线），低 T时，NVE与 SMC 之间的 τ差距 $\Delta\tau$：$= \tau_{NVE}/\tau_{\mathrm{SMC}}$ 仍跨越多个数量级。随着T降低，这一差距会增大。随着 $f_{\mathrm{SMC}} \gtrsim 10^3$ 增大（这里对应于 $s \gtrsim 10$），τ 会出现上述饱和现象。对于效率最高的参数，我们在 $T = 0.09$时有 $\Delta\tau \approx 0.5 \times 10^4$。如果像参考文献 [10], 中那样，将 NVE动力学的 τ外推至低于 $T = 0.09$的范围，那么差距 $\Delta\tau$ 将跨越更多数量级。从这个意义上说，形成玻璃的液体的模拟与实验之间的差距最终得以弥合。

渐近SMC$_\infty$。如图 10 所示，改变扫描次数 $s \propto f_{\mathrm{SMC}}$（参见公式 (28)），会在 MD-SMC 动力学的两种极限情形之间插值：(i) 当 $s = 0$（或 $f_{\mathrm{SMC}} = 0$）时，恢复纯 NVE 动力学；(ii) 当 $s \to \infty$（$f_{\mathrm{SMC}} \to \infty$）时，MD-SMC 在“物理效率最高”的意义上达到最小弛豫时间 τ。形式上，我们定义

$$\mathrm{SMC}_\infty := \mathrm{SMC}(\, t_{\mathrm{MD}} \to 0,\ s \to \infty\,) \tag{34}$$

$$\approx \mathrm{SMC}(\, t_{\mathrm{MD}} = 0.01,\ s = 10^3\,). \tag{35}$$

当然，$t_{\mathrm{MD}} = 0.01 \equiv \Delta t$ 是采用时间步长 Δt 进行 MD 模拟时可能的最小值（但需注意，如果 $t_{\mathrm{MD}} = 0.01 \equiv \Delta t$ 过大，温度可能会有轻微
偏移，见图 9）。

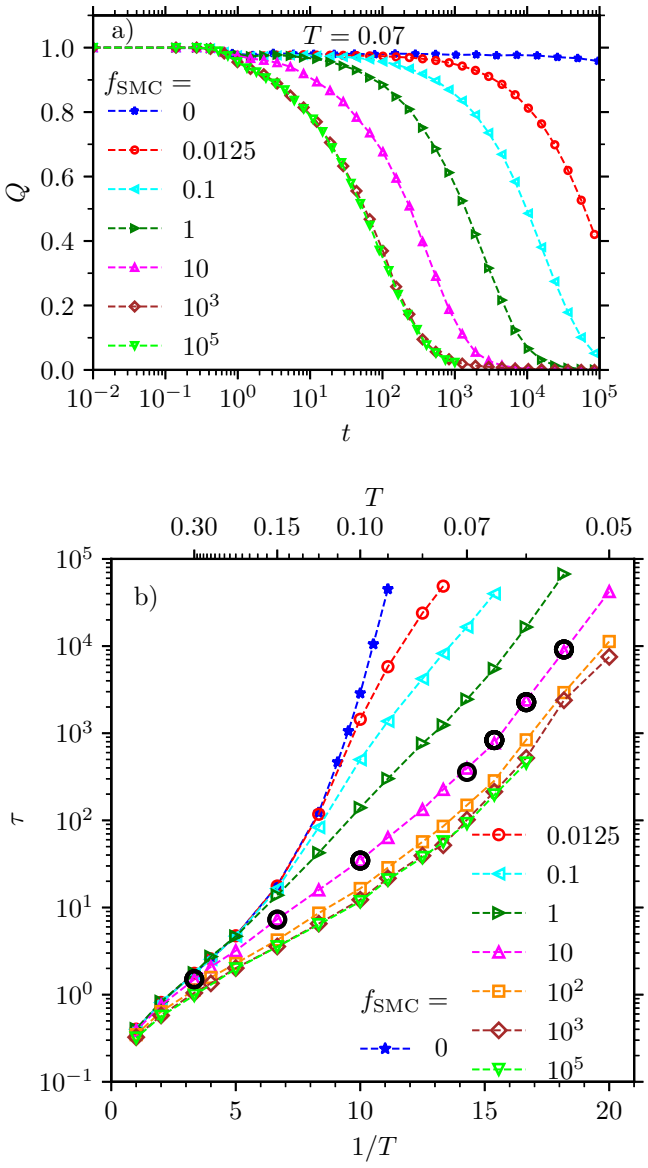

图 10. a）温度为 $T = 0.07$ 时，重叠函数 Q 随时间 t 的变化，展示了不同的 f_{SMC} 值。b）对于与 a）中相同的 f_{SMC} 值，弛豫时间 τ 随逆温度 $1/T$ 的变化。对于 $f_{\mathrm{SMC}} = 0$，选取含有 $N = 8000$ 个粒子的系统；对于 0.0125 和 0.1，选取含有 $f_{\mathrm{SMC}} = 1$ 个粒子的系统，其中 $N =$ 为 500；对于 $f_{\mathrm{SMC}} = 10^2$、10_3 和 10^5，选取含有 $N = 256$ 个粒子的系统。黑色圆圈表示采用时间步长 $\Delta t = 0.002$ 的 $f_{\mathrm{SMC}} = 10$ 结果（其他情况下使用时间步长 $\Delta t = 0.01$ ）。

关于渐近行为在 $s \gtrsim 10 \approx s^{\mathrm{rel}}$ 处出现这一观察结果，从第四节的讨论来看是完全合理的。在第四节中，我们发现，对于标准SMC，直径自相关函数在经过弛豫时间 $s^{\mathrm{rel}} \approx 10$ 后会衰减至一个平台，而且这一过程几乎不受温度 T 的影响。因此，对于 $s \gg s^{\mathrm{rel}}$，我们预期直径将实现“完全热化”，并且 MD-SMC 将呈现渐近行为。

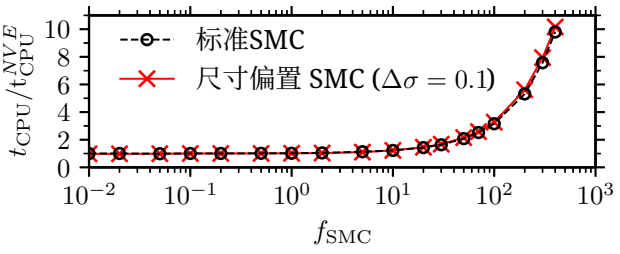

图 11. MD-SMC 的归一化 CPU 时间 $t_{\rm CPU}/t_{\rm CPU}^{NVE}$随 $f_{\rm SMC}$的变化。温度为 $T = 0.07$， $N = 2048$ 个粒子。

请注意，SMC$_\infty$ 远非计算效率最高的参数设置。

计算效率最高的 *SMC*。要找到计算效率最高的 SMC 对应的频率 $f^*_{\rm SMC}$，必须考虑 MD-SMC 模拟所需的 CPU 时间 $t_{\rm CPU}$。受参考文献 [10],启发，我们在图 11 中展示了 $t_{\rm CPU}$，并以纯分子动力学的 NVE 为基准进行归一化，将其表示为 $f_{\rm SMC}$的函数。显然，与标准 SMC相比，尺寸偏置 SMC 带来的额外计算负担可以忽略不计。估算 $f^*_{\rm SMC}$的一种合理方法是，最小化 CPU 时间 $t_{\rm CPU}$ 与弛豫时间 τ的乘积。参考文献 [10] 提出了这一方法，作者得到了 $f^*_{\rm SMC} \in [20, 100]$。在后一范围内，SMC 部分所需的 CPU 时间为 MD 部分的 50% 至 240%。根据第 IV 节的讨论，我们可以先验地理解 $f^*_{\rm SMC}$ 的这一取值范围；据此，我们预计$f^*_{\rm SMC} := s^{\rm rel}/t_{\rm mic} \approx 50$。还可以通过 $f^*_{\rm SMC} := s^{\rm rel}/t_{\rm vib}$得到类似的估算，其中 $t_{\rm vib}$ 是非晶固态中粒子在其笼内振动所对应的微观时间尺度。后一时间尺度可通过 $t_{\rm vib} := l/v_{\rm thm}$估算，其中 $l(T)$是随温度变化的局域化长度，而 $v_{\rm thm}(T)$是温度为 T时粒子的平均热速度。局域化长度 l 可由均方位移计算，见下文公式 (36)。对于温度为 $T = 0.07$的非晶固体，我们得到 $l(T) \approx 0.063$、 $v_{\rm thm}(T) \approx \sqrt{k_{\rm B}T/m} \approx 0.26$，因此 $f^*_{\rm SMC} = s^{\rm rel}v_{\rm thm}/l \approx 40$。

变化 $t_{\rm MD}$。现在，我们分析在保持交换扫描次数固定为较大值 $s = 10^3$ 时，MD-SMC 动力学如何随 $t_{\rm MD}$变化。正如我们将在下文看到的，选择 $t_{\rm MD} \gg t_{\rm mic} \approx 0.2$ 使我们能够将 MD 的牛顿动力学与 SMC 交换的影响区分开来。

图 12 展示了不同温度 T下，弛豫时间 τ 随$t_{\rm MD}$ 的变化。对于所有考察的温度，随着$t_{\rm MD}$增加，弛豫时间也随之增加，因为直径的热化频率降低，从而削弱了 SMC 对动力学的影响。当 $t_{\rm MD}$ 超过微正则系综（NVE）弛豫时间 τ_{NVE}后，在 $t = t_{\rm MD}$ 时首次按时间顺序完成的直径完全热化不会影响弛豫时间 τ的计算，见公式（33）。因此我们

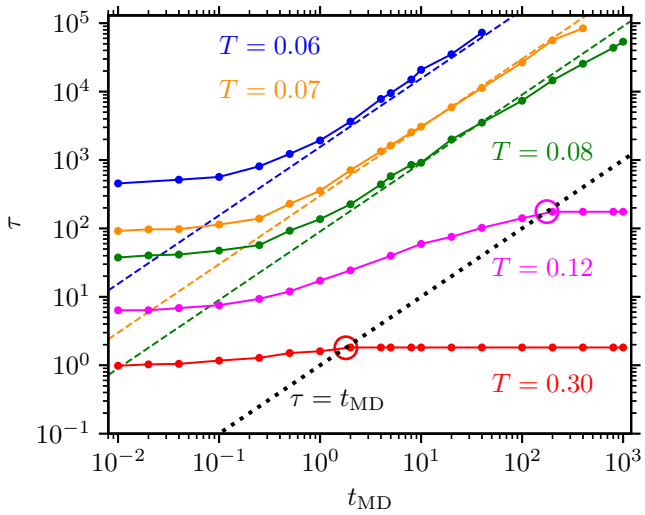

图 12. 不同温度 T下，弛豫时间 τ 随 $t_{\rm MD}$ 的变化。采用固定值 $s = 10^3$ 和 $N = 2048$ 个粒子。虚线表示正比关系 $\tau \propto t_{\rm MD}$，黑色点线表示 $\tau = t_{\rm MD}$。

有 $\tau_{\rm SMC} \equiv \tau_{NVE}$ （ $t_{\rm MD} \geq \tau_{NVE}$）。由于其他 T下的 NVE 弛豫时间超出了可行的模拟时间范围，因此只有在两个较高温度下才能通过数值计算观察到这一等式。

现在分析另一个极限：随着$t_{\rm MD}$ 减小并接近微观时间尺度， $t_{\rm MD} \approx t_{\rm mic} \approx 0.2$，系统开始出现饱和。对于 $t_{\rm MD} = 0.01 \equiv \Delta t$，曲线在数值精度范围内已收敛。在上一小节中，我们表明，对于任意给定的T，当 $s \gtrsim 10^3$ 时，SMC($t_{\rm MD} = 0.01$, s) 关于 s 已在数值上收敛。现在我们看到，当参数 $t_{\rm MD}$ 接近 0.01 时，SMC($t_{\rm MD}$, $s = 10^3$) 关于该参数也已在数值上收敛。我们可以得出结论，SMC($t_{\rm MD} = 0.01$, $s = 10^3$) 实际上与已收敛的 SMC$_\infty$ 动力学相似，且数值精度相当高，从而证实了式 (35)。

图 12 中一个值得注意的现象是，当温度低于微正则系综玻璃转变温度 $T^{NVE}{}_{\rm g} \approx 0.10$ 时， T 会出现线性区间。看来，当 $t_{\rm mic} < t_{\rm MD} < \tau_{NVE}$ 时，$\tau \propto t_{\rm MD}$。为了理解这一现象，我们将在下一小节分析低温下的均方位移 $T = 0.07$。

C. 非晶固体中 MD-SMC 的弛豫机制

我们发现，混合分子动力学-序贯蒙特卡洛在低温下尤其高效，也就是说，在温度 T 远低于常规 MD 模拟的玻璃化转变温度 $T^{NVE}{}_{\rm g} \approx 0.10$ 时尤其高效。这是因为 MD-SMC 开辟了新的弛豫通道，其来源将在下文揭示。为此，我们考察温度 $T = 0.07$，此前它被描述为一种

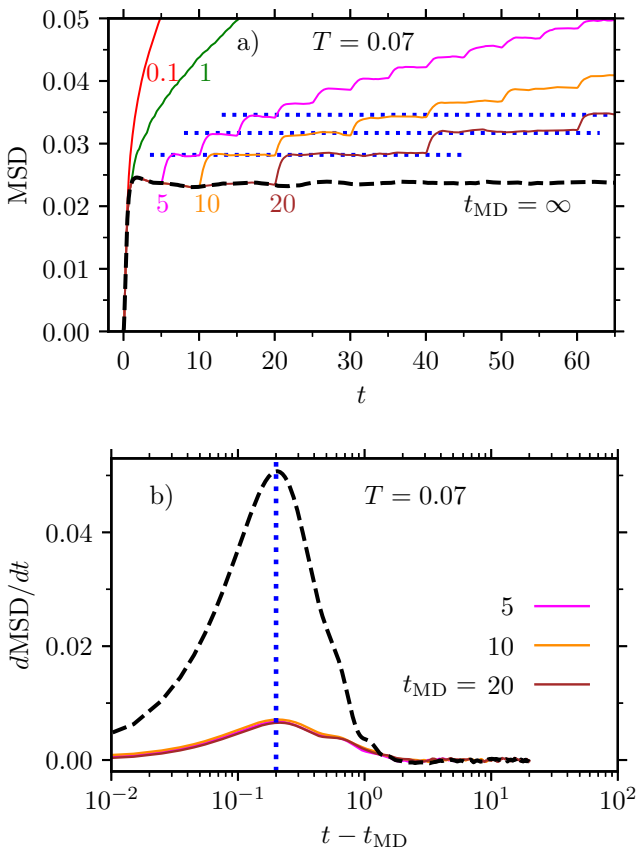

图13. a) 不同 t_{MD} 值下，均方位移（MSD）随时间 t 的变化，具体数值由彩色数字标示。蓝色点线用于引导视线。b) 对于有限的 t_{MD}，导数 $d\mathrm{MSD}/dt$ 随 $t - t_{\mathrm{MD}}$ 的变化；对于 $t_{\mathrm{MD}} = \infty$，则随 t 的变化（黑色虚线）。竖直点线标示微观时间 $t_{\mathrm{mic}} = 0.2$。两个面板中，交换扫描次数为 $s = 10^3$，粒子数为 $N = 8000$。

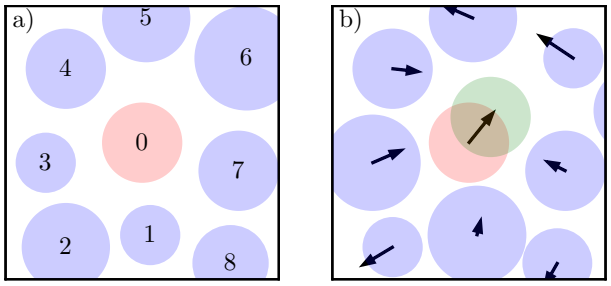

图14. 所提出的 MD-SMC 动力学弛豫机制示意图。图中展示了一个二维系统的草图：a) SMC 之前；b) SMC 之后立即。a) 和 b) 中的粒子位置完全相同。SMC 之前，每个粒子都位于其假定的时间平均位置。SMC 之后，每个粒子都处于新的笼几何结构中，因此每个平均位置都发生了变化。相应的位移以黑色箭头标示。举例来说，对于标记为 0 的红色球体，其新的平均位置以绿色球体标示。

纯 MD 下的非晶固态：在图 10a 中，我们展示了重叠函数 $Q(t)$ 在时间尺度 $t \approx 10^4$以内呈现出显著的平台状区域。

在图 13a 中，我们展示了较短时间内均方位移（MSD）随时间 t 的变化$t < 10^2$。对于 NVE 动力学（黑色虚线曲线，$t_{\mathrm{MD}} = \infty$），MSD 呈现一个平台，它量化了每个粒子在其笼内的定位。彩色曲线和数字表示不同 t_{MD}下的混合 MD-SMC 动力学。每经过 t_{MD}，我们都会对直径进行一次完全热化，即尝试 $10^3 \times N$ 次交换移动。图 13a 中 MSD 的一个有趣特征是，每经过 t_{MD}，平台值就会跃升至更高水平（对于 $t_{\mathrm{MD}} \geq 5$）。这里，时间 $t \in [nt_{\mathrm{MD}},$ 处的 MSD（$n + 1$）$t_{\mathrm{MD}}]$ 仅取决于 $n \in \mathbb{N}$，也就是跃升或直径热化的次数，如蓝色水平线所示。这解释了图 12 和参考文献 [10] 中观察到的线性区间 $\tau \propto t_{\mathrm{MD}}$。跃升的时间尺度 t_{jmp}，即从一个平台弛豫至下一个平台所需的时间，虽然很短，但是有限的。

在图 13b 中，我们通过绘制不同 t_{MD}下均方位移/dt 的导数 d随 $t - t_{\mathrm{MD}}$ 的变化，量化跃升的时间尺度 t_{jmp}。对于 $t_{\mathrm{MD}} = \infty$（黑色虚线），我们改为在 x轴上绘制 t。从图中可以看出，该时间尺度 t_{jmp} 与微观时间尺度 $t_{\mathrm{mic}} \approx 0.2$（蓝色竖线）一致；在这一时间尺度上，粒子在分子动力学过程中因与其邻居碰撞而在笼内弛豫。

对于 $t_{\mathrm{MD}} \lesssim 1$，时间尺度 t_{MD} 开始与微观时间尺度 $t_{\mathrm{mic}} \approx 0.2$相互干扰。在这里，$t_{\mathrm{MD}}$ 太短，无法在 SMC 再次对直径进行热化之前，完全弛豫至新的平台。因此，在图 13a 中，$t_{\mathrm{MD}} \lesssim 1$下阶梯式弛豫的现象消失。

弛豫机制。均方位移的逐步增加揭示了低温下通过 MD-SMC 动力学实现高效结构弛豫的原因。均方位移出现平台，表明结构处于“冻结”状态，每个粒子都局域在由周围相邻粒子形成的笼中。通过交换移动进行热化后，均方位移出现跃变，这与笼子结构的重排有关：如第三节所示，对粒子坐标固定的构型应用 SMC，会赋予直径一种新的平衡置换，从而在每个粒子周围形成新的笼几何结构。SMC 之后，在时长为 t_{MD} 的分子动力学过程中，每个粒子仍会在笼中振动；但关键在于，此时它处于形状不同的笼中。因此，粒子可以在坐标空间中探索一个（略有）不同的区域。正如均方位移中的跃变所体现的那样，粒子弛豫至新的平均位置所需的时间尺度为微观时间尺度 t_{mic}，参见图 13。所提出的机制阐明了动力学为何会大幅加速：尽管直径在 SMC 阶段瞬间

完成交换，但随后在新笼中的弛豫发生在一个较短的微观时间尺度上。

为了揭示这种弛豫机制，我们通过选取一个相对较大的（计算效率较低的）值 $t_{\mathrm{MD}} > t_{\mathrm{mic}} \approx 0.2$，将 SMC 部分与 MD 部分分离开来。随着 t_{MD} 取值较小，均方位移的阶梯式增长转变为连续增长，参见图 13a。此时 MD-SMC 的效率最高。

图14示意性地说明了 MD-SMC 弛豫机制。在 SMC 之前（a），每个粒子都被限制在具有特定几何结构的笼中。图中显示的是每个粒子假定的时间平均位置。在（b）中，通过 SMC 交换直径后，每个粒子周围的笼几何结构都发生了变化。因此，在随后的 MD 阶段，每个粒子都会围绕新的平均位置波动。平均位置相应的偏移以黑色箭头表示。例如，对于标记为 0 的红色球体，绿色球体表示其经过 SMC 后的新平均位置。在图示中，我们特意没有改变粒子 0 的直径。这样做是为了强调，标记粒子周围笼环境的改变是该弛豫机制的关键要素。从这个意义上说，该机制与参考文献 [5], 中的发现一致：标记粒子通过 SMC 产生的位移并不总是与其自身直径的变化相关。

上文中，我们确定了均方位移中发生跳跃的时间尺度 $t_{\mathrm{jmp}} = t_{\mathrm{mic}} \approx 0.2$。为量化跳跃长度的分布，我们测量由应用 SMC 触发的连续平均位置 $\bar{x}_n$的位移 $\Delta\bar{x}$ 。这里，$\Delta\bar{x} = \bar{x}_{n+1} - \bar{x}_n$，其中$\bar{x}_n = t^{-1}$ 分子动力学 $\int_{(}$ $_{n+1\ t_{\mathrm{MD}}}$ $_{x}$$_{)}(t)\,dt$ 是通过对粒子在时间跨度为 t_{MD}的第 n个 $_{nt_{\mathrm{MD}}}$分子动力学时间块内的x坐标取平均值计算得出的。当 $t_{\mathrm{mic}} \ll t_{\mathrm{MD}} \ll \tau_{NVE}$时，这些定义具有稳健性。

图15展示了 $\Delta\bar{x}$ 的分布（蓝色），统计了许多粒子和分子动力学时间块。作为参照，我们展示了以零为中心的正态分布（黑色虚线），其方差根据数据计算得出。

我们希望将 $\Delta\bar{x}$ 与粒子在分子动力学部分处于其笼内时的涨落进行比较。为此，我们在区间$t \in [nt_{\mathrm{MD}},(n+1)$ $t_{\mathrm{MD}}]$上引入了 $\xi(t) = x(t) - \bar{x}_n$ 。大量粒子和分子动力学时间块上的 ξ 分布如图15（红色）所示。这里，我们同样绘制了一个以零为中心的正态分布（黑色实线），其方差根据数据计算得到。我们发现，平均位置偏移的分布 Δ^-

x与粒子在其笼内的涨落 ξ 相当，但略窄一些。请注意，ξ 的方差（其中 $\langle\xi\rangle = 0$）与均方位移之间的关系为$\langle\xi^2\rangle = \frac{1}{6}$ MSD $= l^2$。这里我们引入了一个局域化长度 l，下一节将重点讨论这一内容。

D. 玻璃化转变：NVE 与 SMC_∞

我们看到，均方位移的阶梯式增加与笼的连续重排相关

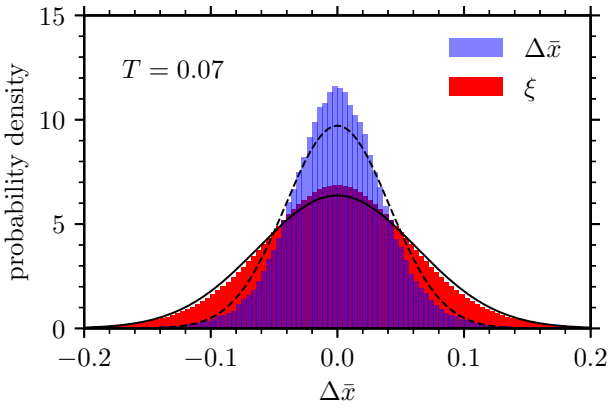

图15。 $\Delta\bar{x} = \bar{x}_{n+1} - \bar{x}_n$ （蓝色）和 $\xi(t) = x(t) - \bar{x}_n$ （红色）的概率分布。两种量均显示了正态分布拟合结果（黑线）。结果由一个包含 $N = 8000$ 粒子的样本计算得出，考虑了10个分子动力学时间块，每个时间块长度为 $t_{\mathrm{MD}} = 100$。

结构围绕着每个粒子发生。在每一步中，粒子都会移动到新的平均位置。然而，这一动力学过程不能描述为随机游走，因为笼重排后的新构型仍与之前的构型保持很强的相关性。这种相关性表现为均方位移在中间时间尺度上的一个肩部——即使使用物理上最高效的 SMC [SMC_∞（见公式（34））], 也是如此。在足够低的 T下，我们也可以在 SMC_∞ 动力学中识别出均方位移的平台。在本节中，我们利用冯·施韦德勒定律 提取相关的长度尺度，并将其与 NVE 动力学的长度尺度进行比较。

请注意，现在我们纳入了低于玻璃化转变温度的温度 $T < T_{\mathrm{g}}^{\mathrm{SMC}} \approx 0.06$。在此，我们的制备方案不再能提供完全平衡的构型。

在图 16 中，我们展示均方位移随时间 t 对于NVE（实线）和 SMC_∞ 动力学（虚线）的变化。我们涵盖了宽广的温度范围：图 16a 展示了四个较高温度 T 下的结果，这些温度下的初始构型已通过 MD-SMC 完全平衡。图 16b 展示了较低温度下的动力学，此时初始构型无法完全平衡。我们观察到形成玻璃的液体的典型现象：随着温度 T降低，均方位移曲线会出现肩部和平台。这些平台反映了粒子被定位在笼中的状态。平台高度表征一个特征性的平方长度尺度，其显著小于粒子之间最近邻距离的平方。

有趣的是，在图 16b 中，NVE 动力学的均方位移在时间 $t \approx 1$ 附近似乎出现过冲，而 SMC_∞ 中则没有。由于过冲与粒子振动有关，考虑到所提出的弛豫机制会定性地改变笼动力学，因此 MD-SMC 中过冲的缺失似乎是合理的。

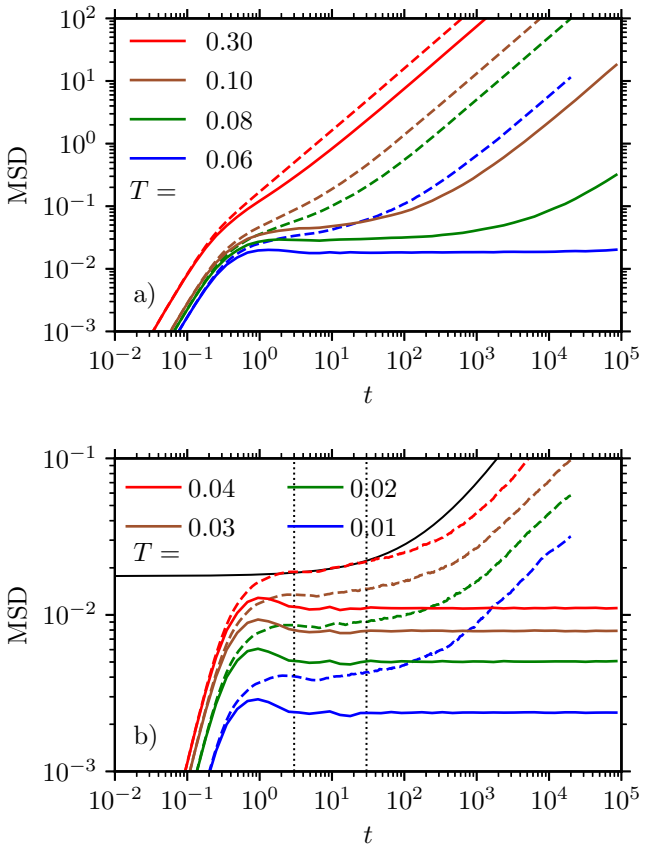

图 16. 均方位移 MSD 作为时间 t 的函数，分别展示不同温度 T 下 NVE（实线）和 SMC$_\infty$ 动力学（虚线）的结果。在 a) 中展示平衡数据（较高的 T），而在 b) 中展示 *non*-平衡曲线（较低的 T）。对于 $T = 0.04$ 和 SMC$_\infty$，我们根据 *von Schweidler*拟合了一条黑色实线，参见公式（36）。拟合区间由垂直点线标出。

局域化长度 l。模式耦合理论（MCT）[20] 预测了均方位移（MSD）在平台区域附近的渐近行为。根据该理论，从平台向扩散区间的初始增长遵循冯·施韦德勒定律。这是一种幂律关系，可视为玻璃态动力学的特征标志。其表达式为

$$\mathrm{MSD}(t) = 6l^2 + ct^b, \tag{36}$$

其中，指数 b被预测为对于给定系统具有普适性，而 $c > 0$ 是一个临界振幅。我们利用公式（36）的拟合，根据 MSD 估算局域化长度 l 的温度依赖性。我们选取 b =0.7 以及时间区间 $t \in [3, 30]$。于是，参数l^2 和 c 在公式（36）中呈线性关系，因此可以通过线性回归模型计算得到。在图 16b 中展示了温度 $T = 0.04$ 下 SMC$_\infty$动力学的一个此类拟合示例。

图 17 显示了在 NVE 动力学（蓝色圆圈）和 SMC$_\infty$ （红色圆圈）下，局域化长度 l 随温度 T 的变化。竖线表示再-

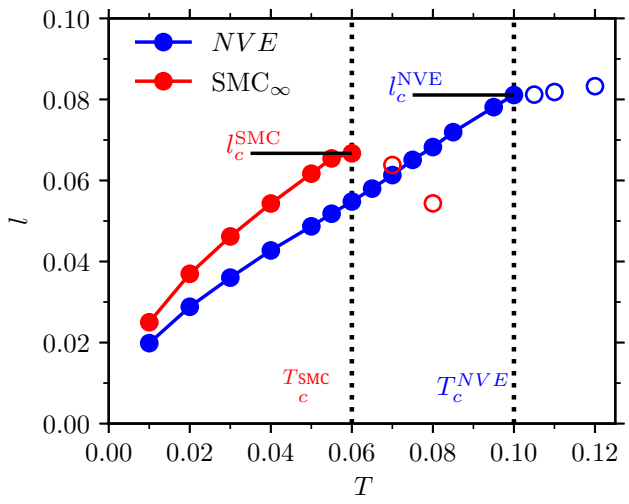

图 17. 定位长度 l 随温度 T 的变化，分别对应 NVE 和 SMC$_\infty$ 动力学。平台高度 l 根据均方位移通过 *von Schweidler* 拟合计算得出，见图 16。竖线表示临界温度 T_c。

其各自的临界MCT温度 T_c，由最大值 T 确定；超过该值后，拟合过程（主观上）会失效。MCT预测，当温度从 $T < T_c$ 逐渐降低时，局域化长度会在 T_c 处达到临界值 l_c，该值标志着非晶固态的稳定性极限，因此当温度高于 T_c 时，系统处于液体状态。

在对形成玻璃的液体进行的实验和模拟中，模式耦合理论（MCT）预测的理想玻璃化转变并不存在。在真实系统中，温度 T_c 可被解释为一种交叉温度：当 $T > T_c$ 时，动力学类似液体；当 $T < T_c$ 时，动力学则类似固体。我们使用冯·施韦德勒定律（36）来确定定位长度 l。在低温下， l 的估算值非常稳健；而在较高温度下，拟合过程则更为困难，因为均方位移中的平台甚至肩峰都很难辨认。然而，均方位移的这种表现反映了随着温度升高，动力学从类似固体逐渐过渡到类似液体。当真实系统的温度从低于 T_c 的水平升高时，稳定性极限与非晶固态寿命的消失相关，因此，当温度接近 T_c 时，均方位移中的平台会逐渐消失 [13]。

与模式耦合理论相符，我们观察到局域化长度在临界值 l_c^{SMC} ≈0.067 处达到饱和（对于 SMC$_\infty$），而动力学对应的临界值为 $l_c^{NVE} \approx 0.081$（对于 NVE动力学）。SMC$_\infty$ 的临界定位长度 l_c 显著大于 NVE 动力学的临界定位长度，这与 Szamel [19]在模式耦合理论模型框架下的理论预测一致。

我们发现 $l^{\mathrm{SMC}} > l^{NVE}$（对于 $T < T_c^{\mathrm{SMC}}$，这种比较才有意义）。这一结果可以这样理解：

可以用一个简单的几何图像来理解：固定除一个标记粒子以外的所有粒子的所有坐标。当围绕标记粒子形成笼的粒子的直径发生波动时，与没有 SMC 的情况相比，标记粒子可以在其笼中探索稍大的区域。

我们还可以从图 17 推断，随着温度降低，SMC$_\infty$ 和 NVE动力学的局域化长度趋于彼此接近。事实上，根据上述几何图像，以及我们在图 4 中发现 C_σ 的平台值在$T \to 0$时趋近于 1，这一点是可以预期的。这说明，随着温度降低，直径的热化对局域化长度 l的影响逐渐减弱。

VI. 结论

在本研究中，我们通过将 SMC 融入 MD 模拟，研究了一个多分散模型成玻璃体。我们的目标是揭示 MD-SMC 能够在远低于任何可行纯 MD 的玻璃化转变温度下获得平衡态的机制。事实上，可以生成与玻璃形成系统典型实验中实现的状态相当的超稳定态。正如我们在本研究中所展示的，这是因为 MD-SMC 动力学在提供适当平衡采样的同时，以动态方式定性地改变了每个粒子的笼困。因此，通过临界MCT温度 T_c 确定的玻璃化转变，与纯牛顿动力学相比，会转移到低得多的温度，而在 T_c处的临界定位长度则显著降低，为 $l_c^{\mathrm{SMC}} \approx 0.067 < l_c^{NVE} \approx 0.081$。

我们研究的一个核心理念，是将交换移动的影响与通过牛顿动力学探索坐标空间的影响区分开来。为此，我们首先研究了冻结构型上的SMC。在这里，我们详细阐述了SMC作为受限相空间中粒子置换上的Metropolis-Hastings算法的完整数学描述。我们提出了三种不同的SMC变体（标准、尺寸偏置和局部），并以对称提议概率为特征。对于每种变体，我们都讨论了马尔可夫链收敛至目标分布所需满足的条件。我们通过直径关联函数及其弛豫时间 s_{rel}，对各SMC变体的性能进行了数值比较。对于标准SMC，我们发现，在冻结构型上需要进行$s_{\mathrm{rel}} \approx 10$ 次交换扫描，才能使直径“热化”。对于尺寸偏置SMC，我们找到了最优参数 $\Delta\sigma \approx 0.1$。在低温下，这种经过优化的尺寸偏置SMC所需的交换试验次数仅为标准SMC的约 $1/4$ 。对于所研究的多分散系统，局部SMC方案的性能往往最差；但如果将 $\Delta r \gtrsim 3$ 选作局部SMC的作用范围，其效率便可与标准SMC相当。局部SMC尤其值得关注，因为它有望成为大型系统中SMC并行实现的一种候选方案；此外，还可以将其与尺寸偏置SMC结合，以优化效率。

对于混合MD-SMC动力学，我们已经证明，没有必要使用额外的恒温器（前提是时间步长 Δt 足够小）；MD-SMC 本身就能确保系统得到适当的恒温。为了实现物理上效率最高的 MD-SMC（上文记为 SMC$_\infty$ ），交换扫描之间的时间 t_{MD} 应尽可能短（即 $t_{\mathrm{MD}} = \Delta t$），并且在每个交换轮次中至少执行 s_{rel} 次扫描。

我们已经展示了，通过选择 t_{MD} 使其显著大于微观时间尺度$t_{\mathrm{mic}} \approx 0.2$，SMC 如何在低温下定性地改变动力学。此时，均方位移（MSD）在 MD-SMC 下呈现阶梯式增长（而纯 MD 动力学则表现为单一平台）。在每个阶跃处，SMC 都会瞬时施加一次新的直径排列变换，从而改变每个粒子周围的笼几何结构。随后，在 MD 过程中，每个粒子的平均位置会在微观时间尺度 t_{mic} 内发生偏移。正是这一机制解释了动力学为何会得到大幅加速。

[1] N.-H. Tsai、F. F. Abraham 和 G. Pound，《二元微团簇的结构与热力学：蒙特卡罗模拟》，Surface Science **77**，465（1978）。[2] T. S. Grigera 和 G. Parisi，《用于过冷软球的快速蒙特卡罗算法》，Physical Review E **63**，045102（2001）。[3] L. A. Fernandez、V. Martin-Mayor 和 P. Verrocchio，《用于玻璃态的优化蒙特卡罗方法》，Philosophical Magazine **87**，581（2007）。[4] R. Guti´errez、S. Karmakar、Y. G. Pollack 和 I. Procac-cia，《表征低温下玻璃化转变的静态长度尺度》，EPL（Europhysics Letters）**111**，56009（2015）。[5] A. Ninarello、L. Berthier 和 D. Coslovich，《面向下一代玻璃化转变研究的模型与算法》，Physical Review X **7**，021039（2017）。

[6] C. J. Fullerton 和 L. Berthier，密度控制超稳定玻璃态的动力学稳定性，EPL（Europhysics Letters）**119**, 36003 (2017). [7] M. Ozawa、L. Berthier、G. Biroli、A. Rosso 和 G. Tar- jus，随机临界点将非晶材料中的脆性与延性屈服转变区分开来，Proceedings of the National Academy of Sciences **115**, 6656 (2018). [8] C. Brito、E. Lerner 和 M. Wyart，连续多分散粒子在玻璃化和堵塞转变附近的交换加速理论，Physical Review X **8**, 031050 2018( ). [9] L. Berthier、P. Charbonneau 和 J. Kundu，绕过迟滞：高维度中的交换算法与玻璃态特性，Physical Review E **99**, 031301 (2019). [10] L. Berthier、E. Flenner、C. J. Fullerton、C. Scalliet 和 M. Singh，适用于分子动力学的高效交换算法 —

平衡过冷液体的蒙特卡洛模拟，《统计力学杂志：理论与实验》**2019**，064004（2019）。[11] L. Berthier、P. Charbonneau、A. Ninarello、M. Ozawa 和 S. Yaida，二维中的零温玻璃化转变，《自然·通讯》**10**，1（2019）。[12] L. Klochko、J. Baschnagel、J. P. Wittmer、O. Benzerara、C. Ruscher 和 A. N. Semenov，多分散液体中的组分涨落：远高于玻璃化转变温度的类玻璃效应，Physical Review E **102**，042611（2020）。[13] K. Lamp、N. K¨uchler 和 J. Horbach，模式耦合理论临界温度以下过冷液体中的脆性屈服，《化学物理杂志》**157**，034501（2022）。[14] G. Gopinath、C.-S. Lee、X.-Y. Gao、X.-D. An、C.-H. Chan、C.-T. Yip、H.-Y. Deng 和 C.-H. Lam，交换加速中的扩散系数幂律与缺陷驱动的玻璃态动力学，《物理评论快报》**129**，168002（2022）。[15] N. K¨uchler 和 J. Horbach，多分散模型成玻璃体中的直径选择：确定性还是随机性？，Physical Review E **106**，064103（2022）。[16] M. Wyart 和 M. E. Cates，增长的静态长度尺度是否控制玻璃化转变？，《物理评论快报》**119**，195501（2017）。[17] R. Guti´errez、J. P. Garrahan 和 R. L. Jack，含交换的动力学约束（east）模型中的加速弛豫与受抑制的动力学异质性，《统计力学杂志：理论与实验》**2019**，094006（2019）。[18] G. Szamel，含粒子尺寸交换的玻璃态混合物动力学理论，Physical Review E **98**，050601（2018）。[19] G. Szamel，含粒子尺寸交换的玻璃态混合物中单粒子动力学理论，《统计力学杂志：理论与实验》**2019**，104016 (2019). [20] W. G¨otze, , Vol. (牛津大学出版社按需出版, 2009). [21] H. Ikeda, F. Zamponi, and A. Ikeda, 交换蒙特卡罗算法的平均场理论，《化学物理杂志》 **147**, 234506 (2017). [22] H. Ikeda and F. Zamponi, 粒子交换对二元硬球玻璃化转变的影响，《统计力学杂志：理论与实验》 **2019**, 054001 2019( ). [23] Y. Brumer and D. R. Reichman, 模型成玻璃体中熵危机的数值研究，《物理化学杂志B》 **108**, 6832 (2004). [24] L. Santen and W. Krauth, 二维硬圆盘中的液体、玻璃和晶体, arXiv 预印本 cond- mat/0107459 (2001). [25] E. Koopman and C. Lowe, Lowe-Andersen 恒温器在分子动力学模拟中的优势，《化学物理杂志》 **124**, 204103 (2006). [26] M. Matsumoto and T. Nishimura, 梅森旋转算法：一个623维均匀分布的均匀伪随机数生成器, ACM建模与计算机模拟汇刊（TOMACS） **8**, 3 (1998). [27] C. P. Robert, G. Casella, and G. Casella, *Monte Carlo statistical methods* 2 1999 , Vol. (施普林格,). [28] D. Gusak, A. Kukush, A. Kulik, Y. Mishura, and A. Pilipenko, 随机过程理论, 数学问题集. 施普林格，纽约 (2010). [29] D. Gazzillo and G. Pastore, 对称非加和硬球流体的状态方程：一种近似解析表达式和新的蒙特卡罗结果, 化学物理快报 **159**, 388 (1989). [30] W. Kranendonk and D. Frenkel, 二元硬球混合物中固液共存的计算机模拟，《分子物理学》 **72**, 679 (1991). [31] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids* 2017 (牛津大学出版社,).