

申请上海交通大学博士学位论文

带电软物质系统的介电效应: 快速算法和计算机模拟

论文作者 _____

学 号 _____

导 师 _____

专 业 _____ 计算与应用数学

答辩日期 _____ 2016 年 5 月

Submitted in total fulfillment of the requirements for the degree of Doctor
in Computational and Applied Mathematics

Dielectric Effect in Charged Soft Matter Systems: Fast Algorithms and Computer Simulations

DEPARTMENT OF MATHEMATICS
SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY
SHANGHAI, P.R.CHINA

May, 2016

上海交通大学 学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：_____

日 期：_____年 ____月 ____日

上海交通大学 学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权上海交通大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

本学位论文属于

保 密 ☐，在 _____ 年解密后适用本授权书。

不保密 ☐。

(请在以上方框内打√)

学位论文作者签名：_____

指导教师签名：_____

日 期：_____年____月____日

日 期：_____年____月____日

带电软物质系统的介电效应：快速算法和计算机模拟

摘 要

软物质系统在人类生产、生活中随处可见，包括液晶、聚合物、胶体、泡沫、以及生命体系物质（如 DNA、细胞膜、蛋白质）等。软物质系统中的静电多体关联效应也是当前材料、物理等学科中的前沿研究课题。特别地，当软物质系统中存在复杂的电介质界面时，系统中还会产生所谓的**介电效应**。介电效应在许多软物质系统中起到至关重要的作用，但是这方面的计算模拟非常困难，原因在于我们需要高效的三维变系数泊松方程求解器。本论文将主要研究这一课题。

这篇论文有相对独立的六个章节。其中第一章为绪论部分，我们将以本课题的研究背景、国内外研究现状、以及本论文创新之处的大致介绍为主。之后章节皆为作者博士期间的研究工作。

第二章至第四章将着重介绍我们最新研究发展的快速算法。在第二章，将首先介绍最基本的对单个球形介电界面的**镜像电荷方法**，并在计算机模拟中利用新改进的**树算法**来有效的加速；在第三章，我们将考虑更一般的多个介电界面的情形，介绍两种算法，第一种是对单个球形界面进行扩展而来的多界面**镜像反射法**，第二种是**边界元方法**；第四章中，我们考虑多个介电界面紧密堆积的情形，针对这类数值上存在奇异性的问题，我们将介绍一种新的半解析的**广义镜像-矩混合方法**，它具有谱收敛的性质，并且其计算效率不受界面靠近的影响。

基于第二至四章的这些算法，我们在第五、六章中对当前软物质研究领域的前沿问题进行了介电效应的针对性研究。第五章中，我们将首先研究电解质溶液中的单个球形介质胶体球周围的**电双层**结构。我们考察了介电效应、表面电荷离散化、表面粗糙度等因素对于电双层结构的影响；第六章中，我们将研究电介质纳米颗粒的**自组装**现象：我们着重考察大小非对称的二组分纳米颗粒系统，通过调整胶体颗粒材料的介电系数，得到了各种新的自组装结构，比如环状、链状、晶体结构等等。

最后，总结本工作的创新点如下。首先，我们开发了一系列针对各种电介质界面求解静电泊松方程的快速算法，算法涉及解析的镜像电荷法，数值的边界积分方法，以及半解析的镜像-矩混合方法，可以处理包括球形界面、一般形状界面、以及紧密堆积球形界面的情形；其次，这些方法进而通过树算法、快速多极子算法或者 Ewald 算法进行了加速；最后，我们把所有这些算法用于计算机模拟当中，发现了介电效应对双电层结

构以及纳米颗粒自组装结构的重要影响。

关键词： 胶体颗粒 多体效应 介电效应 泊松方程 电介质界面
计算机模拟 快速算法 格林函数

Dielectric Effect in Charged Soft Matter Systems: Fast Algorithms and Computer Simulations

ABSTRACT

Electrostatic interaction is of fundamental importance for understanding the structure–function relationships of many physical and biological soft condensed matter systems, including liquid crystals, polymers, colloidal suspensions, membranes, foams and bio-materials such as DNA and proteins. The long-range nature of the electrostatic interaction lead to various challenges in the understanding of complex electrostatic phenomena. One of the central issues nowadays for charged many-body systems is the polarization effect due to the presence of complex *dielectric interfaces*. The presence of dielectric discontinuity will lead to induced charges on the dielectric interfaces, thus brings the so-called *polarization effect*, or *dielectric effect*. The dielectric effect is important in various systems, such as colloidal suspensions, liquid droplets in clouds, self-assembly of nanoparticles, and biopolymers. However, that part is usually missing in many computational works, because introducing the dielectric interfaces makes the simulation much more costly, since the calculation of polarization potential requires an efficient algorithm for solving 3D Poisson’s equation with varying coefficient, which remains a technical difficulty for particle-based simulations. And this will also be our central problem to solve in this thesis.

Therefore, this dissertation is divided into six chapters. We will first introduce the background in Chapter 1, and then discuss our own research work in the following five chapters. Specifically, from Chapter 2 to Chapter 4, we will emphasize the novel fast algorithms for simulating charged many-body systems with dielectric interfaces. Then from Chapter 5 to Chapter 6, we will show the dielectric many-body effect in charged colloid systems, studied using the algorithms we developed.

In Chapter 1, we will first introduce the basic knowledge about soft condensed matter systems, especially about colloidal suspensions: the basic concepts and mathematical models, conventional simulation techniques and fast algorithms that are popular currently.

In Chapter 2, we will consider the Green’s function problem for the Poisson equation in

the presence of a simple dielectric sphere. The analytical image line-charge solution will be revisited first. Furthermore, since both the source charge, and the image charge interaction are in a very simple Coulomb form, treecode algorithm can be easily incorporated to accelerate our computation. We develop a new Barnes-Hut treecode algorithm tailored for the electrostatic evaluation in Monte Carlo simulations of Coulomb many-body systems. The computational cost of the Monte Carlo method with treecode acceleration scales as $\mathcal{O}(\log N)$ in each move, where N is the number of charges.

In Chapter 3, we will consider solving the electrostatic polarization effect in the presence of multiple dielectric interfaces. We will present two recently developed efficient approaches. The first is an extended image-charge method following Chapter 2, that can be applied to systems of spherical dielectric objects through multiple image-charge reflections and numerical evaluation of the resulting line integrals. The second is a boundary-element method (BEM) that computes the discretized surface bound charges through a combination of the generalized minimal residual method (GMRES) and a fast Ewald solver. We then discuss and compare in detail about the accuracy and efficiency of these two method.

In Chapter 4, we will consider a more complicated case where multiple dielectric interfaces are densely packed. Both methods we presented in Chapter 3 are very efficient when the interfaces are well-separated, but performs much worse when interfaces are nearly touching. Thus, for the closely compacted interface case, a novel hybrid method is introduced, it has spectral accuracy, optimal scaling with system size, and does not suffer from contacting interfaces.

At this stage, by combining all the algorithms presented from Chapter 2 \sim 4 together, we obtain a set of accurate and efficient methods to deal with dielectric interface problems for charged many-body systems. And we have used these tools to further explore the dielectric effect in typical soft matter systems causing widely interest. These results will be presented in Chapter 5 and 6.

In Chapter 5, we first use the algorithms to study the electric double layer structure near a dielectric spherical interface. Specifically, for a single dielectric sphere immersed in electrolyte, we investigate the effects of image charges, interfacial charge discreteness, and surface roughness on spherical electric double layer structures in electrolyte solutions under the settings of the primitive model. Systematic comparisons were carried out between three distinct models for interfacial charges, and we find that excluded volumes suppress charge inversion for monovalent interfacial charges and enhance charge inversion for multivalent interfacial charges.

Finally in Chapter 6, we study the effect of polarization on the nano-particle self-assembly

structure. We focus on the size-asymmetric binary nano-particle system. Through Molecular Dynamics simulations, we find that the dielectric many-body effect can qualitatively alter the predicted self-assembled structures, with surprising assembled rings, strings or crystal phases arising from the dielectric many-body effects.

In conclusion, the scientific contribution and the novelty of this work can be summarized as follows. First, consider the dielectric interface problem in a variety of applications, we systematically developed a set of fast algorithms for computer simulation purpose, including analytical image-charge method, numerical boundary integral method, and semi-analytical image-moment hybrid method, enabling people to study spherical interface, arbitrary shape interface, or even densely packed interface problem. Then, we further couple these methods with other fast algorithms such as treecode, FMM or Ewald methods to achieve optimal scaling. Finally, we couple these algorithm in Monte Carlo and Molecular Dynamics simulations, revealing that polarization effect has important influence on the electric double layer structure, charge inversion, like-charge attraction, or the structure of nano-particle self-assembly.

KEY WORDS: Colloids, Many-body effect, Dielectric effect, Poisson equation, Dielectric interfaces, Computer simulations, Fast algorithms, Green's function

目 录

插图索引	xii
表格索引	xiii
主要符号对照表	xv
第一章 绪论	1
1.1 研究背景	1
1.2 国内外研究现状	4
1.3 本工作的创新之处	6
第二章 单胶体双电层结构的模拟算法	9
2.1 单球电介质界面的 Kirkwood 多极展开解	9
2.2 单球电介质界面的镜像电荷解	12
2.3 镜像电荷解的高斯积分数值离散及其收敛性	13
2.4 球形双电层的蒙特卡洛模拟算法及相关算例	13
2.4.1 球形双电层蒙特卡洛模拟算法	13
2.4.2 球形双电层模拟算例及讨论	15
2.5 针对单原子移动蒙特卡洛采样的树算法	17
2.5.1 原子-团簇作用的多极展开	18
2.5.2 树算法的能量计算	20
2.5.3 单原子移动采样的局部树结构调整	21
2.5.4 树算法的数值精度及效率	23
第三章 多电介质体的模拟算法	27
3.1 多电介质体的边界元方法	27
3.2 多电介质体的镜像反射法	32
3.3 镜像反射法的误差分析	36
3.3.1 截断误差分析	37
3.3.2 数值积分误差分析	38

3.4	边界元及镜像反射法的数值模拟及比较	39
3.4.1	模型介绍及参数设定	39
3.4.2	边界元及镜像反射法的数值收敛性比较	44
3.4.3	边界元及镜像反射法的极化面电荷密度比较	46
3.4.4	边界元与镜像反射法对双胶体球的 MD 及 MC 模拟	47
第四章	紧密堆积球形界面的混合快速算法	51
4.1	紧密堆积问题的数学描述	51
4.2	矩方法背景的简单介绍	52
4.3	相关数学定义定理	53
4.4	广义的多极展开源的镜像解	55
4.5	矩方法的推导及混合算法详细介绍	61
4.5.1	情况一: 矩方法—离子与胶体两两距离较远	61
4.5.2	情况二: 混合方法—离子靠近胶体球界面	64
4.5.3	情况三: 混合方法—胶体紧密堆积	65
4.6	混合算法详细步骤	66
4.7	混和算法的数值算例	66
第五章	介电多体效应对球形双电层及其 ζ-电势的影响	73
5.1	三种计算模型及其参数设置	73
5.2	蒙特卡洛模拟结果及现象讨论	77
5.2.1	SURF1 模型: 均匀面电荷密度	77
5.2.2	SURF2 模型: 离散的表面点电荷	79
5.2.3	SURF3 模型: 带有体积的离散表面电荷	81
第六章	介电多体效应对纳米颗粒自组装结构的影响	85
6.1	二组态纳米颗粒系统模型及参数设置	85
6.2	介电多体效应对自组装结构的影响	86
6.2.1	电荷对称纳米颗粒自组装: 晶状、片状、以及链状结构	86
6.2.2	不同半径比以及介电系数比下的自组装结构	87
6.2.3	非对称电荷比下的自组装结构	88
	全文总结	93
	参考文献	97

攻读学位期间发表的学术论文	107
---------------	-----

插图索引

1-1 原始模型示意图	3
2-1 单个球形介质界面问题的二维示意图	10
2-2 系统 I 和 II 的径向分布函数以及电荷累积分布函数	16
2-3 原子-团簇相互作用的二维示意图	19
2-4 单原子移动采样的树结构局部调整示意图	22
2-5 球形双电层的三维结构示意图	24
2-6 树算法计算静电能的相对误差	25
2-7 球状双电层的径向分布函数以及积分电荷密度的模拟结果	25
2-8 球状双电层树算法加速的蒙特卡洛模拟计算机时	26
3-1 多个球形介质界面问题的三维示意图	35
3-2 胶体电解质溶液原始模型的二维示意图	39
3-3 边界元及镜像电荷法模拟球形电双层的结构及其边界效应比较	42
3-4 边界元及镜像电荷法计算胶体间作用力的误差比较	43
3-5 边界元及镜像电荷法计算极化面电荷密度的比较	45
3-6 边界元与镜像电荷方法模拟电中性胶体球之间的平均作用力	48
4-1 胶体电解质溶液及其混合算法的示意图	62
4-2 混合算法的计算效率曲线 (大量源电荷情形)	71
4-3 混合算法的计算效率曲线 (大量介质球情形)	72
5-1 三种球形胶体表面电荷模型示意图	74
5-2 SURF1 模型不同浓度以及面电荷密度下的 ζ -电势	77
5-3 SURF1 模型的电荷累积函数 (ICDFs)	78
5-4 SURF2 模型不同平均面电荷密度以及离散面电荷价数下的 ζ -电势	79
5-5 SURF2 模型的电荷累积函数 (ICDFs)	80
5-6 SURF3 模型不同平均面电荷密度以及离散面电荷价数下的 ζ -电势	82
5-7 SURF3 模型的电荷累积函数 (ICDFs)	83
6-1 二组态电介质纳米颗粒自主装: 晶体与长链结构	87

6-2	二组态电介质纳米颗粒自主装结构相图	89
6-3	普通聚合链及锯齿状聚合链示意图	90
6-4	两种片状自组装结构示意图	90
6-5	电荷非对称条件下的自组装结构	92

表格索引

2-1 单个球介质界面的级数解以及镜像电荷解的收敛性	14
4-1 源电荷靠近界面时矩方法和混合方法的精度比较	68
4-2 界面与界面相互靠近时矩方法和混合方法的精度比较	69
4-3 三球相互靠近时矩方法和混合方法的精度比较	70
5-1 单个介质球面附近双电层结构计算机模拟的参数选取	76
6-1 不同半径比及介电系数比下的自组装相结构表	88

主要符号对照表

ϵ	相对介电常数
ϵ_0	真空介电常数
K_B	波尔兹曼常数
T	温度
β	单位热力学能的倒数
e	单位电荷量
ℓ_B	Bjerrum 特征长度
ℓ_D	德拜特征长度
ℓ_{GC}	Gouy-Chapman 特征长度
τ	离子直径
a	胶体颗粒半径
Z	配分函数
ρ	电荷密度
P_n	勒让德多项式
Y_n^m	球谐函数
g	径向分布函数
G	格林函数
E	电场
Φ	电势
ζ	电动电势
χ	极化率
σ	面电荷密度
C	电解质溶液盐浓度

第一章 绪论

1.1 研究背景

软物质 (soft matter), 囊括一大类介于固体和理想流体之间的物质。软物质又被称为软凝聚态物质 (soft condensed matter)。软物质一般由大分子组成, 包括胶体、液晶、聚合物、泡沫、以及生命体系物质 (如 DNA、细胞膜、蛋白质) 等等。软物质在自然界、生命体和日常生活生产中广泛存在。比如随处可见的涂料、墨汁、胶水、洗涤剂、橡胶等, 都属于软物质。

软物质材料具有很多非常有意思的特性。比如其对微小外界刺激的敏感度和非线性响应、组成颗粒的自组装行为、以及其中的多体关联效应等等, 都是非常复杂和特殊的。软物质的组成、结构、及其宏观的材料特性往往和普通的气体、液体或是固体大不相同。

很多的软物质系统, 其组成颗粒是带电的, 比如生命体系物质 (DNA, 蛋白质), 表面活性剂等等。对于这样的体系, 其物理化学性质和其中的电相互作用其实是息息相关的。尽管近几十年来, 关于软物质系统中静电作用的研究非常多, 但是由于静电作用是一种长程多体相互作用, 问题就变得尤其复杂。因为在那种情况下, 所有的微观自由度都耦合在了一起, 也即是所谓的“多体关联效应”变得异常重要。这时候传统的对系统自由度解除耦合的方式, 比如简单的平均场理论, 不再能准确的预测系统的性质。所以带电软物质中的多体关联效应至今仍然是软物质系统研究领域的中心议题之一^[1]。

对于带电软物质中静电作用最经典的工作是所谓的 DLVO (Derjaguin–Landau–Verwey–Overbeek) 理论^[2,3]。DLVO 理论描述的是两个带电胶体颗粒在电解质溶液中的相互作用, 也是胶体科学研究领域里的一个奠基石。DLVO 理论中, 带电胶体间相互作用势包括两个部分, 即范德华作用 (van der Waals) 以及静电作用。其中静电作用对于两个带电量相同的胶体颗粒而言是排斥的, 这也被用来解释为什么带电胶体颗粒能够在电解质溶液中以分散相稳定存在而不是直接的分相分离出来形成沉淀物。然而近年来, DLVO 理论不再能解释一些试验中观测到的新现象, 比如同电相吸现象: 同种电荷的胶体颗粒, 或者是带电平面在溶液中可以互相吸引^[4-9]。而且其吸引的形式从实验上看也可以 (至少) 分为两种, 即短程的相互吸引 (小于 10\AA)^[4,5], 或者长程的相互吸引 ($\approx 1\mu\text{m}$)^[6-9]。

为了理解这些新的实验现象, 人们发展了很多不同的理论以及计算模型。比如密度泛函理论, 积分方程理论, 或者是自洽场模型等等。在所有这些方法中, 本论文将要着

重研究的一种方法是所谓的计算机模拟方法。近几十年来, 由于超级计算机计算能力的飞速提升, 计算机模拟技术也得到了长足的发展和进步, 这种方法也成为了研究多自由度系统最常用的方法之一。计算机模拟的好处非常简单: 由于这种方法直接把所有耦合的自由度都考虑了进来, 所以它很自然的可以准确地研究多体关联效应。它的缺点也一样明显: 由于计算机模拟往往意味着研究一个非常高维度的问题, 这导致求解问题的计算量非常巨大。也正是因为这个原因, 对于科学工作者们希望研究的大规模复杂系统, 设计高效的模拟算法变得尤其重要。

最早的计算机模拟算法是在 1953 年由美国洛斯阿拉莫斯国家实验室 (Los Alamos National Laboratory) 的几位科学家完成的^[10], 该算法是一种基于马尔可夫链随机采样的方法, 被命名为 **Metropolis** 算法, 这是物理多体系统蒙特卡洛模拟 (**Monte Carlo Simulation**) 中最早, 也是最基本的算法。而他们当时研究的模型是一个高度简化的模型, 所有的分子在计算上都被当成了硬球或者是圆盘, 所以很难和实际的流体对应起来。但是仅仅四年之后, 就有科学家完成了对一种称为 “**Lennard-Jones**” 粒子的蒙特卡洛模拟^[11]。这种粒子模型是可以与液态氩 (**argon**) 对应起来的, 也从而从实验上验证了计算机模拟的正确性。

近年来, 计算机模拟被越来越多地用于在原子尺度上对大分子体系的大规模模拟。比如研究生物大分子的结构功能关系, 或者是纳米、微米材料的各种物理特性^[12,13]。常用的模拟手段除了前面提到的蒙特卡洛方法, 还有一种称为分子动力学模拟 (**Molecular Simulation**) 的方法。经典的分子动力学模拟方法的理念是, 把系统中相互作用着的所有分子或原子都看成是遵循经典牛顿力学运动着的粒子, 然后通过求解牛顿力学方程来得到每一个粒子的运动轨迹。这其中既包括组成大分子的所有原子的运动轨迹, 也包括溶剂 (比如水) 分子的运动轨迹。这样的模拟方法提供了非常具体的生物分子结构变化的信息, 也非常的准确。

在实际的软物质系统计算机模拟中, 很重要的一类模型称为 “原始模型”。原始模型不仅是一个非常可靠的用来研究软物质颗粒间相互作用的模型, 同时也可以用来研究更加精细的软物质颗粒附近的离子分布, 即所谓的双电层 (**electric double layer**) 结构。原始模型是基于对带电胶体溶液的统计力学描述。这个模型最早来源于更一般的所谓 **McMillan–Mayer** 胶体溶液理论^[14,15]。

具体原始模型的示意图可以参考图 1-1。在原始模型的框架下, 离子与胶体颗粒都被表示成大小不一的硬球, 各自的带电量则被看成是一个放置在球心的点电荷。原始模型采用隐式水 (**implicit water molecules**) 模型, 即溶剂中大量的水分子并不在该模型中离散表示, 而是被看成是一个均匀的带有介电系数 ϵ_0 的连续介质背景。如此一来, 整个系统的哈密顿量就可以简单地写成是所有胶体颗粒及水中自由移动正负离子所带电

荷的两两相互作用 $V = \sum_{i<j} V_{ij}$, 这里 V_{ij} 即为库伦作用再加上硬球带来的不可重叠约束条件:

$$\beta V_{ij} = \begin{cases} \frac{\ell_B q_i q_j}{r_{ij}}, & \text{if } r_{ij} > (\tau_i + \tau_j)/2, \\ \infty & \text{if } r_{ij} \leq (\tau_i + \tau_j)/2, \end{cases} \quad (1-1)$$

上式中, $\beta = 1/k_B T$ 是热力学能 (thermal energy) 的倒数, $\ell_B = e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon k_B T$ 是一个很重要的长度单位, 称为 Bjerrum 特征长度, 它的意义是指, 两个单位电荷在该长度下的静电能正好是一个单位热力学能。此外, ϵ_0 为真空介电常数, ϵ 则为相对介电系数, q_i 为第 i 个电荷的电量, τ_i 为直径, 而 r_{ij} 则为两个电荷 i, j 之间的距离。

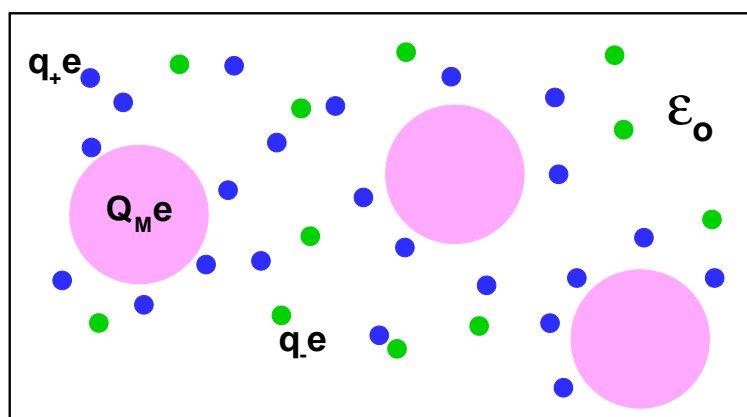


图 1-1 胶体溶液的原始模型示意图。包括大的胶体球颗粒带有电量 Q_M , 以及小的反离子以及同离子, 分别带有电量 q_+ 和 q_- 。这些颗粒在尺度上有很大的差别。它们都浸没在某种溶剂中, 溶剂被看成是隐式的, 提供一个均匀的介电系数 ϵ_0 。

Fig 1-1 Schematic illustration of the primitive model of electrolytes, including spherical macroions (pink) with valence Q_M , counterions (blue) and coions (green) with valence q_+ and q_- respectively. These particles at different scales are mobile in a solvent which affects the ions by its dielectric permittivity ϵ_0 .

在实际原始模型的计算机模拟中, 我们除了需要给出该模型中离子、胶体颗粒的各项参数、作用形式等, 还需要给出一个计算的边界条件。具体边界条件的选取实际上取决于我们想要研究的物理量。软物质的计算机模拟中有三种当前最常用的边界条件, 即 1. 球腔边界条件; 2. 圆柱腔边界条件; 以及 3. 立方体边界条件 (周期边界条件)^[16]。

球腔边界条件 (spherical cell) 是基于胶体溶液的电中性子腔胞分割假设的。即, 一个大的胶体溶液体系可以分成很多很多个小的腔体, 每个腔体内都包含一个胶体颗粒

及其周围的离子, 并整体呈电中性。这个边界条件常常用来研究单个胶体颗粒附近的离子分布, 即双电层的平衡态结构。所以在模拟中, 往往单个的胶体球被固定在球腔的中心处, 而周围的离子可以自由地在腔内移动, 但由于球腔边界的约束条件, 离子不允许跑出球腔。

圆柱腔边界条件 (cylindrical cell) 则往往被用来研究两个带电胶体颗粒在电解质溶液中的有效相互作用。实际上, 这种情况下具体的边界形状选取并不是非常重要。而圆柱形边界是一个比较自然的选取方式, 因为由于对称性, 人们只需要研究胶体间作用力关于其球形间距的变化, 在圆柱腔内, 只要把两个胶体颗粒固定在其中心轴上, 但是可以沿着中心轴自由移动。

周期边界条件 (periodic boundary condition) 是在现代分子模拟中非常常用的一个边界条件。注意到前面两种边界条件都是把离子或胶体颗粒限制在边界内, 其导致的问题就是存在大量的离子是直接和腔体边界相接触的, 从而导致所谓的表面效应 (surface effect)。表面效应是需要避免的, 因为实际上我们往往感兴趣的是热力学极限下的物理量, 即趋向于无穷大的体系。对于这样的体系, 理应没有离子接触到边界。为了应对这样的问题, 周期边界条件被广泛地采纳。在周期边界条件中, 所有的胶体和离子都被放在一个立方体盒子内, 但对盒子内的整个系统, 在计算时作三个方向的无穷周期延拓。而当某个离子跑出边界时, 由于整个系统的周期性, 在其对称的另一边, 必定会有另外一个离子跑进边界, 从而保证盒子内的离子总数是固定电中性的, 而且不再存在有人为的界面存在: 每个离子都浸没在一个无穷大的 bulk 体系中 (但这个 bulk 体系本身的周期性是人为导致的)^[17]。

1.2 国内外研究现状

近年来, 人们通过计算机模拟手段来研究原始模型在统计物理角度的平衡态性质, 发现该模型可以从一定程度上预测并解释同电相吸 (Like-charge attraction) 的现象。当然, 除了原始模型, 人们还通过理论近似的其他手段来研究这些现象, 而所有这些手段必须要超出传统的平均场 (mean-field theory) 理论, 比如经典的 PB (Poisson-Boltzmann) 理论。平均场理论无法预测同电相吸, 其主要原因就是要把胶体颗粒周围的离子看成是一个连续的平均意义下的电荷密度。而在这样的近似下, 静电多体关联效应就无法被考虑进来。而原始模型的好处就在于, 首先, 它准确地引入了静电多体关联效应; 其次, 它在计算上又足够简单 (软物质颗粒和离子都看成球体和点电荷, 并且其余溶剂分子作了隐式处理, 大大减少了计算量)^[18-21]。

采用原始模型模拟手段, 人们从计算上发现了同电相吸现象的存在^[22-26], 此外, 理论上人们也提出了几个不同的模型来解释该现象^[29-37]^[27-32]。在多数的模拟中, 人们

观察到的是由于静电多体关联带来的短程吸引力^[32]。在一些其他的模拟中,人们发现吸引力来源于反离子的亚稳态^[33,34]。还有一些理论则预测了更长程的吸引^[28,30,31],然而这些长程吸引并没有在计算机模拟中观测到。此外,除了对球状胶体颗粒,人们也在带电平面^[35]、圆柱^[36-38]、或者是刚性长链状体系^[39]中观测到同电相吸现象。更进一步的,人们发现这一现象会导致更有趣、更复杂的现象,比如聚合链的塌缩 (collapse)^[40]、成环^[41]等等。

此外,由于静电作用是一个长程作用力,其在计算上的复杂度也非常高。直接通过两两库伦求和固然准确,但计算复杂度高达 N^2 ,这导致人们很难研究大的问题、体系,这也成了计算机模拟研究静电多体效应的一个瓶颈。对于周期边界条件而言,由于静电作用的长程属性,计算上不能做简单的截断处理,而是要做整个无穷大周期体系的库伦求和,计算上人们大多采用所谓的 Ewald 方法^[42]。Ewald 方法可以更进一步的通过空间网格离散并由快速傅里叶变换来加速,即现在最常用的 particle-mesh Ewald (PME)^[43],以及 particle-particle particle-mesh^[44](P3M) 算法等等。此外,对于很多系统而言,我们前面提到的腔体边界会更加合适和准确。而对于非周期的边界条件,Ewald 方法不再适用,这种情况下人们可以使用的长程作用快速算法包括多重网格法、树算法 (Treecode algorithm)^[45,46] 或者快速多极子算法 (FMM, Fast multipole method)^[47-49] 等等。

以上提及的静电快速算法都是针对空间均匀介电系数的系统而言的。假如更进一步的,考虑系统中存在复杂的电介质界面,那么此时静电作用就不再是简单的两两库伦求和,而是会额外的在电介质界面上产生极化电荷,即产生所谓的介电效应。在许许多多的实际问题中,不同的材料其实有着不同的介电系数。比如现在很多新型的纳米或者微米颗粒材料,它们的相对介电系数可以小到只有 2 左右 (碳氢化合物),也可以大到无穷大 (金属材料),而周围环境的相对介电系数也各不相同,比如空气的相对介电系数只有 1 ~ 2 左右,而水则高达 80。当不同的材料相混合时,由于存在介电系数不连续的界面,介电效应是真实存在的。近些年的研究发现,介电效应在自然界许多系统里都起到非常重要的作用,比如胶体溶液,大气中的水滴,纳米颗粒材料的自组装,或者是生物聚合物的结构功能等等。但是,在介电效应这方面的计算机模拟研究又非常缺失,原因在于当我们在模型中加入介电系数不连续的界面的时候,就需要求解一个空间变系数的三维泊松方程,这导致本身已经很耗费时间的长程作用计算机模拟变得更加难以计算。这个问题成了当前基于粒子的计算机模拟技术最大的技术瓶颈之一,也将是本文研究的中心问题。

1.3 本工作的创新之处

较之先前的带电软物质系统中多体关联效应的研究工作, 本文的创新之处可以总结为如下几点。

1. 针对单个球形介电界面的双电层结构计算机模拟, 引入了单个电介质球的镜像电荷方法。这个方法解析的求出极化电势的一个镜像电荷积分表达式, 所以我们在实际数值模拟中只需要对这个解析的积分表达式做数值高斯积分离散处理, 而不再需要对空间界面进行离散化处理 (比如有限元方法或者是多重网格法)。这种算法的精度仅仅取决于高斯线积分离散点的个数, 对于实际的计算机模拟往往 3~4 个点就能提供令人满意的精度。

2. 基于镜像电荷的简单库伦作用形式, 我们发展了针对蒙特卡洛模拟的局部调整树算法来对模拟进行有效的加速。树算法是一种基于把三维空间分成八叉树结构, 然后计算时采用“分治”的策略进行加速。特别地, 在蒙特卡洛模拟中, 由于往往每一个迭代步只移动一个粒子, 我们发展了一种每一迭代步快速本地调整树结构的树算法。树算法加速的蒙特卡洛算法每一迭代步的复杂度可以降为 $\mathcal{O}(\log N)$, 其中 N 是总的电荷数量。

3. 考虑计算机模拟更一般的存在多个介电界面的情形, 我们发展了镜像反射法和边界元两种方法。多界面镜像反射法是对单个球形介电界面进行扩展而来的: 这种方法主要利用了单个球的解析结果, 当存在多个界面时, 我们让镜像电荷在界面之间进行多层的反射, 并理论分析了镜像电荷反射序列计算上的收敛速度, 从中得到了数值上优化的反射截断层数和每一层镜像个数的选取方法。边界元方法则首先把泊松方程转化成了边界积分的形式, 这种形式下主要需要求解的是一个称为“边界束缚电荷”的物理量, 求解这个量最终需要求解一个对边界离散过后的线性方程组, 这个方程组我们用广义最小残量法很快的计算得到结果, 而在广义最小残量法计算过程中, 每一步迭代需要做的矩阵向量乘法运算还可以利用一个称为“快速 Ewald 求解方法”来进行加速, 使得求解矩阵的计算量关于问题规模是接近线性的复杂度 ($\mathcal{O}(N \log N)$)。我们还对这两种算法的数值结果, 包括精度和效率, 进行了比较和讨论。

4. 考虑紧密堆积的多个介电界面情形, 我们发展了一种半解析的广义镜像-矩混合方法。在多个介电界面紧密堆积的时候, 镜像反射法和边界元两种方法都会在数值上收敛得非常慢。针对这类问题, 我们开发了一种新的半解析的广义镜像-矩混合方法 (hybrid method), 它具有谱收敛的性质, 并且其计算效率基本不受介质界面靠近的影响。我们推导出了一个新的解析的广义镜像表达式, 这个表达式可以算出一个任意阶次的静电多极子在一个介质球外的极化势。数值上我们称这个解析的广义镜像表达式为广义镜像电荷方法, 然后我们把这套方法和传统的矩方法 (即谱方法) 以及快速多极子

算法相结合，解析的去掉了界面靠近时候矩方法中存在的奇异性，最终得到了这种快速收敛的混合方法。即便在介质球形界面紧密堆积的情形下，该方法也可以收敛的非常迅速。

5. 我们研究了电解质溶液中的单个球形介质胶体球周围的电双层结构，并重点探讨了介电效应对其电动电势带来的影响。采用原始模型，我们研究了极化效应、表面电荷离散化、表面粗糙度等等因素对于胶体周围电双层结构的影响。对于不同的电解质浓度，离子价数，或者是胶体表面电荷密度，我们详细研究了介电效应对胶体周围离子浓度，累计电荷分布函数，以及 ζ -电势（也称为电动电势）的影响。通过对三种不同的表面电荷模型的分析比较，我们发现体斥效应，极化效应，以及离散表面电荷的价数对周围电双层结构、电荷反转、以至电动电势都有着非常重要的影响。

6. 我们研究了多个带电介质纳米颗粒的自组装现象，并发现了其中介电效应对自组装结构的重要影响。我们着重研究了大小非对称的二组分纳米颗粒系统。通过调整胶体颗粒材料的介电常数、半径比以及带电量比值，可以得到各种不同的最终自组装结构，比如环状、链状、或是晶体结构。我们发现所有这些结构都和介电多体效应有着密切的关系。

第二章 单胶体双电层结构的模拟算法

这一节中讨论将要的模型，是存在单个球形电介质胶体球时其周围双电层结构的模拟算法。首先我们介绍一下计算机模拟的数学模型。考虑单个带电的球形电介质胶体球，浸没在某种电解质溶剂里面。原则上整个系统由胶体颗粒，电解质正负离子，以及溶剂水分子组成。在计算建模中，采用前文介绍的原始模型，对溶剂水分子做连续介质化的处理，即在计算上把水考虑成均匀的带有常介电系数的电介质背景。同时，为了研究静电长程关联对双电层结构的影响，溶剂中的带电离子我们作显式的处理，即均匀的介电背景中存在许许多多可以自由移动的正负离子。前面已经提到，在蒙特卡洛模拟中我们每一迭代步都需要计算系统的能量，本章我们将主要讨论针对该单胶体双电层结构模型的静电部分能量的快速算法。

2.1 单球电介质界面的 Kirkwood 多极展开解

为了求解静电能量，我们相当于要解泊松方程。但是该泊松方程由于界面的存在，其解不再是简单的库伦作用。为了简化讨论求解，考虑泊松方程的格林函数问题。具体的格林函数模型如图 2-1 所示，我们需要求解的是在自由空间中有一个球形的界面（我们假设界面上没有电荷。界面带电的情况，根据简单的线性叠加原理同样可以得到其解）。我们在这一节将首先介绍这样的静电系统的格林函数多极展开解，在之后会介绍由它简化出来的镜像电荷解。最后我们会举一个简单的算例来展示该算法收敛性上相对传统级数展开解的优势。这里我们采用球坐标 $\mathbf{r} = (r, \theta, \phi)$ ，并为方便起见，令坐标系的原点为介质球心。球内部的相对介电系数设为 ϵ_i ，不同于外部环境的介电系数，设为 ϵ_o 。这样的设定，就相当于定义了全空间的一个介电系数函数 $\epsilon(\mathbf{r})$ 。特别的，比如说对于碳氢化合物而言， $\epsilon_i = 2$ ，而对于水这样的溶剂而言，室温下的相对介电系数 $\epsilon_o = 78.3$ 。而溶剂中的自由离子对静电场能量的贡献，在计算上就设定成很多点电荷的贡献，因为离子的尺度比胶体或蛋白质颗粒要小得多。根据经典的电动力学理论^[50]，这个静电场问题可以用泊松方程（Poisson's equation）来描述：

$$-\nabla \cdot \epsilon(\mathbf{r}) \nabla \Phi(\mathbf{r}) = 4\pi \rho(\mathbf{r}), \quad (2-1)$$

方程(2-1)中， $\rho(\mathbf{r})$ 是球形界面周围的电荷密度。而这章中我们想着重讨论格林函数问题，令 $\rho(\mathbf{r}) = q\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_s)$ ，即存在一个点电荷 q 位于球外部的 \mathbf{r}_s 处。这个模型也就意味着需要求解一个空间非均匀系统的静电泊松方程格林函数问题，我们将先展示如何以

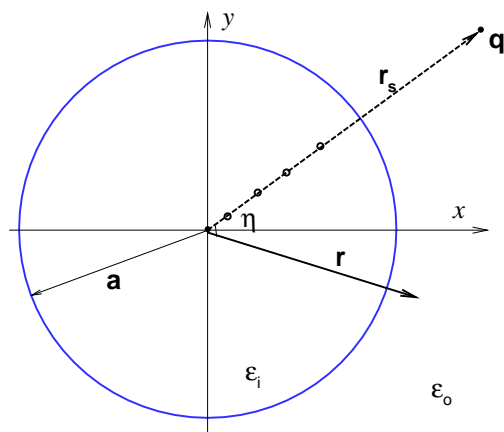


图 2-1 一个介质球界面外存在一个单位点电荷的二维示意图。由介质界面产生的极化电荷在镜像电荷方法中可以简单地表示成四个离散的点电荷（空心圆圈），而这四个镜像中最靠近界面的那一个被称做开尔文镜像点。

Fig 2-1 2D schematic illustration of a dielectric sphere with a point outside. The polarization effect of the charge due to the dielectric discontinuity is represented by four images (empty circles), where the closest one to the boundary is the Kelvin image.

一种叫做 **Kirkwood** 多极展开^[51] 的方法来求解。

首先考虑界面内部的情况。注意到球内部电荷密度处处为零，也即球内方程(2-1)变成了一个拉普拉斯方程（Laplace equation）： $\Delta\Phi = 0$, $r < a$ 。考虑到系统在球坐标下的方位角对称性，这个拉普拉斯方程可以写成：

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \eta} \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\sin \eta \frac{\partial \Phi}{\partial \eta} \right) = 0, \quad (2-2)$$

这里 η 是向量 \mathbf{r} 和 \mathbf{r}_s 之间的夹角，它满足关系： $\cos \eta = \cos \theta \cos \theta_s + \sin \theta \sin \theta_s \cos(\phi - \phi_s)$ 。这样一来，球内的静电场存在一个球谐函数通解的形式^[50]，如下式所示，

$$\Phi(\mathbf{r}) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n r^n P_n(\cos \eta), \quad (2-3)$$

式中 $P_n(\cdot)$ 被称为 n 阶的勒让德多项式。

再来考虑球外部的情况。球外部的解可以写成如下的两部分叠加形式，

$$\Phi(\mathbf{r}) = \Phi_{\text{coul}}(\mathbf{r}) + \Phi_{\text{im}}(\mathbf{r}), \quad (2-4)$$

式中， $\Phi_{\text{coul}} = q/\varepsilon_o |\mathbf{r} - \mathbf{r}_s|$ 是外部点电荷直接产生的库伦场，并没有考虑极化作用。而 Φ_{im} 则是极化电势，也可以称为镜像修正，它的来源即是这个球形介质界面。利用球谐

函数的倒易展开形式,

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_s|} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{r_{<}^n}{r_{>}^{n+1}} P_n(\cos \eta) \quad (2-5)$$

式中 $r_{<}(r_{>})$ 分别是 r 和 r_s 两者中较小(大)的那个, 我们可以把第一部分库仑场展开。最终可以把 $\Phi(\mathbf{r})$ 写成

$$\Phi(\mathbf{r}) = \frac{q}{\varepsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{r_{<}^n}{r_{>}^{n+1}} P_n(\cos \eta) + \frac{q}{\varepsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{B_n}{r^{n+1}} P_n(\cos \eta), \quad (2-6)$$

这里还用到了极化电势 Φ_{im} 的调和性质(它是去掉了外部源的部分, 也服从拉普拉斯方程)。

到现在为止我们有了球内球外的级数通解形式, 但是级数的各阶系数却还是未知的。这里通过匹配球面上的静电边界条件来得到系数 A_n 和 B_n 。界面上的边界条件是电势以及电位移的连续性:

$$\Phi_{\text{in}} = \Phi_{\text{out}}, \text{ 以及 } \varepsilon_i \frac{\partial \Phi_{\text{in}}}{\partial r} = \varepsilon_o \frac{\partial \Phi_{\text{out}}}{\partial r}, \quad (2-7)$$

通过把球内外的解代入以上边界条件, 对每一个级数阶 n 都得到了两个线性方程,

$$\begin{cases} a^n A_n = \frac{a^n}{r_s^{n+1}} + \frac{1}{a^{n+1}} B_n, \\ \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_o} n a^{n-1} A_n = \frac{n a^{n-1}}{r_s^{n+1}} - \frac{n+1}{a^{n+2}} B_n, \end{cases} \quad (2-8)$$

从而可以解出系数的表达式,

$$\begin{cases} A_n = \frac{1}{r_s^{n+1}} \frac{(2n+1)\varepsilon_o}{n\varepsilon_i + (n+1)\varepsilon_o}, \\ B_n = \frac{a^{2n+1}}{r_s^{n+1}} \frac{n(\varepsilon_o - \varepsilon_i)}{n\varepsilon_i + (n+1)\varepsilon_o}. \end{cases} \quad (2-9)$$

然后也得到了球外部的极化电势表达式,

$$\Phi_{\text{im}}(\mathbf{r}) = \frac{q}{\varepsilon_o} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a^{2n+1}}{(r r_s)^{n+1}} \frac{n(\varepsilon_o - \varepsilon_i)}{n\varepsilon_i + (n+1)\varepsilon_o} P_n(\cos \eta). \quad (2-10)$$

有了表达式(2-10), 在实际计算中已经可以很容易的计算出这样的问题的极化电势, 只要对无穷级数解做个数值上的截断即可。而计算的效率则取决于这个级数的收敛速度。实际上, 当点电荷远离界面的时候, 这个级数收敛的相当快。但是当电荷靠近界面的时候, 式(2-10)就会收敛的非常慢, 这也导致数值模拟中的计算量会变得非常大。表2-1中也展示了该级数具体的随着距离变化收敛速度的变化。实际问题中, 我们往往需要处理离子靠近界面的问题, 所以亟需更加高效的方法。下一节就会介绍一种数值上更加利于收敛的极化电势的线积分镜像电荷表达式。

2.2 单球电介质界面的镜像电荷解

这里我们推导单个介质球界面的镜像电荷解。先定义 $\gamma = \frac{\epsilon_i - \epsilon_o}{\epsilon_i + \epsilon_o}$ 以及 $\sigma = \frac{\epsilon_o}{\epsilon_i + \epsilon_o}$, 并定义开尔文点位置 $\mathbf{r}_K = \mathbf{r}_s a^2 / r_s^2$, 即其球坐标下径向距离 $r_K = a^2 / r_s$ 。这样公式(2-10)可以改写成,

$$\begin{aligned}\Phi_{\text{im}}(\mathbf{r}) &= -\frac{q}{\epsilon_o} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a^{2n+1}}{r_s^{n+1}} \gamma \left(1 - \frac{1-\gamma}{1-\gamma+2n}\right) \frac{1}{r^{n+1}} P_n(\cos \eta) \\ &= -\frac{\gamma q}{\epsilon_o r} \frac{a}{r_s} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{r_K}{r}\right)^n P_n(\cos \eta) + \frac{q}{\epsilon_o r} \frac{\gamma(1-\gamma)}{2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a^{2n+1}}{r_s^{n+1}} \cdot \frac{2}{1-\gamma+2n} \cdot \frac{1}{r^n} P_n(\cos \eta) \\ &= S_1 + S_2\end{aligned}\quad (2-11)$$

这样就把极化电势表达成了两个级数之和的形式。首先来看第一项 S_1 。通过和倒易公式(2-5)比较, 我们发现 S_1 其实可以对应一个点电荷(开尔文点电荷)的库伦场。该点电荷的大小是,

$$q_K = -\frac{\gamma a}{r_s} q \quad (2-12)$$

而它的位置则在前面定义的开尔文点 \mathbf{r}_K 。

现在考虑第二项 S_2 。在具体讨论之前, 首先要提出下面这个定积分公式,

$$\int_0^{r_K} x^{\frac{1-\gamma}{2}+n-1} dx = \frac{2}{1-\gamma+2n} (r_K)^{\frac{1-\gamma}{2}+n} \quad (2-13)$$

将式(2-13)代入 S_2 表达式, 有

$$\begin{aligned}S_2 &= \frac{q}{\epsilon_o r} \frac{\gamma(1-\gamma)}{2} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\left(\frac{r_s}{a^{-\gamma}}\right)^{-\frac{1+\gamma}{2}} \int_0^{r_K} x^{\frac{1-\gamma}{2}+n-1} dx \right] \frac{1}{r^n} P_n(\cos \eta) \\ &= \int_0^{r_K} \left[\frac{q}{\epsilon_o r} \frac{1}{a} \frac{\gamma(1-\gamma)}{2} \left(\frac{x}{r_K}\right)^{-\frac{1+\gamma}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{x}{r}\right)^n P_n(\cos \eta) \right] dx \\ &= \int_0^{r_K} \left[\frac{q_{\text{line}}(x)}{\epsilon_o r} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{x}{r}\right)^n P_n(\cos \eta) \right] dx\end{aligned}\quad (2-14)$$

上式中定义的镜像线电荷密度 $q_{\text{line}}(x)$ 为,

$$q_{\text{line}}(x) = \frac{\gamma \sigma q}{a} \left(\frac{r_K}{x}\right)^{1-\sigma}, \quad 0 \leq x \leq r_K \quad (2-15)$$

最终, 把两项结合在一起, 我们得到了单个球形介质界面的镜像电荷解^[52-55]。即之前得到的极化电势级数表达式(2-10) 可以表示成一个开尔文点电荷, 以及一条从球心到开尔文点的线电荷的求和形式:

$$\Phi_{\text{im}}(\mathbf{r}) = \frac{q_K}{\epsilon_o |\mathbf{r} - \mathbf{r}_K|} + \int_0^{r_K} \frac{q_{\text{line}}(x)}{\epsilon_o |\mathbf{r} - \mathbf{x}|} dx, \quad (2-16)$$

这个镜像电荷解的形式早在 19 世纪就由 Neumann [56] 得到过, 但当时很多人都没有注意到这个工作。在之后的一百多年中, 在各种不同的领域又有不同的人各自独立的发现了这个公式, Lindell 在他的论文 [57] 中对此作了详细的介绍。

2.3 镜像电荷解的高斯积分数值离散及其收敛性

数值上, 为了获得尽量精确又高效的计算式(2-16), 我们考虑利用代数精度最高的高斯积分数值离散格式^[55]。采用 I 个点的高斯-勒让德高斯积分 (Gauss-Legendre quadrature), 从而得到

$$\Phi_{\text{im}}(\mathbf{r}) = \frac{q_K}{\varepsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{r}_K|} + \sum_{m=1}^I \frac{q_m}{\varepsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{x}_m|}, \quad (2-17)$$

上式中, 各数值离散后点电荷的电荷量 $q_m = \frac{\omega_m}{2} \frac{\gamma a q}{r_s}$, 以及位置 $x_m = r_K \left(\frac{1-s_m}{2}\right)^{1/\sigma}$, 而这当中的常数 $\{\omega_m, s_m, m = 1, 2, \dots, I\}$ 则是 I 点高斯-勒让德高斯积分在 $[-1, 1]$ 区间上的位置和权重。为了使公式更加简洁, 令 $q_0 = q_K$, $\mathbf{x}_0 = \mathbf{r}_K$, 那么上式可以简写为,

$$\Phi_{\text{im}}(\mathbf{r}) = \sum_{m=0}^I \frac{q_m}{\varepsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{x}_m|}, \quad (2-18)$$

也就是把开尔文电荷也加到了这个求和里面。一个详细的镜像电荷的示意图我们在之前的图 2-1 中也已经画出了, 镜像电荷即为图中的空心圆圈。

数值模拟中, 具体的镜像电荷数量 $I + 1$ 则取决于模拟要求的精度。在表 2-1 中, 我们详细的研究了镜像电荷方法以及前面提到的 Kirkwood 级数解的收敛速度。通过一个简单的例子, 即计算一个球外点电荷的自能 (Selfenergy) $q\Phi_{\text{im}}(\mathbf{r}_s)/2$, 研究它的收敛性关于点电荷与界面距离 r_s/a 的关系。我们发现, 仅用少量的镜像电荷就能提供非常高的精度, 相对而言, 级数解当点电荷靠近界面时, 收敛就会变得非常慢。另外, 镜像电荷还有一个潜在的好处, 即需要计算的作用仅仅是库伦相互作用, 所以假如系统存在很多镜像电荷, 那么还可以对镜像电荷能量的计算做加速处理, 比方说绪论中提到过的基于傅里叶变换的 Ewald 方法, 或是基于多极展开的树算法以及快速多极子算法。

2.4 球形双电层的蒙特卡洛模拟算法及相关算例

2.4.1 球形双电层蒙特卡洛模拟算法

这一节我们介绍如何在蒙特卡洛模拟中耦合镜像电荷方法从而可以研究球形电介质界面极化效应的影响。基于原始模型, 但与一般的原始模型不同的地方是, 模型中

表 2-1 在保证 \mathbf{r}_s 处的点电荷的自能计算达到相对误差 0.1% 以及 0.01% 时, 极化电势多极展开解所需要的截断项数以及离散镜像电荷所需要的数量 (包括了开尔文点)。计算中, 球内外的相对介电系数分别设定为 2 和 78.3。

Table 2-1 Truncation terms for the multipole expansion and numbers of point images (discrete images for the integral plus the Kelvin image) required to obtain relative errors less than 0.1% and 0.01% of in the self energy calculation of a charge at \mathbf{r}_s . The dielectric constants inside and outside the sphere are 2 and 78.3, respectively.

r_s/a	0.1% 相对误差		0.01% 相对误差	
	级数解截断项	镜像电荷数	级数解截断项	镜像电荷数
1.02	178	8	236	11
1.04	91	7	121	9
1.06	62	6	82	8
1.08	48	6	63	7
1.1	39	5	51	7
1.2	21	4	28	5
1.3	15	4	20	5
1.4	12	4	16	5
1.5	11	4	13	4
1.6	9	4	12	4

令球形胶体本身带有与溶剂不同的介电系数, 从而所有的外部离子都会在球面上产生极化电荷, 而这些极化电荷则在计算上采用镜像电荷方法来快速计算。考虑单个球形介质胶体外存在 N 个正负离子的体系。设球形胶体的半径为 a , 其球心所带电荷量为 $Q = -Z_M e$ 。其外部的正负离子可以保证整个系统的电中性, 我们设正负离子的直径均为 τ , 且电荷量为 $q_i = \pm Z e$, $i = 1, \dots, N$, 此处 Z 为离子的价数。我们用 $(I-1)$ -点的高斯积分来离散镜像电荷的线积分, 从而每个外界离子都会产生 I 个镜像电荷, 所以总共存在 $N \times I$ 个镜像电荷。

蒙特卡洛模拟中, 系统的哈密顿量可以表示为如下三项之和,

$$U = \sum_{i=1}^N \left(U_i^{\text{ms}} + \sum_{j=i+1}^N U_{ij}^{\text{ss}} + \sum_{j=1}^N \sum_{\text{im}=1}^M U_{ij}^{\text{im}} \right). \quad (2-19)$$

其中第一项表示胶体和外部离子之间的相互作用,

$$U_i^{\text{ms}} = \begin{cases} \frac{\ell_B}{\beta} \frac{Q q_i}{r_i}, & \text{for } r_i \geq a + \frac{\tau}{2}, \\ \infty, & \text{for } r_i < a + \frac{\tau}{2}, \end{cases} \quad (2-20)$$

这里 $\ell_B = \beta e^2 / (4\pi\epsilon_0\epsilon_o)$ 为 Bjerrum 特征长度。室温下, 水的 Bjerrum 特征长度为 $\ell_B = 7.14 \text{ \AA}$ 。方程 (2-19) 中的第二项则表示了外界离子与离子间的相互作用,

$$U_{ij}^{\text{ss}} = \begin{cases} \frac{\ell_B}{\beta} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, & \text{for } r_{ij} \geq \tau, \\ \infty, & \text{for } r_{ij} < \tau. \end{cases} \quad (2-21)$$

而方程 (2-19) 中的最后一项则表示了外界离子和它的镜像电荷之间的相互作用,

$$U_{ij}^{\text{im}} = \begin{cases} \left(1 - \frac{\delta_{ij}}{2}\right) \frac{\ell_B}{\beta} \frac{q_i q_j^{\text{im}}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j^{\text{im}}|}, & \text{for } r_i \geq a + \frac{\tau}{2}, \\ \infty, & \text{for } r_i < a + \frac{\tau}{2}, \end{cases} \quad (2-22)$$

上式中 δ_{ij} 为 Kronecker delta 函数, q_j^{im} 以及 \mathbf{r}_j^{im} 分别为离子 j 的第 im 个镜像电荷的电荷量以及位置。

2.4.2 球形双电层模拟算例及讨论

首先介绍一下模拟中一些具体参数的选取。令 $\epsilon_i = 2$, $\epsilon_o = 78.3$, 以及温度 $T = 300\text{K}$ 。外界离子的直径统一设为 $\tau = 3.57\text{\AA}$, 同时胶体颗粒的半径则设为 $a = 30\text{\AA}$, 这是典型的表面活性剂胶束的尺度大小^[16]。

此外, 我们还采用球腔边界条件^[16] 来定义我们的计算模拟区域, 边界条件即为, 一旦有离子跑出球腔, 则定义系统能量为无穷大, 从而该步蒙特卡洛采样会以概率 1 被拒绝。球腔的半径定义为 R_{cell} , 此处令 $R_{\text{cell}} = 20\tau$ 。

在下面的算例中, 令胶体球所带电荷价数为 $Z_M = 80$ 。考虑两个系统 I 和 II, 系统 I 中外部反离子为单价, 即 $Z = 1$; 系统 II 则采用二价反离子, 即 $Z = 2$ 。

通过蒙特卡洛模拟采样, 我们统计了两个物理上非常感兴趣的量, 一是所谓的径向分布函数 (RDF), 二是所谓的电荷累积分布函数 (ICDF)。RDF 的定义为,

$$g_{\pm}(r) = \frac{\langle N_{\pm}(r, r + \Delta r) \rangle}{\frac{4}{3}\pi[(r + \Delta r)^3 - r^3]}, \quad (2-23)$$

该函数通过 $\int_a^{R_{\text{cell}}} \pi r^2 g(r) dr$ 来归一化, 而其中 $N_{\pm}(r, r + \Delta r)$ 为距离球心 r 到 $r + \Delta r$ 这个球壳内的平均离子个数。此外, $g(r) = g_+(r) + g_-(r)$ 则为正负离子分布加起来之后的平均电荷分布。尖括号 $\langle \cdot \rangle$ 意味着对所有空间离散网格的蒙特卡洛系综平均。ICDF 的定义为,

$$Q(r) = Q_M + Z[N_+(a, r) - N_-(a, r)]. \quad (2-24)$$

此处 $Q(r)$ 会随着 r 从 a 增加到 R_{cell} 的过程中从 Q_M 增加到 0。特别地, 假如 $Q(r)$ 在某个地方翻转了符号, 那么就意味着电荷反转现象发生了。

为了测试镜像电荷在实际模拟中的精度表现, 我们在对系统 I 和 II 的模拟中改变不同的镜像电荷个数。设定每个离子的镜像电荷数目 I 的范围为 $0 \sim 8$ 。当 $I = 0$ 时, 也即意味着不存在镜像电荷, 即 $\Phi_{\text{im}} = 0$ 。当 $I = 1$ 时, 只加入一个卡尔文镜像点。当 $I \geq 2$ 是, 镜像线电荷的贡献也会被考虑进来。

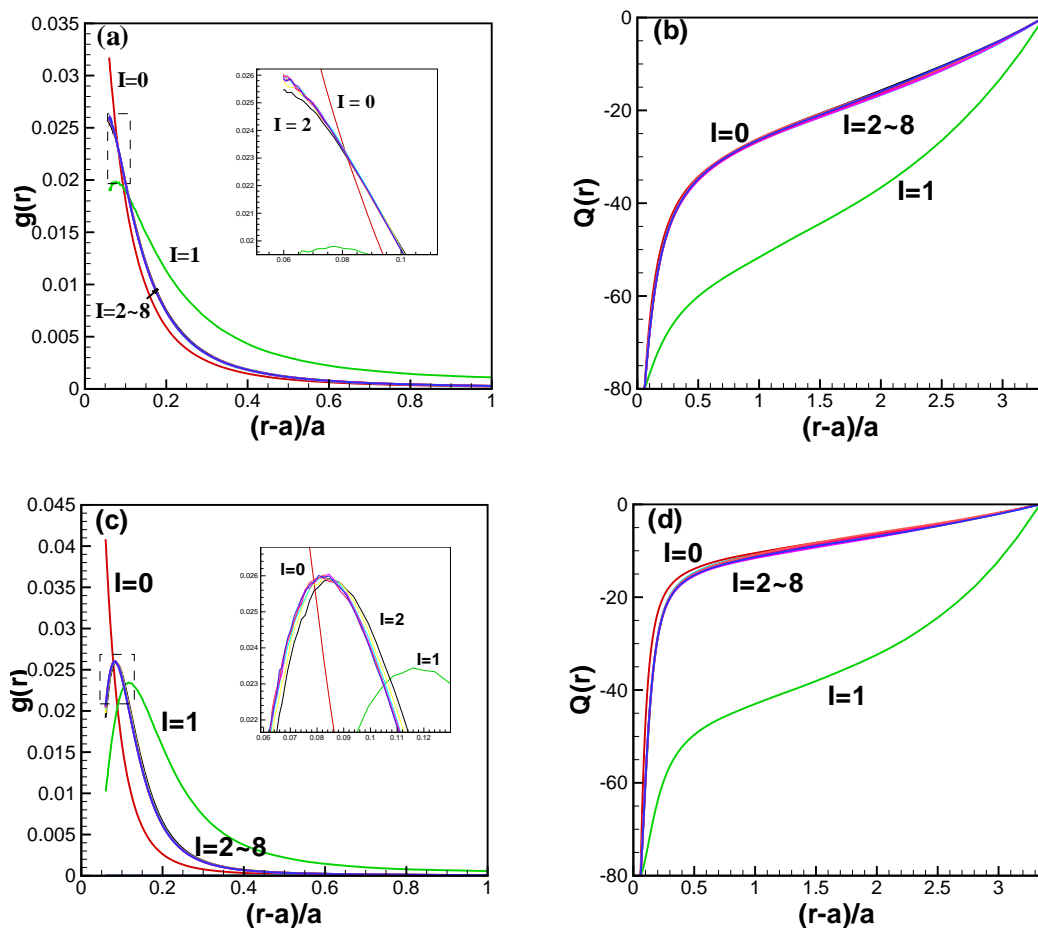


图 2-2 系统 I (ab) 和系统 II (cd) 的径向分布函数 (RDF) 以及电荷累积分布函数 (ICDF) 曲线。图中显示了不同镜像电荷个数 $I = 0 \sim 8$ 的模拟结果。图 (a) 和 (c) 中的小图分别为其中虚线区域的局部放大图。

Fig 2-2 Radial distribution and integrated charge distribution functions of systems I (ab) and II (cd) with the increasing number of the images from $I = 0$ to 8. The embedded subplots in (a) and (c) are enlarged ones of the corresponding dashed region.

图 2-2 中展示了系统 I 和 II 的 RDF 以及 ICDF 的蒙特卡洛模拟结果。我们发现, 至少需要 2 个镜像电荷来准确的刻画极化势能, 两个镜像电荷才能保证整个极化电荷的

电中性性质。同时可以看到，对于电介质界面，极化效应对反离子分布的影响是非常明显的，特别是对于高价反离子，影响尤其明显。此外，假如只有一个开尔文镜像，那么结果是不正确的，这也意味着线电荷镜像的贡献不能忽略。图中可以看到，三到四个镜像电荷就能非常好的令 **RDF** 和 **ICDF** 收敛，这一点和上一节中表 2-1 的自能计算结果是相吻合的。可以观察到，当 $I = 3$ 到 8 的时候，**RDF** 曲线就算在放大的图中都是相互重叠的，可见在实际模拟中，镜像电荷的收敛速度非常快。这也充分体现了相比较于多极展开解而言，镜像电荷解在计算上的优势。

2.5 针对单原子移动蒙特卡洛采样的树算法

上一节中我们介绍了球形双电层结构的计算机模拟算法。实际上，蒙特卡洛方法现在被广泛的用于计算机模拟生物或软物质体系，比如细胞膜，**DNA** 以及胶体溶液等等^[17,58]。在这些系统的实际模拟过程中，计算效率上最大的瓶颈就是快速的计算静电长程作用能。上文中已经提到，镜像电荷法的好处就是尽管我们多了极化作用的静电能部分，但整个能量计算的形式还是简单的库伦求和的形式。所以这一节中不失一般性，介绍我们近期发展的针对蒙特卡洛模拟中库伦作用的树算法。

首先，给定 N 个电荷 $\{q_1e, q_2e, \dots, q_Ne\}$ at $\{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}$ ，系统的总静电能 V 可以写为，

$$\beta V = \ell_B \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (2-25)$$

对上式直接求和的计算复杂度为 $O(N^2)$ ，所以当系统非常大的时候，计算量增长得非常快。此处我们还发现，前几节多次介绍的镜像电荷法，把极化势能归结为镜像电荷作用，从而使得当介电界面存在时，静电能的计算还是归结为处理这样的简单的库伦求和问题。

树算法最早是由 Appel [45] 以及 Barnes 和 Hut [46] 提出的，当时是用于天文系统的计算机模拟。Appel 采用了二叉树结构，所以空间的树分割是任意形状的；而 Barnes 和 Hut 采用的是八叉树结构，三维空间被分割成许许多多规整的立方体。但他们的思想是一致的，即通过把多体系统的计算空间分层有序地切分成树结构，树的每一层上面都有许许多多的团簇（cluster）组成。然后可以快速地计算团簇-粒子相互作用，这可以通过对系统格林函数的多极展开表达式得到。这种算法非常高效，同时实现起来也非常简洁。它的计算复杂度可以降低为 $O(N \log N)$ ，而且适用于周期和非周期的各种边界条件^[59-61]。此外，这种算法还可以简单地拓展到其他的相互作用势，比如 Yukawa 形式的屏蔽作用势^[62] 或者是计算生物学常用的计算蛋白质溶解自由能的广义波恩势（generalized Born potentials）^[63]。假如在树算法的基础上更进一步，引入局域多极展开，

就可得到线性复杂度 $O(N)$ 的快速多极子算法^[47-49]。

本节将要介绍的树算法，跟之前略有区别。考虑到在蒙特卡洛模拟中，与动力学模拟不同之处在于它采用的是单原子移动采样，而不是每一时间步都进行集群移动，这样可以增加采样效率^[58]。一旦采用了单原子移动的采样策略，那么每一次采样，假设第 i 个原子进行了移动，那么其实只需要计算跟它相关的能量，因为只有这部分能量是改变了的，即计算 $\beta V_i = \ell_B \sum q_i q_j / r_{ij}$ ，这就变成对 $j \neq i$ 的单层求和，而不是之前的两两求和形式。显然，假如直接计算这部分能量，那么计算复杂度为 $O(N)$ ，而假如采用 Ewald 求和算法加速，则可以降低复杂度到 $O(N^{1/2})$ 。而这种情形下树算法的优势就体现出来了，我们发现，只要对算法简单的修改，就可以把计算复杂度降低到 $O(\log N)$ ，这是其它算法办不到的，这也是选择这个算法的最主要的原因。

我们设计这个树算法的大致思路是这样的，给定一个计算区域的八叉树分割结构，任意的 V_i 的计算复杂度就是 $O(\log N)$ ；然后在模拟过程中，由于原子位置发生了移动，要在每一步单原子移动之后对树结构进行调整。直接的生成新的树结构，复杂度高达 $O(N \log N)$ ，但注意到，由于只移动了一个原子，其实可以只在该原子的局域进行树结构修改，这一步假如也能保证在 $O(\log N)$ 的复杂度，加速计算的目的就达成了。下文将详细介绍如何做到这一点，并且通过胶体电解质溶液模拟的例子来进行了测试，以展示它的精度以及效率。

2.5.1 原子-团簇作用的多极展开

这一节，我们将主要讨论树算法所用的最主要的数学理论，即原子-团簇作用的多极展开。一旦有了该理论，就可以利用原子-团簇作用表达式，结合空间八叉树分割，来快速计算静电能。

首先，考虑笛卡尔坐标系 $\mathbf{r} = (x_1, x_2, x_3)$ ，静电系统的格林函数 $f(\mathbf{r}) = 1/|\mathbf{r}|$ 在 \mathbf{r}' 位置可以作多变量泰勒展开，

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{||\mathbf{n}||=0}^{\infty} \frac{1}{\mathbf{n}!} D_{\mathbf{r}}^{\mathbf{n}} f(\mathbf{r}') (\mathbf{r} - \mathbf{r}')^{\mathbf{n}}, \quad (2-26)$$

这里的记号 $||\mathbf{n}|| = n_1 + n_2 + n_3$ ， $\mathbf{n}! = n_1! n_2! n_3!$ ， $D_{\mathbf{x}}^{\mathbf{n}} = \partial^{||\mathbf{n}||} / (\partial x_1^{n_1} \partial x_2^{n_2} \partial x_3^{n_3})$ ，以及 $(\mathbf{x} - \mathbf{x}')^{\mathbf{n}} = (x_1 - x'_1)^{n_1} (x_2 - x'_2)^{n_2} (x_3 - x'_3)^{n_3}$ 。接下来利用上式来推导第 i 个原子和某原子团簇 A （团簇中心为 \mathbf{r}_A ，参考图 2-3）。这部分能量可写为，

$$\beta V_{i,A} = \ell_B \sum_{j \in A} \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|}. \quad (2-27)$$

把式 (2-26) 代入式 (2-27)，令 $\mathbf{r} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$ ， $\mathbf{r}' = \mathbf{r}_A - \mathbf{r}_i$ ，并把展开序列截断至 $||\mathbf{n}|| = p$

阶，可以得到原子-团簇作用 $V_{i,A}$ 的 p 阶多极展开近似，

$$\begin{aligned}
 \beta V_{i,A} &= \ell_B \sum_{j \in A} q_i q_j f(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i) \\
 &\approx \ell_B q_i \sum_{||\mathbf{n}||=0}^p \frac{1}{\mathbf{n}!} D_{\mathbf{r}}^{\mathbf{n}} f(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_i) \sum_{j \in A} q_j (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_A)^{\mathbf{n}} \\
 &= \ell_B q_i \sum_{||\mathbf{n}||=0}^p T_{\mathbf{n}}(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_i) M_A^{\mathbf{n}}, \tag{2-28}
 \end{aligned}$$

这里 $T_{\mathbf{n}}(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_i) = \frac{1}{\mathbf{n}!} D_{\mathbf{r}}^{\mathbf{n}} f(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_i)$ 即为 \mathbf{n} 阶泰勒展开的系数，而 $M_A^{\mathbf{n}} = \sum_{j \in A} q_j (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_A)^{\mathbf{n}}$ 则是团簇 A 对应的多极展开矩。注意到，矩 $M_A^{\mathbf{n}}$ 本身的大小是和第 i 个原子完全独立的，所以对于每一个原子团簇，我们可以都事先算好其矩，并存在内存当中，对于不同的原子 i ，都可以直接调用其矩来快速计算原子-团簇作用能。另外很重要的一点是，泰勒展开的系数 $T_{\mathbf{n}}(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_i)$ 只和第 i 个原子位置，以及团簇的中心位置有关，而和团簇内部所有原子的具体位置无关，所以这部分计算的计算量是很小的。

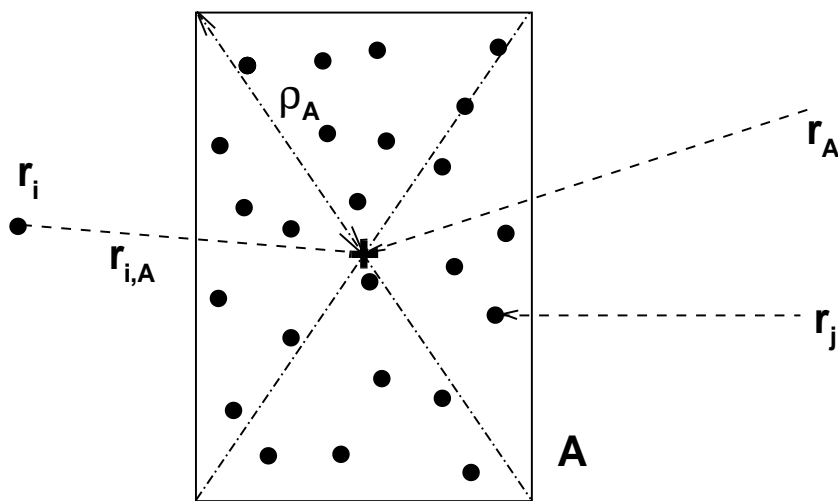


图 2-3 原子-团簇相互作用的图例。图中展示了原子 i 以及集中于 A 内的一团原子的相互作用。其中原子团簇 A 的定义即为 $A = \{\mathbf{r}_j, j = 1, 2, \dots, N_A\}$ 。图中 $\mathbf{r}_{i,A}$ 为原子 i 到团簇中心的距离， \mathbf{r}_A 为团簇的中心， ρ_A 则定义为团簇的半径。

Fig 2-3 Illustration of interaction between a particle i and particles in a distant cluster $A = \{\mathbf{r}_j, j = 1, 2, \dots, N_A\}$. $\mathbf{r}_{i,A}$ is the displacement between the particle to the cluster center, \mathbf{r}_A is the center of the cluster, and ρ_A is the radius of the cluster.

泰勒展开的系数 $T_{\mathbf{n}}$ 在实际计算中可以使用下面的递推关系式^[60],

$$\|\mathbf{n}\| r^2 T_{\mathbf{n}}(\mathbf{r}) + (2\|\mathbf{n}\| - 1) \sum_{i=1}^3 x_i T_{\mathbf{n}-\mathbf{e}_i}(\mathbf{r}) + (\|\mathbf{n}\| - 1) \sum_{i=1}^3 T_{\mathbf{n}-2\mathbf{e}_i}(\mathbf{r}) = 0, \quad (2-29)$$

这里 $r = |\mathbf{r}|$ 。由于我们知道当泰勒展开系数的下标 n_i 是负数的时候, $T_{\mathbf{n}}(\mathbf{r}) = 0$, 所以利用递推关系可以高效的计算出其值。此外, 假如把原子-团簇多极展开阶段到 p 阶, 那么可以证明, 阶段表达式的误差可以控制在^[60],

$$\sum_{n=p+1}^{\infty} \sum_{\|\mathbf{n}\|=n} |T_{\mathbf{n}}(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_i)(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_A)^{\mathbf{n}}| \leq \frac{1}{R} \left(\frac{\gamma^{p+1}}{1 - \gamma} \right). \quad (2-30)$$

此处 ρ_A 即为团簇半径, $R = r_{i,A}$, $\gamma = \rho_A/R$ (小于 1)。通过上式我们发现, 假如增大 R 或者截断阶数 p , 那么多极展开的精度就会提高。在实际系统计算时, 数值误差往往会比这个误差估计小很多, 因为团簇内部的正负离子往往会有误差的相互抵消, 特别是当团簇内部电荷分布比较均匀的时候。

2.5.2 树算法的能量计算

基于上面的原子-团簇作用的多极展开理论, 我们本节详细介绍树算法是如何快速计算系统静电能的。首先, 我们把空间切分成八叉树结构。在树结构中第一层只包含一个团簇, 我们称它为根团簇, 它就是一个立方体区域, 而且它必须笼罩住我们整个计算的区域 (往往我们选择最小的能罩住计算区域的立方体)。然后, 为了得到树结构的下一层, 我们对根团簇的立方体的每条边等距地一分为二, 我们就得到了八个一模一样形状的子团簇, 这八个子团簇组成了八叉树结构的第二层。这个过程可以对每个子团簇一直往复的进行, 直到达到某个我们事先设定好的树深度 L_{\max} 。在最后一层 L_{\max} 上的团簇我们也称之为叶团簇。而 L_{\max} 的大小, 与系统中原子数的大小成对数关系。

生成整个的八叉树结构, 复杂度为 $N \log N$ 。在实际模拟中, 可以在模拟一开始生成好树结构, 并且在每次单原子移动采样过后作局部树结构的调整。而树结构中的任意团簇 A , 必须存有以下信息,

1. A 内部总的原子数 N_A 。比如说, 根团簇内有 N 个原子。
2. 团簇半径 ρ_A , 我们定义为立方体对角线长度的一半。
3. 团簇八个顶点以及每条边中点的 x, y, z 方向坐标。
4. 变量 l_A , 记录了这个团簇处于整个树结构的第几层。

5. 团簇内所有原子的下标。
6. 该团簇多极展开的每一阶矩（有截断）。
7. 假如 A 并不是一个叶团簇，那么还需要存有指向其八个子团簇的指针。

如此，第 i 个原子和系统内所有其他原子的作用，就可以有两种计算方式，即所有的原子-团簇作用，或者是直接的原子-原子作用。事实上，树算法中同时采用了两种方法，选择的依据则是我们事先给定的需求精度。我们需要遍历整个树结构，从根团簇开始，是否要使用原子-团簇多极展开，取决于两个变量。一个是所谓“多极展开接受标准”的变量 (MAC)，定义为 $\rho_A/r_{i,A}$ ，一个是所谓“最小多极展开原子数” N_0 ，假如同时有 $\rho_A/r_{i,A} \leq \theta$ ($\theta \in [0, 1]$ 是事先设定) 以及 $N_A \geq N_0$ ，那么我们就用多极展开来快速计算原子-团簇作用。假如 MAC 条件不满足，但是 $N_A > N_0$ 并且 A 不是一个叶团簇，那么就接下去考察 A 的八个子团簇，由于子团簇的半径只有其一半，MAC 也会可能满足。对于其他情况，就不再考虑多极展开，而是直接作原子-原子求和。

2.5.3 单原子移动采样的局部树结构调整

前面已经多次提到，针对蒙特卡洛模拟中的单原子移动采样，需要快速的对树结构作局部调整。本节我们详细介绍如何保证计算量控制在 $O(\log N)$ 。在这之前，需要说明，为了降低计算复杂度，需要对每个原子存有所谓的“追踪信息”，即该原子在其所在团簇内的下标数组中自己的序号。它的用法下面会详细提及。

假设蒙特卡洛模拟中某一个采样步，我们移动了第 i 个原子。在树结构的任意一层 (参考图 2-4)，可能会有两种情况发生：情况 (a) 原子 i 移动前后都处在团簇 A_1 内部；情况 (b) 该移动原子移动前在 A_1 团簇，但移动后进入了 A_2 团簇。假设发生的是情况 (a)，那么只需要局部的调整 A_1 内部存有的矩的大小，其他信息都不变。假如是情况 (b)，那么需要对团簇 A_2 进行一个“添加”操作，并对团簇 A_1 进行一个“删除”操作。在添加操作中，需要更新原子数 N_{A_2} ，矩强度，并把下标 i 加入到下标数组的最后，此外，还需要更新第 i 个原子的追踪信息，由于我们知道其在数组中的位置，该信息可以很方便地更新。在删除操作中，首先更新 N_{A_1} 以及矩强度，然后在其下标数组中，把第 i 个原子下标原先所处的数组位置替代为该数组最后一个下标元素，设为 k ，并同时更新 k 的追踪信息。如此定义好两个操作后，对所有的 $A_1 A_2$ 以下的子团簇都进行这两种操作，直到叶团簇，就完成了整个树结构的局部调整了。下面在算法 2-1 中我们给出有树算法加速的蒙特卡洛单原子移动采样详细步骤。

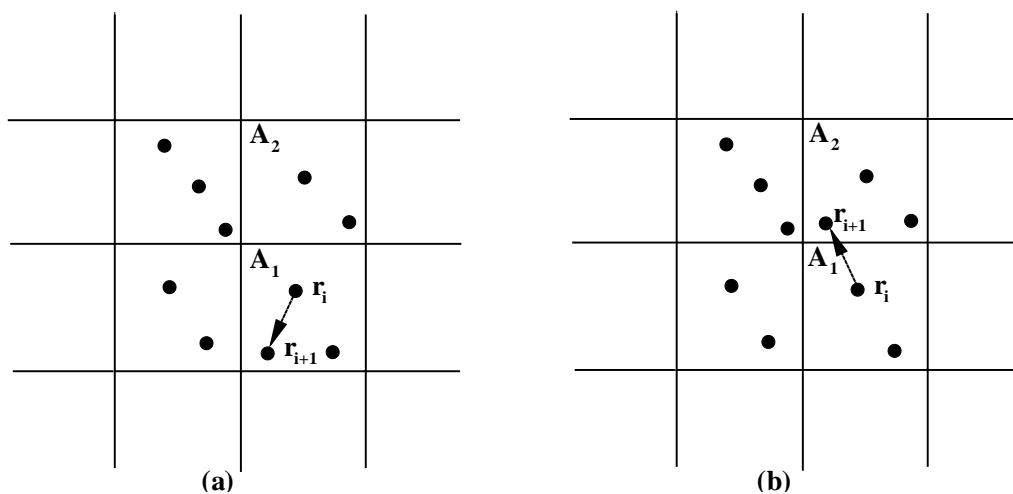


图 2-4 单原子移动采样的树结构局部调整示意图。图中展示了单原子移动时可能产生的两种不同情况：在树的某一层，情况 (a) 原子 i 移动前后都处在团簇 A_1 内部；情况 (b) 该移动原子移动前在 A_1 团簇，但移动后进入了 A_2 团簇。

Fig 2-4 Two possible cases which could happen for an MC trial move. At the same level, (a) the particle i stays inside a cluster A_1 ; (b) it moves from A_1 to another cluster A_2 .

算法 2-1 树算法加速的蒙特卡洛单原子移动采样算法

Require: 给定多极展开截断次数 p ，最小展开原子数 N_0 ，MAC 预设参数 θ ，以及原子的位置 \mathbf{r}_j 和带电量 q_j ($j = 1, \dots, N$)。

- 1: 初始化：生成整个全空间的八叉树结构，并存好每个原子对应的追踪信息，复杂度 $O(N \log N)$ 。
- 2: 选定单个原子，并计算移动前的能量，复杂度 $O(\log N)$ 。
- 3: 对该原子作随机的移动，移动后，局部调整八叉树结构，调整移动原子的追踪信息，并计算出移动后能量，复杂度 $O(\log N)$ 。
- 4: 根据 Metropolis 法则（参考算法 ??）来确定该次移动是否被接受：假如接受，则直接开始下一次单原子移动过程（步骤 2）；假如拒绝，则对上一步局部调整作逆操作（添加和删除操作全部对调），从而恢复移动前的树结构，然后再回到步骤 2。

2.5.4 树算法的数值精度及效率

还是考虑之前计算过的单个球形胶体球周围的双电层结构的算例。球形胶体我们这里设为拥有和溶剂相同的介电系数（为了方便阐释算法效率，暂不考虑极化效应）。计算中，令 $\ell_B = 7.14$ ，离子直径为 $\tau = 4$ ，并带有正电荷，价数为 $q = 2$ 。胶体球的半径则设为 $a = 30$ ，该大小为典型的表面胶束的尺度^[16]。外部的计算球壳半径则为 $R_{\text{cell}} = 80$ 。为了研究计算时间随系统大小 N 的变化，改变粒子数从 10 一直到 $10k$ ，胶体的带电量则设为 $Q_M = -qN$ ，从而保证整个体系的中性。

在树算法中，我们尝试了两种不同的 MAC 预设参数大小， $\theta = 0.5$ 以及 0.3 做比较；而多极展开的截断阶数 p 我们则令它从 0 改变到 10。此外，最小展开原子数 N_0 则通过预设的 p 作优化，标准是，当团簇内原子数小于 N_0 时，直接用原子-原子作用计算的效率比用原子-团簇作用计算要快。我们进行了 $10^6 N$ 步蒙特卡洛采样步，所有的计算都在一台 Linux 单核机器上运行（2.67 GHz CPU，48 G 内存）。

首先，为了验证算法的精度，我们随机的选取不同的 $N = 10$ 到 $10k$ 下模拟中的一个粒子分布，并通过和直接求和比较来计算出它们利用树算法计算能量的误差。一个典型的粒子分布（ $N = 800$ ）可以参考图 2-5，图中可以发现粒子的分布很不均匀，它们大多紧密的聚集在胶体表面周围。虽然这个系统在物理上并不是很实际，但是它是一个很好的数值检验误差的例子，因为所有的离子都是同号的，也就不存在误差相互抵消的情况了。我们计算系统静电能的相对误差 E ，定义为，

$$E = \left(\frac{\sum_{i=1}^N |V_i - \bar{V}_i|^2}{\sum_{i=1}^N |V_i|^2} \right)^{1/2}, \quad (2-31)$$

此处的 V_i 为 i 个原子上通过直接求和得到的真解电势，而 \bar{V}_i 则是利用树算法得到的。数值计算结果可以参考图 2-6。我们发现当粒子数 $N \geq 100$ 时，误差就基本上和系统大小 N 无关了。此外，相对误差随着截断阶数 p 的增加而减小，这也是自然的。当 $p = 2$ 时，误差已经小于 1%（若 $\theta = 0.5$ ）甚至 0.1%（若 $\theta = 0.3$ ），可见误差随着截断阶数收敛非常快。

为了从另一个角度测试计算的精度，我们还通过蒙特卡洛模拟来计算了两个统计量，即离子的径向分布函数 $g(r)$ 以及离子的电荷积分分布 (ICDF) $Q(r)$ 。为了测量利用树算法计算这两个物理量的精度，我们进行了实际模拟。令 $N = 800$ ， $\theta = 0.5$ ，模拟结果参见图 2-7。从图中可以发现，两个函数当 $p = 2$ 或者以上时，都有了很好的收敛。另外，还可以发现当 $p \geq 2$ 时，误差其实就改变不大了，原因是由于这里还有由蒙特卡洛随机抽样带来的随机误差，这部分误差已经掩盖了多极展开的误差。所以实际上 $p = 2$ 对于计算这些物理量来说已经足够好。此外， $g(r)$ 和 $Q(r)$ 在界面附近呈指数衰

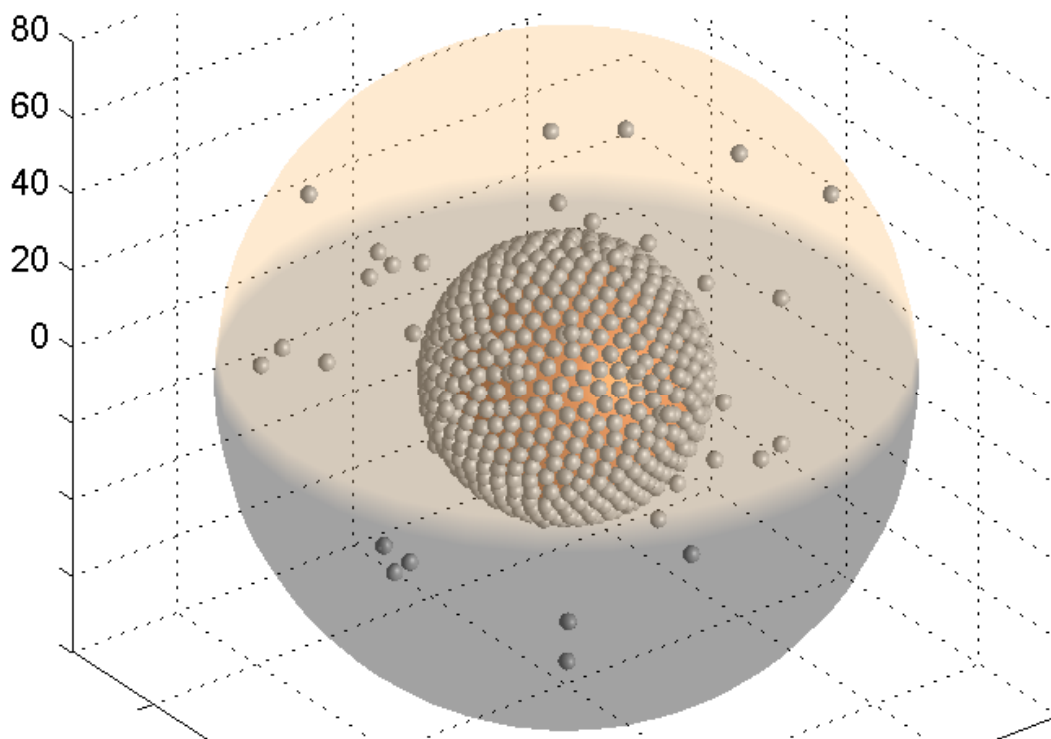


图 2-5 球形双电层的三维示意图。图中 800 个反离子聚集在一个球状胶体周围，该结构为实际模拟中截取的一个构象。

Fig 2-5 A snapshot configuration of charge distribution around a macroion with 800 counterions.

减，这一点和近年的研究结果是吻合的^[64]。

最后，我们也对不同的系统大小 N 和展开阶数 p 作了计算时间的研究。结果可以参考图 2-8。由于需要的采样总步数是 $O(N)$ 的，可以看到树算法加速的蒙特卡洛模拟总的计算时间是 $O(N \log N)$ 增长的，而直接求和则还是 $O(N^2)$ 的计算复杂度。我们重点看 $p = 2$ (前面分析知道这个是最理想的参数选择)，当 $N = 600$ 时它的计算时间就开始要比直接求和要短了，甚至当系统增加到 $N = 10k$ 时，整个模拟也可以在单核上在几天内完成，这比直接求和要快了 100 倍左右。

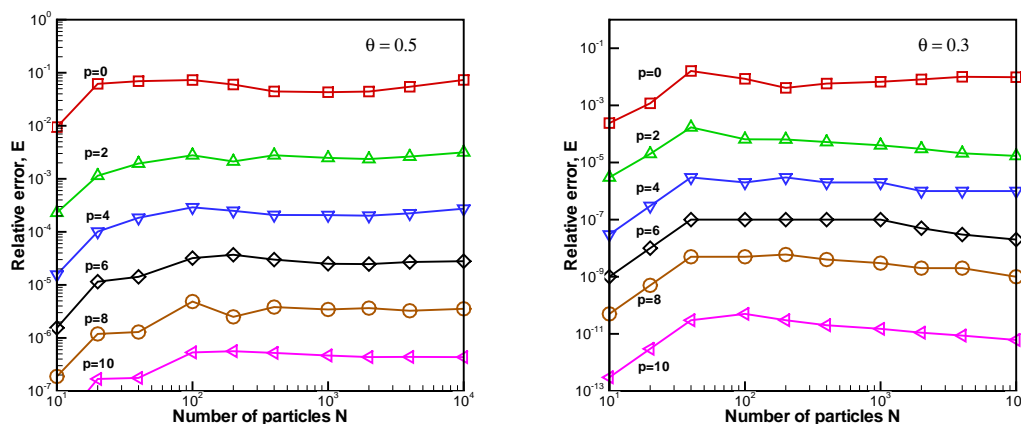


图 2-6 树算法计算静电能的相对误差。我们考察了不同的截断阶数 p 从 0 到 10，以及两种不同的 MAC 预设参数 (a) $\theta = 0.5$ ；以及 (b) $\theta = 0.3$ 。

Fig 2-6 Relative errors in electrostatic potential energy, E , computed by the treecode algorithm with multipole approximation order p from 0 to 10. (a) $\theta = 0.5$; and (b) $\theta = 0.3$.

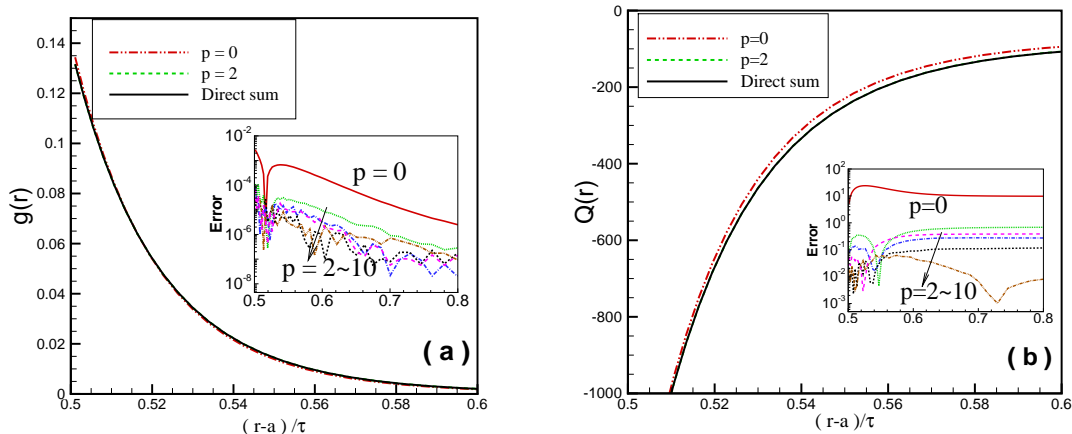


图 2-7 球状双电层的径向分布函数 (a) 以及积分电荷密度 (b) 的模拟结果。离子数为 $N = 800$ ，模拟分别采用了直接求和，以及树算法从 0 到 10 的截断阶数 ($\theta = 0.5$)。 $p = 2 \sim 10$ 的曲线以及直接求和的曲线在大图上难以区分，从小图上可以看到他们之间的区别。

Fig 2-7 Radial distribution functions (a) and integrated charge distribution functions (b) of a typical system with $N = 800$, computed by using direct summation, and multipole approximations with $\theta = 0.5$ and order p from 0 to 10. The curves of $p = 2 \sim 10$ and the direct summation are overlapping, and the errors deviated from the direct summation can be found from the inset plots.

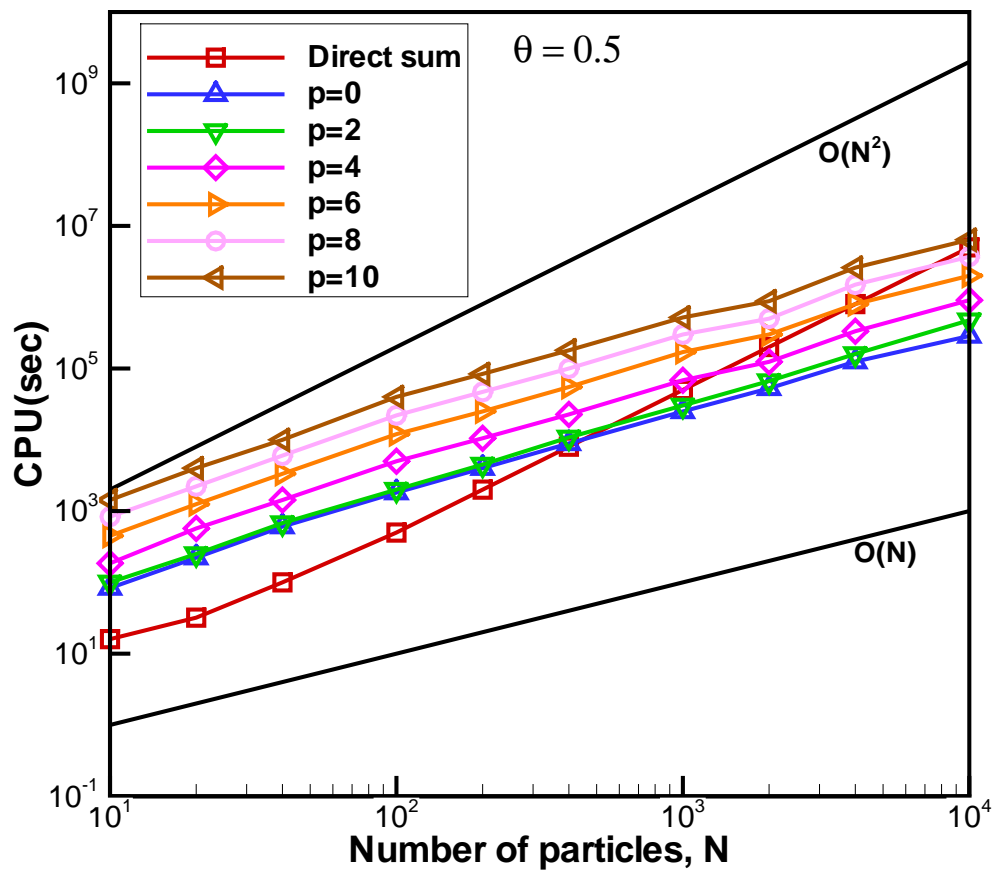


图 2-8 球状双电层树算法加速的蒙特卡洛模拟计算时间。我们考虑了直接求和方法，以及树算法 $p = 0 \sim 10$ ，并改变系统大小 N 。

Fig 2-8 CPU times in MC simulations of the spherical EDLs with the direct summation and treecode acceleration for $p = 0 \sim 10$ as a function of particle number N .

第三章 多电介质体的模拟算法

这一节中, 我们将主要讨论两种最近发展的针对多个电介质颗粒计算机模拟的快速算法。一种是基于上一节单个球镜像电荷解的形式, 并通过在界面间反射从而得到的多个球的镜像电荷表达式。另一种是边界元方法, 边界元方法则是把问题转化成一个边界积分的形式。计算上主要通过对电介质界面的数值离散化, 并最后求解一个关于离散界面束缚电荷的线性方程组来求解, 求解过程中采用广义最小残差法 (*GMRES*) 以及快速 *Ewald* 求解器来加速。在实际算例中, 主要采用这两种算法来研究计算机模拟中经常采用的球形颗粒体系。当然, 边界元方法对任意其他形状的电介质颗粒也是适用的。在这一节, 我们将首先分别介绍这两种方法, 然后比较这两种方法的精度以及计算效率^[65]。

3.1 多电介质体的边界元方法

近年来, 人们开始利用边界元方法对于复杂多界面的带电多体系统进行分子动力学模拟^[66,67]。这节先简要介绍一下边界元方法。

首先定义计算机模拟区域为 $V \in \mathbb{R}^3$ 。那么在该区域中任意位置 \mathbf{r} 的电场 $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ 满足下面的高斯定律微分形式^[68],

$$\nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{\rho(\mathbf{r})}{\epsilon_0}, \quad (3-1)$$

更进一步的, 假设研究纯静电场问题, 空间不存在随时间变化的磁场, 那么电场同时还满足法拉第定律,

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{0}, \quad (3-2)$$

上式中 $\rho(\mathbf{r})$ 为 \mathbf{r} 处的总电荷密度, 而 ϵ_0 为真空介电系数。然后再引入赫姆霍兹分解,

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\nabla \Phi(\mathbf{r}), \quad (3-3)$$

最后得到了空间中电势 $\Phi(\mathbf{r})$ 所满足的泊松方程,

$$-\nabla^2 \Phi(\mathbf{r}) = \frac{\rho(\mathbf{r})}{\epsilon_0}. \quad (3-4)$$

为了下文中记号的方便起见, 先定义线性算子 $\mathcal{G} = -\nabla^{-2}$ 。那么方程 (3-4) 的解可以简单的表示成,

$$\Phi(\mathbf{r}) = \frac{\mathcal{G}\rho(\mathbf{r})}{\epsilon_0} = \int_V G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (3-5)$$

上式中 G_0 为方程 (3-4) 的格林函数, 它满足:

$$-\nabla^2 G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') . \quad (3-6)$$

对于一般的自由空间边界条件, $G_0 = 1/(4\pi\epsilon_0|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ 即为简单的单位点电荷在空间产生的库伦势, 而对于模拟中常用的周期边界条件来说, G_0 可以简单的表示成所谓的 Ewald 求和的形式。把方程 (3-3) 和 (3-5) 联立, 最后可以把空间中的电场表示成下式的形式,

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\nabla \frac{\mathcal{G}\rho(\mathbf{r})}{\epsilon_0} . \quad (3-7)$$

以上是对静电场问题比较大体的介绍。下面考虑这样的系统: 它包含了许许多多各有不同介电系数的物体, 而且每个物体的组成材料对外加电场的介电响应是线性的, 而且是各向同性的。也就是等价于, 系统中包含了一个随空间位置变化的相对介电系数 $\epsilon(\mathbf{r})$, 或者说一个局部的电磁化率 $\chi(\mathbf{r}) = \epsilon(\mathbf{r})/\epsilon_0 - 1$ 。基于以上假设, 可以得到该系统由外加电场 \mathbf{E} 诱导产生的局部的极化电场 \mathbf{P} 的形式:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \epsilon_0 \chi(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) . \quad (3-8)$$

从而也可以得到该极化电场所对应的极化电荷密度,

$$\rho_{\text{pol}}(\mathbf{r}) = -\nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}) = -\nabla \cdot [\epsilon_0 \chi(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r})] . \quad (3-9)$$

这里需要注意的是, 本节前面提到的总电荷密度 ρ , 它在任意位置 \mathbf{r} 处的值即为自由电荷密度和极化电荷密度之和 (极化电荷又称为束缚电荷, bound charge),

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_f(\mathbf{r}) + \rho_{\text{pol}}(\mathbf{r}) . \quad (3-10)$$

在实际的对介电多体系统的模拟过程中, 往往 $\rho_f(\mathbf{r})$ 是由系统中的所有原子、分子位置结构信息所给定的, 而我们所面临的主要问题是快速计算出极化电荷密度 $\rho_{\text{pol}}(\mathbf{r})$ 从而得到全空间的解。接下来, 我们详细讨论怎样一步步构造出极化电荷密度所满足的线性算子方程。

首先, 把方程 (3-3) 代入 (3-9), 得到

$$\begin{aligned} \rho_{\text{pol}}(\mathbf{r}) &= \epsilon_0 \nabla \cdot [\chi(\mathbf{r}) \nabla \Phi(\mathbf{r})] \\ &= \epsilon_0 \chi(\mathbf{r}) \nabla^2 \Phi(\mathbf{r}) + \epsilon_0 \nabla \chi(\mathbf{r}) \cdot \nabla \Phi(\mathbf{r}) . \end{aligned} \quad (3-11)$$

上式其实意味着两种物理上产生极化电荷的机理, 一种是当电场的散度非零的时候, 也就是自由电荷所处的位置才会发生; 另一种情形是当电磁化率随空间变化的时候。方

程 (3-11) 等号右端的第一项可以简写成 $-\chi(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})$ (利用方程 (3-4)), 而第二项也可以改写成 $-\nabla\epsilon(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r})$ 。最后再代入方程 (3-10), 得到

$$\frac{\epsilon(\mathbf{r})}{\epsilon_0} [\rho_f(\mathbf{r}) + \rho_{\text{pol}}(\mathbf{r})] + \nabla\epsilon(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}) = \rho_f(\mathbf{r}) , \quad (3-12)$$

再把方程 (3-1) 代入上式, 上式可以简写为

$$\nabla \cdot \epsilon(\mathbf{r})\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \rho_f(\mathbf{r}) . \quad (3-13)$$

事实上, 在这一步, 除了利用方程 (3-1) 来取代掉 \mathbf{E} 外, 还有第二种选择, 那就是代入方程 (3-3), 这会得到另外一个变系数形式的泊松方程

$$-\nabla \cdot \epsilon(\mathbf{r})\nabla\Phi(\mathbf{r}) = \rho_f(\mathbf{r}) . \quad (3-14)$$

这个方程和之前得到的方程 (3-4) 有两处不同: 第一处是, 它的源电荷密度即为简单的自由电荷密度 ρ_f , 因此不再需要去想办法求解极化电荷密度 ρ_{pol} 。但是这个方程会引入新的难点, 也就是这个方程的空间变系数形式会导致它所对应的格林函数 \tilde{G} 不再是简单的前面所介绍的库伦 G_0 的形式。格林函数本身现在需要满足下面这个变系数的泊松方程

$$-\nabla \cdot \epsilon(\mathbf{r})\nabla\tilde{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') . \quad (3-15)$$

从而在这种情况下, 方程 (3-14) 的解可以表示成

$$\Phi(\mathbf{r}) = \int_V \tilde{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\rho_f(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' . \quad (3-16)$$

上式中的格林函数 \tilde{G} 在外部区域 (即介电物体外面的均匀介质区域, 它有一个常相对介电系数 ϵ_m) 可以进一步写成两部分的求和,

$$\tilde{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \tilde{G}_{\text{Coul}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \tilde{G}_{\text{pol}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') , \quad (3-17)$$

此处 $\tilde{G}_{\text{Coul}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')/\epsilon_m$ 一个单位点电荷在均匀的相对介电系数为 ϵ_m 的介质中所产生的场, 而余下部分则为极化电势 $\tilde{G}_{\text{pol}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, 它满足下面的拉普拉斯方程,

$$\nabla^2\tilde{G}_{\text{pol}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 0 . \quad (3-18)$$

显然, 求解方程 (3-14) 最困难的地方在于得到极化电势 \tilde{G}_{pol} , 而镜像电荷方法即为一种非常高效的得到它的方法, 这个问题将会在下面的小节 3.2 中详述。

而边界元方法, 还是考虑从方程 (3-13) 入手求解极化电荷密度。首先代入方程 (3-7) 并且定义下面的线性算子

$$\mathcal{A} = -\nabla \cdot \frac{\epsilon(\mathbf{r})}{\epsilon_0} \nabla \mathcal{G} \quad (3-19)$$

从而得到一个把自由电荷密度、极化电荷密度联系在一起的线性方程组

$$\mathcal{A}\rho_{\text{pol}} = b, \quad (3-20)$$

这里

$$b = (1 - \mathcal{A})\rho_f, \quad (3-21)$$

这样处理, 我们已经把这两个电荷密度给显式的分开了。现在, 方程 (3-20) 对于任意的各向同性线性介电材料都是成立的, 也就是说, 现在我们的相对介电系数 $\epsilon(\mathbf{r})$ 可以是任意的随空间变化的函数。然而, 求解这样的问题就需要对整个三维空间做离散。但事实上, 许多实际研究的物理系统, 介电系数往往都只在物质与物质的界面上会有变化, 在物体内部, 它是一个常数。这让我们可以简化整个问题的求解, 令介电系数仅仅在界面上有跳跃, 也即意味着 $\nabla\epsilon(\mathbf{r})$ 当且仅当在界面上时才非零。下面就详细讨论这样的情况。

考虑一个系统, 它由 \mathcal{P} 个各自具有不同常介电系数的物体 \mathcal{S}_i ($1 \leq i \leq \mathcal{P}$) 组成。整个体系弥散在一个具有常介电系数的媒介中。进一步, 假设所有物体不能互相有重叠, 即 $\mathcal{S}_i \cap \mathcal{S}_j = \emptyset$ 。那么计算区域 V 就可以简单的分解成一个内部区域 $\Omega = \bigcup_{i=1}^{\mathcal{P}} \mathcal{S}_i$ 以及一个外部区域 $V \setminus \Omega$ 。任意在 Ω 中的电荷, 都可以把它等效的替代成一个在物体表面上的面电荷密度 σ_f , 这在位势理论的角度总是可以办到的 (cf. [66, Sec. IV.I])。另外, 还有一个在外部区域的自由电荷密度 $\rho_f(\mathbf{r})$ 。而前面已经提到, 设定空间的相对介电系数 $\epsilon(\mathbf{r})$ 为一个分片常数的函数, 且它仅在物体的界面上有跳跃,

$$\epsilon(\mathbf{r}) = \begin{cases} \epsilon_0 \epsilon_i & \mathbf{r} \in \mathcal{S}_i, \\ \epsilon_0 \epsilon_m & \mathbf{r} \in (V \setminus \Omega) \end{cases}, \quad (3-22)$$

上式中 ϵ_i 和 ϵ_m 分别是第 i 个物体和周围媒介的介电系数。从而, 我们所求解的极化电荷密度 $\rho_{\text{pol}}(\mathbf{r})$ 也仅仅会出现在物体的界面上, 也就是说, 原本三维空间里的电荷密度在这种情况下会退化成二维表面上的面极化电荷密度 $\sigma_{\text{pol}}(\mathbf{r})$ 。

最后, 我们讨论如何得到一个类似于方程 (3-20) 的用于求解面极化电荷密度 $\sigma_{\text{pol}}(\mathbf{r})$ 的线性方程。首先, 引入界面上必须满足的静电场标准边界条件, 第一个是

$$\epsilon_0 [\epsilon_m \mathbf{E}_{\text{out}}(\mathbf{r}) - \epsilon_i \mathbf{E}_{\text{in}}(\mathbf{r})] \cdot \hat{\mathbf{n}} = \sigma_f(\mathbf{r}), \quad (3-23)$$

上式中 $\mathbf{E}_{\text{in}}(\mathbf{r})$ 和 $\mathbf{E}_{\text{out}}(\mathbf{r})$ 分别是界面上 \mathbf{r} 处对应的界面内部和外部的电场, 而 $\hat{\mathbf{n}}$ 是界面上 \mathbf{r} 处的外法向单位向量。而第二个边界条件是,

$$\epsilon_0 [\mathbf{E}_{\text{out}}(\mathbf{r}) - \mathbf{E}_{\text{in}}(\mathbf{r})] \cdot \hat{\mathbf{n}} = \sigma_f(\mathbf{r}) + \sigma_{\text{pol}}(\mathbf{r}). \quad (3-24)$$

把两个边界条件 (3-23) 和 (3-24) 联立, 同时定义界面上的电场为 $\mathbf{E}(\mathbf{r}) = [\mathbf{E}_{\text{in}}(\mathbf{r}) + \mathbf{E}_{\text{out}}(\mathbf{r})]/2$, 可以得到

$$\bar{\epsilon}_i [\sigma_f(\mathbf{r}) + \sigma_{\text{pol}}(\mathbf{r})] + \epsilon_0 \Delta \epsilon_i \mathbf{E}(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{n}} = \sigma_f(\mathbf{r}), \quad (3-25)$$

上式中 $\bar{\epsilon}_i = (\epsilon_i + \epsilon_m)/2$, $\Delta \epsilon_i = \epsilon_m - \epsilon_i$ 。这个方程在形式上已经和方程 (3-12) 差不多了, 不同之处在于它避开了 $\nabla \epsilon(\mathbf{r})$ 这一项, 这一项在界面上的定义是病态的。另外, 注意到自由电荷密度, 虽然没有显式的在式中表现出来, 但是其实外电场 \mathbf{E} 是由它产生的。最后, 可以把方程 (3-25) 写成一个线性方程组的形式, 类似方程 (3-20):

$$\mathcal{A}_s \sigma_{\text{pol}} = b_s, \quad (3-26)$$

此处

$$\mathcal{A}_s \sigma_{\text{pol}} \equiv \bar{\epsilon}_i \sigma_{\text{pol}} + \epsilon_0 \Delta \epsilon_i \mathbf{E}_{\text{pol}} \cdot \hat{\mathbf{n}}, \quad (3-27)$$

$$\mathbf{E}_{\text{pol}}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{\mathcal{P}} \int_{\partial \mathcal{S}_i} \frac{\sigma_{\text{pol}}(\mathbf{s}')(\mathbf{r} - \mathbf{s}')}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{s}'|^3} d\mathbf{s}' \quad (3-28)$$

这里 $\mathbf{E}_{\text{pol}}(\mathbf{r})$ 的物理意义是由所有处于 $\mathbf{s}' \neq \mathbf{r}$ 的极化电荷密度所产生 \mathbf{r} 处的极化电势, 而

$$b_s = (1 - \bar{\epsilon}_i) \sigma_f - \epsilon_0 \Delta \epsilon_i \mathbf{E}_f \cdot \hat{\mathbf{n}}, \quad (3-29)$$

此处

$$\mathbf{E}_f(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{\mathcal{P}} \int_{\partial \mathcal{S}_i} \frac{\sigma_f(\mathbf{s}')(\mathbf{r} - \mathbf{s}')}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{s}'|^3} d\mathbf{s}' + \int_{V \setminus \Omega} \frac{\rho_f(\mathbf{r}')(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_m |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} d\mathbf{r}'. \quad (3-30)$$

方程 (3-30) 右端的第一项为所有的处于 $\mathbf{s}' \neq \mathbf{r}$ 的面电荷密度的贡献, 而第二项则来源于所有不在界面上的自由电荷的贡献 (即处在外部均匀媒介区域的自由电荷)。上面给出的两个电场 \mathbf{E}_{pol} 和 \mathbf{E}_f 需要在每一个离散的表面格点上计算其具体的值。

为了数值求解方程 (3-26), 把界面离散成 M 个边界元, 从而把方程转换成一个线性矩阵方程。在之前的研究中, 线性算子 \mathcal{A}_s 已经被证明是一个良态的矩阵^[66,69], 所以求解这个矩阵并不是一个很困难的问题。直接对方程 (3-26) 作矩阵求逆需要花费 $[\sim \mathcal{O}(M^3)]$ 的计算量。这样的计算在模拟中, 意味着你在每次界面结构变化时都需要计算, 所以是非常耗时的。实际上, 即便是对于界面结构固定的模拟问题, 在求解过程中, 由于需要做矩阵向量乘法, 计算复杂度也有 $\mathcal{O}(M^2)$ 这么高。实际模拟中, 采用的快速算法, 主要是通过基于 Krylov 子空间迭代的最小残差法 (GMRES)^[70], GMRES 并不需要显式的求逆, 而是通过给定初始解, 每一步做矩阵-向量乘法的迭代 (每一步迭

代再用快速算法加速, 下面会详细介绍), 从而逐渐减小方程 (3-26) 的残差 (residue)。残差这里表示为,

$$\begin{aligned} r &= b_s - \mathcal{A}_s \sigma_{\text{pol}} \\ &= \sigma_f - \bar{\epsilon}(\sigma_f + \sigma_{\text{pol}}) - \epsilon_0 \Delta \epsilon_i (\mathbf{E}_f + \mathbf{E}_{\text{pol}}) \cdot \hat{\mathbf{n}}, \end{aligned} \quad (3-31)$$

上式中 $\mathbf{E}_f + \mathbf{E}_{\text{pol}}$ 为每个离散边界元上面的总电场强度, 它们的计算, 主要通过所谓的快速 Ewald 求解器来加速求解。如此一来, 对于一个含有 M 个边界元以及 N 个离散自由电荷的系统而言, 残差的计算量可以减小到 $\mathcal{O}((M + N) \log(M + N))$ 假如选用 Particle-Particle Particle-Mesh (PPPM) 快速求解器^[71,72]。此外, 假如采用快速多极子展开算法 (FMM)^[47-49,73], 计算复杂度甚至可以低至 $\mathcal{O}(M + N)$ 。在实际的分子动力学模拟中, 一旦第一步的线性方程解被找到了, 那么接下去时间步的解的迭代求解就会非常的高效, 往往少于 4 步的迭代就可以收敛到相对误差小于 10^{-4} 的量级^[66,67]。

另外, 我们想强调该算法的精度以及效率, 在实际模拟中, 还和许多系统的综合因素紧密相关。比如对于有曲率的界面, 采用的是平面的边界元, 同时加入一种叫做“曲率纠正”的算法。这种算法在文献 [74, 75] 中有详细的介绍。对于球形的界面, 该算法工作的非常好。比这种办法更加高阶的纠正算法也存在 [66, Sec. IV.B]。还有比曲率纠正算法更加复杂数值求积方式 [69, 76, 77]。具体说来, 比如有一种称为“qualocation”的方法, 人们发现它的精度也非常高 [78]。在我们的算法中, 为了加快迭代的速度, 加入了一个约束条件, 那就是固定好每个介电体上面的净电荷总量 (即服从高斯定理) [66, Sec. IV.H]。

3.2 多电介质体的镜像反射法

接着上一节的边界元方法的系统设定。现在进一步假设所有的 \mathcal{P} 个介质体 \mathcal{S}_i 都是球形的, 那么在这种情况下我们可以再次采用解析的镜像电荷解来求解。前面已经提到, 边界元方法中, 极化效应本身是通过所谓的面极化电荷密度体现出来的, 而该算法的主要目的即为求解出 σ_{pol} 。一旦解出了 σ_{pol} , 那么根据方程 (3-5), 只需要做简单的库伦求和就可以得到方程的解了。与边界元方法有很大的不同, 对于镜像电荷方法, 实际上求解的是变系数的泊松方程 (3-14)。而我们求解的方式, 则比之前介绍的单界面的镜像电荷更进一步: 这里要构造出对于多个球形界面同时存在时候的变系数泊松方程的格林函数 \tilde{G}_{pol} 。前面已经讨论过, 一旦 \tilde{G}_{pol} 给出了, 然后就可以根据式 (3-16) 快速的计算出方程 (3-14) 的解。

首先给出当 $\mathcal{P} = 1$ 时半径为 a 以及相对介电系数为 ϵ_1 的球对应的格林函数。这种单个球的情形之前已经有过详细讨论, 所以这里直接给出结论。如果有一个单位电电荷

在 $\mathbf{r}_s = (r_s, \theta_s, \phi_s) \in V \setminus \Omega$ 处 (以介质球中心为球坐标原点)。那么球外任意点 $\mathbf{r} = (r, \theta, \phi)$ 处的极化电势可以写成一个开尔文镜像 (Kelvin image): $q_K = -\gamma a/r_s$, $\mathbf{r}_K = \mathbf{r}_s a^2/r_s^2$; 以及一条线电荷: $\mathbf{x} = x\mathbf{r}_s/r_s$, $x \in [0, r_K]$ 的叠加。总的极化电势可以写为

$$\tilde{G}_{\text{pol}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_s) = \frac{q_K}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m|\mathbf{r} - \mathbf{r}_K|} + \int_0^{r_K} \frac{q_{\text{line}}(x)}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m|\mathbf{r} - \mathbf{x}|} dx, \quad (3-32)$$

上式中的线电荷密度表达式为

$$q_{\text{line}}(x) = \frac{\gamma\lambda}{a} \left(\frac{r_K}{x} \right)^{1-\lambda}. \quad (3-33)$$

这里的系数, $\gamma = (\epsilon_1 - \epsilon_m)/(\epsilon_1 + \epsilon_m)$, $\lambda = \epsilon_m/(\epsilon_1 + \epsilon_m)$ 。具体推导在前一章节, 此处就不再赘述。这里再重提它的目的是为了引出多个球的镜像电荷反射解。但是在此之前, 我们先更加详细的探讨数值求这里的线电荷积分的手段。

在实际计算机模拟中, 需要数值求方程 (3-32) 中的线电荷积分项。但是发现简单的数值积分方法会导致结果不准确。原因在于被积函数中指数上的 $1 - \lambda$ 给积分带来了奇异性: 这个线积分在 $x = 0$ 处具有可积奇异性。所以传统的高斯积分方法会有比较大的误差, 特别是当 $\lambda \rightarrow 0$ 的时候。此处的奇异积分可以通过做 $x = r_K(\frac{1-s}{2})^{1/\lambda}$ 的积分变换, 从而得到

$$\int_0^{r_K} \frac{q_{\text{line}}(x)}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m|\mathbf{r} - \mathbf{x}|} dx = \int_{-1}^1 \frac{\gamma a}{8\pi\epsilon_0\epsilon_m r_s |\mathbf{r} - \mathbf{r}_K(\frac{1-s}{2})^{1/\lambda}|} ds \equiv \int_{-1}^1 f(s) ds. \quad (3-34)$$

这时候奇异的指数部分被抹去了, 只要采用 $(L - 1)$ 点的 Gauss-Legendre 数值积分, 得到如下的离散的镜像电荷表达式,

$$\tilde{G}_{\text{pol}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_s) = \sum_{l=1}^L \frac{q_l}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m|\mathbf{r} - \mathbf{x}_l|}, \quad (3-35)$$

上式中 $q_1 = q_K$, $\mathbf{x}_1 = \mathbf{r}_K$ 是卡尔文镜像的电量和位置, $q_l = \omega_l \frac{\gamma a}{2r_s}$, $\mathbf{x}_l = \mathbf{r}_K \left(\frac{1-s_l}{2} \right)^{1/\lambda}$, $l = 2, 3, \dots, L$ 是线电荷离散出来的 $(L - 1)$ 个点的电量和位置, 而系数 $\{\omega_l, s_l\}$ ($l = 2, 3, \dots, L$) 则是 $(L - 1)$ 点 Gauss-Legendre 数值积分在 $[-1, 1]$ 上的权重和位置。公式 (3-35) 在当 $\epsilon_1/\epsilon_m \lesssim 1$ 的时候会收敛的非常快, 所以一般这种情况下取三到四个镜像电荷就能给出很不错的精度。这里值得一提的是, 当 $\lambda \rightarrow 1$ 的时候, 有人提出过另外一种奇异积分手段: 他们并不采用数值积分的方法, 而是在这个极限下通过解析的方法准确的估计出积分的值^[79]。当然他们的方法在计算上也有弊端, 那就是他的解析形式中涉及到计算对数, 所以没法简单地用现存的快速求解器比如 PPPM 来加速。

特别的, 这里考虑另一个极限, 也就是当 $\epsilon_1/\epsilon_m \gg 1$ 的时候。此时被积函数 $f(s)$ 中的指数 $1/\lambda \gg 1$, 也即它在 $s = -1$ 处变成了一个所谓“近奇异”积分: 它并不发散,

但是变化剧烈。一种精确求解这样的积分的手段是通过把被积区域分解成多个小区域, 然后在每个小区域分别采用高斯积分。但是这样做的话, 计算量将会大大增加。这里采用的新的手段, 则是注意到当 $\epsilon_1/\epsilon_m \gg 1$ 的时候, 这个介质球就趋向于一个导体球。而对于导体球, 镜像电荷的解析解其实是知道的: 这时候镜像电荷为两个点电荷, 一个是卡尔文镜像, 另外一个点电荷带电量为 $-q_K$, 位置则是在球心处。也就是说, 线电荷会退化成一个球心处的点电荷。利用这一性质, 可以简单的先在球心处放上一个 q_K 的电荷来抵消掉这个线电荷的奇异性, 残留下的线电荷部分就会变得非常平滑:

$$\begin{aligned} \int_0^{r_K} \frac{q_{\text{line}}(x)}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m|\mathbf{r}-\mathbf{x}|} dx &= \frac{\gamma\lambda}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m a} r_K^{1-\lambda} \\ &\times \left[\int_0^{r_K} \left(\frac{1}{x^{1-\lambda}|\mathbf{r}-\mathbf{x}|} - \frac{1}{x^{1-\lambda}r} \right) dx + \int_0^{r_K} \frac{1}{x^{1-\lambda}r} dx \right] \\ &= \frac{\gamma\lambda}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m a} r_K^{1-\lambda} \int_0^{r_K} \left(\frac{1}{x^{1-\lambda}|\mathbf{r}-\mathbf{x}|} - \frac{1}{x^{1-\lambda}r} \right) dx - \frac{q_K}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m r} \\ &\equiv \int_0^{r_K} g(x) dx - \frac{q_K}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m r}. \end{aligned} \quad (3-36)$$

和之前一样, 这里的数值积分 $\int_0^{r_K} g(x) dx$ 又可以简单的采用 $(L-2)$ 点的 Gauss-Legendre 方法来求, 从而总共得到 L 个镜像电荷

$$\tilde{G}_{\text{pol}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_s) = \sum_{l=1}^L \frac{q'_l}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m|\mathbf{r}-\mathbf{x}'_l|}. \quad (3-37)$$

这里 $q'_1 = q_K$, $\mathbf{x}'_1 = \mathbf{r}_K$ 表示了开尔文镜像,

$$q'_l = \omega'_l \frac{\gamma\lambda}{a} \left(\frac{r_K}{s'_l} \right)^{1-\lambda}, \quad x'_l = s'_l \quad (l = 2, 3, \dots, L-1) \quad (3-38)$$

$$q'_L = - \sum_{l=2}^{L-1} \omega'_l \frac{\gamma\lambda}{a} \left(\frac{r_K}{s'_l} \right)^{1-\lambda} - q_K, \quad x'_L = 0 \quad (3-39)$$

是 $(L-1)$ 个数值积分离散 (3-36) 出来的镜像电荷的电量和位置。这里的系数 $\{\omega'_l, s'_l\}$ ($l = 2, 3, \dots, L-1$) 则为 $(L-2)$ 点高斯积分在区间 $[0, r_K]$ 上的权重和位置。总的来说, 前面提到的两种奇异数值积分手段, 即公式 (3-35) 和 (3-37) 分别适用于两种不同的情形, 即 $\epsilon_1/\epsilon_m \lesssim 1$ 和 $\epsilon_1/\epsilon_m \gg 1$ 。比如对于一个球状蛋白浸没在水中的模型, 那么有 $\epsilon_1/\epsilon_m = 0.025$, 所以此时就可以采用 (3-35); 但假如球体是金属, 那么 (3-37) 是更好的选择。

当 $\mathcal{P} > 1$ 时, 极化势能可以通过在界面之间的镜像电荷反射来得到^[80,81], 正如图 3-1 所示: 假如一个点电荷在外部区域的 \mathbf{r}_s 处, 那么为了满足每个界面上的边界条

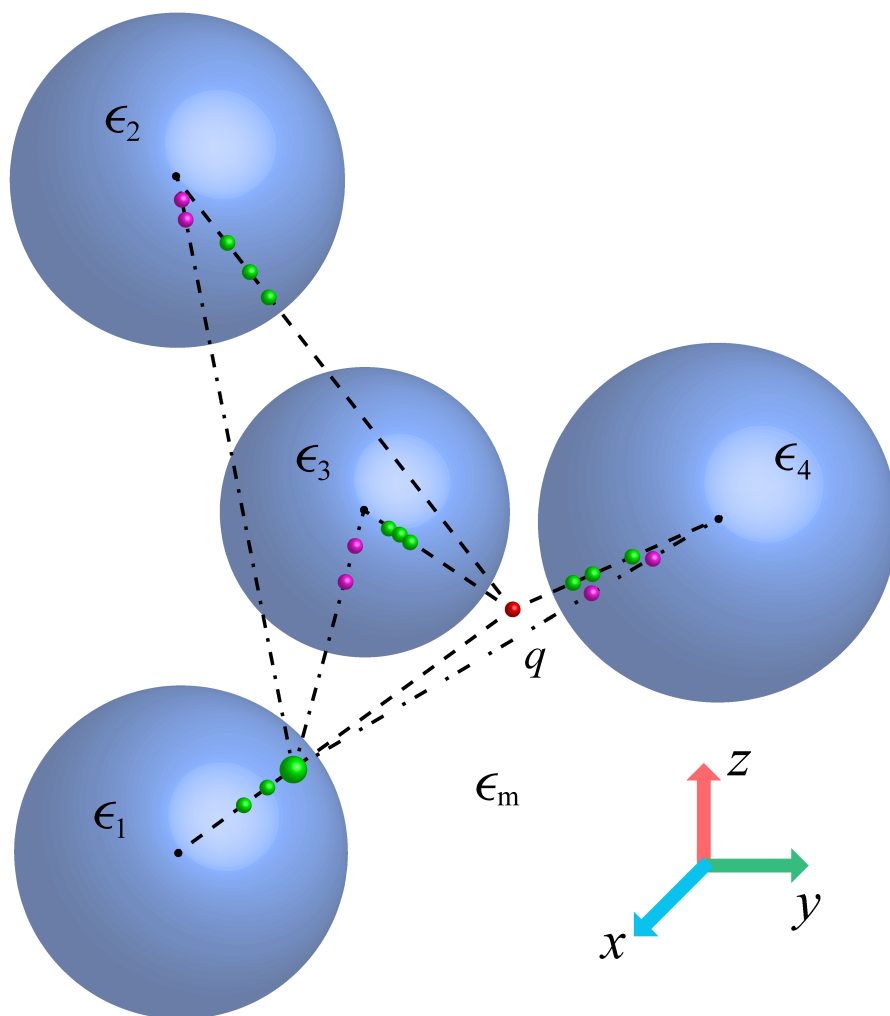


图 3-1 通过界面间反射构造出的镜像电荷解。蓝色的大球代表介质界面。一个电荷量为 q 的点电荷位于介质球外部区域，它首先在每个介质球内部诱导出 L_1 3 个第一层镜像电荷（蓝色），然后每个第一层镜像又在所有其他的介质球中诱导出 L_2 2 个第二层镜像电荷。在上图中，为了表示的更清晰，图中仅画出了一个第一层镜像的第二层镜像（紫色）。实际计算上，这样的反射可以一直下去，直到得到满意的精度要求。

Fig 3-1 Construction of image charges by reflections between dielectric spheres (blue). A source charge q located in the exterior region induces L_1 first-level image charges (green spheres, here $L_1 = 3$) inside each sphere. Subsequently, each first-level image induces L_2 second-level images inside all other spheres. In this example $L_2 = 2$ and only the images for the enlarged first-level image are shown (purple spheres). This reflection procedure is performed recursively until convergence is reached.

件, L_1 个镜像电荷会根据公式 (3-35) 或 (3-37) 产生在每一个介质球内部。然而, 第一层镜像电荷实质上只满足了一个界面上的边界条件, 为了让它也满足其他界面上的边界条件, 对于每个第一层镜像, L_2 个新的镜像电荷又需要在除了自己所处介质球的其他所有球中生成, 如此持续下去就能最后得到收敛的极化势能^[81],

$$\begin{aligned} \tilde{G}_{\text{pol}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_s) = & \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m} \sum_{n_1=1}^{\mathcal{P}} \sum_{l_1=1}^{L_1} \left\{ \frac{q_{n_1}^{l_1}}{|\mathbf{r} - \mathbf{x}_{n_1}^{l_1}|} \right. \\ & + \sum_{\substack{n_2=1 \\ n_2 \neq n_1}}^{\mathcal{P}} \sum_{l_2=1}^{L_2} \left[\frac{q_{n_2 n_1}^{l_2 l_1}}{|\mathbf{r} - \mathbf{x}_{n_2 n_1}^{l_2 l_1}|} + \sum_{\substack{n_3=1 \\ n_3 \neq n_2}}^{\mathcal{P}} \sum_{l_3=1}^{L_3} \left(\frac{q_{n_3 n_2 n_1}^{l_3 l_2 l_1}}{|\mathbf{r} - \mathbf{x}_{n_3 n_2 n_1}^{l_3 l_2 l_1}|} + \cdots \right) \right] \left. \right\}. \end{aligned} \quad (3-40)$$

上式中 q 和 \mathbf{x} 有上标 $l_i l_{i-1} \cdots l_1$ 以及下标 $n_i n_{i-1} \cdots n_1$, 这就意味着它是上标 $l_{i-1} \cdots l_1$ 以及下标 $n_{i-1} \cdots n_1$ 所产生的下一层镜像。所有这些多层镜像的强度以及位置都可以根据前面单个球镜像电荷的公式递推得到。此外, 这里给出的方程 (3-40) 一般化了之前的结果 [81], 因为这里允许每一层反射产生不同数量的镜像电荷, 对实际问题, 找到一组优化的 L_i 会大大减少总的镜像电荷的数目, 从而降低计算量。下面计算一下总的镜像电荷个数: 假如为了数值得到格林函数 \tilde{G}_{pol} 而截断反射公式 (3-40) 到第 R 层反射为止, 那么给定一个外部源电荷, 其总的镜像电荷个数 \mathcal{I} 为

$$\mathcal{I} = \mathcal{P} \sum_{i=1}^R \left[(\mathcal{P} - 1)^{i-1} \prod_{j=1}^i L_j \right]. \quad (3-41)$$

所以 \mathcal{I} 关于反射次数 R 呈指数增长。幸运的是, 极化势能 \tilde{G}_{pol} 本身随着距离衰减的非常快, 这在 [80, 81] 中都有分析讨论过, 在下一节我也会做出对镜像电荷反射序列误差估计的详细分析。另外值得提前说明的是, 通过误差分析我们发现, 当镜像电荷的层数 $i > 1$ 时, L_i 就算取得比较小, 也不会太多影响精度, 这也会大大提高算法的可行性。最后, 一个很好的性质是, 所有的镜像电荷与源电荷的作用形式相同, 都是库伦相互作用, 所以可以集成在一起利用像快速多极子算法^[47-49, 73] 或者树算法^[45, 46, 60] 这样的方法来方便的加速计算。

3.3 镜像反射法的误差分析

本节我们主要分析讨论上一节中介绍的镜像电荷反射公式 (3-40) 的误差。数值上计算它会有两方面的误差产生, 一是截断这个无穷反射序列到第 R 层反射所导致的截断误差 E_T ; 二是在每一层的镜像电荷生成时, 都需要做高斯数值积分来估计一个线积分, 这会导致一个数值积分误差, 记为 E_Q , 这部分误差显然在每一层反射过程中都

会产生。这里，主要分析当存在一个点电荷和两个界面时候，计算点电荷自能时候的误差，自能的表达式为 $\Phi_{\text{self}} = G_{\text{pol}}(\mathbf{r}, \mathbf{r})$ 。

3.3.1 截断误差分析

先给出分析系统的参数。把两个一样大小的半径为 a 的介质球分别放在球心 \mathbf{o}_1 和 \mathbf{o}_2 处，即 $r_{12} = |\mathbf{o}_1 - \mathbf{o}_2|$ 是它们的球心间距， $D = r_{12} - 2a$ 是它们表面间的最近距离。为了得到最坏的误差，考虑反射方法收敛最慢的情形，即源电荷正巧处在 $\overline{\mathbf{o}_1\mathbf{o}_2}$ 的中点上。这是最坏的情况，因为点电荷一旦偏离这个点，那么它的第二层镜像就变成了四极子，第三层镜像就变成了八极子，收敛会非常快。所以，考虑这种情况的截断误差，可以给出误差的上限。在研究截断误差时，数值积分时候给定 $L = 2$ 以方便计算，此时镜像电荷正好是个电偶极子。考虑一个第 n^{th} 层的镜像电荷 q_n ，它距离它所处的球心为 r_n ，那么它的镜像即为一个电偶极子，它们坐落在另一个球里，且它们是第 $n+1$ 层的镜像。通过公式(3-35)，我们知道在源电荷处 q_n 和它的镜像电偶极子产生的电势分别为

$$\Phi_n = \frac{q_n}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m} \frac{1}{a + D/2 - r_n}, \quad (3-42)$$

$$\Phi_{n+1} = \frac{q_{n+1}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m} \left(\frac{1}{a + D/2 - r_{n+1}} - \frac{1}{a + D/2 - \omega r_{n+1}} \right), \quad (3-43)$$

这里 $\omega = (\frac{1}{2})^{\frac{1}{\lambda}}$ ， $q_{n+1} = -\gamma a q_n / r_s$ ， $r_{n+1} = a^2 / r_s$ 以及 $r_s = r_{12} - r_n$ 是对于下一层镜像来说上一层源电荷的位置。定义 $\nu = r_s / a$ ， $\zeta = D / a$ ，以及 $\mu = 1 + \zeta / 2$ 可以写出这两层镜像对自能贡献的比值的绝对值 $\vartheta = |\Phi_n / \Phi_{n+1}|$ ：

$$\vartheta = \frac{(\mu\nu - 1)(\mu\nu - \omega)}{|\gamma|(1 - \omega)(\nu - \mu)}. \quad (3-44)$$

也就是说，假如截断到第 R 层反射镜像，那么得到一个数值截断误差 $\|E_T\|_{\infty} \sim \Phi_1 / \vartheta^R$ 。注意到 ν 这个参数满足不等式 $2\mu^2 - 1 \leq \mu\nu \leq 2\mu^2$ ，所以

$$\vartheta \geq \frac{2\mu\sqrt{(\mu^2 - 1)(\mu^2 - \omega)} + \mu(2\mu^2 - 1 - \omega)}{|\gamma|(1 - \omega)}. \quad (3-45)$$

因此，截断误差的大小取决于参数 μ ，或者等价的，取决于参数 ζ 。而这两个参数其实表达的同一个物理意义就是两个界面之间距离的远近： ζ 越大，即界面距离越远，那么截断误差就会越小。假如采用式 (3-37) 的数值积分形式，那么同样的手段可以得到这种情况下的截断误差

$$\vartheta' \geq \frac{2\mu^2\sqrt{\mu^2 - 1} + \mu(2\mu^2 - 1)}{|\gamma|}. \quad (3-46)$$

比较式 (3-45) 和式 (3-46), 不难发现两种方法在导体极限下的截断误差上限是相吻合的 ($\epsilon_1 \gg \epsilon_m$, i.e., $\lambda \rightarrow 0, \omega \rightarrow 0$)。

3.3.2 数值积分误差分析

接下来我们讨论每一层反射时数值积分所带来的误差 $\|E_Q\|_\infty$ 。讨论的系统设置参数和小节 3.3.1 一样, 这里就不再重复叙述。首先考虑由于第 n^{th} 层的镜像电荷 q_n 产生的下一层线电荷镜像, 根据式 (3-34), 已知线电荷积分表达式中的被积函数为

$$f(x) = \frac{\gamma a}{8\pi\epsilon_0\epsilon_m r_s \left[a + \frac{D}{2} - \frac{a^2}{r_s} \left(\frac{1-x}{2} \right)^{1/\lambda} \right]}. \quad (3-47)$$

通过 p 点高斯积分来估计式 (3-34) 会导致如下的数值积分误差

$$E_n = \frac{f^{(2p)}(\xi) q_n}{(2p)!} \int_{-1}^1 K^2(x) dx, \quad (3-48)$$

上式中 $K(x) = \prod_{k=0}^{p-1} (x - x_k)$, $\xi \in [-1, 1]$ 。由于 $|x - x_k| \leq 2$, 令 $\alpha_{2p} = \max_{-1 \leq \xi \leq 1} [|f^{(2p)}(\xi)|]$, 我们发现

$$|E_n| \leq \frac{\alpha_{2p}}{(2p)!} 2^{2p+1} |q_n|. \quad (3-49)$$

比较简单的是考虑 $\lambda \rightarrow 0$ 以及 $\lambda \rightarrow 1$ 这两种极限情况。第一种相当于介质球近似为导体, 镜像电荷的线电荷会退化成一个解析的点电荷。第二种情况, 被积函数 $f(x)$ 的 $(2p)^{\text{th}}$ 次导数可以求出来:

$$f^{(2p)}(x) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m a} (2p)! \left(x + \frac{2r_s}{a} + \frac{r_s D}{a^2} - 1 \right)^{(-2p-1)}, \quad (3-50)$$

从而有

$$\alpha_{2p} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m a} (2p)! \left(\frac{a^2/r_s}{2a + D - 2a^2/r_s} \right)^{(2p+1)}. \quad (3-51)$$

这样就有第 n^{th} 层线电荷数值积分误差满足

$$|E_n| \leq \frac{|q_n|}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m a} \left(\frac{a^2/r_s}{a + D/2 - a^2/r_s} \right)^{(2p+1)}. \quad (3-52)$$

采用同样的办法, 可以得到 q_n 的 $p+1$ 个镜像电荷产生的数值积分误差满足下式

$$|E_{n+1}| \leq \frac{|q_{n+1}|}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m a} \left[\left(\frac{a^2/r'_s}{a + D/2 - a^2/r'_s} \right)^{(2p+1)} - \left(\frac{a^2/r_{12}}{a + D/2 - a^2/r_{12}} \right)^{(2p+1)} \right], \quad (3-53)$$

此处 $r'_s = r_{12} - r_{n+1}$ 是开尔文点到另一个球球心的距离, $r_{n+1} = a^2/r_s$, r_{12} 是余下的 p 个镜像电荷距离另一球球心的最大距离 (它们加起来正好为 $-q_{n+1}$)。令 $|E_n|_{\max}$ 为第 n 层误差的最大值, 比较式 (3-52) 和 (3-53), 注意到多数情况下 (假如 $n \geq 1$) $|E_n|_{\max}$ 关于 n 的改变非常小。另一方面, 假如 $n = 0$ 即对于位于 $r_0 = a + D/2$ 处的外部源电荷而言, $|E_0|_{\max}$ 和 $|E_1|_{\max}$ 有非常大的区别

$$\frac{|E_0|_{\max}}{|E_1|_{\max}} \geq \left(2\mu - \frac{1}{\mu}\right) 2^{2p+1}. \quad (3-54)$$

从而得到结论, 那就是对于第一层反射之外的高层反射, 可以用非常少的镜像电荷个数来做数值积分, 这并不会太多的影响精度。

3.4 边界元及镜像反射法的数值模拟及比较

3.4.1 模型介绍及参数设定

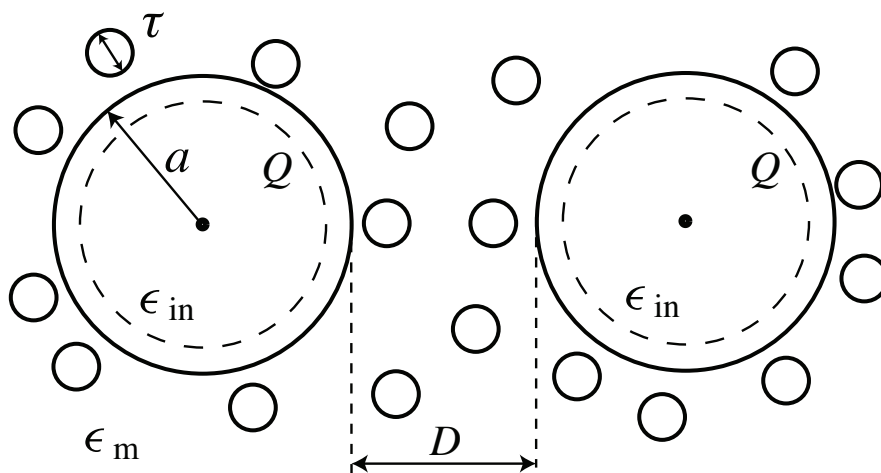


图 3-2 电解质溶液中胶体颗粒模型的原始模型的二维模型展示。

Fig 3-2 Two-dimensional illustration of the so-called primitive model of two dielectric colloids surrounded by an electrolyte.

为了数值测试两种算法的精度, 我们同时采用这两种算法来研究一种典型的胶体电解质溶液系统 (参见图 3-2)。前文已经提到, 这样的系统在计算机模拟时往往采用原始模型, 所以把外面的溶剂 (比如水) 被看成是一个均匀的背景, 它在计算上提供一个背景介电系数 ϵ_m , 而溶剂中所有的胶体颗粒以及小离子则显式的表示成球状的个体, 并且有一个软的外壳 (Lennard-Jones 作用)。此处不选择硬球模型, 原因在于硬球的分子动力学模拟会非常不方便, 而软球壳只要选取恰当的参数, 其统计平均结果和硬球

结果是相差无几的。设大离子的半径为 a ，它们表面间的最小间距为 D ，并且它们各自带有总电量 $Q = Ze$ 在球心以及内部的介电系数 ϵ_{in} 。再设定所有外部离子的直径为 τ ，并带有电量 $q = ze$ 。每个小离子都被认为是不会被极化的，当然它们各自产生的外场会由于外界溶剂的极化而有一个系数 $1/\epsilon_{\text{m}}$ 的减弱。

这个系统的总静电能 V_{tot} 这样就可以写为

$$V_{\text{tot}} = V_{\text{LJ}} + V_{\text{Coul}} + V_{\text{pol}}, \quad (3-55)$$

上式中， V_{LJ} 指代短程软壳 LJ 势能，而 V_{Coul} 则指代了两两之间长程的静电库伦作用能，而第三部分 V_{pol} 则是我们将主要研究的极化能，来自于不同介电系数的胶体颗粒。前面提到的颗粒之间软壳的 LJ 势能，这里采用的是模拟上非常常用的称做平移截断 LJ 势能。对于任意的 i 和 j 下标的粒子，这种势能的表达式为，

$$\beta u_{\text{LJ}}(r_{ij}) = \begin{cases} \infty & \text{if } r_{ij} \leq \Delta_{ij} \\ 4 \left[\left(\frac{c}{r_{ij} - \Delta_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{c}{r_{ij} - \Delta_{ij}} \right)^6 \right] + 1 & \text{if } \Delta_{ij} < r_{ij} < \Delta_{ij} + 2^{\frac{1}{6}} c \\ 0 & \text{if } r_{ij} \geq \Delta_{ij} + 2^{\frac{1}{6}} c \end{cases}, \quad (3-56)$$

上式中 $\beta = 1/(k_{\text{B}}T)$ 是热力学单位能的倒数， r_{ij} 为两个粒子的球心间距， $\Delta_{ij} = (d_i + d_j)/2 - c$ 物理上其实则为内部硬球的半径。 d_i 和 d_j 则分别为第 i 和第 j 个粒子的直径，注意这里的粒子既可以是胶体，也可以是小离子。最后， c 是一个可以调的参数。在下面的计算中，设定 $c = \tau$ 。因此，当两个胶体球正好接触的时候（即 $D = 0$ ， $r = 2a = d$ ），这两个胶体球之间的软球排斥能量 $u_{\text{LJ}} = k_{\text{B}}T$ ，正好是一个单位热力学能。另外为了防止小离子在和胶体的软球部分重叠时候与表面边界元之间产生奇异问题，我们把边界元的离散网格表面放在软球势能发散的地方，即 $a - \tau/2$ ，因为此处正好是离子正好不可能达到的位置。

胶体之间的作用力，即为能量的负梯度，由于系统的对称性，可以只考虑一个方向的力，即 $F_{\text{tot}}(D) = -\partial V_{\text{tot}}/\partial D$ ，而这个力又可以分成两个贡献

$$F_{\text{tot}}(D) = F_{\text{LJ}}(D) + F_{\text{ele}}(D), \quad (3-57)$$

$F_{\text{LJ}}(D)$ 是近程软球作用带来的作用力， $F_{\text{ele}}(D)$ 则是静电作用带来的力。近程力很容易就能得到，但是 $F_{\text{ele}}(D)$ 的计算并不是平凡的。对于边界元来说，力的计算在文献 [66] 中有详细的推导。其结论是，作用在胶体 \mathcal{S}_i 上的力可以表示成

$$F_{\text{ele}}(D) = \int_{\mathcal{S}_i} f'(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3-58)$$

此处 $f'(\mathbf{r})$ 是下面这个三维力表达式的水平分量

$$\mathbf{f}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\text{m}} [\rho_{\text{f}}(\mathbf{r}) + \rho_{\text{pol}}(\mathbf{r})] \mathbf{E}(\mathbf{r}), \quad (3-59)$$

在边界元计算中，对每个边界元利用上式求和来得到总的胶体之间作用力。

另一方面，假如用镜像电荷法来求力，那么我们主要通过对总静电能量数值求微分

$$F_{\text{ele}}(D) \approx -\frac{V_{\text{ele}}(D + \delta D) - V_{\text{ele}}(D)}{\delta D}. \quad (3-60)$$

但是这里数值微分并不简单。给定一个电荷分布，需要首先计算出静电总能量 $V_{\text{ele}} = V_{\text{Coul}} + V_{\text{pol}}$ ，然后在水平方向对某一个胶体球做一个小量 δD 的移动。但是必须注意到的是，一旦移动胶体球，我们就改变了所解的泊松方程的空间依赖系数 $\epsilon(\mathbf{r})$ ，这也就意味着，需要重新生成所有新的镜像电荷才能正确得到这时候的静电能 V_{ele} 。在下面的计算中，设定这个平移小量 $\delta D = 2 \times 10^{-5} \text{ \AA}$ 。

另外介绍一下其他的系统参数设置。把温度设定在普通的室温，即 $T = 298 \text{ K}$ ，溶剂设定成水的介电系数 $\epsilon_m = 80$ ，这也意味着物理上所谓的比耶鲁姆长度 (Bjerrum length) 为 $\ell_B = e^2 / (4\pi\epsilon_0\epsilon_m k_B T) = 7.14 \text{ \AA}$ 。胶体球设定成具有一样的内部介电系数 $\epsilon_{\text{in}} = 2$ 和直径 $d_M = 40 \text{ \AA}$ 。外界的电解质，设定成浓度 $C_s = 100 \text{ mM}$ 的 2:2 的盐（小离子直径统一设为 $\tau = 4.5 \text{ \AA}$ ）。这样的电解质参数也意味着物理上很有意义的德拜长度 (Debye length) 对这个系统来说为 $\ell_D = \sqrt{\epsilon_0\epsilon_m k_B T / (8C_s e^2)} = 4.81 \text{ \AA}$ 。为了体现出极化电荷的重要地位，设定球本身不带电荷 $Q = 0$ （或者等价的， $\sigma_f = 0$ ），这也就意味着两个胶体球之间的静电作用力完全是来自于极化作用的。另外我们选择了二价盐，也是由于极化作用的强度是正比于离子价数的平方 z^2 的。

回到前面双胶体球模型的计算问题。在做镜像电荷方法时，采用硬墙的圆柱晶胞边界条件^[16]，这个边界条件下，假如离子移动出了圆柱边界，那么能量就直接记为无穷大。两个胶体球可以放在圆柱的中心主轴上，离子则可以在周围自由移动。设定圆柱半径为 65 \AA 以及长度为 190 \AA ，这样设定的原因是为了确保结果正确性，因为这两个长度都要比德拜长度要大很多倍。但对于边界元，在模拟时采用立方体晶格，并采用周期边界条件。在实际模拟时，发现硬墙的边界条件会导致边界上出现一个排空层^[82]。图 3-3 详细的表示出了在计算中该效应对结果的影响。为了公平的比较两种算法，在实际计算中，对硬墙边界条件重新调整盐离子的个数来保证两种算法的实际盐浓度一致，都为 100 mM 。在边界元计算中，把 702 个离子放在边长 180 \AA 的立方体中，而在镜像电荷计算中，由于采用了硬墙边界，虽然理论计算上需要 300 个离子，但由于边界排空效应，实际需要 276 个离子来得到正确的盐浓度，这也在图 3-3 中得到了证实。后面的数值结果也证实了，一旦调整好同样的盐浓度，那么两种方法最后得到的模拟结果是一致的。

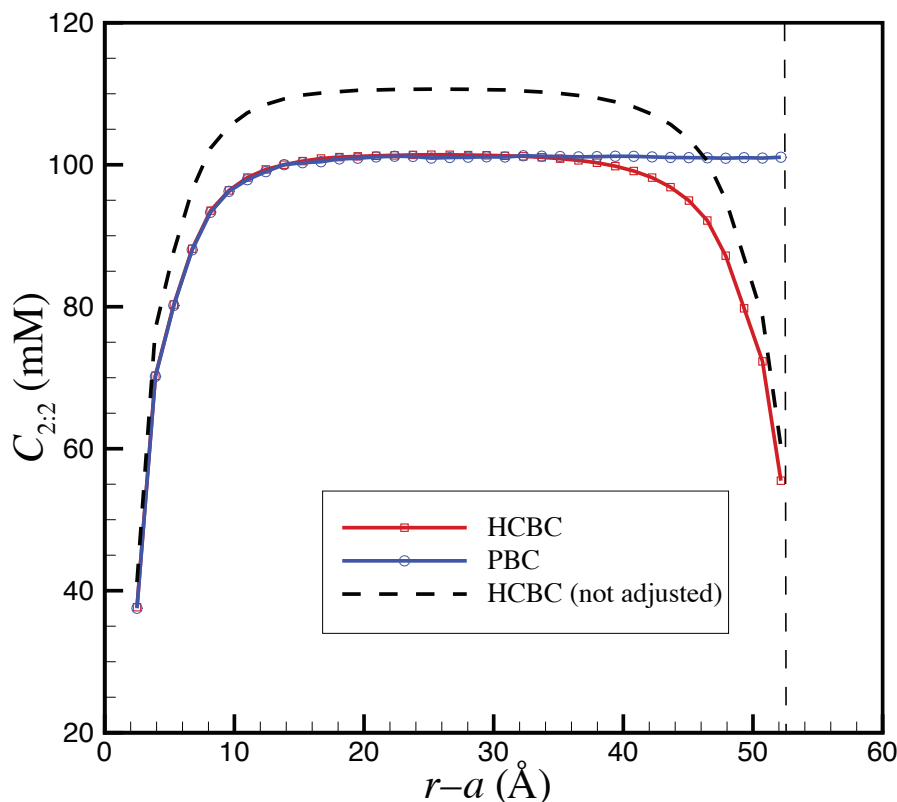


图 3-3 边界元与镜像电荷方法模拟单个胶体周围电双层结构的结果比较。在边界元的计算中，胶体球（半径 $a = 20 \text{ Å}$ ）被放在一个边长为 180 Å 的立方体盒子中，边界采用了周期边界条件。而在镜像电荷的计算中，同样的胶体球放在一个球形的晶胞内（半径为 72.65 Å ），外部边界采用了硬球边界条件。我们发现，周期边界条件的边界粒子浓度是平稳的，但是硬球边界条件会带来一个边界上的离子排空效应（边界即为途中竖直虚线位置）。这个排空效应导致了边界内部盐溶液浓度的上升（参考曲线“HCBC (not adjusted)”）。为了能消除掉排空效应对内部浓度的影响，我们重新调节离子的总个数，直到两种方法得到的内部盐浓度相同（参见曲线“HCBC”）。

Fig 3-3 Comparison of the radial distribution of divalent ions around an isolated dielectric colloid (radius $a = 20 \text{ Å}$) placed in a periodic box of linear size 180 Å (“PBC”) and in a spherical cell (radius 72.65 Å) with hard-core boundary conditions (“HCBC”). Whereas the periodic box shows a constant salt concentration away from the colloidal surface, the system with the spherical hard wall exhibits significant depletion of salt near the wall (location marked by the dashed vertical line), which in turn gives rise to a spurious increase of the bulk concentration [indicated by the curve “HCBC (not adjusted)”]. To account for this effect, we adjust the number of ions such that both systems have the same effective bulk salt concentration (curve “HCBC”).

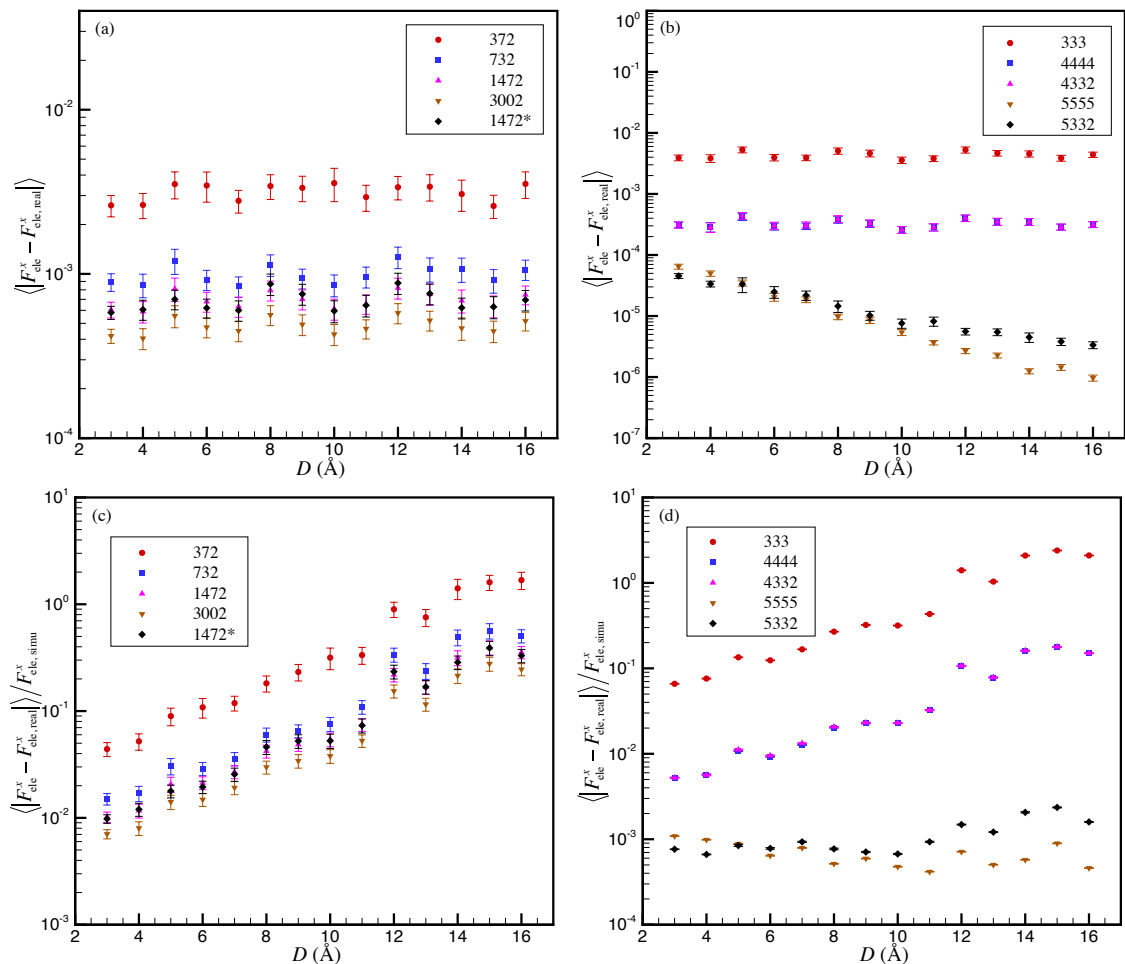


图 3-4 边界元及镜像电荷法计算胶体间作用力的误差及其比较。计算中改变两球间距 $D = 3\text{--}16 \text{ \AA}$ 。所有的物理参数都在正文中说明。图 (a) 和 (b) 分别为边界元和镜像电荷法的绝对误差；图 (c) 和 (d) 则为相对误差。对于边界元，调节不同的边界离散元数目，而对于镜像电荷法，调节反射的层数 R ，以及每一层反射的镜像电荷数目 L_i 。

Fig 3-4 Accuracy of the electrostatic force between two neutral colloids immersed in an electrolyte, as a function of surface separation, $D = 3\text{--}16 \text{ \AA}$. Physical parameters are described in the main text. Panels (a) and (b) show the ensemble-averaged absolute error in the component of the absolute force along the center-to-center axis between the colloids for (a) the BEM at different surface discretizations (numbers in the key indicate the number of surface elements per sphere) and (b) the ICM at different reflection levels R and numbers of image charges L_i (numbers in the key indicate the number of image charges per reflection level).

3.4.2 边界元及镜像反射法的数值收敛性比较

首先考察边界元与镜像电荷法改变算法参数时误差的收敛性 (对边界元来说, 调节球面上的离散数量; 对镜像电荷来说, 改变截断的层数, 以及每一层镜像电荷的个数)。对于所有 14 个不同的胶体距离 D ($3\text{--}16\text{ \AA}$, 每隔 1 \AA 计算一次), 在实际模拟过程中提取出平衡态的 100 个互相独立的样本, 然后对每一个样本, 计算出它对应的胶体间作用力。在计算中, 我们拿 $L = 5, R = 6$ 的镜像电荷方法得到的解作为“参考解”, 因为它可以对应到约 10^{-7} 的绝对误差量级。

图 3-4 则是计算测试结果: 对于每一个不同的胶体间距 D , 我们计算出了这 100 个样本的平均绝对误差以及相对误差。对于边界元来说, 我们调节了边界元的数目。实际计算中, 我们选择了一个比较高精度的迭代残差 (相对误差 10^{-4}) 来保证数值线性代数的误差部分不会很大的影响我们要研究的离散数目所对应的误差。如图 3-4(a) 所示, 当改变单个球上的边界元数目从 372 增加到 3002 个的时候, 对于所有的距离, 平均绝对误差可以保证小于 $0.003k_B T/\ell_B$ 。另外, 绝对误差随着边界元数目的增加单调减少。在图中也研究了边界元网格朝向带来的影响 [图中曲线标注为“1472*”], 对于该曲线, 我们调整了球面上离散网格的朝向。网格的朝向实际上会比较大的影响结果, 假如只考虑某些特殊的离子位置的话。但是结果中我们发现对于多个结构的平均结果而言, 这并不会造成很大的影响。在实际的计算机模拟中, 一般在每个球上放置 1472 个网格, 这可以保证平均的绝对误差小于 $10^{-3}k_B T/\ell_B$ 。另外, 图 3-4(c) 显示了该算法的相对误差, 即绝对误差除以总的平均力。实际上相对误差在距离 D 增加的时候增加是由于此时总的力趋向于 0, 并不意味着算法不精确了。

接下观察图 3-4(b) 和 (d), 它们分别计算了镜像电荷方法对应的绝对和相对误差。为了研究公式 (3-40) 的收敛性, 改变最大的反射次数 R 以及每一次反射的镜像电荷离散个数 L_i 。在图中, 这些不同的选择对应的曲线标注为“ $L_1 L_2 \cdots L_R$ ”。我们发现, 当增加镜像电荷数目从“333”一直到“5555”的时候, 绝对误差减小了大概两个数量级。另外, 有意思的是, 图 3-4(b) 也告诉我们, 对于高次的反射而言, 采用较少的镜像并不会很大的影响精度。比如通过比较“4444”和“4332”, 或者比较“5555”和“5332”, 都发现结果很接近。这一发现可以很大的减小计算量。比如说, “5332”实际上对应每个源电荷有 $\mathcal{I} = 310$ 个镜像电荷, 而“5555”则对应了 $\mathcal{I} = 1560$ 个, 这当中的差距高达 5 倍还多! 另外发现在图 (b) 中, 当 D 增加时, 误差越来越小; 这其实是和理论误差分析是一致的, 可以参考小节 3.3.1 中关于截断误差的理论分析结果。

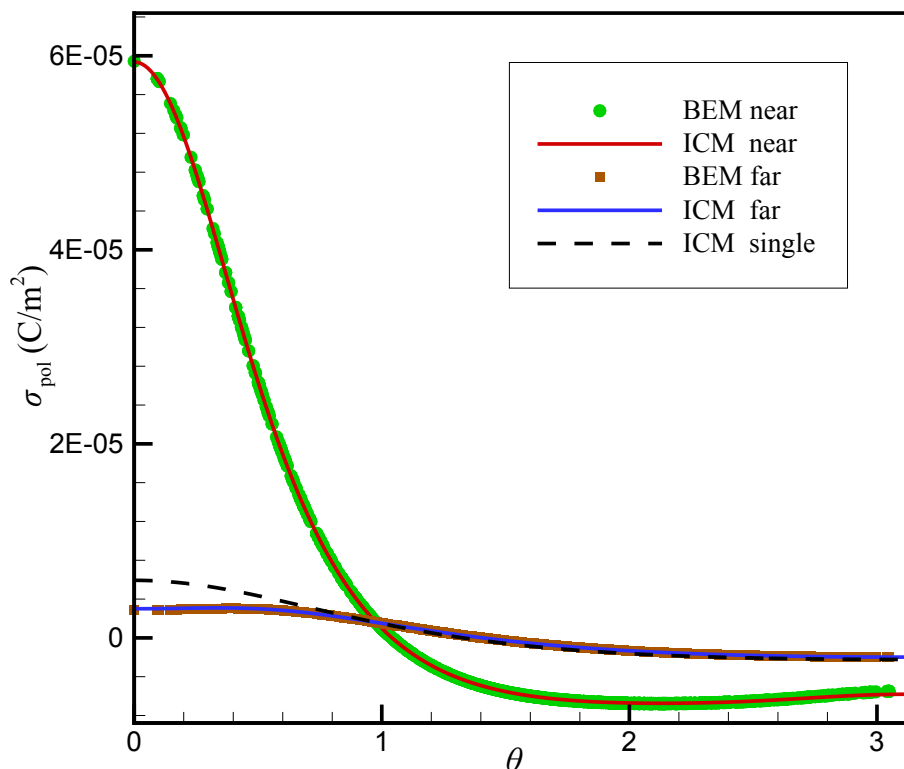


图 3-5 边界元及镜像电荷法对应的极化面电荷密度的比较。计算中，我们把两个胶体球 ($\epsilon_{\text{in}} = 2$) 放置在水中 ($\epsilon_{\text{m}} = 80$)。点电荷和两个胶体都放在 x 轴上，点电荷的坐标为 $x = 60 \text{ \AA}$ ，而两个胶体球的坐标分别为 $x = 21.5 \text{ \AA}$ (记为近球) 以及 $x = -21.5 \text{ \AA}$ (记为远球)。由于这个系统具有方位角对称性，可以画出极化面电荷密度 σ_{pol} 关于球坐标极角 θ (边界点和 x 轴夹角) 变化的二维图。结果发现两种算法吻合的很好。标记为“ICM single”的曲线指的是当近球不存在时，远球上的极化面电荷密度，用来说明近球对源电荷的屏蔽效应。

Fig 3-5 Comparison of the BEM and the ICM for the surface bound charge density σ_{pol} induced by a monovalent positive ion at $x = 60 \text{ \AA}$ on two colloids ($\epsilon_{\text{in}} = 2$) at $x = 21.5 \text{ \AA}$ (“near”) and $x = -21.5 \text{ \AA}$ (“far”) in water ($\epsilon_{\text{m}} = 80$). The azimuthal symmetry makes it possible to parametrize σ_{pol} by the polar angle θ between the positive x -axis and the surface points. The results from both methods are in excellent agreement. The curve labeled “ICM single” represents the bound charge density on the “far” colloid in the absence of the intervening “near” colloid, illustrating the screening effect of the latter.

3.4.3 边界元及镜像反射法的极化面电荷密度比较

研究极化效应, 物理上的来源当然是极化电荷。极化电荷在边界元中体现为一个表面极化面电荷密度, 但是镜像电荷解中, 极化电荷便不复存在了。为了方便比较, 实际上, 镜像电荷解一旦有了, 是可以反演出极化电荷来的。然后就可以和边界元直接比较了, 这是之前没有人做过的。下面介绍具体数值上的做法。首先, 一旦有了镜像电荷, 就有了外部电场 $\mathbf{E}_{\text{out}}(\mathbf{r})$, 那么任意界面上的一点 \mathbf{r} , 根据边界条件, 必须满足

$$\mathbf{E}_{\text{out}}(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{n}} = -\frac{\partial \Phi_{\text{out}}(\mathbf{r})}{\partial n}, \quad (3-61)$$

上式中 $\hat{\mathbf{n}}$ 是改点的外法向单位向量。另外根据边界条件 (3-23), 我们可以由外部电场直接得到内部该点处的法向电场, 同时把内外电场再代入另一个边界条件 (3-24), 就得到了镜像电荷解反演而来的表面极化电荷密度

$$\sigma_{\text{pol}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\epsilon_{\text{in}}} [(\epsilon_{\text{in}} - \epsilon_{\text{m}})\epsilon_0 \mathbf{E}_{\text{out}}(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{n}} - (\epsilon_{\text{in}} - 1)\sigma_{\text{f}}(\mathbf{r})]. \quad (3-62)$$

利用上式, 下面对一个给定系统作计算来对两种算法进行比较。首先放置两个介电胶体球, 位置分别为 $(\pm 21.5, 0, 0)\text{\AA}$ (即界面最小间距为 $D = 3\text{\AA}$)。然后把一个单价点电荷放在 $(60, 0, 0)\text{\AA}$ 处。虽然这是一个简单的体系, 但是实际上你想要解析的算出极化能是很难的, 因为我们有二个界面, 相互之间的极化就会互相影响。由于方位角对称性, 我们画出了极化电荷密度 σ_{pol} 关于极角 θ 的二维图。边界元方法中, 在每个胶体上放了 1472 个离散网格; 而对于镜像电荷, 我们采用精度较高的“5555”参数 [i.e., $R = 4$, $L_i = 5$ ($i = 1, \dots, 4$)], 然后利用式 (3-62) 来反演出 σ_{pol} 。结果如图 3-5 所示, 两种算法得到的极化电荷密度吻合的非常完美。

这里也发现一些极化效应的有意思的性质。首先, 由于我们设定胶体的介电系数 ($\epsilon_{\text{in}} = 2$) 小于外部溶剂 ($\epsilon_{\text{m}} = 80$), 发现正的极化电荷大量聚集在 $\theta = 0$ 附近, 而这个位置正好是胶体上正对源电荷的位置。然后, 由于每个球上必须满足的电中性条件, 发现在胶体其他位置都带有一定的负极化电荷。另外, 发现远球上的 σ_{pol} 大大的小于近球上的密度, 这其实有两个原因导致。第一个原因显而易见, 就是因为距离比较远, 极化强度自然就弱; 而第二个原因其实是因为近球上的极化电荷的存在, 它等效的在一定程度上屏蔽了源电荷的场, 使得源电荷在远球上的影响更加弱了。这一点在图 3-5 中的曲线“ICM single”得到了数值的证实, 在计算这条曲线时, 我们去掉了近球, 并计算了远球上的极化电荷密度, 并与近球存在时的结果进行了比较: 我们发现确实, 极化电荷密度在此时变大了, 特别是当 θ 角度偏小的时候。

3.4.4 边界元与镜像反射法对双胶体球的 MD 及 MC 模拟

上一小节中,已经比较系统的研究了两种算法不同参数下的精度。这一小节,更进一步,利用这两种算法在实际的计算机模拟中(分子动力学模拟以及蒙特卡洛模拟),并且得到胶体体系的热力学统计平均物理性质。还是考虑之前介绍过的双胶体系统,对这个系统作分子模拟,并计算系统平衡态的胶体间平均作用力。正如公式(3-57),这个力包括两部分贡献:(i)短程的排斥软壳势能,它会导致一个短程的排空力,或者说熵力^[83,84]以及(ii)长程的静电作用力,这部分里面包含了极化作用。实际上,在这样的系统中,即便是想要用模拟以外的手段来得到熵力也是困难的,因为这个体系的离子结构由于静电的存在而发生了变化;换句话说,熵力本身也受到了静电、极化等效应的影响。

利用边界元方法来做分子动力学模拟。我们把 702 个正负离子随机的分布在胶体颗粒四周。然后用 velocity Verlet 格式,并加上一个随机的所谓 Langevin thermostat 来演化这整个系统。设定 PPPM 求解器的最大相对误差是 $\mathcal{O}(10^{-4})$,其中实空间的截断距离为 4.0τ 。在模拟一开始,我们用非常小的步长来让系统走出可能存在的离子相互重叠的状态,然后增加时间步到 $0.3t_0$ ($t_0 = (m\tau^2\beta)^{1/2}$ 是 LJ 势能的特征时间,其中 τ 为离子直径, m 为离子质量)。过了 6×10^4 时间步之后(对应 $3700t_0$ 时刻,由于中间改变了时间步长),接下去开始进行平衡态的采样,采样会进行 15×10^4 时间步 ($45000t_0$)。每个胶体受到的力会每 150 时间步计算一次;而 LJ 这部分力每 30 时间步计算一次(这是由各自的时间关联函数来确定的)。对于每个胶体球间距,作 200 次相互独立的运算,从而得到总共 4×10^5 个独立的静电力样本,以及 1.2×10^7 个独立的排空力样本。

与此同时,我们利用镜像电荷法来做蒙特卡洛模拟。具体采用的是正则系综的蒙特卡洛 Metropolis 算法,并且采用每一采样步移动一个离子的采样手段(移动的最大距离为 ℓ_B),最终可以保证采样的接受概率为 $\sim 47\%$ 。对于这种单离子移动的采样策略,我们采用了一种特别针对该策略的快速树算法^[85]来进行静电部分计算的加速。树算法的参数设置为: $MAC = 0.1$ 以及 $p = 3$,这意味着相对误差能保证小于 1.4×10^{-5} 。一开始还是随机的摆放 276 个离子,并在模拟的一开始采用模拟退火算法让系统演化 10^5 个循环来加速到达平衡态(这里每一循环指平均让每个离子移动一次),在退火过程中,把系统的温度从 $T = 2100 \text{ K}$ 降低到 $T = 298 \text{ K}$ 。退火结束之后,进行额外的 10^5 个循环来保证系统在平衡态,并接下来进行 10^7 个循环的采样(对于每个给定的胶体间距,在 100 个核上互相独立的各自采 10^5 个循环步)。这样最终可以得到 5×10^4 个完全独立的静电力样本以及 2×10^6 个完全独立的排空力样本。而具体静电力的计算公式则是采用之前详细讨论过的公式(3-60)。

图 3-6(a) 显示了不同胶体间距下的平均静电力以及排空力。在计算过程中,边界

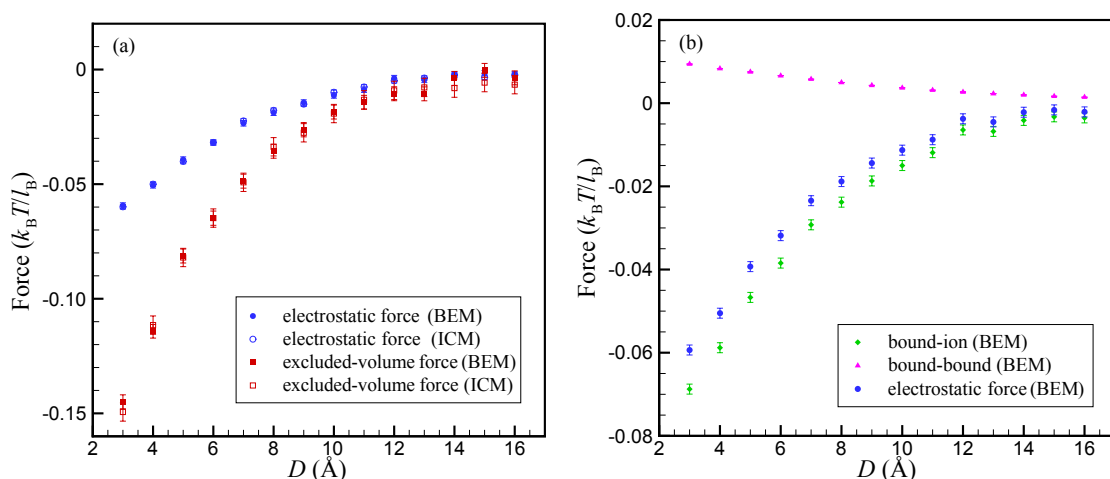


图 3-6 两个电中性胶体球之间的平均作用力。胶体球浸没在 100 mM 2:2 的电解质溶液中。边界元计算的结果主要采用分子动力学模拟，而镜像电荷方法则用于蒙特卡洛模拟。图 (a) 显示了两种算法得到的平均排斥力以及静电力。注意到两个力都是吸引的，并且有相似的特征吸引长度。图 (b) 则显示了静电力的两个分量，第一部分是吸引的离子—极化电荷作用力（绿色钻石标记），第二部分是排斥的极化电荷—极化电荷作用力（紫色三角标记）。另外这里的蓝色圆圈标记曲线即总的平均静电力，与图 (a) 中是一模一样的。

Fig 3-6 Mean force between two neutral dielectric colloids induced by a divalent aqueous electrolyte (100 mM). BEM data are obtained via a MD simulation incorporating the boundary-element method, whereas the ICM data are calculated in a MC simulation with iteratively reflected image charges. (a) Mean electrostatic and excluded-volume force. Note that both forces are attractive and have a similar range. (b) Decomposition of the electrostatic force into an attractive contribution due to ion-bound charge forces (green diamonds) and a repulsive contribution due to the forces between bound charges induced on different colloids (purple triangles; error bars smaller than the symbol size). Note that the blue circles correspond to the same symbols as shown in panel (a), and represent the sum of the bound-bound forces and the bound-ion forces.

元方法采用了 $M = 2 \times 1472$ 个表面网格，而镜像电荷方法采用了四次反射 (参数为“5332”)，每个离子总共有 310 个镜像 (第一层 10 个，第二层 30 个，第三层 90 个，第四层 180 个)。而在图 3-4(b) 中我们也知道实际上采用“4332”的镜像电荷就已经可以达到和边界元采用 1472 个网格类似的精度 (但这其实也只会减少百分之二十的总镜像电荷数)。对于所有距离下的结果，我们的两种算法的差别都在统计误差允许的范围内。而物理上看，所有这些结果也说明了极化效应对于人们一直以来感兴趣的胶体同电相吸有多么重要：静电力的大小大概有排空力的 40% 左右。利用边界元方法，也可以很方便的把极化带来的作用力分解成两个部分，那就是两个球上各自的极化电荷的相互作用，以及外界源电荷与球上极化电荷的相互作用 [见图 3-6(b)]。注意到，对系统做平均之后，极化电荷的平均密度将会处处为零，但这并不意味着这部分力就应该是零，原因在于对于每一个瞬间的微观构像，离子和它自己所产生的极化电荷总是排斥的，而正因为此，离子会倾向于远离两球之间的区域，因为这里能同时感受到两个球的排斥力，这一因素最终会导致两边的离子比中间多，等效的，会产生一个吸引的胶体间离子-极化电荷作用力。这个效应其实和经典的排空力是非常接近的。另一方面，极化电荷-极化电荷作用力是排斥的，这很好解释，因为整个系统的对称性，它们总是倾向于同符号。

第四章 紧密堆积球形界面的混合快速算法

这一节，我们介绍一种新的混合快速算法来求解多个介质球界面的体系^[86]。这种方法设计的初衷，是为了针对一种比较困难的情形，即当系统内的球形介质体和源电荷全都紧密堆积在一起的情况。假如球体、电荷之间不是那么紧密的话，上一节介绍过的边界元方法，镜像电荷方法，都能比较高效地处理这样的问题。但这两种算法在界面、电荷非常紧密的贴在一起的时候，都会收敛的非常缓慢，因为这个问题变成了一个非常奇异的问题：表现在边界元上，求解的矩阵会变的非常病态，需要特别多的离散网格才能保证精度；表现在镜像电荷反射方法上，镜像电荷反射序列也会收敛得非常缓慢，需要非常高次的反射，每次反射需要非常多的镜像点个数，才能保证精度。在以下这一节中，将会介绍一个新设计的混合方法，它混合了矩方法以及一种广义的镜像电荷方法，从而可以用来高效地求解界面、电荷密堆的情形。我将会首先推导一个任意阶次多极子在球形界面外的广义镜像表达式，这个表达式是解析推导的结果。基于这个广义镜像电荷方法，再把它和矩方法结合起来，设计出了这种半解析的混合方法。在混合方法求解过程中，利用前文多次提到的快速多极子算法和最小残差法来加速线性系统的求解。最终，也会系统的展示算法在处理紧密堆积界面时候极高的效率和精度。

4.1 紧密堆积问题的数学描述

首先，让我们重新把问题概括成一个数学描述。和之前类似的，还是求解一个静电泊松方程的体系，体系中存在 M 个介质球界面 S_j ，方便起见，每个的半径一致 a ， $j = 1, \dots, M$ ，而其中第 j 个界面的球心设为 \mathbf{o}_j 。再设所有的界面之间没有重叠，即 $S_i \cap S_j = \emptyset$ ，但是界面之间可以非常紧密堆积，即会出现 $|\mathbf{o}_i - \mathbf{o}_j| - 2a \ll 1$ 的情况。把全空间 \mathbb{R}^3 分解成一个内部区域 $\Omega = \bigcup \{S_j, j = 1, \dots, M\}$ 和一个外部区域 $\Omega^c = \mathbb{R}^3 \setminus \Omega$ 。系统的相对介电系数 $\epsilon(\mathbf{r})$ 在每个介质体内部，以及环境中设为各不相同的常数，即

$$\epsilon(\mathbf{r}) = \begin{cases} \epsilon_j, & \mathbf{r} \in S_j, j = 1, \dots, M, \\ \epsilon_s, & \mathbf{r} \in \Omega^c, \end{cases} \quad (4-1)$$

上式中 ϵ_j 即为第 j 个介质球的介电系数，而 ϵ_s 即为周围环境的介电系数。我们再假设介质球外部的媒介中有 N 个点电荷分布着，它们各自的电荷量设为 q_i ， $i = 1, \dots, N$ 。

全空间的电势 $\Phi(\mathbf{r})$ 则服从下面的泊松方程,

$$\begin{cases} \nabla^2 \Phi(\mathbf{r}) = 0, & \text{for } \mathbf{r} \in \Omega, \\ -\nabla^2 \Phi(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})/\epsilon_s, & \text{for } \mathbf{r} \in \Omega^c, \end{cases} \quad (4-2)$$

上式中 $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N q_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ 是外界源电荷的密度分布函数, 其中 $\delta(\cdot)$ 是狄拉克 $\delta(\cdot)$ 函数 (Dirac delta function)。在每一个界面上, 有标准的静电边界条件, 即电势和电位移的连续性:

$$\Phi(\mathbf{r}^-) = \Phi(\mathbf{r}^+), \quad (4-3)$$

$$\epsilon_j \frac{\partial \Phi(\mathbf{r}^-)}{\partial \mathbf{n}} = \epsilon_s \frac{\partial \Phi(\mathbf{r}^+)}{\partial \mathbf{n}} \quad (4-4)$$

上式对于任意的 $\mathbf{r} \in \partial S_j$, $j = 1, 2, \dots, M$ 都必须满足。这里的记号 \mathbf{r}^- 以及 \mathbf{r}^+ 指代 \mathbf{r} 处的界面内以及界面外极限, 而 \mathbf{n} 是界面上的外法向单位向量。前面已经提到, 这样的体系虽然几何形状限定的很局限, 但是它的实际应用很广泛, 因为非常多的多体体系都可以用球形来研究其重要的性质。

4.2 矩方法背景的简单介绍

显然, 镜像电荷方法是特别针对这样的球形界面体系的。因为球形的对称性, 我们才有办法得到镜像电荷解这样的简单的解析解形式。前面混合方法中, 提到了另外一种方法叫做矩方法, 它其实也是针对特殊界面的研究而发展起来的。这里先大致的介绍一下该方法思想和由来。

矩方法, 英文名为 “method of moments” (或者简称为 MoM, 早期相关的文章包括 [87–91])。而这种矩方法在思想上, 更早来源于一种叫做瑞利方法 (Rayleigh’s method)^[92], 当时计算机还没有被发明, 瑞利利用这种办法解析的研究一些特殊的界面问题, 比如平面和球形界面。在我们处理的这个多界面静电泊松问题中, 知道方程的一般解是可以写成调和函数展开的形式的。对于球这样的形状来说, 全空间的解都可以用球调和函数, 或者称为球谐函数, 的级数展开 (spherical harmonic expansion) 来表示。每一个球内部的场可以写成一个局部球谐函数展开的形式, 而外部则可以写成一个多极球谐函数展开的形式。最后利用每个球上的边界条件, 联立方程, 将会得到一个关于所有的球谐函数展开系数的线性系统, 而所有这些系数即被称为 “矩” (moment)。但是要注意, 当有多个球的时候, 每个展开对应的极坐标原点各不相同。所以为了在联立边界条件方程组的时候坐标系一致, 需要做一些球谐函数的坐标变换, 如多极—局部展开变换 (英文简称 M2L, 全称为 multipole-to-local spherical harmonic transform) 等等。所有这些变换的函数你都能在标准的 FMM Library 里找到。实际数值运算时, 假如这

个无穷级数展开截断到 p 阶, 就会得到一个 $O(Mp^2)$ 大小的矩阵, 可以再用前文多次提到的最小残差法 (GMRES) 来求解这个问题。矩方法的一大好处是, 它有点像镜像电荷方法, 也是基于解析解的, 所以不需要像边界元那样做空间的离散。当然, 它也有问题。最大的问题就是, 在界面靠近时, 矩方法的级数解形式也会收敛的非常慢, 这时候需要求解的线性系统就会变的非常大, 矩阵的条件数也会变的非常病态。所以之前的工作, 大多都是处理界面之间有很大间距的问题。

4.3 相关数学定义定理

这一章节, 先罗列在之后算法设计证明过程中需要用到的一些定义和引理等^[50,73,93-95]。为了让下文的表达式更加简洁, 在后面的讨论中, 统一将把这个双重求和 $\sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=-n}^n$ 简写成 $\sum_{n,m}$; 另外如果截断到 p 阶, 那么把 $\sum_{n=0}^p \sum_{m=-n}^n$ 简写成 $\sum_{n,m}^p$ 。下面首先介绍球谐函数的定义,

定义 4.1. n 次 m 阶的球谐函数的定义为,

$$Y_n^m(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{(n-|m|)!}{(n+|m|)!}} \cdot P_n^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi}, \text{ for } n \geq 0 \text{ and } |m| \leq n, \quad (4-5)$$

上式中 θ 和 φ 为球坐标的方位角和极角, P_n^m 为连带的勒让德多项式 (the associated Legendre function), 它可以通过罗德里格斯公式 (Rodrigues' formula) 来定义,

$$P_n^m(x) = (-1)^m (1-x^2)^{m/2} \frac{d^m}{dx^m} P_n(x) \quad (4-6)$$

上式中 $P_n(x)$ 为 n 次的勒让德多项式 (the Legendre polynomial)。

当考虑一团电荷产生的远场的时候, 下面这个引理告诉我们, 该远场可以写成多极球谐函数展开的形式。对这个展开的截断, 数学本质为对远场的一个低阶估计。

引理 4.1. (球谐函数多极展开) 假设有 N 个点电荷, 带电量为 $\{q_i, i = 1, \dots, N\}$ 并位于 $\{\mathbf{r}_i = (\rho_i, \alpha_i, \beta_i), i = 1, \dots, N\}$ (球坐标)。假设所有这些电荷都处在原点为圆心, 半径为 a 的球壳内部, 那么对于任意点 $\mathbf{r} = (r, \theta, \varphi)$ ($r > a$) 处的电势 $\Phi(\mathbf{r})$, 可以写成如下的球谐函数多极展开形式:

$$\Phi(\mathbf{r}) = \sum_{n,m} \frac{M_n^m}{r^{n+1}} Y_n^m(\theta, \varphi), \quad (4-7)$$

上式中的系数则为,

$$M_n^m = \sum_{i=1}^N q_i \rho_i^n Y_n^{-m}(\alpha_i, \beta_i). \quad (4-8)$$

另外, 还可以考虑这样的问题, 就是我们想计算很多的目标点上的电势, 而所有这些目标点都集中在离源电荷很远的一个球壳内部, 那么下面这个定理则说明, 一个局部多极函数展开就可以用来表示出球壳内每一点上的场。这实质上等价于一个当目标区域普遍离源较远时候的一个低阶的近似。

引理 4.2. (局部球谐函数展开) 假设有 N 个点电荷, 带电量为 $\{q_i, i = 1, \dots, N\}$ 并位于 $\{\mathbf{r}_i = (\rho_i, \alpha_i, \beta_i), i = 1, \dots, N\}$ (球坐标)。假设所有这些电荷都落在原点为圆心, 半径为 a 的球壳外部, 那么对于任意点 $\mathbf{r} = (r, \theta, \varphi)$ ($r < a$) 处的电势 $\Phi(\mathbf{r})$, 可以写成如下的局部球谐函数展开的形式:

$$\Phi(\mathbf{r}) = \sum_{n,m} L_n^m r^n Y_n^m(\theta, \varphi), \quad (4-9)$$

上式中的系数为,

$$L_n^m = \sum_{i=1}^N q_i \frac{Y_n^{-m}(\alpha_i, \beta_i)}{\rho_i^{n+1}}. \quad (4-10)$$

最后重新写出前文已经涉及的镜像电荷公式, 但这里我们加入了界面内部的场, 因为混合算法需要这部分贡献。这里值得一提的是, 点电荷在界面内部产生的场其实之前已经有人解出了其镜像电荷解, 并不是本文作者的工作 (参考 [55])。

定理 4.3. (单个球形电介质界面的经典镜像电荷) 假设 S 是一个半径为 a 介电系数为 ϵ_1 的电介质球, 球心在原点 $\mathbf{o} = (0, 0, 0)$ 处它周围是均匀的介电系数为 ϵ_s 的背景媒介。再假设界面外部存在一个点电荷 q , 位置是 $\mathbf{r}' = (r', \theta', \varphi')$ ($r' > a$), 那么界面内, 或界面外的任意点 \mathbf{r} 处的电势都可以写成是一个点电荷和一个线电荷积分的形式,

$$\Phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{q_{\text{in}}}{4\pi\epsilon_s|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int_{r'}^{\infty} \frac{Q_{\text{in}}(x)}{4\pi\epsilon_s|\mathbf{r} - \mathbf{x}|} dx, & \mathbf{r} \in S, \\ \frac{q}{4\pi\epsilon_s|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{q_K}{4\pi\epsilon_s|\mathbf{r} - \mathbf{r}_K|} + \int_0^{r_K} \frac{Q_{\text{out}}(x)}{4\pi\epsilon_s|\mathbf{r} - \mathbf{x}|} dx, & \mathbf{r} \in S^c, \end{cases} \quad (4-11)$$

上式中 $\mathbf{x} = x\mathbf{r}'/r'$, 开尔文镜像的位置记为 $\mathbf{r}_K = \mathbf{r}'a^2/r'^2$ 。所有这些界面内外的镜像电荷的电量或线电荷密度则为,

$$\begin{cases} q_{\text{in}} = 2\lambda q, & Q_{\text{in}}(x) = \frac{\gamma\lambda q}{r'} \left(\frac{r'}{x}\right)^\lambda, \\ q_K = -\frac{\gamma a q}{r'}, & Q_{\text{out}}(x) = \frac{\gamma\lambda q}{a} \left(\frac{r_K}{x}\right)^{1-\lambda}. \end{cases} \quad (4-12)$$

上式中, $\gamma = (\epsilon_1 - \epsilon_s)/(\epsilon_1 + \epsilon_s)$ 和 $\lambda = \epsilon_s/(\epsilon_1 + \epsilon_s)$ 都是常数。

4.4 广义的多极展开源的镜像解

这一节，我们将会推导一个更加广义的镜像原理，即考虑任意阶次的多极子源在球形电介质界面外的镜像解。我们将会把之前定理 4.3 介绍的静电的镜像电荷推广到任意多极子，从而可以考虑高阶的多极子源问题。所以把这个方法命名为广义的镜像电荷法 (generalized image charge method, 或简称为 GICM)。

定义 4.2. 对位置 $\mathbf{r} \neq \mathbf{c}$ ，一个在点 \mathbf{c} 处的 n 阶 m 次 ($n \geq |m|$) 的多极子源的定义为，

$$\Phi_0(\mathbf{r}) = \frac{M_n^m}{r_c^{n+1}} Y_n^m(\theta_c, \varphi_c), \quad (4-13)$$

这里的系数 M_n^m 描述了该多极子源的强度，而 $(r_c, \theta_c, \varphi_c) = \mathbf{r} - \mathbf{c}$ 为球坐标定义。特别的，假如 $n = |m|$ ，就把这个多极子源称为一个 n 阶次的扇形多极子。

现在假设空间中存在一个球形界面 S ，它的半径为 a ，球心为原点 \mathbf{o} 。此外，假设存在一个多极子源 $\Phi_0(\mathbf{r})$ 在球的外部。下面解析推导对任意阶次多极子源的镜像场表达式。方便起见，首先考虑简单的情形，即该多极子 $\Phi_0(\mathbf{r})$ 为一个单位的扇形多极子，即在方程 (4-13) 中 $M_n^m = 1$ 并且 $n = |m|$ ，并且这个多极子正好坐落在 $+z$ 轴上。对于这种最简单的特殊情况，下面的定理说明，该多极子在界面内外产生的镜像场 $\Phi(\mathbf{r})$ 和 $\Psi(\mathbf{r})$ 都可以简单地写为一个多极的镜像表达式。这个定理实际上是对简单的导体边界条件下多极镜像表达式的一般推广^[96]，对于导体，边界条件退化成简单的 Dirichlet 边界条件。

定理 4.4. (球形电介质界面外任意阶次单位扇形多极子源的镜像表达式) 令球形界面 S 半径为 a ，球心在原点，并且它的内部介电系数为 ϵ_1 。球外部介电系数为另一常数 ϵ_s 。再令 $\Phi_0(\mathbf{r})$ 为一个 k 阶次的单位扇形多极子源，它的位置为 $\mathbf{c} = (0, 0, h)$ (笛卡尔坐标)，且 $h > a$ ，

$$\Phi_0(\mathbf{r}) = \frac{1}{r_c^{k+1}} Y_k^k(\theta_c, \varphi_c). \quad (4-14)$$

那么该多极子源在界面 S 外部和内部产生的反应场可以分别写成下面的多极子镜像表达式，

$$\Psi(\mathbf{r}) = \frac{C_k}{r_g^{k+1}} Y_k^k(\theta_g, \varphi_g) - \frac{\lambda C_k}{r_K} \int_0^{r_K} \frac{(r_K/x)^{1-\lambda-k}}{r_x^{k+1}} Y_k^k(\theta_x, \varphi_x) dx, \quad (4-15)$$

$$\Phi(\mathbf{r}) = \frac{1-\gamma}{r_c^{k+1}} Y_k^k(\theta_c, \varphi_c) + \frac{\lambda\gamma}{h} \int_h^\infty \frac{(h/x)^{\lambda-k}}{r_x^{k+1}} Y_k^k(\theta_x, \varphi_x) dx, \quad (4-16)$$

上式中 $\gamma = (\epsilon_1 - \epsilon_s)/(\epsilon_1 + \epsilon_s)$ ， $\lambda = \epsilon_s/(\epsilon_1 + \epsilon_s)$ ， $r_K = a^2/h$ ，而所有的系数 C_k 的具体表达式为，

$$C_k = (-1)^{k+1} \gamma \left(\frac{a}{h} \right)^{2k+1}, \quad (4-17)$$

这里 $(r_g, \theta_g, \varphi_g)$ 和 $(r_x, \theta_x, \varphi_x)$ 分别是 $\mathbf{r} - \mathbf{r}_K$ 和 $\mathbf{r} - \mathbf{x}$ 的球坐标表达式, 而 \mathbf{r}_K 和 \mathbf{x} 则记为

$$\mathbf{r}_K = (r_K, 0, 0) = \frac{a^2}{h^2} \mathbf{c}, \text{ and } \mathbf{x} = (x, 0, 0). \quad (4-18)$$

证明. 首先把多极子势场 $\Phi_0(\mathbf{r})$ 展开成以原点为中心的一个局部球谐函数展开^[96],

$$\Phi_0(\mathbf{r}) = (-1)^k \sum_{n=k}^{\infty} \sqrt{\binom{n+k}{2k}} \frac{r^n}{h^{n+k+1}} Y_n^k(\theta, \varphi). \quad (4-19)$$

由于球外的镜像场 Ψ 以及球内的镜像场 Φ 都是调和函数的形式, 可以把这两个场写成球谐函数展开的形式, 但是展开的系数 A_n 和 B_n 为未知量, 如下式

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{n=k}^{\infty} \frac{A_n}{r^{n+1}} Y_n^k(\theta, \varphi), \quad \mathbf{r} \in S^c, \quad (4-20)$$

$$\Phi(\mathbf{r}) = \sum_{n=k}^{\infty} B_n r^n Y_n^k(\theta, \varphi), \quad \mathbf{r} \in S. \quad (4-21)$$

我们知道在边界 $r = a$ 处, 有边界条件 $\Phi_0 + \Psi = \Phi$ 以及 $\epsilon_1 \frac{\partial(\Phi_0 + \Psi)}{\partial r} = \epsilon_s \frac{\partial \Phi}{\partial r}$ 。把方程 (4-19)–(4-21) 代入到这两个边界条件里, 然后再利用球谐函数的正交属性, 可以最后对于每一组系数 A_n 和 B_n (任意 n) 得到一个简单的 2×2 的线性系统。把线性系统解出来, 就得到了下面的系数表达式,

$$\begin{aligned} A_n &= (-1)^k \left[-\gamma + \frac{\gamma(1-\gamma)}{1-\gamma+2n} \right] \sqrt{\binom{n+k}{2k}} \frac{a^{2n+1}}{h^{n+k+1}}, \\ B_n &= (-1)^k \frac{(1-\gamma)(2n+1)}{1-\gamma+2n} \sqrt{\binom{n+k}{2k}} \frac{1}{h^{n+k+1}}. \end{aligned} \quad (4-22)$$

最后再把系数 A_n 代回到方程 (4-20), 会发现球外部的镜像场 $\Psi(\mathbf{r})$ 可以简单地写成两部分球谐函数级数求和的部分

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Psi_1(\mathbf{r}) + \Psi_2(\mathbf{r}), \quad (4-23)$$

其中

$$\Psi_1(\mathbf{r}) = (-1)^{k+1} \gamma \sum_{n=k}^{\infty} \left[\sqrt{\binom{n+k}{2k}} \frac{a^{2n+1}}{h^{n+k+1}} \right] \frac{Y_n^k(\theta, \varphi)}{r^{n+1}}, \quad (4-24)$$

$$\Psi_2(\mathbf{r}) = (-1)^k \sum_{n=k}^{\infty} \left[\frac{\gamma(1-\gamma)}{1-\gamma+2n} \sqrt{\binom{n+k}{2k}} \frac{a^{2n+1}}{h^{n+k+1}} \right] \frac{Y_n^k(\theta, \varphi)}{r^{n+1}}. \quad (4-25)$$

最后,再用类似于方程 (4-19) 的办法把这个展开表达式反推回去,发现 $\Psi_1(\mathbf{r})$ 部分启示正好是在 \mathbf{r}_K 处的一个扇形多极子源场,

$$\Psi_1(\mathbf{r}) = \frac{C_k}{r_g^{k+1}} Y_k^k(\theta_g, \varphi_g). \quad (4-26)$$

对于 $\Psi_2(\mathbf{r})$ 部分的简化,需要先引入下面的等式

$$\int_0^b \frac{1}{x} \left(\frac{x}{b}\right)^{\frac{1}{2}(1-\gamma+2n)} dx = \frac{2}{1-\gamma+2n}. \quad (4-27)$$

在上式中令 $b = r_K$, 代入方程 (4-25), 最后再次利用类似于方程 (4-19) 的变换, 最后可以得到

$$\Psi_2(\mathbf{r}) = -\frac{\lambda C_k}{r_K} \int_0^{r_K} \frac{(r_K/x)^{1-\lambda-k}}{r_x^{k+1}} Y_k^k(\theta_x, \varphi_x) dx, \quad (4-28)$$

这样,外部的镜像场的多极表达式(方程 (4-15))就证明完毕了。内部的镜像场 (4-16) 可以用非常类似的方法得到其多极子表达式,此处就略过详细证明步骤了。□

注 1. 观察到两个有意思的性质。第一,有了上面的定理,任意扇形多极子源的共轭源 $Y_k^{-k}(\theta_c, \phi_c)/r_c^{k+1}$ 的镜像场可以直接得到,因为它正好是 Y_k^k 的复共轭;第二,当 $k=0$ 的时候,方程 (4-15) 和 (4-16) 中的点多极子和线多极子积分就退化成了点电荷和线电荷密度积分,也就变成了以前最经典的镜像电荷公式,即定理 4.3 描述的。

下面讨论任意阶次多极子源的镜像场。在介绍主要定理之前,我们给出下面的微分关系引理,这个微分关系巧妙的把任意阶次的多极子源和扇形多极子源联系在了一起。它的详细证明读者可以参考 [97]。

引理 4.5. (多极子的微分关系) 假设一个任意阶次的多极子源记为

$$\Theta_l^k(\mathbf{r}) = \frac{Y_l^k(\theta, \varphi)}{r^{l+1}}, \quad (4-29)$$

此处 (r, θ, φ) 为 \mathbf{r} 的球坐标, 那么

$$\Theta_l^k(\mathbf{r} - h\mathbf{n}) = G_l^k \cdot \frac{\partial^{l-k}}{\partial h^{l-k}} \Theta_k^k(\mathbf{r} - h\mathbf{n}), \quad (4-30)$$

这里 $\mathbf{n} = (0, 0, 1)$ 是 $+z$ 方向的单位向量, 而

$$G_l^k = \sqrt{\frac{(2k)!}{(l+k)!(l-k)!}}. \quad (4-31)$$

此外, 在主要定理证明过程中, 还需要下面这个很重要的引理。它把简单的复合函数微分链式法则推广到了任意高次微分^[98]。

引理 4.6. (Faà di Bruno 公式) 假如函数 $g(t)$ 和 $f(t)$ 都是关于 t 的充分光滑的函数, 那么有

$$\frac{d^m}{dt^m} g(f(t)) = \sum_{k=1}^m g^{(k)}(f) \cdot B_{m,k}(f', f'', \dots, f^{(m-k+1)}). \quad (4-32)$$

上式中的 $B_{m,k}$ 叫做贝尔多项式 (*Bell polynomials*), 它可以定义为如下的形式

$$B_{m,k}(x_1, x_2, \dots, x_{m-k+1}) = \sum \frac{m!}{c_1! c_2! \dots c_{m-k+1}!} \left(\frac{x_1}{1!}\right)^{c_1} \left(\frac{x_2}{2!}\right)^{c_2} \dots \left(\frac{x_{m-k+1}}{(m-k+1)!}\right)^{c_{m-k+1}}, \quad (4-33)$$

其中的求和是对所有可能的非负整数的集合 $\{c_i, i = 1, \dots, m-k+1\}$, 且它们必须满足约束条件:

$$\sum_{i=1}^{m-k+1} c_i = k, \quad \sum_{i=1}^{m-k+1} i c_i = m.$$

特别地, 当 $x_i = i!$, $i = 1, \dots, m-k+1$ 时候, 贝尔多项式

$$B_{m,k}(x_1, x_2, \dots, x_{m-k+1}) = \binom{m}{k} \binom{m-1}{k-1} (m-k)!. \quad (4-34)$$

最后, 有了这些引理, 下面给出本算法最重要的理论结果, 即任意阶次多极子源的镜像场表达式。

定理 4.7. (球形电介质界面外任意阶次单位多极子源的镜像表达式) 令球形界面 S 半径为 a , 球心在原点, 并且它的内部介电系数为 ϵ_1 。球外部介电系数为另一常数 ϵ_s 。再令 $\Phi_0(\mathbf{r})$ 为一个任意阶次的单位多极子源, 它的位置为 $\mathbf{c} = (0, 0, h)$ (笛卡尔坐标), 且 $h > a$,

$$\Phi_0(\mathbf{r}) = \frac{1}{r_c^{l+1}} Y_l^k(\theta_c, \varphi_c), \quad l \geq k. \quad (4-35)$$

那么介质球 S 外部和内部产生的反应场可以分别写成如下的镜像多极子形式,

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{j=k}^l N_{lj}^k \left[\frac{1}{r_g^{j+1}} Y_j^k(\theta_g, \varphi_g) - \frac{\lambda}{r_K} \int_0^{r_K} \frac{(r_K/x)^{1-\lambda-j}}{r_x^{j+1}} Y_j^k(\theta_x, \varphi_x) dx \right], \quad (4-36)$$

$$\Phi(\mathbf{r}) = \frac{(1-\gamma)}{r_c^{l+1}} Y_l^k(\theta_c, \varphi_c) + \frac{\lambda\gamma}{h} \int_h^\infty \frac{(h/x)^{\lambda-l}}{r_x^{l+1}} Y_l^k(\theta_x, \varphi_x) dx, \quad (4-37)$$

上式中 $\lambda, \gamma, r_K, (r_g, \theta_g, \varphi_g)$ 和 $(r_x, \theta_x, \varphi_x)$ 都与定理 4.4 中的定义一样, 而这里的系数 N_{lj}^k ($j = k, \dots, l$) 定义为

$$\begin{cases} N_{lk}^k = (-1)^{l+1} \gamma \frac{(l+k)!}{(2k)!} \frac{a^{2k+1}}{h^{l+k+1}} G_l^k, \\ N_{lj}^k = (-1)^{l+1} \gamma \frac{a^{2j+1}}{h^{l+j+1}} \sqrt{\frac{(j+k)!(j-k)!}{(2k)!}} G_l^k \sum_{i=j-k}^{l-k} \frac{(l+k-i)!(i-j+k)!}{(2k)!} \\ \quad \cdot \begin{pmatrix} l-k \\ i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} i \\ j-k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} i-1 \\ j-k-1 \end{pmatrix}, \quad j = k+1, \dots, l. \end{cases} \quad (4-38)$$

证明. 令单位向量 $\mathbf{n} = (0, 0, 1)$ 。显然的, 有 $\Phi_0(\mathbf{r}) = \Theta_l^k(\mathbf{r} - h\mathbf{n})$ 。利用引理 4.5, 可以把任意阶次的多极子源写成其对应阶次扇形多极子源的微分

$$\Phi_0(\mathbf{r}) = G_l^k \frac{\partial^{l-k}}{\partial h^{l-k}} \Theta_k^k(\mathbf{r} - h\mathbf{n}). \quad (4-39)$$

而扇形多极子源 $\Theta_k^k(\mathbf{r} - h\mathbf{n})$ 的镜像场表达式已经在定理 4.4 中作了详细的推导。根据系统的线性性质以及方程 (4-39), 我们知道任意阶次的多极子源的镜像场也可以表示为其对应扇形多极子镜像的微分。也就是说, 假如考虑外部的镜像场, 那么它可以写为

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Psi_1(\mathbf{r}) + \Psi_2(\mathbf{r}), \quad (4-40)$$

此处

$$\Psi_1(\mathbf{r}) = (-1)^{k+1} \gamma G_l^k \cdot \frac{\partial^{l-k}}{\partial h^{l-k}} \left\{ \left(\frac{a}{h} \right)^{2k+1} \frac{1}{r_g^{k+1}} Y_k^k(\theta_g, \varphi_g) \right\}, \quad (4-41)$$

$$\Psi_2(\mathbf{r}) = (-1)^k \gamma G_l^k \cdot \frac{\partial^{l-k}}{\partial h^{l-k}} \left\{ \left(\frac{a}{h} \right)^{2k+1} \frac{\lambda}{r_K} \int_0^{r_K} \frac{(r_K/x)^{1-\lambda-k}}{r_x^{k+1}} Y_k^k(\theta_x, \varphi_x) dx \right\}. \quad (4-42)$$

注意到这里的 Ψ_1 的形式和导体界面的形式非常接近, 只差了一个常数 γ , 利用文献 [96] 的结论, 有

$$\Psi_1(\mathbf{r}) = \sum_{j=k}^l \frac{N_{lj}^k}{r_g^{j+1}} Y_j^k(\theta_g, \varphi_g). \quad (4-43)$$

与导体主要不同之处在于有第二项 Ψ_2 , 下面详细分析这一项。首先, 把 Ψ_2 写成:

$$\Psi_2(\mathbf{r}) = G_l^k \cdot \frac{\partial^{l-k}}{\partial h^{l-k}} \{u(h)f(g(h))\}, \quad (4-44)$$

此处

$$u(h) = (-1)^k \gamma \left(\frac{a}{h} \right)^{2k+1} \frac{\lambda}{r_K}, \quad (4-45)$$

以及

$$f(g(h)) = \int_0^{g(h)} \left[\frac{g(h)}{x} \right]^{1-\lambda-k} \frac{1}{r_x^{k+1}} Y_k^k(\theta_x, \varphi_x) dx \quad (4-46)$$

$$g(h) = r_K = \frac{a^2}{h}. \quad (4-47)$$

对方程 (4-44) 用一下莱布尼兹定律, 得到

$$\Psi_2(\mathbf{r}) = G_l^k \sum_{i=0}^{l-k} \binom{l-k}{i} f^{(i)}(g(h)) u^{(l-k-i)}(h). \quad (4-48)$$

这里再对 $f^{(i)}(g(h))$ 这一项使用 Faà di Bruno's 公式 (引理 4.6), 得到

$$\begin{aligned} \Psi_2(\mathbf{r}) = & G_l^k \sum_{i=0}^{l-k} \sum_{m=1}^i \binom{l-k}{i} u^{(l-k-i)}(h) f^{(m)}(g) B_{i,m}[g', g'', \dots, g^{(i-m+1)}] \\ & + G_l^k u^{(l-k-i)}(h) f(g(h)). \end{aligned} \quad (4-49)$$

接下来可以简单的计算出 $u^{(l-k-i)}(h)$, 并得到

$$u(h)^{(l-k-i)} = (-1)^{l-i} \gamma \lambda \frac{(2k)!}{(k+l-i)!} \frac{a^{2k-1}}{h^{k+l-i}}. \quad (4-50)$$

$f^{(m)}(g)$ 可以用类似的办法推导, 但是过程会更加繁琐, 这里不做详细的推导了。把 $f^{(m)}(g)$ 和方程 (4-50) 代入 (4-49), 再进行简化, 最终可以得到

$$\Psi_2(\mathbf{r}) = - \sum_{j=k}^l \frac{\lambda N_{lj}^k}{r_K} \int_0^{r_K} \frac{(r_K/x)^{1-\lambda-j}}{r_x^{j+1}} Y_j^k(\theta_x, \varphi_x) dx, \quad (4-51)$$

这里的系数 N_{lj}^k 已在式 (4-38) 中给出。把 (4-43) 以及 (4-51) 代入 (4-40), 最终得到了结果, 即 (4-36) 得证。而球内部的镜像场 (4-37) 也可以用非常类似的办法证明, 此处不在赘述。□

注 2. 当 $l = k$ 时, 方程 (4-36) 和 (4-37) 和之前推导的扇形多极子源镜像公式 (4-15) 和 (4-16) 是一致的。而当 $l = 1, k = 0$ 时, 式 (4-36) 和 (4-37) 就变成了经典的文献 [52] 中推导的电偶极子在介质球外的镜像场。

注 3. 系数 N_{lj}^k 的另外一种计算方法是可以通过下面的递推关系式:

$$\begin{cases} N_{lk}^k = (-1)^{l+1} \gamma \sqrt{\left(\frac{l+k}{l-k}\right) \frac{a^{2k+1}}{h^{l+k+1}}} G_l^k, \\ N_{lj}^k = (-1)^{l+1} \gamma \sqrt{\left(\frac{l+j}{l+k}\right) \left(\frac{l+j}{l-k}\right) \frac{a^{2j+1}}{h^{l+j+1}}} G_l^k \\ - \sum_{i=1}^{j-k} N_{j-i}^k \sqrt{\left(\frac{j+k}{i}\right) \left(\frac{j-k}{i}\right) \left(\frac{a^2}{h}\right)^i}, \quad j = k+1, \dots, l. \end{cases} \quad (4-52)$$

但是这其实并不会加快计算,因为在实际的分子模拟中,所有的组合数都可以事先算好了存在内存中。

注 4. 公式 (4-36)和(4-37)中的积分表达式在原点处存在一个 $x^{\lambda-1}$ 的奇异性 (对于式 (4-37), 需要先做 $h/x = t$ 的积分变换)。在实际数值计算时, 利用 **Gauss-Jacobi** 数值积分来计算这样的奇异积分, 即把奇异部分设为数值积分的权函数。这样的处理让我们在实际计算中只需要 2 – 5 个点 (具体点数还取决于源距离界面的位置) 就能保证双精度。

注 5. 当现在为止, 考虑的都是源正好在 $+z$ 轴上的情况。对于任意的多极子源坐落在任意点 $\mathbf{c} = (x_c, y_c, z_c)$ 处的话, 可以通过如下方法来得到其镜像场: 第一步, 对整个球坐标系做一个旋转变换, 使得这个多极子源再一次坐落在 $(0, 0, |\mathbf{c}|)$ 处; 第二步, 把对应的旋转算子作用到球谐函数的系数上 (球谐函数系数的旋转算子在文献 [99, pp. 275–277] 中有详细介绍), 得到新的坐标系下的多极子展开系数; 第三步, 利用前面推导的广义镜像公式, 即定理 4.7 来得到旋转过后的多级子的镜像多极子; 最后, 再一次利用旋转算子, 把镜像多极子的系数再旋转回原来的坐标系, 得到真正的镜像场。

4.5 矩方法的推导及混合算法详细介绍

这一章节将推导出矩方法。并且对最后的混合算法做详细介绍。这一节考虑的胶体系统, 如图 4-1 所示, 包含了 M 个胶体介质球, 以及外部的 N 个点电荷。另外, 我们统一设球谐函数展开的截断项数为 p 。

4.5.1 情况一: 矩方法—离子与胶体两两距离较远

这一节主要推导矩方法来求解方程 (4-2)-(4-4)。矩方法当所有离子、胶体颗粒距离比较远的时候效率很高。

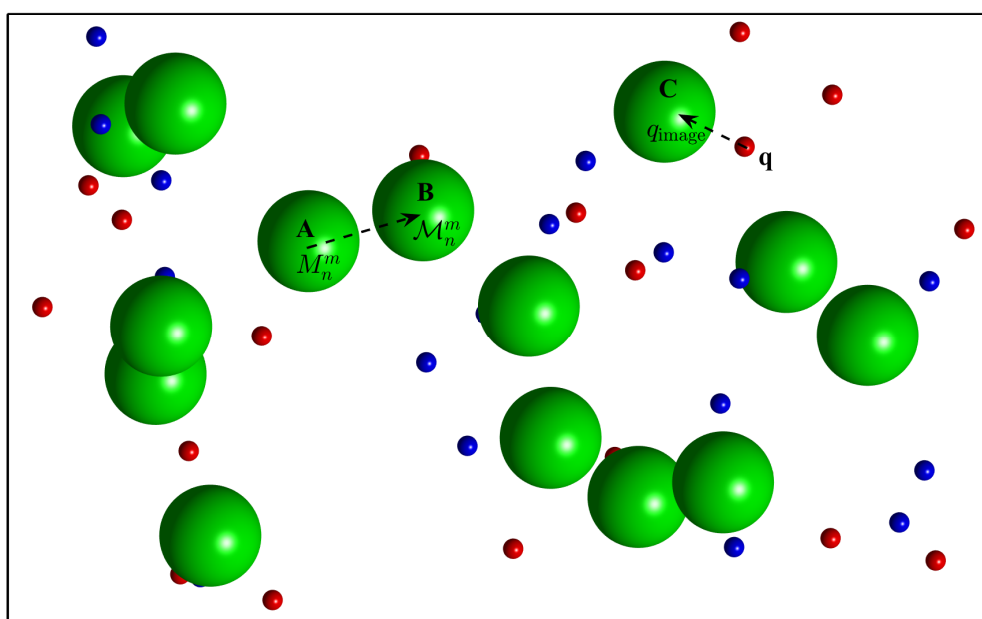


图 4-1 胶体电解质溶液及其混合算法的三维示意图。在混合算法中，当某一个离子靠近胶体时（比如图中的 q 靠近 C ），我们加入这个离子的镜像电荷贡献来加速矩方法收敛。当胶体球互相靠近的时候（比如图中的胶体球 A 和 B ），那么混合算法加入它们相互之间的广义多极子镜像。

Fig 4-1 A schematic illustration of the system of dielectric spheres and ions. In the hybrid scheme, when an ion is close to a sphere (e.g., q close to sphere C), the contribution of its image charges is added to the spherical harmonic expansion. When dielectric spheres are close to each other (e.g., spheres A and B), the image potential of multipoles is used.

对于我们所研究的系统，外部的场可以记为，

$$\Phi(\mathbf{r}) = \Phi_0(\mathbf{r}) + \Psi(\mathbf{r}), \quad \mathbf{r} \in \Omega^c, \quad (4-53)$$

这里 $\Phi_0(\mathbf{r})$ 就是外部所有离子，即点电荷的库伦作用：

$$\Phi_0(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \frac{q_i}{4\pi\epsilon_s |\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|}, \quad (4-54)$$

而第二部分 $\Psi(\mathbf{r})$ 就是胶体球界面产生的极化场。它是个调和函数，就可以把它写成球谐函数展开，

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^M \sum_{m,n}^p \frac{B_{nm}^j}{r_j^{n+1}} Y_n^m(\theta_j, \varphi_j), \quad (4-55)$$

这里 $(r_j, \theta_j, \varphi_j)$ 为 $\mathbf{r} - \mathbf{o}_j$ ($j = 1, 2, \dots, M$) 所对应的球坐标。同样的，胶体内部的场也可以写为局域球谐函数展开的形式：

$$\Phi(\mathbf{r}) = \sum_{m,n}^p A_{nm}^j r_j^n Y_n^m(\theta_j, \varphi_j), \quad \mathbf{r} \in S_j \text{ for } j = 1, \dots, M. \quad (4-56)$$

方程 (4-53)-(4-56) 就是所要求解的泊松系统的通解，但是注意到系数 A_{nm}^j 和 B_{nm}^j 是未知量，需要求解。

对于第 k 个胶体球，首先把 Φ_0 部分也写为球谐函数展开，

$$\Phi_0(\mathbf{r}) = \sum_{m,n}^p C_{nm}^k r_k^n Y_n^m(\theta_k, \varphi_k), \quad (4-57)$$

这里的 C_{nm}^k 为

$$C_{nm}^k = \sum_{i=1}^N \frac{q_i}{4\pi\epsilon_s} \frac{Y_n^{-m}(\alpha_{ik}, \beta_{ik})}{\rho_{ik}^{n+1}}. \quad (4-58)$$

为了简化后面的表达式，我们先约定， $A^k = \{A_{nm}^k, n = 0, \dots, p, m = -n, \dots, n\}$ ，同样的简写适用于 B^k 以及 C^k 。把展开式 (4-55)-(4-57) 代入边界条件(4-3)-(4-4)，得到

$$C_{nm}^k + \frac{B_{nm}^k}{a^{2n+1}} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^M \left(\mathcal{T}_{M2L}^{kj} B^j \right)_{nm} = A_{nm}^k, \quad (4-59)$$

$$C_{nm}^k - \frac{(n+1)}{n} \frac{B_{nm}^k}{a^{2n+1}} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^M \left(\mathcal{T}_{M2L}^{kj} B^j \right)_{nm} = \frac{\epsilon_k}{\epsilon_s} A_{nm}^k, \quad (4-60)$$

上式对于任意的 $n = 0, \dots, p, m = -n, \dots, n, k = 1, \dots, M$ 都成立。此处 \mathcal{T}_{M2L}^{kj} 即指代从第 j 个胶体球到第 k 个胶体球的标准多极—局域球谐函数展开变换 (可参考 [48, 73])。

当 p 很小的时候, 线性系统 (4-59)-(4-60) 是一个良性的问题。可以很高效的利用最小残差法 (GMRES) 求解。

注 6. 对于很多实际情形, 人们只关心球外部的场, 所以可以在方程组 (4-59)-(4-60) 中抵消掉 A^k , 得到一个仅仅关于 B^k 的新的线性系统,

$$\frac{(n+1)\epsilon_s + n\epsilon_k}{n(\epsilon_s - \epsilon_k)} \frac{B_{nm}^k}{a^{2n+1}} - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^M \left(\mathcal{T}_{M2L}^{kj} B^j \right)_{nm} = C_{nm}^k, \quad k = 1, \dots, M. \quad (4-61)$$

这样处理能让系统大小减小一半。

注 7. 具体数值计算系数 C_{nm}^k 的方法是: 第一步, 在每个胶体球界面上离散 p^2 个点, 并且在每个点上计算 Φ_0 的值 (这一步可以用 FMM 来加速, 复杂度为 $O(N + Mp^2)$ flops); 第二步, 利用球谐函数变换来计算得到 C_{nm}^k (任意 k), 这一步的计算复杂度为 $O(Mp^3)$ 。

注 8. 由于所有的 M 个胶体球之间两两都有相互作用, 所以系统对应的矩阵是稠密的, 迭代求解时, 假如不采用加速手段, 那么每一次矩阵向量乘法将会消耗 $O(M^2p^3)$ 的计算量。然而, 实际上可以再次利用 FMM 来把这一步的复杂度降低为线性 $O(Mp^3)$, 因为矩阵向量乘法对应的空间多次的多极子变换原理上和快速多极子方法是类似的, 详细可以参考文献 [100, 101]。

4.5.2 情况二: 混合方法—离子靠近胶体球界面

当有离子靠近界面的时候, 矩方法会收敛非常慢。或者说球谐函数的截断项 p 会变的非常大。对于这种情况, 可以混合矩方法和经典的镜像电荷方法加速计算。首先, 把第 k 个球内部的场改写为,

$$\Phi(\mathbf{r}) = \sum_{m,n}^p A_{nm}^k r_k^n Y_n^m(\theta_k, \varphi_k) + \Phi_{0k}^{(in)}(\mathbf{r}), \quad \mathbf{r} \in S_k, \quad (4-62)$$

这里的 $\Phi_{0k}^{(in)}$ 为靠近 S_k 的点电荷在 S_k 内部产生的镜像场。同样的, 可以把它外部的场也改写成,

$$\Phi(\mathbf{r}) = \Phi_0(\mathbf{r}) + \sum_{j=1}^M \sum_{m,n}^p \frac{B_{nm}^j}{r_j^{n+1}} Y_n^m(\theta_j, \varphi_j) + \sum_{k=1}^M \Phi_{0k}^{(ex)}(\mathbf{r}), \quad \mathbf{r} \in \Omega^c, \quad (4-63)$$

这里的 $\Phi_{0k}^{(ex)}$ 即为靠近 S_k 的离子在 S_k 外部产生的镜像场。剩下的推导就和上一节推导矩方法类似，这里不再赘述。

注 9. 计算上，我们设定，如果一个离子跟胶体的距离小于 $\eta(\epsilon)a$ ，那么就说这个离子是靠近界面的。这里的 $\eta(\epsilon)$ 参数决定了结果的精确度。比如说需要 6 位精度的话，可以取 $\eta = 5$ ；而如果需要 2 位精度的话， $\eta = 1$ 就足够了。

注 10. 计算上，仅当离子靠近界面时才加入它的镜像电荷贡献。这样的话，还是可以保证对于大多数实际问题而言，系统所包含的总的电荷数目为 $O(N + M)$ ，不会影响算法的复杂度。

注 11. 类似于前面求解广义镜像线积分的方法，这里利用 Gauss-Jacobi 数值积分方法来计算 (4-11) 中的奇异线积分。

4.5.3 情况三：混合方法—胶体紧密堆积

当胶体本身相互之间也紧密堆积在一起的时候，这一节将引入广义镜像法。假设第 j 个胶体球非常靠近第 k 个胶体球界面，那么第 k 个球产生的外场可以改写为，

$$B^k + \mathcal{R}_{kj}^{(ex)} B^j, \quad (4-64)$$

类似的，第 k 个球的内场记为，

$$A^k + \mathcal{R}_{kj}^{(in)} B^j, \quad (4-65)$$

这里的 $\mathcal{R}_{kj}^{(ex)} B^j$ 为第 j 个球作为一个多极子源，在第 k 个球上所产生的外部的广义多极子镜像场。而 $\mathcal{R}_{kj}^{(in)} B^j$ 则为 k 球内部产生的广义镜像场。由于两个球相互靠得很近，由于对称性，也需要在第 j 个球上加入第 k 个球诱导出来的镜像场贡献。所有这些系数可以通过上文给出的定理 4.7 以及注 5 来解析的计算。

对于一般的情况，定义一个集合 c_k ，它包含了所有靠近第 k 个球的其他球的下标，即

$$c_k^s = \{l \mid |\mathbf{o}_l - \mathbf{o}_k| - 2a < \eta_{\text{sph}}, l \in \{1, \dots, M\}\}. \quad (4-66)$$

那么方程(4-64)-(4-65) 可以改写为

$$B^k + \sum_{j \in c_k^s} \mathcal{R}_{kj}^{(ex)} B^j, \quad (4-67)$$

$$A^k + \sum_{j \in c_k^s} \mathcal{R}_{kj}^{(in)} B^j. \quad (4-68)$$

然后再采用矩方法的手段，来得到 A^k 和 B^k ($k = 1, \dots, M$)。

注 12. 我们知道, 假如加入点电荷镜像的话, 矩阵本身的性质是不变的, 只改变了收敛所需要的展开项数 p 。但是, 这里当把广义镜像加进来的时候, 整个矩方法的矩阵性质也发生了变化, 即便项数 p 跟原来保持一致。或者说, 当界面靠近彼此的时候, 普通的矩方法的矩阵会变的病态而难以求解, 而一旦加入了广义镜像, 矩阵会重新变回良态。

4.6 混合算法详细步骤

这一节, 我们详细的介绍混合算法的步骤, 利用 **FMM** 的帮助, 混合算法可以做到一个线性的复杂度, 对大系统的计算是非常有帮助的。

注 13. 对于快速多极子算法, 采用的软件包为网上空开的 **FMM3DLIB**, 对应的网址为 <http://www.cims.nyu.edu/cmcl/fmm3dlib/fmm3dlib.html>。这个软件包并不是最快速的快速多级子版本, 但是它也有令人满意的表现。它假设所有的电荷都为复数, 并采用一种叫做 “point-and-shoot” 的变换算法, 而不是现在被认为复杂度最优的所谓 “diagonal translation operators” (参考 [48])。

混合算法详细步骤参考算法 4-2。

4.7 混和算法的数值算例

这一节, 我们将通过多个算例来体现算法 4-2 的精度以及计算效率。算法通过 **C** 语言编写, 并通过 **OpenMP** 来加速一部分 **for** 循环。在所有的算例中, **GMRES** 和 **FMM** 的精度设置都为 10^{-9} 。所有介质球的半径 a 统一单位化为 1。球外部的介电系数设为 80 而内部则设为 2。同时令参数 η_{sph} 为 2。然后通过计算给定系统的总静电能来测试混合算法精度。对于所有的数值结果, 参考解是通过计算收敛到 10 位精度得到的。所以的计算都在一台 64 核服务器上进行 (2.1GHz AMD CPU, **OPENMP** 进程数设置为 60)。

对于前面三个算例, 我们将着重表现混合算法可以大大减小计算所需要的截断阶数 p 以及 **GMRES** 所需要的迭代次数, 特别是当源电荷与球, 或者球与球很靠近的时候, 算法的加速尤其明显。在下面所有的表格中, 第一列代表了点 (球) 与球的最小距离, 然后接着依次是矩方法和混合方法的计算效率。 p_{min} 代表了收敛到 6 位精度所需的最小的截断阶数 p , $\#iter$ 则是 **GMRES** 的迭代次数, 而最后一列则写出了计算得到的总静电能。

例一：源电荷靠近界面 考虑两个距离很远的介质球, 中间存在一个源电荷。介质球的球心分别为 $(\pm 6, 0, 0)$ 。源电荷则位于 $\mathbf{r}_s = (5 - \Delta, 0, 0)$, 也就是说, 它与右边介质球的最近距离为 Δ 。改变 Δ 的大小, 从 5 一直减小到 10^{-6} , 然后比较矩方法和混合方法 (这里只需要采用 **MoM/CICM**) 的计算结果。参考表格 4-1。假如当 $p_{\text{min}} = 350$ 时矩

算法 4-2 紧密堆积胶体离子系统的混合算法

Require: 给定球谐函数展开截断次数 p , 背景介电系数 ϵ_s , 胶体球半径 a , 球心位置 \mathbf{o}_i 及其介电系数 ϵ_i ($i = 1, \dots, M$), 离子的位置 \mathbf{r}_j 和带电量 q_j ($j = 1, \dots, N$), 下面利用混合算法计算空间的静电场。

- 1: 在每个球面上生成离散点和权重 (Gauss-Legendre 点 θ 方向, 等距点 φ 方向, 每个方向各有 $2p$ 个点) 来做后面的球谐函数变换。
 - 2: 把全空间计算区域分割成八叉树网格结构, 从而快速的对每个球 k 找到它的近距离胶体集合 c_k^s 以及近距离离子集合 c_k^p 。搜索 c_k^s 和 c_k^p 需要的计算复杂度为 $O(1)$ 。
 - 3: 利用快速多极子算法来计算球面上离散点上的电势。而源电荷包括所有外部的离子, 以及它们作为近点在球内部产生的镜像电荷。这一步的计算复杂度为 $O(N + Mp^2)$ 。此外, 我们还要计算每个胶体球内部的镜像电荷在该球面离散点上的场, 这部分只需要直接计算即可, 它是线性的 (因为对于一般情况而言, c_k^p 的元素个数是 $O(1)$ 的), 复杂度为 $O(Mp^2)$ 。
 - 4: 对所有这些得到的球面离散场做离散的球谐函数变换来得到球面上的球谐函数展开系数。这一步实际上已经得到了矩方法求解的线性系统中的右端向量。这一步的复杂度为 $O(Mp^3)$ 。
 - 5: 利用 GMRES 来求解矩方法, 得到 A^k 和 B^k 。GMRES 迭代过程中, 需要计算的球-球作用采用 FMM 加速, 复杂度可以降低到 $O(Mp^3)$ 。另外, 广义镜像多极子的解析计算, 主要利用定理 4.7 以及注 5, 这部分计算的复杂度可以保证在 $O(Mp^3)$ 。
 - 6: 解出所有的矩方法系数后, 可以利用它们来求解出全空间每个目标点上的场。这最后一步采用快速多极子计算加速, 也可以做到 $O(N + Mp^2 + N_T)$ 的复杂度, N_T 为目标点个数。
-

方法还没收敛, 那么表格中就不会再列出矩方法的结果, 因为当 $p = 350$ 时线性系统已经有 $8p^2 \approx 10^6$ 个未知量 (只考虑 B_{nm}^k 见式 (4-61)), 此时再用矩方法已经非常的耗时的。

表 4-1 源电荷靠近界面时矩方法和混合方法的精度比较。所有的计算收敛到总静电能拥有 6 位精度。

Table 4-1 Accuracy and convergence of the MoM and the hybrid method for the case where a source charge is approaching one of two spherical interfaces. Results for 6-digit accuracy in the electrostatic energy.

Δ	Method of moments			Hybrid method		
	p_{\min}	# iter	Energy	p_{\min}	# iter	Energy
5	6	6	2.755157E-3	4	4	2.755157E-3
2	10	9	2.506381E-2	4	6	2.506381E-2
1	15	10	1.568823E-1	4	6	1.568823E-1
0.5	25	11	7.275550E-1	4	6	7.275549E-1
0.2	45	12	3.717330	4	6	3.717330
0.1	70	12	1.027573E+1	4	6	1.027570E+1
1.0E-2	350	13	1.558112E+2	4	6	1.558107E+2
1.0E-3	> 350	-	-	4	6	1.676350E+3
1.0E-4	> 350	-	-	4	6	1.695007E+4
1.0E-5	> 350	-	-	4	6	1.697559E+5
1.0E-6	> 350	-	-	4	6	1.697882E+6

表格 4-1 显示, 当源电荷非常靠近界面的时候, 假如采用混合算法, 还是只需要 $p_{\min} = 4$ 就能收敛到 6 位精度, 即使 Δ 小到只有 $1\text{E}-6$ 。而对于矩方法而言, p_{\min} 随着 Δ 的减小飞速的增加, 并最终当 $\Delta \leq 0.01$ 时它甚至大过了 350。再从 GMRES 的迭代次数看, 混合算法只需要 6 次迭代就能保证收敛, 不论源电荷距离界面有多近; 而矩方法则随着 Δ 的减小, GMRES 迭代次数逐渐增加。

例二：界面与界面相互靠近 在这个算例中, 我们把 100 个源电荷随机摆放在两个介质球周围 (源电荷被限制在一个边长 20 的立方体内), 然后令介质球相互靠近, 即改变 δ 的大小, 从 10 减小到 10^{-6} 。计算结果参考表格 4-2。同样发现, 随着球与球相互靠近, 矩方法需要的球谐函数展开截断次数 p 飞速增加; 而对于混合算法, p 保持在 6, 而且 GMRES 迭代次数即便当界面间距离小到 10^{-6} 的时候, 也只有少量的增加。这表示, 引入解析广义镜像表达式的混合算法, 可以在界面靠近时有效的改善线性系统的病态属性。

表 4-2 界面与界面相互靠近时矩方法和混合方法的精度比较。周围随机摆放 100 个源电荷，所有的计算收敛到总静电能拥有 6 位精度。

Table 4-2 Accuracy and convergence of the hybrid method for the case when two spheres are approaching each other, with 100 source charges surrounding them.

δ	Method of moments			Hybrid method		
	p_{\min}	# iter	Energy	p_{\min}	# iter	Energy
10	100	12	1.016208E+4	6	5	1.016213E+4
5	150	13	8.681927E+3	6	7	8.681920E+3
2	250	14	8.173625E+3	6	8	8.173616E+3
1	>350	-	-	6	9	7.939718E+3
0.5	>350	-	-	6	9	7.783576E+3
0.2	>350	-	-	6	10	7.930441E+3
0.1	>350	-	-	6	11	7.762399E+3
1.0E-2	>350	-	-	6	11	7.879495E+3
1.0E-3	>350	-	-	6	12	7.810528E+3
1.0E-4	>350	-	-	6	12	7.734115E+3
1.0E-5	>350	-	-	6	12	7.885560E+3
1.0E-6	>350	-	-	6	12	7.760383E+3

例三：三个介质球相互靠近 这里考虑一个更加困难的问题，即三个介质球界面相互靠近（三个球在等边三角形的三个顶点上）。依然，在周围随机摆放 100 个源电荷，球与电荷都限制在边长 20 的立方体内。此外，任意两个介质球的间距从 10 减小到 10^{-6} 。这个算例更加困难，因为三个界面之间存在多重的镜像反射，也许仅仅引入单层的镜像表达式还不足以非常准确的计算。

计算结果见表格 4-3。发现，类似于表格 4-2，矩方法所需要的截断次数 p 在球与球距离靠近时飞速增加；而对于混合算法，即便三个球紧紧贴在一起， p 也能保持在 8 左右，而 GMRES 在最差的情况，迭代次数也少于 20。这个算例显示了，即使有多个非常靠近的介质球界面，混合算法也会十分奏效。

例四：大量源电荷情况下混合算法的计算效率

这个算例主要考察当系统中存在大量源电荷的情况下，混和算法的计算效率。把八个介质球放在一个立方体的八个顶点上，并且随机生成 N 个源电荷在它们周围。立方体的边长设定为 $2 + 10^{-6}$ ，即球与球之间的最小间距为 10^{-6} 。增加源电荷的个数 N 从 10^3 到 10^7 。图 4-2 展示了整个计算所需要的时间。图中虚线代表了线性复杂度，而混

表 4-3 三球相互靠近时矩方法和混合方法的精度比较。周围随机摆放 100 个源电荷, 所有的计算收敛到总静电能拥有 6 位精度。

Table 4-3 Accuracy and convergence of the hybrid method for the case of three spheres (placed at the vertices of an equilateral triangle) approach each other, with 100 source charges surrounding them.

δ	Method of moments			Hybrid method		
	p_{\min}	# iter	Energy	p_{\min}	# iter	Energy
10	150	13	1.015980E+4	8	6	1.015977E+4
5	300	15	8.701905E+3	8	7	8.701891E+3
2	> 350	-	-	8	9	8.186125E+3
1	> 350	-	-	8	10	7.957561E+3
0.5	> 350	-	-	8	11	7.802220E+3
0.2	> 350	-	-	8	13	7.833921E+3
0.1	> 350	-	-	8	14	5.852001E+3
1.0E-2	> 350	-	-	8	17	7.897239E+3
1.0E-3	> 350	-	-	8	19	7.816796E+3
1.0E-4	> 350	-	-	8	18	7.752954E+3
1.0E-5	> 350	-	-	8	19	7.892657E+3
1.0E-6	> 350	-	-	8	18	7.756502E+3

和算法的计算结果 (FMM 蓝色点) 和线性复杂度曲线基本是平行的。着重要指出的是, 当系统拥有一千万个源电荷时, 直接求和需要 6×10^5 秒的计算时间, 而采用混合算法则仅仅需要 50 秒, 加速了超过一万倍。

例五：大量介质球界面情况下混合算法的计算效率

这个算例主要考察当系统中存在大量介质球界面情况下, 混和算法的计算效率。我们随机地把 M 个单位电介质球 (M 的选取范围为从 2 一直到 10^4) 放在一个立方体盒子中。调整立方体盒子的大小, 以保证 M 个球所占据的体积分数为 20%。此外, 还随机的产生 $N = 1000$ 个点电荷在介质球的周围。图 4-3 展示了整个计算所需要的时间。更上一节类似的, 我们发现混合算法可以达到线性的计算复杂度。对于一万个电介质球界面, FMM 加速的混合算法求解只需要 220 秒的计算时间, 而直接求和则需要 5×10^3 秒。

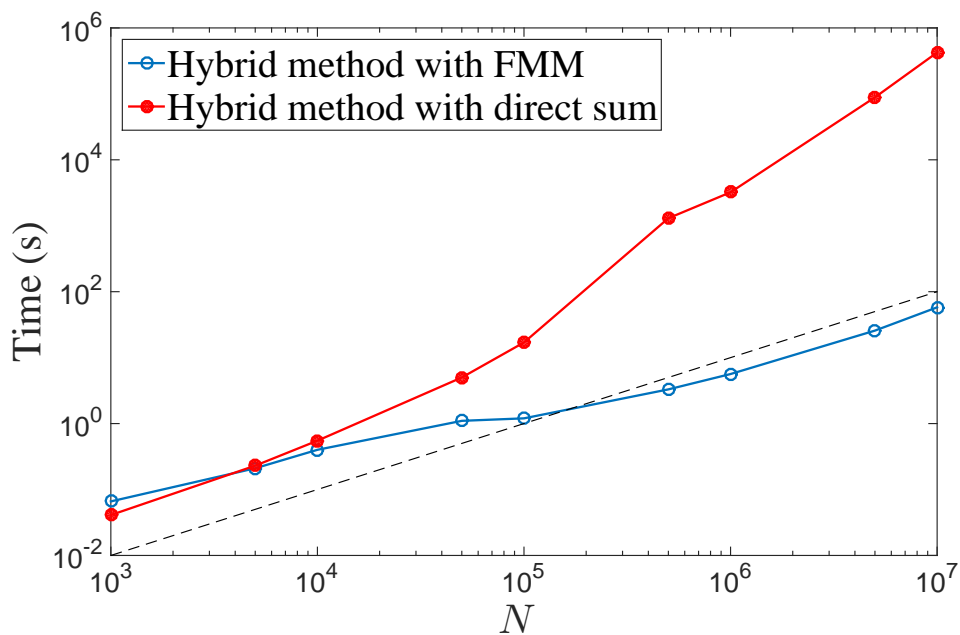


图 4-2 混合算法的计算效率曲线。我们改变系统中源电荷的数量 N 。系统中存在八个介质球，它们固定在边长 $2 + 10^{-6}$ 的立方体的八个顶点上，所以它们之间最小间距为 10^{-6} 。混合算法结合 FMM 加速可以达到线性的计算复杂度。计算精度统一设定为六位精度。

Fig 4-2 Total computational time versus the number of point charges N . Eight unit spheres are fixed on a cube of size $2 + 10^{-6}$, i.e., the smallest distance between two sphere is 10^{-6} . The required accuracy is set to 10^{-6} . In conjunction with the FMM, the hybrid method (blue open symbols) displays linear scaling (dashed line) with the number of particles, greatly accelerating the calculation compared with direct summation (red closed symbols).

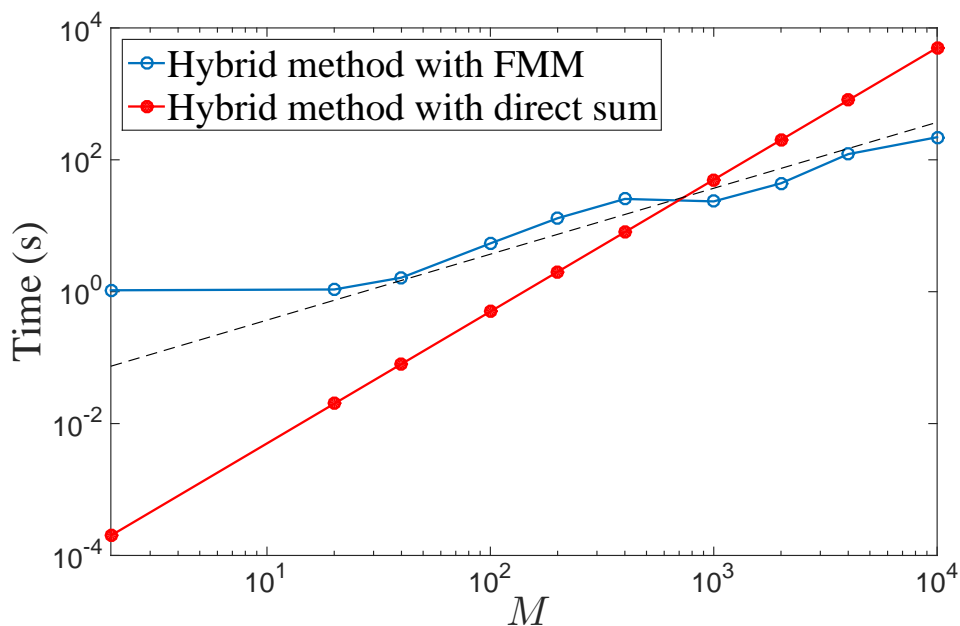


图 4-3 混合算法的计算效率曲线。我们改变系统中介质球的数量 M 。所有的介质球被随机的摆放在一个立方体盒子中，盒子的大小选取为保证介质球的体积分数为 20%。此外，我们还在介质球周围随机的生成 1000 个单位源电荷。混合算法结合 FMM 加速可以达到线性的计算复杂度。计算精度统一设定为六位精度。

Fig 4-3 Total computing time for the electrostatic energy of a single configuration, as a function of the number of dielectric spheres M . These spheres are randomly placed inside a cubic box, at a fixed volume fraction 20%. In addition, 1000 point charges are generated, randomly surrounding the spheres. The required accuracy is set to 10^{-6} . When combined with the FMM, the hybrid method display linear scaling behavior.

第五章 介电多体效应对球形双电层及其 ζ -电势的影响

这一章节，我们将利用前四节介绍的算法来首先研究单个球形电介质界面的情况。更具体地，我们将研究镜像电荷、胶体表面电荷离散化、以及胶体表面粗糙度对胶体周围球形双电层的影响^[102]。采用蒙特卡洛模拟来研究该系统平衡态的性质，并且采用最广泛采用的原始模型。我们主要计算了双电层的所谓 ζ -电势，又称为电动电势，以及电荷积分分布函数。通过选取不同的表面电荷面密度以及二价盐的浓度，系统地分析了在原始模型框架下三种不同的具体计算模型：模型 1，称为 SURF1，考虑的是均匀分布的面电荷密度；模型 2，称为 SURF2，考虑胶体界面上的电荷为离散的点电荷分布；模型 3，称为 SURF3，更进一步考虑了胶体表面离散电荷本身具有一定体积，即引入了胶体的表面粗糙度。计算结果表明，包括极化效应，表面电荷离散效应以及表面粗糙度等这些因素，都会对 ζ -电势，或者说双电层的结构，产生重要的影响。

5.1 三种计算模型及其参数设置

考虑原始模型。有一个球形胶体颗粒，其半径为 $a = 2nm$ ，相对介电系数为 $\epsilon_i = 2$ ，浸没在二价的盐溶液中。溶剂则设定为一个均匀的电介质背景，设为水的介电系数 $\epsilon_o = 78.3$ ，而盐离子则也设定为很多小的硬球，其直径 $\tau = 0.4nm$ ，并且其所带电荷被放置在球心处。模拟的区域选取为所谓的 Wigner-Seitz (WS) cell 边界条件^[16]，即为一个球形的边界笼罩住整个系统，所有离子都不能走出这个边界。设定 WS cell 的半径为 R ，它的大小跟具体的模拟系统参数有关。令胶体颗粒带有总电荷量 $Q_M = Z_M e$ ，此外设系统内还有 N_+ 个反离子带有电荷价数 Z_+ 以及 N_- 个同离子带有电荷价数 Z_- 。整个系统还需要满足电中性条件，即 $N_+ Z_+ + N_- Z_- + Z_M = 0$ 。

为了更细致的研究极化效应、表面电荷离散化以及表面粗糙度对双电层结构的影响，我们将系统的研究三种不同的表面电荷模型，具体示意图可参考 5-1。

在模型 SURF1 中，由于表面电荷的球对称性，表面电荷本身可以认为不存在镜像电荷（正好相互抵消）。在模型 SURF2 中，随机均匀的放置 N_D 个离散点电荷（电荷量 $q_D = Z_D e$ ）在球形界面上， Z_D 即为胶体表面带电基团的价数。这均匀的 N_D 个表面分布是通过一个对于所有表面电荷单独的模拟退火程序极小化总能量来得到的：当温度逐渐降低到零温时，表面电荷的分布也趋向于均匀。特别的，经过 10^5 个模拟退火循环之后，这些表面电荷会趋向于在球面上形成一个所谓的 Wigner 晶格结构。在模型 SURF3 中，这些表面电荷的分布位置与 SURF2 完全相同，但是它们的位置会出现

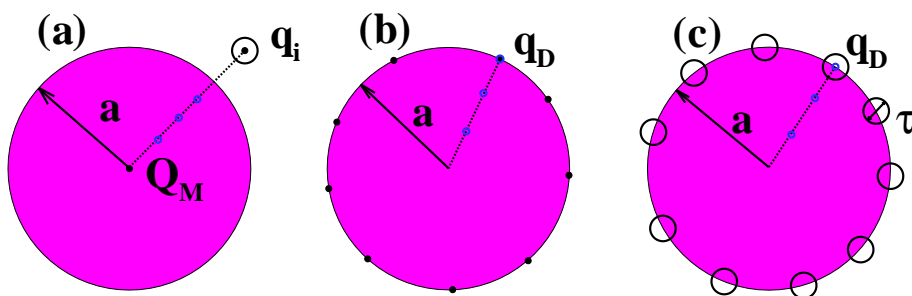


图 5-1 本文将比较研究的球形胶体表面电荷的三种计算模型：SURF1 为均匀的表面电荷密度，等价于在球心放一个点电荷；SURF2 为离散的表面点电荷；SURF3 为离散的表面电荷，其本身具有一定体积。在 SURF2 和 SURF3 中，我们设离散表面电荷带有电荷 q_D ，且 q_D 也会在界面上产生镜像电荷。注意到，对于表面电荷来说，其开尔文镜像点正好和它自己重合，而其它的镜像点则在胶体球内部，图中表示为蓝色的空心球。

Fig 5-1 Schematics for three models of interfacial charges studied in this work: (a) SURF1: uniform surface charge. It is equivalent to a point charge in the center of macroion; (b) SURF2: discrete interfacial point charges on the surface; (c) SURF3: discrete interfacial charges with excluded volume. In SURF2 and SURF3, a discrete interfacial charge q_D produces image charges. The Kelvin image coincide with the source charge itself, while other images lie inside the sphere, shown as blue empty circles.

一个额外的凸起，用来表征表面基团的体积，模型中采用一个球状凸起，其直径设为 $\tau_D = 0.4nm$ 。为了让模型计算上足够简化，假设这些表面凸起部分具有和溶剂一样的介电系数。所以，对于 SURF2 和 SURF3，胶体颗粒带有的总电荷量为 $Q_M = q_D N_D$ 。实际上，这两个模型之前就有科学工作者用来研究离子在聚合高分子表面的束缚效应^[103]。

模型 SURF3 中的表面凸起会对双电层结构造成两种相反的效应。首先，它们会增加表面电荷和外部反离子的束缚距离 $\tau_D/2 = 0.2nm$ 。这一效应会降低外界离子在表面上的束缚能，也就是会减弱所谓的电荷反转现象的产生。其次，这些凸起也能提供更多的界面与溶剂的接触面积，也即为界面电荷吸引更多的反离子提供了机会。由于有两个效应同时存在，直观上很难作出预测。通过后面的计算机模拟，我们发现对于一价的离散表面电荷， $|Z_D| = 1$ ，第一个效应会胜出，而当 $|Z_D| = 2, 3$ 时，第二个效应会更加重要。

现在具体的给出蒙特卡洛模拟中三种模型各自的哈密顿量。该哈密顿量可以分解成三个贡献的叠加^[104]：

$$U = \sum_{i=1}^N U_i^{Mm} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i}^N U_{ij}^{mm} + U_{HS}. \quad (5-1)$$

其中第一部分 U_i^{Mm} 为胶体颗粒和其周围离子之间的静电作用，第二部分 U_{ij}^{mm} 为离子与离子之间的静电作用，最后第三部分 U_{HS} 为余下的硬球作用能。

对于模型 SURF1, U_i^{Mm} 为胶体球中心的电荷与外界离子之间直接的库伦相互作用，

$$\beta U_i^{\text{Mm}} = \ell_B Z_M Z_i G_0(0, \mathbf{r}_i), \quad (5-2)$$

此处 G_0 表示简单的库伦相互作用格林函数， $\ell_B = e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon_0 k_B T$ 为 Bjerrum 特征长度。而对于模型 SURF2 和 SURF3, U_i^{Mm} 为表面离散面电荷与外界离子之间的相互作用，

$$\beta U_i^{\text{Mm}} = \sum_{n=1}^{N_D} \ell_B Z_D Z_i G(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_n), \quad (5-3)$$

此处 \mathbf{r}_n 为第 n 个表面离散电荷的位置， G 为加入了镜像电荷的变系数泊松方程的格林函数。注意到由于格林函数本身的对称性，有 $G(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_n) = G(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_i)$ ，所以上式中已经考虑了表面电荷与外界离子的镜像电荷之间的相互作用。类似的，方程 (5-1) 中的第二项 U_{ij}^{mm} 也可以写为，

$$\beta U_{ij}^{\text{mm}} = (1 - \frac{\delta_{ij}}{2}) \ell_B Z_i Z_j G(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j). \quad (5-4)$$

最后，方程 (5-1) 中的第三项 U_{HS} 表示了系统中所有的硬球排斥作用，即包括了离子、表面凸起、胶体颗粒以及外部球形边界之间的硬球排斥能。假如任意两两之间硬球有重叠，则能量为无穷大，否则该部分能量则为 0。

在蒙特卡洛模拟中，先随机的生成初始的离子结构，保证没有硬球是重叠的。在每一个模拟中，先跑 10^5 个蒙特卡洛循环来保证系统到达平衡态，然后再跑 10^6 个循环来进行物理量的数据统计。此处一个蒙特卡洛循环意味着 N 次蒙特卡洛尝试移动 (N 为总的自由移动离子数目)。

具体参数选取上，主要研究 2:2 的对称二价盐溶液，并采用三种不同的盐浓度 $C = 0.1, 0.2$ 以及 $0.5M$ 。在所有的模拟中，温度设为 $T = 298K$ ，也即意味着 $\ell_B = 0.71nm$ 。胶体颗粒的面电荷密度设为 $\sigma = -0.1 \sim -0.6 C m^{-2}$ ，即其总电荷量范围为 $-30e \sim -180e$ 。在该面电荷密度下，Gouy-Chapman 特征长度 ($\ell_{GC} = 1/2\pi Z_+ \ell_B \sigma$) 的范围为 0.031 到 $0.19nm$ 。外部 WS cell 球形边界的半径 R 选取准则是保证 R 远大于德拜长度，这样的话外部边界对界面附近双电层的影响才能忽略不计。 R 的具体选取数值取决于浓度，表 5-1 中详细列出了所有的参数选取。

对于所有三个模型，我们计算了系统的电动电势以及电荷积分分布函数 (ICDF)。定义电动电势为距离胶体球面一个离子直径处的平均电势，即 $\zeta = \Phi(a + \tau)$ 。对于球对称的双电层，可以直接通过积分求解泊松方程得到其表达式：

$$\zeta = \frac{4\pi}{\epsilon_0} \int_{a+\tau}^{\infty} \sum_i \rho_i(r) Z_i e \left(r - \frac{r^2}{a + \tau} \right) dr, \quad (5-5)$$

表 5-1 利用蒙特卡洛模拟研究单个介质球面附近双电层结构的参数选取

Table 5-1 Relevant system parameters used in the Monte Carlo simulations.

$\varepsilon_i = 2$	胶体颗粒内部相对介电系数
$\varepsilon_o = 78.3$	溶剂水介电系数
$Z_M = -30 \sim -180$	胶体颗粒自由电荷价数
$Z_{\pm} = \pm 2$	正负离子价数
$Z_D = -1, -2, -3$	表面基团电荷价数
$a = 2nm$	胶体颗粒半径
$\tau = 0.4nm$	正负离子半径
$\tau_D = 0.4nm$	SURF3 模型中表面基团直径
$T = 298K$	开尔文温度
$\ell_B = 0.71nm$	Bjerrum 特征长度
$\ell_{GC} = 0.19 \sim 0.031nm$	Gouy-Chapman 特征长度
$C = 0.1, 0.2, 0.5M$	三种盐浓度值
$\lambda = 0.48, 0.33, 0.21nm$	三种盐浓度对应德拜长度
$R = 7.72, 6.13, 4.19nm$	Wigner 模拟球腔半径

此处 $\rho_i(r)$ 为第 i 种离子在 r 处的平均浓度, 而 Z_i 则为其价数。此外, ICDF 函数也记为 $Q(r)$, 其表达式为,

$$Q(r) = Q_M + [Z_+ N_+(a, r) + Z_- N_-(a, r)], \quad (5-6)$$

此处 $N_{\pm}(a, r)$ 为距离球心为 a 至 r 的球壳内的平均离子数量。自然地, 有 $Q(a) = Q_M$ 。注意到, 假如 $Q(r)$ 在胶体界面附近变号, 则意味着电荷反转现象的产生。特别的, 定义 ICDF 函数的最大值为所谓的“反转电荷量”。假如电荷反转没有产生, 则反转电荷量记为 0。

5.2 蒙特卡洛模拟结果及现象讨论

5.2.1 SURF1 模型: 均匀面电荷密度

对于模型 SURF1, 表面电荷设置为均匀的分布在胶体表面上。这种特殊情况下表面电荷的镜像电荷正好互相抵消, 所以可以认为它不存在镜像电荷。但是这种情况下, 外界的自由移动的离子在界面上是会产生镜像电荷的, 镜像电荷会排斥离子, 让其远离界面, 从而在界面附近形成一个排空层。Messina 在文献 [105] 中对这一现象已有研究, 他发现镜像电荷对双电层结构的主要影响即为提供这一排空作用, 但镜像电荷对电荷反转现象并没有太大影响。

对 SURF1 模型的模拟结果和 Messina 的结论是统一的。发现加入镜像电荷作用只会稍稍改变 ζ -电势的值, 具体可以参考图 5-2 中的第一行的结果。

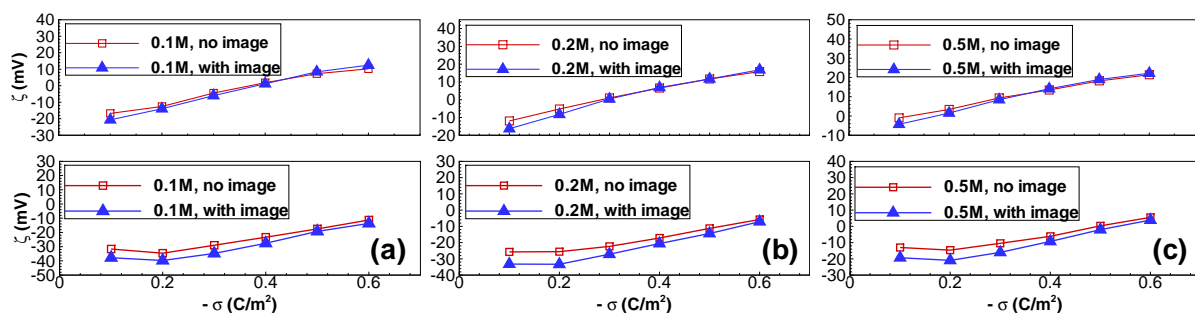


图 5-2 第一行: SURF1 模型的 ζ -电势, 对于不同的表面电荷密度 σ , 我们分别列出包含以及不包含极化能量的结果。此外, 我们考虑了三种不同的对称二价盐浓度: (a) $C = 0.1M$, (b) $C = 0.2M$, 以及 (c) $C = 0.5M$ 。第二行: 所有参数与第一行相同, 唯一区别是此处计算的 ζ -电势为一个离子半径处的平均电势。

Fig 5-2 Top row: The zeta potential (average potential at one micro-ion diameter away from the interface) for SURF1 as the function of surface charge density σ for both with and without image charge effects. Three different concentrations of 2:2 salt are calculated: (a) $C = 0.1M$, (b) $C = 0.2M$, and (c) $C = 0.5M$. Bottom row: average potential at half micro-ion diameter away from the interface.

由于计算上如何定义 ζ -电势一直还存有争议, 在图 5-2 中第二行, 我们也同时给出了距离胶体表面一个离子半径 $\tau/2$ 处的平均电势 $\Phi(a + \tau/2)$, 可以看到该电势大小和 $\Phi(a + \tau)$ 有很大不同。注意到, 对于盐浓度是 $0.1M$ 和 $0.2M$ 的情况, 在选取的所有表面电荷密度值下, $\Phi(a + \tau/2)$ 一直保持是负数。也就是说在该定义下 ζ -电势无法正确的表征出电荷反转现象的产生。与此同时, 主要采用的 ζ -电势定义方式, 即 $\Phi(a + \tau)$, 准确预测了电荷反转的产生, 比如当 $\sigma \approx -0.35Cm^{-2}$ (盐浓度 $0.1M$) 以及 $\sigma \approx -0.3Cm^{-2}$ (盐浓度 $0.2M$)。为了更明确的让读者看到电荷反转的产生, 在图 5-3 中画出了一组参数

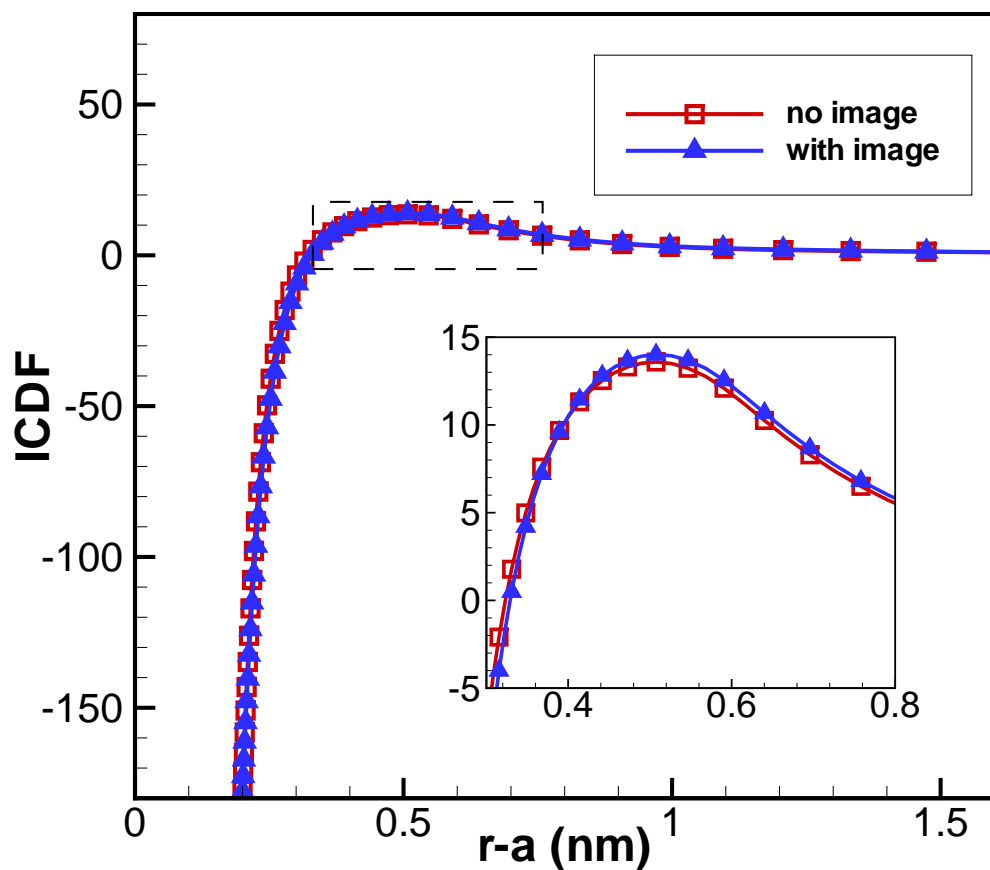


图 5-3 SURF1 模型的电荷累积函数 (ICDFs)。面电荷密度为 $\sigma = -0.6C/m^2$ ，盐浓度为 $C = 0.2M$ 。图中可以看到，该函数的峰值位置稍稍大于距离胶体球表面一个离子直径的位置。

Fig 5-3 Model SURF1. The integrate charge distribution functions (ICDFs). $\sigma = -0.6C/m^2$ and $C = 0.2M$. The peak of these curves are at slightly more than one micro-ion diameter outside the surface.

下的电荷累积函数,从图中可以清晰地看到电荷反转现象。从而,这里可以下结论,为了准确预测电荷反转现象, $\Phi(a + \tau)$ 相比较于 $\Phi(a + \tau/2)$ 是一个更准确的 ζ -电势的定义方式。

5.2.2 SURF2 模型: 离散的表面点电荷

对于模型 SURF2, 表面电荷设置为离散的, 不带有体积的表面点电荷。该情况下的 ζ -电势模拟结果参考图 5-4。我们考虑了三种不同的离散面电荷价数, 分别是 $Z_D = -1, -2$ 和 -3 。对于 $Z_D = -1$ (图 5-4左列), 发现镜像电荷的引入可以大大减小 ζ -电势。同时, 通过与图 5-2横向比较, 发现这里镜像电荷可以大大加强电荷反转, 其原因可以解释为该情况下离散面电荷的镜像电荷的存在, 这些镜像电荷等价于增加了胶体球的面电荷密度。

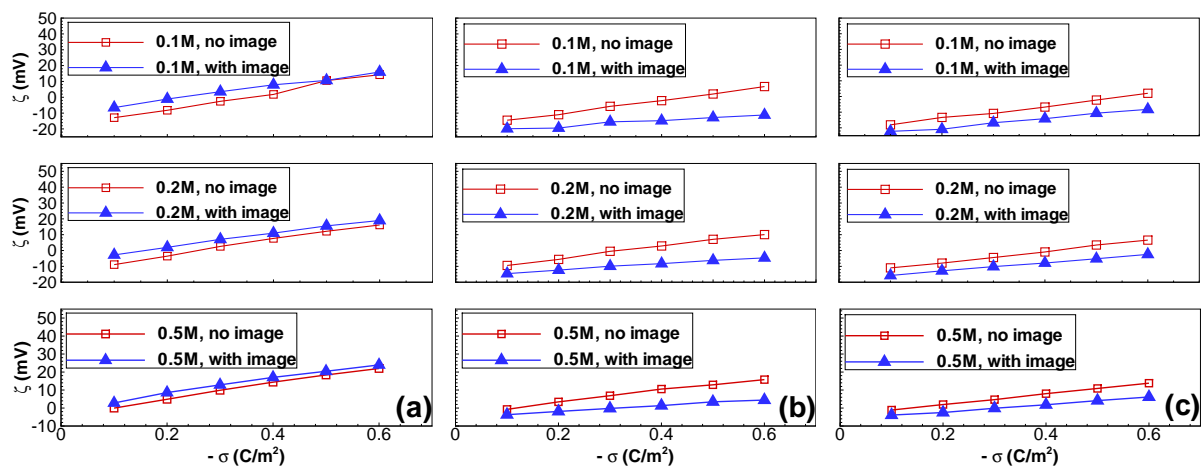


图 5-4 SURF2 模型的 ζ -电势, 对于不同的平均表面电荷密度 σ , 我们分别列出包含以及不包含极化能量的结果。此外, 我们考虑了三种不同的离散表面电荷价数: 左列: $Z_D = -1$; 中列: $Z_D = -2$; 右列: $Z_D = -3$ 。从图中可以清楚地看到, 对于 $Z_D = -1$, 镜像电荷可以加强电荷反转现象; 而对于 $Z_D = -2, -3$ 的情形, 镜像电荷则会减弱电荷反转, 其原因可以解释为该情况下离子之间的硬球体积排斥。

Fig 5-4 The zeta potential for SURF2 as a function of mean surface charge density, with various valences of interfacial charges, both with and without image effects. Left: $Z_D = -1$; middle: $Z_D = -2$; right: $Z_D = -3$. It is clear from these plots that image charges enhance charge inversion for $Z_D = -1$, and suppress charge inversion for $Z_D = -2, -3$. The suppression is believed to be due to hard sphere repulsion between micro-ions.

更有意思的是, 当表面电荷价数为 $Z_D = -2$ (图 5-4中列) 以及 $Z_D = -3$ (图 5-4右列) 时镜像电荷对 ζ -电势的影响效果。这两种情况下, 加入了镜像之后的 ζ -电势统一要

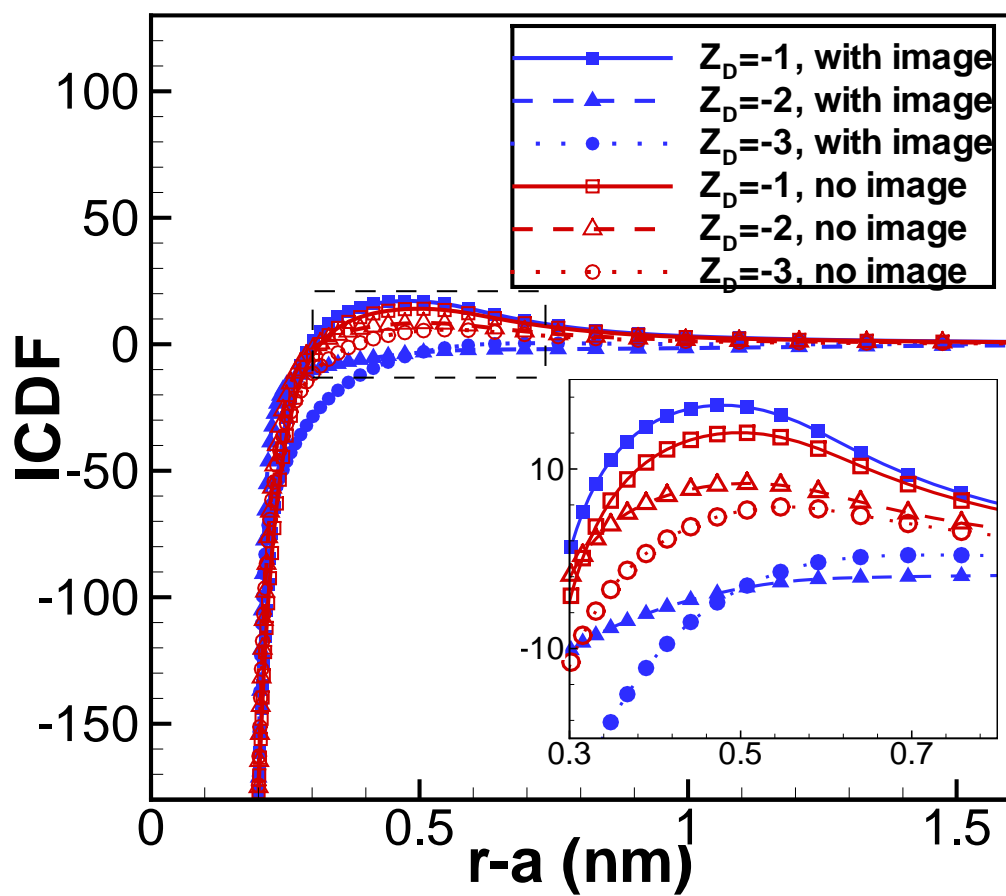


图 5-5 SURF2 模型的电荷累积函数 (ICDFs)。面电荷密度为 $\sigma = -0.6C/m^2$ ，盐浓度为 $C = 0.2M$ 。

Fig 5-5 Model SURF2. The integrate charge distribution functions (ICDFs) for different valences of interfacial ions. $\sigma = -0.6C/m^2$ and $C = 0.2M$.

比不加镜像要低，并且有一个小得多的斜率。也就是说，当平均面电荷密度增加的时候，镜像电荷对双电层结构的影响会越来越大，这与之前对于均匀面电荷密度体系的研究结果是相反的，比如 Torrie *et. al.* 等人在文献 [106] 中的论断。另外值得一提的是，结果表明 $Z_D = -2$ 时镜像电荷对电荷反转的抑制作用要强于 $Z_D = -3$ 。

上述结论也可以从 ICDF 曲线中看到。在图 5-5 中，展示了不同表面离散面电荷价数下的 ICDF 曲线（设定平均面电荷密度 $\sigma = -0.6C/m^2$ 以及盐浓度 $C = 0.2M$ ）。可以清楚地看到，对于 $Z_D = -1$ ，加入镜像电荷之后的 ICDF 曲线值总是更大，而对于 $Z_D = -2$ 以及 -3 ，结果则是正好相反，加入镜像之后 ICDF 曲线值会更小。此外，也可以看到 $Z_D = -2$ 时对电荷反转的抑制现象要强过 $Z_D = -3$ 。

我们认为，二价表面电荷对电荷反转最强的抑制作用应该是来源于该参数设置下表面电荷与外界自由离子之间正好可以产生一对一的束缚对，由于正好外界离子也设为二价，一对一的束缚对可以正巧完全相互抵消电荷量而成为一个电场快速衰减的点偶极子。假如不考虑镜像，则可以计算得到束缚能量为 $Z_D \ell_B / (\tau/2) \approx 7k_B T$ ，而假如镜像则为大致让这一束缚能量翻倍。这样的一对一束缚情况可以大大的减弱电荷反转产生的可能性。这样的情况对于 $Z_D = -3$ 同样存在，但是不如二价表面电荷那么明显，因为一对一束缚之后表面电荷还会剩余一价的总电荷量。

我们也看到，对于 SURF2 模型，选取 $Z_D = -2$ 和 -3 ，电荷反转现象产生的 σ 阈值总是大于 $Z_D = -1$ 的情形，也要大于 SURF1 模型均匀面电荷密度的结果，可以通过比较图 5-2 和图 5-4 看到。所以这也更加印证了对该现象机理的解释，即离散的面电荷 $Z_D = -2, -3$ 可以与外界离子形成很强的局部束缚对，从而减弱了电荷反转。

最后，对模型 SURF2 的模拟结果也可以看到，引入表面电荷离散化可以对双电层结构产生很多意想不到的影响，这和近些年 Calero 和 Faraudo 的研究结果^[107] 也是相互印证的。

5.2.3 SURF3 模型: 带有体积的离散表面电荷

最后考虑更为复杂的 SURF3 模型。该模型不仅对表面电荷进行离散化处理，而且离散表面电荷还额外带有一个球状的直径为 $\tau_D = 0.4nm$ 的凸起。这些凸起可以防止反离子被束缚到距离表面电荷 $\tau = 0.4nm$ 的位置。通过和 SURF2 模型的结果相比较，即通过比较图 5-6 和图 5-4，我们发现该模型下，因为凸起的存在使得束缚对距离增大，从而使得镜像电荷对 ζ -电势的影响显著减弱。我们也发现，这种情况下束缚对不再对电荷反转起抑制作用。实际上，考虑高价的离散面电荷 $Z_D = -2$ 和 -3 ，并考虑较高的表面电荷密度，我们发现镜像电荷可以加强电荷反转。很明显，这是由于镜像电荷等价于加倍了表面电荷密度。

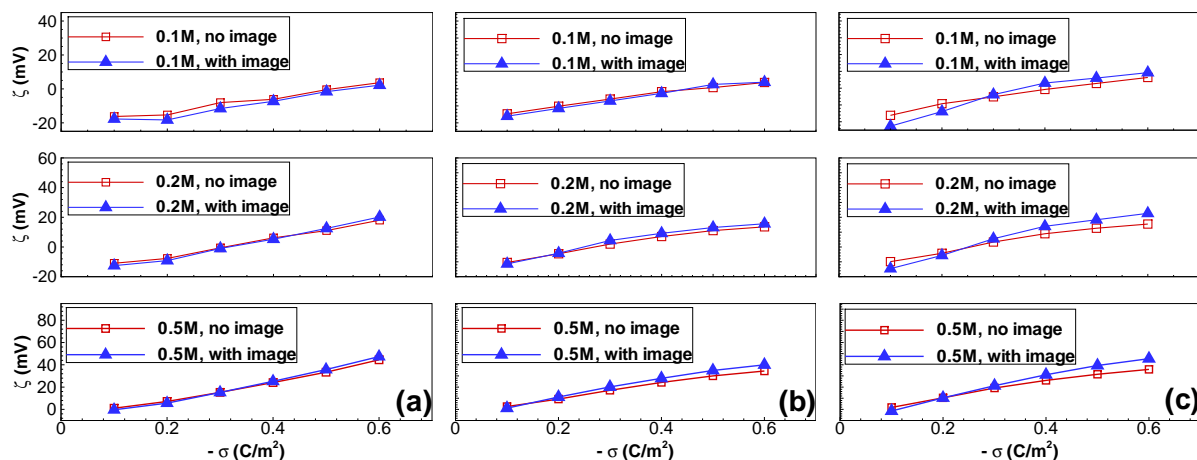


图 5-6 SURF3 模型的 ζ -电势, 对于不同的平均表面电荷密度 σ , 我们分别列出包含以及不包含极化能量的结果。此外, 我们考虑了三种不同的离散表面电荷价数: 左列: $Z_D = -1$; 中列: $Z_D = -2$; 右列: $Z_D = -3$ 。

Fig 5-6 The zeta potential for SURF3 as a function of surface charge density in cases both with and without image charges using two different definitions of the shear plane location. The valence of interfacial ions $Z_D = -1, -2, -3$ from left to right.

同样的, 在图 5-7 中画出了盐浓度 $C = 0.2M$ 以及平均表面电荷密度 $\sigma = -0.6C/m^2$ 参数下的 ICDF 曲线。一样可以看到, 镜像电荷加强了电荷反转。此外, 镜像电荷在该情形下也会把 ICDF 的峰值位置往外稍稍推出一段距离, 这一结论和之前很多计算模拟结果是一致的^[106,108-111]。

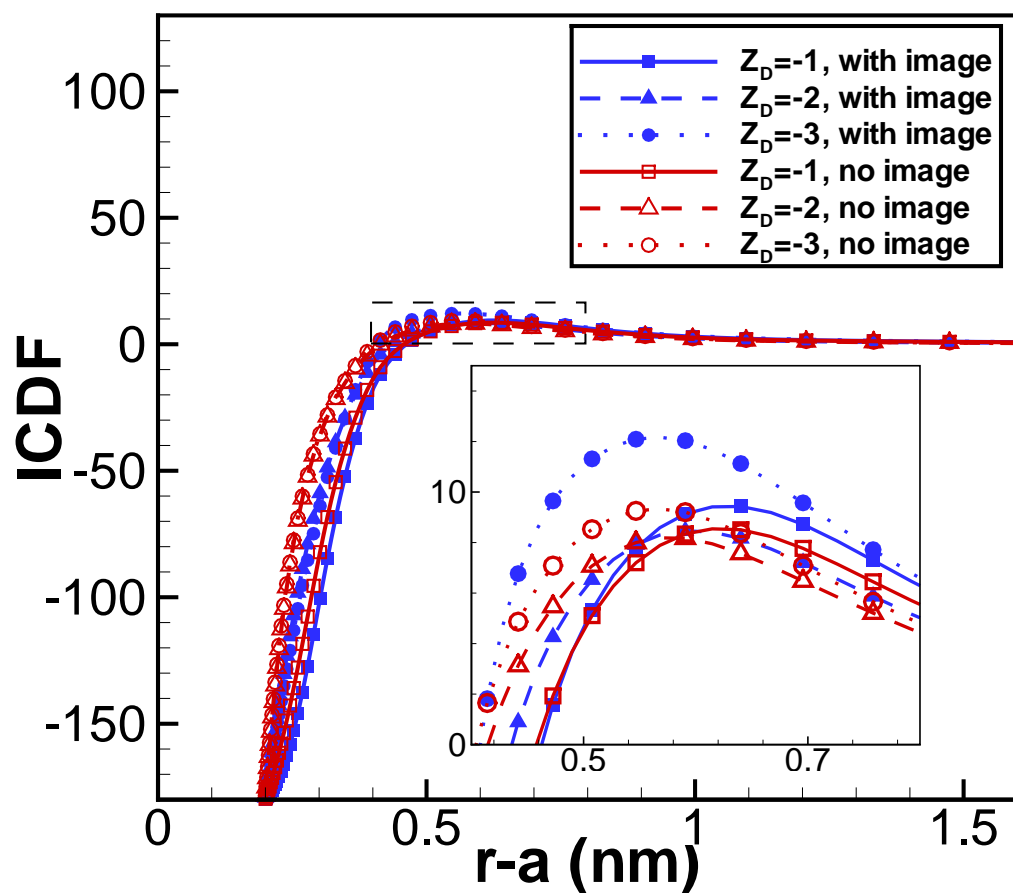


图 5-7 SURF3 模型的电荷累积函数 (ICDFs)。面电荷密度为 $\sigma = -0.6C/m^2$ ，盐浓度为 $C = 0.2M$ 。

Fig 5-7 Model SURF3. The ICDF curves for $Z_D = -1, -2$ and -3 for the cases with and without image charges. Salt concentration $C = 0.2M$ and surface charge density $\sigma = -0.6C/m^2$.

第六章 介电多体效应对纳米颗粒自组装结构的影响

这一章节，将利用前面介绍的混合算法来进行高效的分子动力学模拟，并研究二组态纳米颗粒的自组装结构^[112]。近年来，科学研究已经发现，静电作用对纳米胶体颗粒的自组装，包括胶体聚沉，有很大的影响。尽管在实际系统中，纳米颗粒材料的介电系数往往是与环境不一样的，但是由于理论和计算上的困难，人们在研究纳米颗粒自组装的过程中往往忽略极化效应带来的影响。本节中，我们将在分子动力学模拟中引入前文介绍的混合算法来计算纳米颗粒间静电相互作用，从而等价的把介电多体效应考虑进来。并通过调节不同的介电系数，验证介电多体效应对二组态纳米颗粒自组装结构的重要影响。

6.1 二组态纳米颗粒系统模型及参数设置

本文中所说的二组态纳米颗粒，具体来说，即大小（或带电量）非对称的二种球状纳米颗粒的混合物。一方面，这样的系统由于存在非对称性，其自组装结构相空间会更大，可能的结构会更加丰富；另一方面，由于这样的系统总共也只有两种纳米颗粒，研究起来也足够简单。由于上述原因，二组态纳米颗粒成为一种典型的系统，在近年来受到了广泛的研究^[113-116]。此外，我们选取这个系统来研究的一大重要原因是对于这样的系统，由于其中并不存在电解质盐溶液，即不存在屏蔽效应，介电效应可以得到最大化。而在很多实验中，纳米胶体颗粒往往浸没在电解质盐溶液中，对于那种情况，介电效应会由于离子的屏蔽效应而大大减弱。此外计算模型中，我们也不考虑范德华作用^[117]以及色散力（London dispersion forces）^[118,119]，这些作用要是考虑进来，也会带来复杂的多体效应，但本文侧重点在于静电作用，所以这些相互作用暂时不加入模型中。最后，在计算模型中，纳米颗粒都设定为带有固定的电荷量。而实际上，由于电荷规范化效应（charge regulation），纳米胶体颗粒表面是一种动态的电离平衡状态，这样的描述会比固定电荷量或者固定电势的边界条件更加准确^[120-122]。但假如在分子动力学模拟中加入这一效应，那么本身已经计算量巨大的模拟过程会变得更加复杂和耗时，所以本文对这些效应都不作研究，在计算机建模时就去掉，专注于静电作用中的极化多体效应。这样的模型设置也更方便我们单独去理解极化效应对纳米颗粒自组装结构的影响。

在体系中，溶剂的介电系数统一设为 1。此外，体系中还存在两种胶体纳米颗粒，我们总是令大的胶体颗粒半径为 1，而小的纳米颗粒的半径可以变化。此外，由于小颗粒的极化效应在量级上往往远小于大的胶体颗粒（假如大小颗粒半径比值为 7，则小颗

粒的极化效应对总能量的影响小于百分之一^[66]), 所以令小的胶体颗粒拥有与溶剂相同的介电系数 1, 选取不同的大纳米颗粒的介电系数来研究系统平衡态的不同结构。

在分子动力学模拟的参数选取中, 我们调整大小颗粒的电荷比 Q , 半径比 α , 以及介电系数比 κ 。除了静电作用力, 还加入标准的平移截断的 Lennard-Jones 短程作用力来表示纳米颗粒之间的体积排斥力。

在具体的分子动力学算法中, 首先产生一个随机的纳米颗粒分布, 它们之间没有相互重叠。然后利用常用的 Velocity-Verlet 算法来积分牛顿力学常微分方程组。由于刚开始系统很有可能非常远离平衡态, 所以在开始的 10^5 个时间步, 使用非常小的时间步长 (比如最终时间步长的一百分之一), 并且每隔 5 到 10 个时间步重整化每个纳米颗粒的速度来保证系统一直满足总动量守恒为零且逐渐趋向于平衡态。再之后的 10^5 个时间步, 让系统继续演化并保证它真正进入平衡态。最后达到平衡态之后, 把系统的动力学方程改为郎之万动力学方程, 即算法上在 Velocity-Verlet 的基础上加入所谓的 Langevin Thermostat。物理上, 即引入了温度, 即把模拟的体系, 从统计物理的角度来说, 从微正则系综变成了正则系综。在该动力学下再让系统演化 10^6 个时间步, 并在该段时间步内进行采样来得到所需的统计物理量。

6.2 介电多体效应对自组装结构的影响

6.2.1 电荷对称纳米颗粒自组装: 晶状、片状、以及链状结构

这一节首先考虑电荷对称的二组态纳米颗粒体系, 即令 $Q = 1$ 。我们可以通过调整介电系数比 κ 以及半径比 α 来研究介电系数对不同半径比二组态纳米颗粒自组装结构的影响。

首先, 考虑 $\alpha = 7$ 的情况。在该情况下, 进一步研究三种不同的介电系数比值, 即: $\kappa = 0.1, 1, 10$ 。当 $\kappa = 1$ 时, 即整个体系的介电系数是均匀的, 该系统是一个很好的对比参考系统。考虑温度比较低的情形, 即大小纳米颗粒的束缚能量为 $100K_B T$ 。在该情况下, 自由能中熵的贡献变得非常小, 而系统也会趋向于自组装成相对比较有序的结构。从模拟结果发现, 当介电系数比 $\kappa = 0.1, 1, 10$ 时, 分别在平衡态会得到晶体状堆积的类似 NaCl 结构、六角晶格堆积起来的片状结构、或者是长链状的结构。具体模拟得到的平衡态 snapshot 结构如图 6-1 所示。

从该结果已经可以看到介电多体效应对纳米颗粒自组装结构的重要影响。通过对整个动力学演化过程的研究, 我们发现: 从一开始的随机分布体系开始演化, 首先大、小纳米颗粒会两两形成束缚对, 也就等价于形成了很多个两端不对称的电偶极子。但这和普通的电偶极子不同: 大的纳米颗粒表面还附着有极化电荷, 在距离比较近的时候, 极化电荷产生的电势是和纳米颗粒本身所带自由电荷产生的电势相当的。接下来, 着重

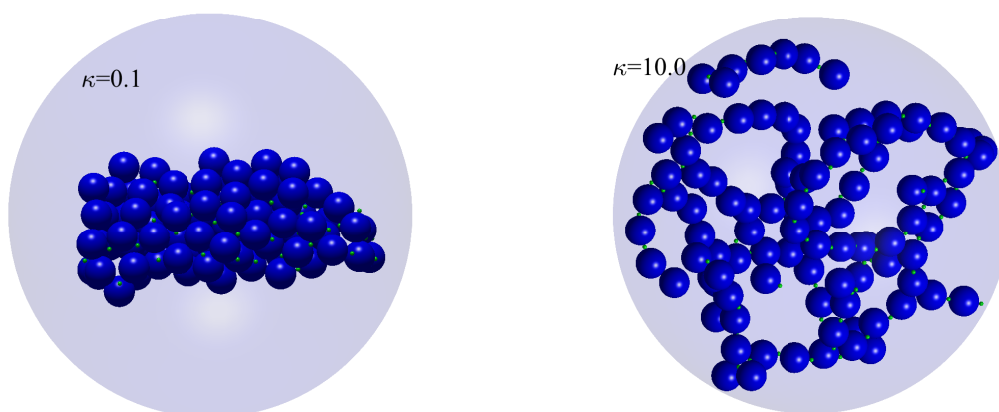


图 6-1 一个典型的介电多体效应对纳米颗粒自组装重要影响的算例。令二组态纳米颗粒的半径比为 7，电荷比为 1，并考虑介电系数比为 0.1 或者 10 这两种情况。我们发现了非常不同的纳米颗粒自组装结构：氯化钠晶体结构与长链状结构。

Fig 6-1 Example of the importance of polarization in the structure of self-assembly. Let size ratio $\alpha = 7$, charge ratio $Q = 1$, and consider the dielectric effect by letting $\kappa = 0.1$ or 10, we get different self-assembled structures, i.e., *NaCl* crystal structure and string structure.

分析 $\kappa = 10$ 时得到的长链状结构：当两个小纳米颗粒吸附在一个大纳米颗粒的南北极两端点处的时候，在该介电系数下，在大纳米颗粒的“南北极”附近将会产生大量的与小纳米颗粒反号的极化面电荷；此外，由于极化电荷的总和必须是电中性的，这也就意味着在大纳米颗粒的“赤道圈”附近会产生与小纳米颗粒同号的极化面电荷，这也就导致大纳米颗粒的赤道圈位置不再有能力吸附小的纳米颗粒，从而只能形成长链状结构。当然，这也同样解释了 $\kappa = 0.1$ 时为什么会形成三维的晶体结构，因为在这种介电系数下大纳米颗粒赤道圈附近的极化电荷是与小纳米颗粒反号的，它会更容易从四面八方束缚住小纳米颗粒。此外，模拟结果不仅表明了对这个二组态模型计算上看到的介电系数对自组装结构的影响，同时也从一定程度上解释了实验上已经看到的纳米颗粒自组装的链状结构^[123-125]。

6.2.2 不同半径比以及介电系数比下的自组装结构

本节讨论更一般的半径比以及介电系数比下的纳米颗粒自组装结构。由于该情形下的参数空间非常大，我们将首先固定电荷比 $Q = 1$ ，然后讨论半径比 α 以及介电系数比 κ 对自组装结构的影响。

通过大量的分子动力学模拟，得到了大范围半径比、介电系数比下的自组装结构 ($\alpha = 1, 2, 3, 7, 10$, $\kappa = 0.1, 1/3, 1/2, 1, 2, 3, 10$)。得到的结构见表 6-1。此外，通过计算

每个结构的键序参量 (bond order parameter)^[126], 鉴定得到了具体每个参数下的胶体颗粒结构, 具体见图 6-2。

表 6-1 不同半径比及介电系数比下的自组装相结构表

Table 6-1 phase structure identification for binary nanoparticle system with different size and dielectric ratio

$\alpha \backslash \kappa$	1/10	1/3	1/2	1	2	3	10
1	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl
2	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl
3	NaCl	NaCl	BCC+NaCl	BCC	BCC+HCP	BCC+HCP	Sheet(HCP)
7	NaCl+BCC	BCC+NaCl	BCC	Sheet(BCC)	Sheet(HCP)+String	String	String
10	BCC+NaCl	BCC	Sheet(BCC)	Sheet(BCC)	String	String	Shrunked String

首先考虑半径比 α 对自组装结构的影响。可以看到, 当 α 增大时, 系统倾向于从三维的晶体构象, 如 NaCl 结构, 体心结构 (BCC), 转化成二维的片状结构, 最后当 α 足够大并配上较大的 κ 时, 会得到一维的链状结构。这一现象和上一节的讨论是自洽的: 较大的半径比以及较大的介电系数比都会加强介电多体效应, 从而更有利于产生低维的结构。

其次考虑介电系数比对自组装结构的影响。可以看到, 当 κ 增大时, 与之前半径比非常类似, 系统倾向于从三维的晶体构象转化成二维的片状结构最后得到一维的链状结构。

最后值得注意的是, 当 $\alpha = \kappa = 10$ 时, 由于该参数下介电效应是最强的, 会得到锯齿状的链结构 (见图 6-3), 而不是简单的长链结构。此外, 我们我们还发现了两种不同的片状晶体结构 (见图 6-4), 一种是 BCC 排布的, 一种是六角晶格 (HCP) 排布的。往往 HCP 排布的链状结构非常的规整, 是一个平滑的平面, 而 BCC 排布的片状结构则会在空间产生一定的扭曲变形。

6.2.3 非对称电荷比下的自组装结构

最后考虑更大的参数空间, 即电荷比也可以是非对称的。在该情形下, 由于参数空间巨大, 我们做了许多模拟来得到各种各样的自组装结构。也需要更多的理论分析来理解所有这些结构的形成机理, 尤其是介电多体效应在其中起到的重要作用。

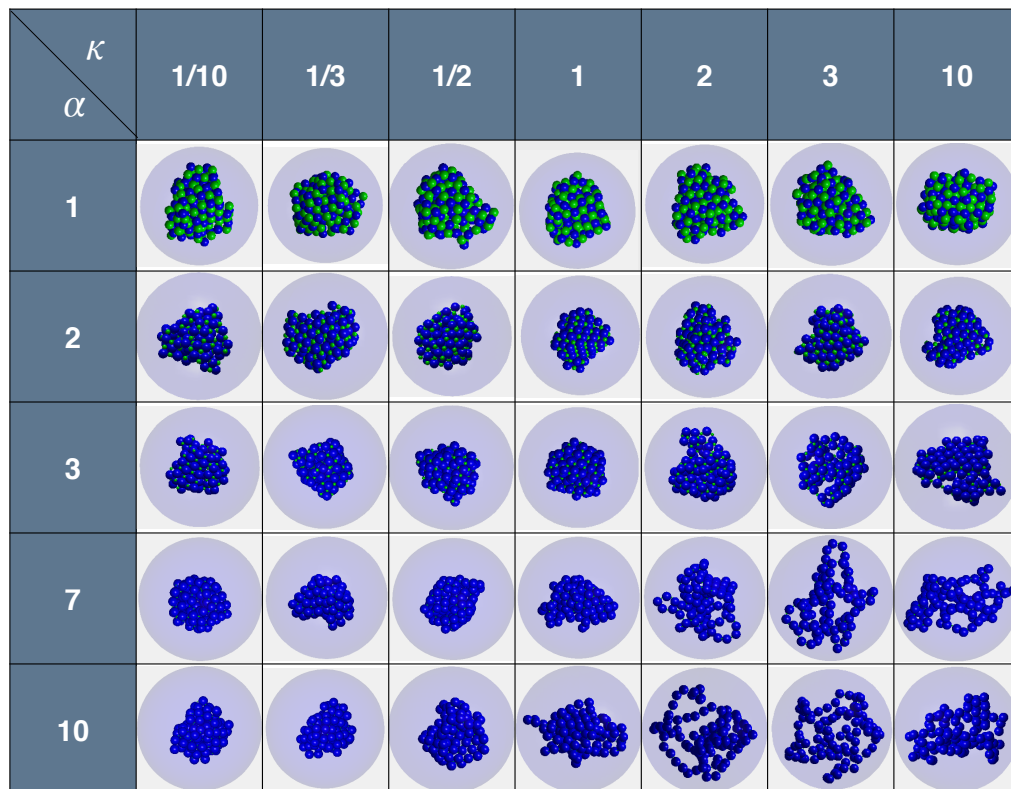


图 6-2 二组态纳米电介质颗粒自组装结构相图。令二组态纳米颗粒的半径比从 1 到 10，同时令介电系数比从 0.1 到 10（电荷比固定为 1）。图中列出了所有得到的平衡态自组装相结构。

Fig 6-2 Detailed phase diagram for binary dielectric nanoparticle self-assembly structures. We vary $\kappa = 0.1 \sim 10$ and $\alpha = 1 \sim 10$. We get an ensemble of self-assembled structures, and list the equilibrium structures.

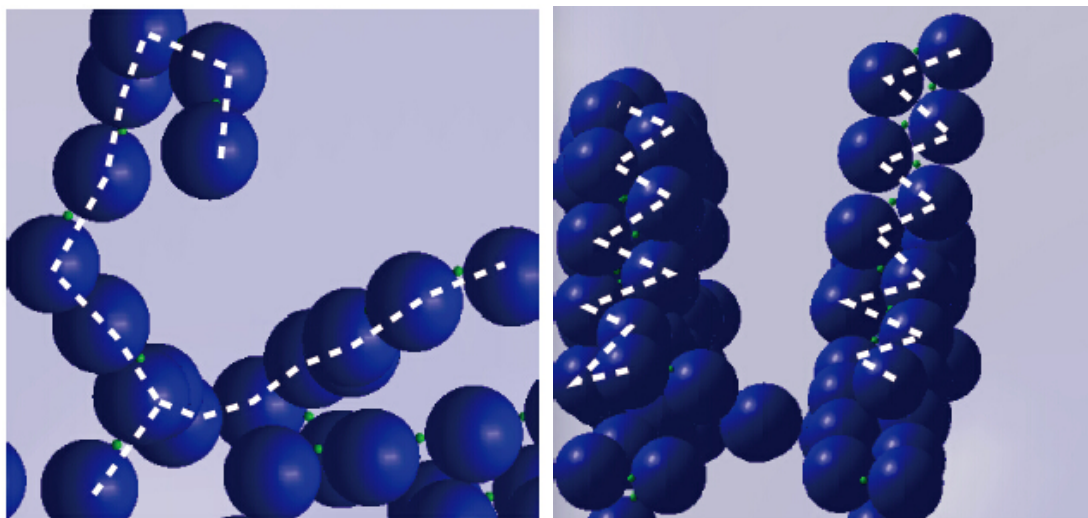


图 6-3 二组态纳米电介质颗粒自组装得到的普通聚合链（左图）及锯齿状聚合链（右图）。

Fig 6-3 Schematic illustration for binary dielectric nanoparticle self-assembly structures. Left: a normal string and right: a shrunk “zig-zag” string.

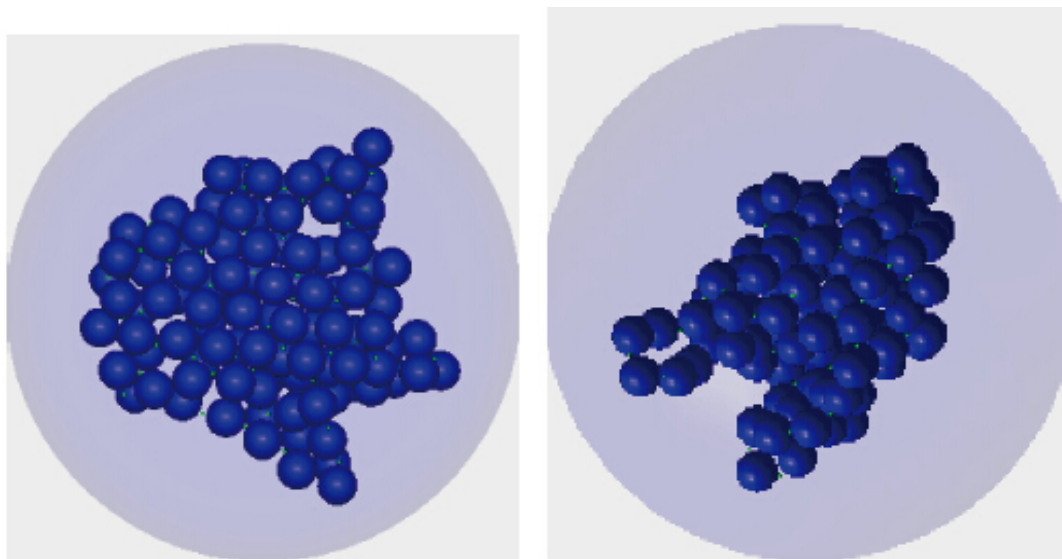


图 6-4 二组态纳米电介质颗粒自组装得到的平整片状聚合结构（左图）及弯曲片状聚合结构（右图）。

Fig 6-4 Schematic illustration for binary dielectric nanoparticle self-assembly structures. Left: a flat sheet and right: a bended sheet.

在本论文中，我们先展示一部分比较特别的自主装结构，具体见图 6-5。模拟发现了巨大的环状结构；在较小的半径比下 ($\alpha = 3$)，通过调高电荷比 $Q = 4$ ，也同样可以得到长链状的结构；同时，也在 κ 较小时得到了各种各样规则的晶状结构。所有这些结构都是在不考虑极化效应的情况下无法得到的新结构。我们还需要更多的研究，可能的话，也想结合实验，来理解它们在实际材料合成及功能中起到的作用。

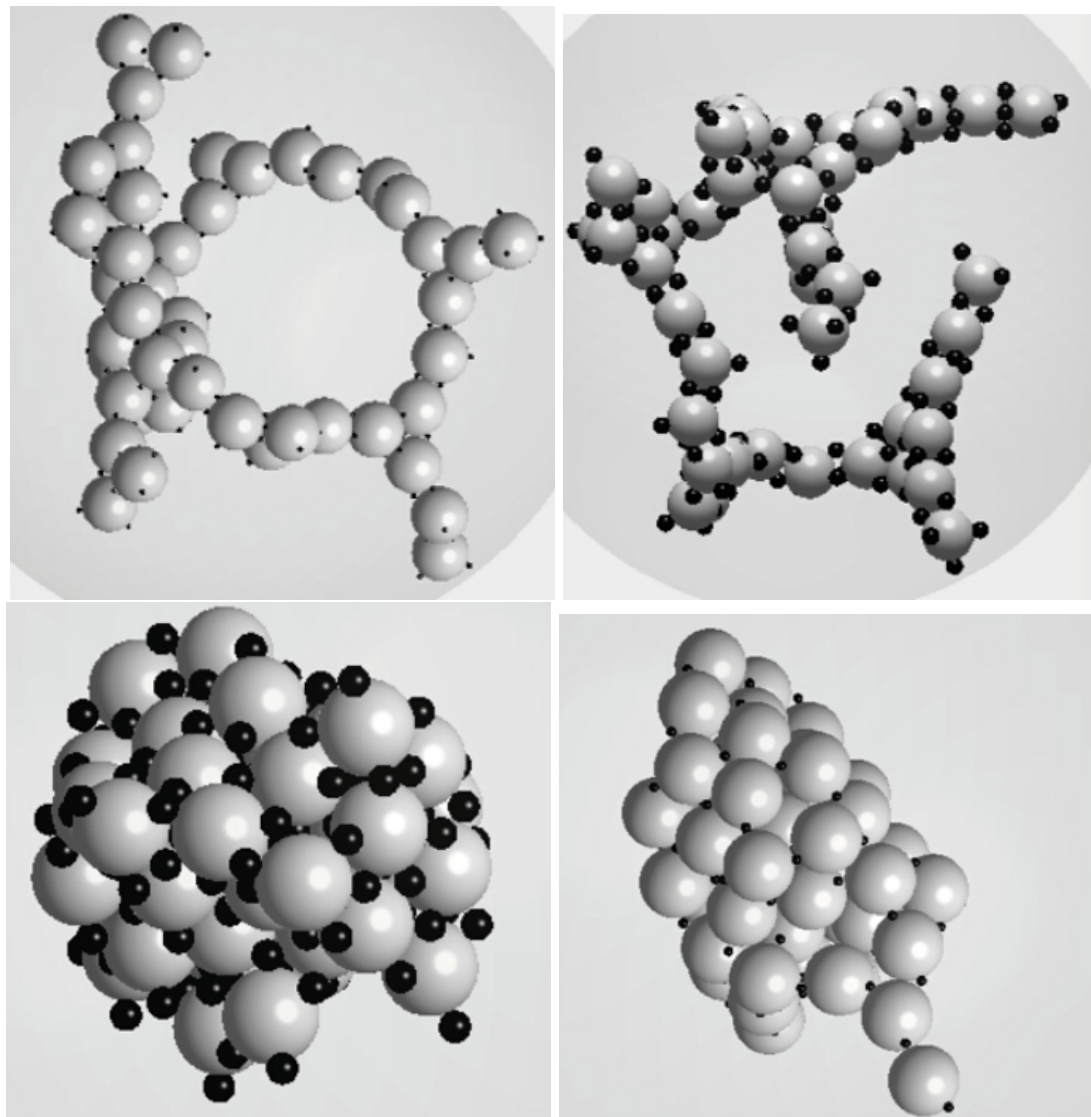


图 6-5 电荷非对称条件下二组态纳米电介质颗粒自组装得到的各种新结构。上左图：环状结构；上右图：半径比为 3 时通过调高电荷比为 $Q = 4$ 同样得到了链状结构；下图：两种新的晶状结构，左为参数 $\alpha = 3, Q = 4, \kappa = 0.1$ ，右为参数 $\alpha = 7, Q = 2, \kappa = 0.1$ 。

Fig 6-5 Schematic illustration for binary dielectric nanoparticle self-assembly structures when $Q \neq 1$. Upper left: a ring; upper right: a chain when $\alpha = 3, Q = 4, \kappa = 10$; bottom: two newly found crystal structures when $\alpha = 3, Q = 4, \kappa = 0.1$ and $\alpha = 7, Q = 2, \kappa = 0.1$, respectively.

全文总结

在本文中,分六个章节介绍了我们关于带电软物质系统计算机模拟快速算法以及介电多体效应研究的工作。其中第一章为绪论部分,第二章至第六章为作者的研究工作。现总结如下:

在第一章,介绍了软凝聚态物质的基本定义,以及其中的科学前沿问题。针对这些问题,进而介绍了近年来比较流行的相关数学模型、以及一些常用的计算机模拟算法。我们重点介绍了原始模型及其相关模拟算法,因为在本文中介绍的新算法都是基于这些基本模型和算法的。

在第二章,首先重温了最基本的对单个球形介电界面的镜像电荷方法。即,单个球的极化电势的镜像电荷表达式。针对实际的数值模拟,我们讨论了对镜像积分线电荷表达式数值高斯积分离散方法,为了保证精度,需要考虑奇异积分的问题,所以首先通过积分变换来去掉了被积函数中的奇异部分。这样可以保证,对于实际的计算机模拟,3~4个点就能提供令人满意的数值精度。其次,对于实际模拟而言,镜像电荷的另一好处就是其作用形式还是库伦作用,所以更进一步,利用了树算法来对蒙特卡洛模拟进行有效的加速。树算法是一种基于八叉树结构的空間两两作用求和快速算法。由于在蒙特卡洛模拟中,每一个迭代步只移动一个粒子,所以我们介绍了近期发展的一种每一迭代步快速本地调整树结构的树算法。从而使得蒙特卡洛算法每一迭代步能量计算的复杂度降为 $\mathcal{O}(\log N)$ 。

在第三章,介绍了处理多电介质界面的两种快速算法。一种是镜像反射法:基于单个球的解析结果,我们让镜像电荷在界面之间进行多次地反射并得到收敛的反射解。进而通过理论分析,得到了镜像电荷反射序列在计算上的收敛速度,并根据收敛速度表达式,在实际模拟中选取比较好的反射截断层数以及每个反射层的镜像电荷离散个数;第二种算法是边界元方法:首先介绍了边界积分表达式的推导过程,从泊松方程出发,最后得到的形式等价于求解一个定义在边界上的物理上称为边界束缚电荷的量。为了求解边界束缚电荷,需要求解一个边界离散的线性方程组,所以边界元方法把三维问题降低到了二维。但是与此同时,其带来的问题是,此二维矩阵是稠密的。计算上,采用迭代的广义最小残量法,其中每一步迭代需要做的稠密矩阵向量乘法运算进而利用了“P3M”方法来加速,从而降低问题的计算复杂度为 $\mathcal{O}(N \log N)$ 。最后,还对这两种算法的精度和效率进行了讨论比较,特别的,还把两种算法都耦合在了蒙特卡洛以及分子动力学模拟方法中,以及不同的边界条件中,并得到了针对复杂胶体系统非常一致的模

拟结果, 进一步验证了两种方法的可行性。

第四章中, 介绍了一种镜像-矩混合方法。这种方法主要用来应对更加困难的多个电介质界面紧密堆积的情况。研究这类问题的原动力, 是来自于如今软物质科学领域非常感兴趣的自组装问题; 当软物质纳米颗粒自主装成大的结构体时, 其组成颗粒之间往往就是紧密堆积的情形。在这种情况下, 介电效应的计算会变得尤其困难, 前面介绍的镜像反射法或者边界元方法都会由于界面靠近的奇异性而变得不收敛或者收敛得非常慢。而针对这一问题我们开发的混合方法, 首先它具有传统矩方法的谱收敛的性质, 其次由于耦合了解析的广义镜像解, 其计算效率可以不受界面靠近时奇异性的影响。本章中, 首先介绍一个新的针对球介质界面解析的广义镜像表达式, 这个表达式给出了任意阶次的静电多级子在一个介质球外的极化镜像电势。进而把这个广义镜像解和传统的矩方法相结合, 解析地去掉了界面靠近时候的数值奇异性, 最终得到了这种快速收敛的混合方法。更进一步的, 在混和算法的具体计算中采用了快速多级子算法来加速计算, 从而可以非常高效的处理紧密堆积电介质界面的情形。

第五章中, 研究了电解质溶液中单个球形电介质胶体球周围的双电层结构。基于原始模型, 进而引入极化效应以及面电荷的三种不同表达形式, 我们研究了镜像电荷、表面电荷离散化、表面粗糙度等因素对于球形带电胶体周围电双层结构的影响。特别的, 我们详细研究了极化效应对胶体周围累积电荷分布函数以及 ζ -电势的影响。发现体斥效应, 极化效应等多体效应, 以及离散表面电荷的价数等参数, 都对电双层结构, 以及电荷反转现象, 有着极其重要的影响。

在第六章, 我们介绍了二组态电介质纳米颗粒的自组装现象。采用分子动力学模拟手段, 着重研究了大小非对称的二组分纳米颗粒系统。计算上, 通过调整大小纳米颗粒的介电系数比、半径比以及电荷量比值, 得到了各种各样的新自组装结构, 比如环状、链状、片状或者是三维紧密排列的氯化钠晶体结构。我们指出, 所有这些结构都和介电多体效应有着密切的关系, 并解释了其中一部分结构从极化效应角度的形成机理。

综合全文的所有内容, 概括如下: 首先, 我们开发出了带电软物质计算机模拟中针对电介质单界面或多界面问题快速求解静电泊松方程的一整套快速算法体系。体系主要涉及了解析的镜像电荷方法, 数值的边界元方法, 以及半解析的镜像-矩混合谱方法, 这些算法进而结合树算法、快速多级子算法或者 Ewald 算法加速求解, 从而得到了很好的接近线性 (或线性) 的计算复杂度, 从而可以研究一大类带有电介质界面的软物质体系, 包括球形、一般形状、紧密堆积球形界面等情形; 其次, 我们利用这些算法进行了单个球形电介质界面附近双电层结构的蒙特卡洛模拟研究, 发现了极化效应对双电层结构, 电动电势, 特别是电荷反转现象的重要影响, 尤其是表面电荷的具体模型细节会很大程度上改变双电层的结构, 因为在带电界面附近, 多体关联尤其复杂和重要;

最后，我们利用蒙特卡洛模拟研究了一类二组态纳米颗粒的自组装结构，通过引入电介质界面，展示了极化多体效应对纳米颗粒自组装结构的重要影响，同时也对其中一些结构的形成机理在极化作用的层面进行了分析。

参考文献

- [1] D. F. Evans and H. Wennerström. *The colloidal domain : where physics, chemistry, biology, and technology meet*. VCH Publishers : Wiley-VCH, **1994**.
- [2] B. Derjaguin and L. Landau. “A theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and the coalescence of strongly charged particles in electrolytic solution”. *Acta Phys.-Chim. USSR*, **1941**, 14: 633–662.
- [3] E. J. W. Verwey and J. T. G. Overbeek. *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. Amsterdam: Elsevier, **1948**.
- [4] A. Khan, K. Fontell and B. Lindman. “Liquid crystallinity in systems of magnesium and calcium surfactants: Phase diagrams and phase structures in binary aqueous systems of magnesium and calcium di-2-ethylhexylsulfosuccinate”. *Journal of colloid and interface science*, **1984**, 101(1): 193–200.
- [5] C. Kang and A. Khan. “Self-assembly in systems of didodecyldimethylammonium surfactants: binary and ternary phase equilibria and phase structures with sulphate, hydroxide, acetate, and chloride counterions”. *Journal of colloid and interface science*, **1993**, 156(1): 218–228.
- [6] D. G. Grier. “Colloids: A surprisingly attractive couple”. *Nature*, **1998**, 393(6686): 621–623.
- [7] B. Tata, M. Rajalakshmi and A. K. Arora. “Vapor-liquid condensation in charged colloidal suspensions”. *Physical review letters*, **1992**, 69(26): 3778.
- [8] K. Ito, H. Yoshida and N. Ise. “Void structure in colloidal dispersions”. *Science-AAAS-Weekly Paper Edition-including Guide to Scientific Information*, **1994**, 263(5143): 66–67.
- [9] A. E. Larsen and D. G. Grier. “Like-charge attractions in metastable colloidal crystallites”. *Nature*, **1997**, 385: 230–233.
- [10] N. Metropolis *et al.* “Equation of State Calculations by Fast Computing Machines”. *J. Chem. Phys.* **1953**, 21: 1087.

- [11] W. Wood and F. Parker. “*Monte Carlo Equation of State of Molecules Interacting with the Lennard-Jones Potential. I. A Supercritical Isotherm at about Twice the Critical Temperature*”. *The Journal of Chemical Physics*, **1957**, 27(3): 720–733.
- [12] A. R. Leach. *Molecular Modelling: Principles and Applications*. Prentice Hall, **2001**.
- [13] T. Schlick. *Molecular Modeling and Simulation: An Interdisciplinary Guide*. Springer, **2002**.
- [14] W. G. McMillan and J. E. Mayer. “*The Statistical Thermodynamics of Multicomponent Systems*”. *J. Chem. Phys.* **1945**, 13: 276.
- [15] T. L. Hill. *An Introduction to Statistical Thermodynamics*. Dover Publications, New York, **1986**.
- [16] P. Linse. “*Simulation of charged colloids in solution*”. *Adv. Polym. Sci.* **2005**, 185: 111–162.
- [17] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulations of Liquids*. Oxford: Oxford University Press, **1987**.
- [18] L. Bhuiyan, V. Vlachy and C. Outhwaite. “*Understanding polyelectrolyte solutions: macroion condensation with emphasis on the presence of neutral co-solutes*”. *International Reviews in Physical Chemistry*, **2002**, 21(1): 1–36.
- [19] L. Belloni. “*Colloidal interactions*”. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **2000**, 12(46): R549.
- [20] V. Vlachy. “*Ionic effects beyond Poisson–Boltzmann theory*”. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1999**, 50: 145–165.
- [21] J.-P. Hansen and H. Löwen. “*Effective interactions between electric double layers*”. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2000**, 51: 209–242.
- [22] E. Allahyarov, I. d’Amico and H. Löwen. “*Attraction between like-charged macroions by Coulomb depletion*”. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 81(6): 1334.
- [23] J. Z. Wu, D. Bratko and J. M. Prausnitz. “*Interaction between like-charged colloidal spheres in electrolyte solutions*”. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1998**, 95: 15169–15172.
- [24] P. Linse and V. Lobaskin. “*Electrostatic attraction and phase separation in solutions of like-charged colloidal particles*”. *The Journal of Chemical Physics*, **2000**, 112: 3917.

- [25] J. Z. Wu *et al.* “Monte Carlo simulation for the potential of mean force between ionic colloids in solutions of asymmetric salts”. *J. Chem. Phys.* **1999**, 111(15): 7084–7094.
- [26] V. Lobaskin, A. Lyubartsev and P. Linse. “Effective macroion-macroion potentials in asymmetric electrolytes”. *Phys. Rev. E*, **2001**, 63: 020401.
- [27] R. Kjellander and S. Marčelja. “Correlation and image charge effects in electric double layers”. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 112: 49–53.
- [28] R. van Roij and J.-P. Hansen. “Van der Waals–Like Instability in Suspensions of Mutually Repelling Charged Colloids”. *Physical review letters*, **1997**, 79(16): 3082.
- [29] Y. Levin. “Electrostatic corrections: from plasma to biology”. *Rep. Prog. Phys.* **2002**, 65: 1577–1632.
- [30] R. van Roij, M. Dijkstra and J.-P. Hansen. “Phase diagram of charge-stabilized colloidal suspensions: van der Waals instability without attractive forces”. *Physical Review E*, **1999**, 59(2): 2010.
- [31] P. B. Warren. “A theory of void formation in charge-stabilized colloidal suspensions at low ionic strength”. *The Journal of Chemical Physics*, **2000**, 112(10): 4683–4698.
- [32] A. Naji and R. R. Netz. “Attraction of like-charged macroions in the strong-coupling limit”. *The European Physical Journal E*, **2004**, 13(1): 43–59.
- [33] R. Messina, C. Holm and K. Kremer. “Ground state of two unlike charged colloids: An analogy with ionic bonding”. *EPL (Europhysics Letters)*, **2000**, 51(4): 461.
- [34] R. Messina, C. Holm and K. Kremer. “Strong attraction between charged spheres due to metastable ionized states”. *Physical review letters*, **2000**, 85(4): 872.
- [35] L. Guldbrand *et al.* “Electrical double layer forces. A Monte Carlo study”. *J. Chem. Phys.* **1984**, 80: 2221.
- [36] W. M. Gelbart *et al.* “DNA-inspired electrostatics”. *Phys. Today*, **2000**, 53: 38–44.
- [37] A. Y. Grosberg, T. T. Nguyen and B. I. Shklovskii. “The physics of charge inversion in chemical and biological systems”. *Rev. Mod. Phys.* **2002**, 74: 329–345.
- [38] F. J. Solis and M. O. de la Cruz. “Attractive interactions between rodlike polyelectrolytes: polarization, crystallization, and packing”. *Physical Review E*, **1999**, 60(4): 4496.

- [39] M. J. Stevens. “*Bundle binding in polyelectrolyte solutions*”. *Physical review letters*, **1999**, 82(1): 101.
- [40] R. G. Winkler, M. Gold and P. Reineker. “*Collapse of polyelectrolyte macromolecules by counterion condensation and ion pair formation: a molecular dynamics simulation study*”. *Physical review letters*, **1998**, 80(17): 3731.
- [41] M. J. Stevens. “*Simple simulations of DNA condensation*”. *Biophysical journal*, **2001**, 80(1): 130–139.
- [42] P. P. Ewald. “*Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale*”. *Ann. Phys.* **1921**, 369: 253–287.
- [43] T. A. Darden, D. M. York and L. G. Pedersen. “*Particle mesh Ewald: an $N\log(N)$ method for Ewald sums in large systems*”. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98: 10089–10092.
- [44] J. Shimada, H. Kaneko and T. Takada. “*Efficient calculations of Coulombic interactions in biomolecular simulations with periodic boundary conditions*”. *J. Comput. Chem.* **1993**, 14: 867–878.
- [45] A. Appel. “*An efficient program for many-body simulations*”. *SIAM J. Sci. Comput.* **1985**, 6: 85–103.
- [46] J. Barnes and P. Hut. “*A hierarchical $O(N\log N)$ force-calculation algorithm*”. *Nature*, **1986**, 324: 446–449.
- [47] L. Greengard and V. Rokhlin. “*A new version of the Fast Multipole Method for the Laplace equation in three dimensions*”. *Acta Numerica*, **1997**, 6: 229–269.
- [48] H. Cheng, L. Greengard and V. Rokhlin. “*A fast adaptive multipole algorithm in three dimensions*”. *J. Comput. Phys.* **1999**, 155: 468–498.
- [49] L. Ying, G. Biros and D. Zorin. “*A kernel-independent adaptive fast multipole algorithm in two and three dimensions*”. *J. Comput. Phys.* **2004**, 196: 591–626.
- [50] J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics (3rd Edition)*. New York: John Wiley & Sons, **2001**.
- [51] J. G. Kirkwood. “*Theory of solutions of molecules containing widely separated charges with special applications to zwitterions*”. *J. Chem. Phys.* **1934**, 2: 351–361.
- [52] I. V. Lindell. “*Electrostatic image theory for the dielectric sphere*”. *Radio Sci.* **1992**, 27: 1–8.

- [53] W. T. Norris. “*Charge images in a dielectric sphere*”. *IEE Proc.-Sci. Meas. Technol.* **1995**, 142: 142–150.
- [54] G. Iversen, Y. I. Kharkats and J. Ulstrup. “*Simple dielectric image charge models for electrostatic interactions in metalloproteins*”. *Mol. Phys.* **1998**, 94: 297–306.
- [55] W. Cai, S. Deng and D. Jacobs. “*Extending the fast multipole method to charges inside or outside a dielectric sphere*”. *J. Comput. Phys.* **2007**, 223: 846–864.
- [56] C. Neumann. “*Hydrodynamische Untersuchungen: Nebst einem Anhang über die Probleme der Elektrostatik und der magnetischen Induktion*”. Teubner, Leipzig, **1883**: 279–282.
- [57] Ed. by W. R. Stone. “*Application of the image concept in electromagnetism*”. In: *The Review of Radio Science 1990-1992*. Oxford University Press, Oxford, **1993**: 107–126.
- [58] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding molecular simulation: From algorithms to applications*. Academic Press, New York, **2002**.
- [59] Z. H. Duan and R. Krasny. “*An Ewald summation based multipole method*”. *J. Chem. Phys.* **2000**, 113: 3492–3495.
- [60] Z. H. Duan and R. Krasny. “*An adaptive treecode for computing nonbonded potential energy in classical molecular systems*”. *J. Comput. Chem.* **2001**, 22: 184–195.
- [61] K. Lindsay and R. Krasny. “*A particle method and adaptive treecode for vortex sheet motion in 3-D flow*”. *J. Comput. Phys.* **2001**, 172: 879–907.
- [62] P. Li, H. Johnston and R. Krasny. “*A Cartesian treecode for screened Coulomb interactions*”. *J. Comput. Phys.* **2009**, 228: 3858–3868.
- [63] Z. Xu, X. Cheng and H. Yang. “*Treecode-based generalized Born method*”. *J. Chem. Phys.* **2011**, 134: 064107.
- [64] H. Boroudjerdi *et al.* “*Statics and dynamics of strongly charged soft matter*”. *Phys. Rep.* **2005**, 416: 129–199.
- [65] Z. Gan *et al.* “*Comparison of efficient techniques for the simulation of dielectric objects in electrolytes*”. *Journal of Computational Physics*, **2015**, 291: 317–333. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021999115001667>.
- [66] K. Barros, D. Sinkovits and E. Luijten. “*Efficient and accurate simulation of dynamic dielectric objects*”. **2014**, 140: 064903.

- [67] K. Barros and E. Luijten. “*Dielectric effects in the self-assembly of binary colloidal aggregates*”. **2014**, 113: 017801.
- [68] L. D. Landau, E. M. Lifshitz and L. P. Pitaevski. *Electrodynamics of Continuous Media*. Butterworth-Heinemann, **1993**.
- [69] J. Liang and S. Subramaniam. “*Computation of Molecular Electrostatics with Boundary Element Methods*”. **1997**, 73(4): 1830–1841.
- [70] Y. Saad and M. H. Schultz. “*GMRES: A generalized minimal residual algorithm for solving nonsymmetric linear systems*”. *SIAM Journal on scientific and statistical computing*, **1986**, 7(3): 856–869.
- [71] R. W. Hockney and J. W. Eastwood. *Computer simulation using particles*. Taylor & Francis, **1988**.
- [72] E. Pollock and J. Glosli. “*Comments on PPPM, FMM, and the Ewald method for large periodic Coulombic systems*”. *Comput. Phys. Commun.* **1996**, 95: 93–110.
- [73] L. Greengard. *The Rapid Evaluation of Potential Fields in Particle Systems*. MIT Press, Cambridge, **1987**.
- [74] M. Hoyles, S. Kuyucak and S.-H. Chung. “*Solutions of Poisson’s equation in channel-like geometries*”. **1998**, 115(1): 45–68.
- [75] R. Allen, J.-P. Hansen and S. Melchionna. “*Electrostatic potential inside ionic solutions confined by dielectrics: a variational approach*”. **2001**, 3(19): 4177–4186.
- [76] J.-L. Guermond. “*Numerical quadratures for layer potentials over curved domains in \mathbb{R}^3* ”. **1992**, 29(5): 1347–1369.
- [77] J. P. Bardhan *et al.* “*Numerical integration techniques for curved-element discretizations of molecule-solvent interfaces*”. **2007**, 127: 014701.
- [78] C. Berti *et al.* “*Comparison of three-dimensional Poisson solution methods for particle-based simulation and inhomogeneous dielectrics*”. *Phys. Rev. E*, **2012**, 86: 011912.
- [79] A. P. dos Santos, A. Bakhshandeh and Y. Levin. “*Effects of the dielectric discontinuity on the counterion distribution in a colloidal suspension*”. *J. Chem. Phys.* **2011**, 135: 044124.
- [80] Z. Xu. “*A fast algorithm for treating dielectric discontinuities in charged spherical colloids*”. *Interdisp. Sci. Comput. Life Sci.* **2012**, 4: 19–26.

- [81] Z. Xu. “Electrostatic interaction in the presence of dielectric interfaces and polarization-induced like-charge attraction”. *Phys. Rev. E*, **2013**, 87: 013307.
- [82] D. Gillespie, M. Valiskó and D. Boda. “Density functional theory of the electrical double layer: the RFD functional”. **2005**, 17(42): 6609–6626. <http://stacks.iop.org/0953-8984/17/i=42/a=002>.
- [83] S. Asakura and F. Oosawa. “On interaction between two bodies immersed in a solution of macromolecules”. **1954**, 22: 1255–1256.
- [84] S. Asakura and F. Oosawa. “Interaction between particles suspended in solutions of macromolecules”. **1958**, 33(126): 183–192. <http://dx.doi.org/10.1002/pol.1958.1203312618>.
- [85] Z. Gan and Z. Xu. “Efficient implementation of the Barnes–Hut octree algorithm for Monte Carlo simulations of charged systems”. *Sci. China Math.* **2014**, 57(1): 1331–1340.
- [86] Z. Gan *et al.* “A hybrid method for systems of closely spaced dielectric spheres and ions”. *SIAM Journal on Scientific Computing*, **accepted**.
- [87] D. R. McKenzie, R. C. McPhedran and G. H. Derrick. “The conductivity of lattices of spheres. II. The body centred and face centred cubic lattices”. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, **1978**, 362(1709): 211–232.
- [88] R. C. McPhedran and D. R. McKenzie. “The conductivity of lattices of spheres. I. The simple cubic lattice”. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, **1978**, 359(1696): 45–63.
- [89] A. S. Sangani and A. Acrivos. “The effective conductivity of a periodic array of spheres”. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, **1983**, 386(1791): 263–275.
- [90] K. Hinsén and B. Felderhof. “Dielectric constant of a suspension of uniform spheres”. *Physical Review B*, **1992**, 46(20): 12955.
- [91] L. Greengard and M. Moura. “On the numerical evaluation of electrostatic fields in composite materials”. *Acta Numerica*, **1994**, 3: 379–410.
- [92] L. Rayleigh. “LVI. On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of a medium”. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, **1892**, 34(211): 481–502.

- [93] R. J. Tough and A. J. Stone. “*Properties of the regular and irregular solid harmonics*”. *Journal Of Physics A: Mathematical And General*, **1977**, 10(8): 1261.
- [94] O. Kellogg. *Foundations of Potential Theory*, 1953. Dover, New York.
- [95] P. Wallace. *Mathematical Analysis of Physical Problems*. 1984. Dover Publications, New York, NY.
- [96] H. Cheng. “*On the method of images for systems of closely spaced conducting spheres*”. *SIAM J. Appl. Math.* **2000**, 61: 1324–1337.
- [97] L. Poladian. “*General theory of electrical images in sphere pairs*”. *Q. J. Appl. Math.* **1988**, 41: 395–417.
- [98] L. F. A. Arbogast. *Du Calcul des derivations*, **1800**.
- [99] L. C. Biedenharn, J. D. Louck and P. A. Carruthers. *Angular momentum in quantum physics: theory and application*. Addison-Wesley Reading, MA, **1981**.
- [100] Z. Gimbutas and L. Greengard. “*Fast multi-particle scattering: a hybrid solver for the Maxwell equations in microstructured materials*”. *J. Comput. Phys.* **2013**, 232: 22–32.
- [101] A. J. Hesford *et al.* “*A mesh-free approach to acoustic scattering from multiple spheres nested inside a large sphere by using diagonal translation operators*”. *J. Acoust. Soc. Am.* **2010**, 127: 850–861.
- [102] Z. Gan, X. Xing and Z. Xu. “*Effects of image charges, interfacial charge discreteness, and surface roughness on the zeta potential of spherical electric double layers*”. *J. Chem. Phys.* **2012**, 137: 034708.
- [103] S. Madurga *et al.* “*Ion binding to polyelectrolytes: Monte Carlo simulations versus classical mean field theories*”. *Theor. Chem. Acc.* **2009**, 123: 127–135.
- [104] Z. Gan and Z. Xu. “*Multiple-image treatment of induced charges in Monte Carlo simulations of electrolytes near a spherical dielectric interface*”. *Phys. Rev. E*, **2011**, 84: 016705.
- [105] R. Messina. “*Image charges in spherical geometry: Application to colloidal systems*”. *J. Chem. Phys.* **2002**, 117: 11062.
- [106] G. M. Torrie, J. P. Valleau and G. N. Patey. “*Electrical double layers. II. Monte Carlo and HNC studies of image effects*”. *J. Chem. Phys.* **1982**, 76: 4615–4622.

- [107] C. Calero and J. Faraudo. “*The interaction between electrolyte and surfaces decorated with charged groups: A molecular dynamics simulation study*”. *J. Chem. Phys.* **2010**, 132: 024704.
- [108] M. M. Hatlo and L. Lue. “*The role of image charges in the interactions between colloidal particles*”. *Soft Matter*, **2008**, 4: 1582–1596.
- [109] Z. Y. Wang and Y. Q. Ma. “*Monte Carlo determination of mixed electrolytes next to a planar dielectric interface with different surface charge distributions*”. *J. Chem. Phys.* **2009**, 131: 244715.
- [110] Z. Y. Wang and Y. Q. Ma. “*Impact of head group charges, ionic sizes, and dielectric images on charge inversion: A Monte Carlo simulation study*”. *J. Phys. Chem. B*, **2010**, 114: 13386–13392.
- [111] Z. Y. Wang and Y. Q. Ma. “*Insight from Monte Carlo simulations on charge inversion of planar electric double layers in mixtures of asymmetric electrolytes*”. *J. Chem. Phys.* **2010**, 133: 064704.
- [112] Z. Gan *et al.* “*Self-assembly of dielectric colloidal aggregates: a Molecular Dynamics Study*”. **In preparing.**
- [113] M. E. Leunissen *et al.* “*Ionic colloidal crystals of oppositely charged particles*”. *Nature*, **2005**, 437(7056): 235–240.
- [114] S. R. Van Tomme *et al.* “*Effect of particle size and charge on the network properties of microsphere-based hydrogels*”. *European journal of pharmaceuticals and biopharmaceutics*, **2008**, 70(2): 522–530.
- [115] J. M. Romero-Enrique *et al.* “*Coexistence and Criticality in Size-Asymmetric Hard-Core Electrolytes*”. *Phys. Rev. Lett.* 2000-11: 4558–4561. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.85.4558>.
- [116] J. Liu and E. Luijten. “*Stabilization of Colloidal Suspensions by Means of Highly Charged Nanoparticles*”. *Phys. Rev. Lett.* 2004-12: 247802. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.93.247802>.
- [117] J. N. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, **2010**.
- [118] H.-Y. Kim *et al.* “*Van der Waals forces between nanoclusters: importance of many-body effects*”. *The Journal of chemical physics*, **2006**, 124(7): 074504.

- [119] M. W. Cole *et al.* “Many-body van der Waals forces involving chains”. *Journal of Nanophotonics*, **2010**, 4(1): 041560–041560.
- [120] B. W. Ninham and V. A. Parsegian. “Electrostatic potential between surfaces bearing ionizable groups in ionic equilibrium with physiologic saline solution”. *Journal of theoretical biology*, **1971**, 31(3): 405–428.
- [121] D. Y. Chan and D. J. Mitchell. “The free energy of an electrical double layer”. *Journal of colloid and interface science*, **1983**, 95(1): 193–197.
- [122] I. Popa *et al.* “Importance of charge regulation in attractive double-layer forces between dissimilar surfaces”. *Physical review letters*, **2010**, 104(22): 228301.
- [123] S. Lin *et al.* “One-Dimensional Plasmon Coupling by Facile Self-Assembly of Gold Nanoparticles into Branched Chain Networks”. *Advanced materials*, **2005**, 17(21): 2553–2559.
- [124] J. Liao *et al.* “Self-assembly of length-tunable gold nanoparticle chains in organic solvents”. *Applied Physics A*, **2003**, 76(4): 541–543.
- [125] Z. Tang, N. A. Kotov and M. Giersig. “Spontaneous organization of single CdTe nanoparticles into luminescent nanowires”. *Science*, **2002**, 297(5579): 237–240.
- [126] P. J. Steinhardt, D. R. Nelson and M. Ronchetti. “Bond-orientational order in liquids and glasses”. *Physical Review B*, **1983**, 28(2): 784.

攻读学位期间发表的学术论文

- [1] 第一作者. Self-assembly of dielectric colloidal aggregates: a Molecular Dynamics Study[J]. In preparing.
- [2] 第二作者. Electrostatics with salt concentration dependent dielectrics: Monte Carlo simulations study[J]. In preparing.
- [3] 第一作者. A hybrid method for systems of closely spaced dielectric spheres and ions[J]. SIAM Journal on Scientific Computing, accepted.
- [4] 第一作者. Comparison of efficient techniques for the simulation of dielectric objects in electrolytes[J]. Journal of Computational Physics, 291(2015), 317-333.
- [5] 第一作者. Efficient implementation of the Barnes-Hut octree algorithm for Monte Carlo simulations of charged systems[J]. Science China Mathematics, 57(2014), 1331-1340.
- [6] 第一作者. Effects of image charges, interfacial charge discreteness, and surface roughness on the zeta potential of spherical electric double layers[J]. Journal of Chemical Physics, 137(2012), 034708.
- [7] 第一作者. Multiple-image treatment of induced charges in Monte Carlo simulations of electrolytes near a spherical dielectric interface [J]. Physical Review E, statistical, nonlinear, and soft matter physics, 84(2011), 016705.