

常曲率双环面上的球堆积

曹博涵

南开大学物理科学学院, 天津 300071*

本文研究了亏格为 2 的常负曲率闭曲面上 LJ 势球的堆积问题, 分别使用了蒙特卡洛算法和朗之万动力学进行模拟退火。亏格为 2 的常负曲率闭曲面以洛伦兹空间中“球面”上的“正三角形”为基础, 通过闭曲面多边形表示构造周期性边界完成闭合。研究得到了不同密度、曲率下相的分布情况以及系统的缺陷情况。

Keywords: 负曲率、闭曲面、蒙特卡洛算法、球堆积问题、朗之万动力学

I. 简介

寻找空间中一组几何对象的最优分布的问题, 即所谓堆积问题, 对理解凝聚态物质结构有重要意义。以往的研究聚焦在三维硬球上, 例如通过研究两种不同硬球的堆积问题解释合金的结构 [1]。随着碳纳米管 [2] 等二维材料研究的兴起, 研究二维表面的球堆积问题对解释这些二维材料的性质具有重要的意义。Fu Lin 等人研究了圆柱受限下的硬球堆积问题 [3], Zakharov 将受限改为柔性圆柱网络结构, 研究了其上位错对的性质 [4]。柔性圆柱网络结构中闭合约束与高斯曲率均参与了相互作用, 给模型带来了特殊的性质。

高斯曲率恒定的闭曲面是一种特殊的二维流形。由于是闭曲面, 不需要考虑特殊的边界条件, 而闭合约束也会给曲面带来特殊的性质。常曲率避免了由于曲率不均造成的特殊性质, 更有利于研究拓扑带来的性质。一些对负曲率的双曲空间的模拟研究了双曲空间上物理量的性质 [5], 本文聚焦于一种常负曲率的曲面——亏格为 2 的双环面。由于根据希尔伯特定理, 常负曲率的曲面无法嵌入三维空间, 本文使用了洛伦兹空间上的“球面” [6] 上的八边形作为基本模型, 依据闭曲面分类定理 [7] 通过周期性边界条件实现曲面闭合。

模拟同时采用蒙特卡洛和分子动力学算法 [8], 在 NVT 系综下进行模拟退火结晶, 采用单元列表进行存储, 对二者结果进行了对比。所有物理量均采用 LJ 单位制, 讨论了不同粒子密度、不同曲率下的结构及相图。本文实物图均使用 OVITO [9] 绘制。研究对比了两种算法之间的区别, 得到了相比比例随密度、曲率的变化, 研究了系统的几种典型的缺陷。

II. 基本模型

A. 双曲面模型

三维洛伦兹空间 L^3 是装备了洛伦兹内积的三维线性空间。设 $\mathbf{a} = (x_1, y_1, z_1) \in L^3$ 、 $\mathbf{b} = (x_2, y_2, z_2) \in L^3$, 其内积为

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = x_1 x_2 + y_1 y_2 - z_1 z_2. \quad (1)$$

由此可以自然导出范数 $\|\mathbf{r}\| = \sqrt{\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}}$ 。 L^3 上常负曲率的双曲面 (上半部分, 以下简称曲面) 是集合

$$\Sigma = \left\{ \mathbf{r} = (x, y, z) \in L^3 \mid \|\mathbf{r}\|^2 = \frac{1}{K}, z > 0 \right\}, \quad (2)$$

其中, 高斯曲率 $K = -1/t^2$ 。由于 $z = \sqrt{x^2 + y^2 + t^2}$ 是单射, 故可以选取 (x, y) 为曲线坐标, 而省略 z 坐标。

可以证明 [6], 过原点的平面与曲面的交线为测地线, 反之亦然。因此任意测地线可以表示为过原点的平面与曲面的交线,

$$L = S \cap \Sigma, S = \{(x, y, z) \in L^3 \mid z = Ax + By\}, \quad (3)$$

* 2110313@mail.nankai.edu.cn

并由参数 A 、 B 标记。设测地线经过两点 (x_1, y_1, z_1) 、 (x_2, y_2, z_2) ，则参数 A 、 B 可以表示为

$$A = \frac{z_1 y_2 - y_1 z_2}{x_1 y_2 - y_1 x_2}, B = \frac{x_1 z_2 - z_1 x_2}{x_1 y_2 - y_1 x_2}. \quad (4)$$

选取参数 φ 满足 $d\varphi = ds$ ，则测地线的参数方程可以表示为

$$\begin{cases} x = \frac{t}{\sqrt{A^2 + B^2}} \left(B \sinh \frac{\varphi}{t} + \frac{A}{\sqrt{A^2 + B^2 - 1}} \cosh \frac{\varphi}{t} \right), \\ y = \frac{t}{\sqrt{A^2 + B^2}} \left(-A \sinh \frac{\varphi}{t} + \frac{B}{\sqrt{A^2 + B^2 - 1}} \cosh \frac{\varphi}{t} \right). \end{cases} \quad (5)$$

利用公式 5，可得点 (x_1, y_1) 、 (x_2, y_2) 之间的距离为

$$\Delta\varphi = t \left| \operatorname{arsinh} \frac{Bx_1 - Ay_1}{t\sqrt{A^2 + B^2}} - \operatorname{arsinh} \frac{Bx_2 - Ay_2}{t\sqrt{A^2 + B^2}} \right|. \quad (6)$$

设两条测地线参数分别为 A_1, B_1 和 A_2, B_2 ，则其焦点为 $(t(B_2 - B_1)/k, t(A_1 - A_2)/k)$ ，其中

$$k = \pm \sqrt{(A_1 B_2 - B_1 A_2)^2 - (B_1 - B_2)^2 - (A_1 - A_2)^2}, \quad (7)$$

$A_1 B_2 - B_1 A_2 > 0$ 时取正， $A_1 B_2 - B_1 A_2 < 0$ 时取负。其夹角 θ 满足

$$\cos \theta = \frac{A_1 A_2 + B_1 B_2 - 1}{\sqrt{A_1^2 + B_1^2 - 1} \sqrt{A_2^2 + B_2^2 - 1}}. \quad (8)$$

在算法设计的过程中，由于存在极少数情况 $A^2 + B^2 = \infty$ ，这会带来极大的误差甚至造成错误。因此标记测地线的参数被选为了

$$\Delta = \frac{A^2}{A^2 + B^2}, C = \frac{1}{\sqrt{A^2 + B^2 - 1}}. \quad (9)$$

同时上面所有公式都直接将 A 、 B 替换为了 Δ 、 C 以在源头上避免无穷大的出现。由于 A 、 B 的符号信息丧失了，因此单独储存了符号信息。

B. 周期性边界条件

设 M 是偶数条边的多边形，若成对地粘接 M 的边（设粘接关系为 φ ），则所得商空间是闭曲面，而任意闭曲面（在同胚意义下）都可以由多边形以及粘接关系表示 [7]。在物理上，很容易发现粘接关系可以通过周期性边界条件实现，例如，矩形区域的周期性边界条件实现了一个曲率为 0 的环面（或称平环）。

如图 1(a) 为双环面的多边形表示，粘接关系为 $aba^{-1}b^{-1}cdc^{-1}d^{-1}$ 。其中相同字母代表相接，无指数代表顺时针方向，有指数代表逆时针方向。要这个表示八边形顶点 P 不是奇点，则需顶角之和为 360 度，即每个顶角为 45 度。边长为 $a_0 = 2t \ln(\sqrt{2} + 1 + \sqrt{2\sqrt{2} + 2})$ ，顶点坐标为

$$\left\{ 2t\sqrt{4 + 3\sqrt{2}}(\cos \theta, \sin \theta) \mid \theta = \frac{(2n+1)\pi}{8}, n = 0, 1, \dots, 7 \right\}. \quad (10)$$

以八边形边的中点进行划分，可以得到 16 个全等的内角为 45 度的正三角形，粒子坐标分别储存在这 16 个区域中（称为基本储存单元），这一方面有利于施加周期性边界条件，另一方面使得粒子不至于过分远离原点从而提高精度。基本储存单元如图 1(b)，顶点坐标为

$$\left\{ t\sqrt{\frac{2\sqrt{2}}{3}}(\cos \theta, \sin \theta) \mid \theta = \frac{2n\pi}{3}, n = 0, 1, 2 \right\}. \quad (11)$$

由于需要考虑周期性边界条件，粒子并不是在基本储存单元中进行位移计算。在计算粒子位移时，首先找到离粒子最近的顶点，以此为中心找到相邻的八个三角形，即基本计算单元，如图 1(c)，然后将粒子平行移动到基本计算单元中，再计算位移。基本计算单元的顶点为

$$\left\{ t\sqrt{2\sqrt{2} + 2}(\cos \theta, \sin \theta) \mid \theta = \frac{n\pi}{4}, n = 0, 1, \dots, 7 \right\}. \quad (12)$$

平移时，保证 m, n 不变，从而使 P 点的相对位置不变。

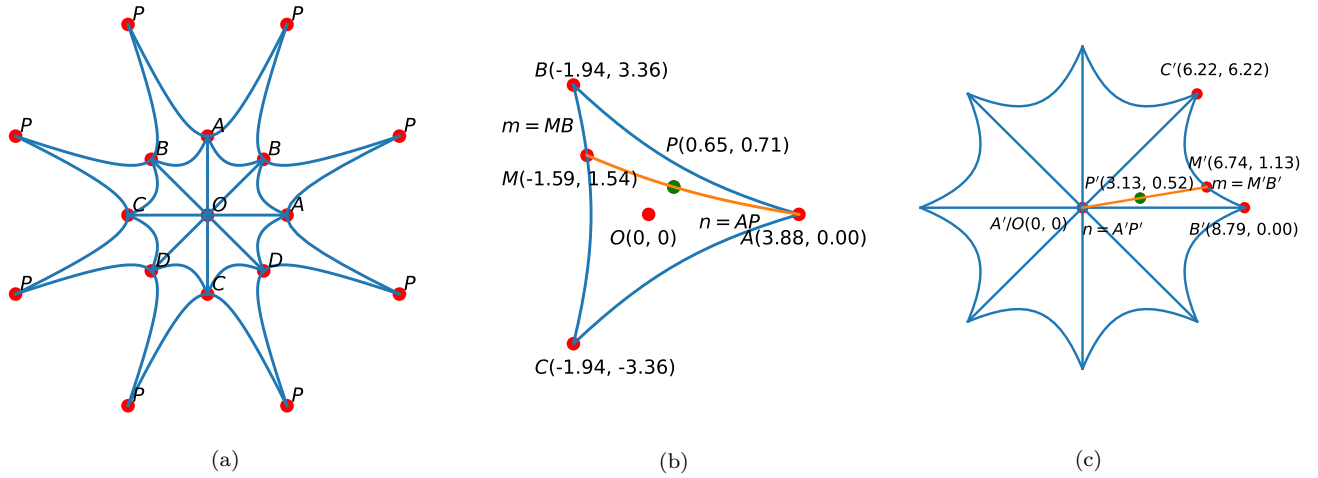


FIG. 1. 三种区域嵌入曲面后在 xy 平面的投影。所有线段均为表面上的测地线，每一个线段围成的三角形区域均为全等的内角为 45 度的正三角形。(a) 为双环面的多边形表示，其中相同字母表示粘接后重合；(b) 为基本存储单元及某点 P 的相对位置，坐标为 $t = 4$ 时的坐标；(c) 为基本计算单元及某点 P 的相对位置， A', B', C', M', P' 分别与 (b) 中的 A, B, C, M, P 对应， P' 的位置通过使 m, n 保持不变来确定。

C. 粒子势场

粒子间使用的势能为 Lennard-Jones 截断和偏移势能 [10]，所采取的单位制为 LJ 单位制。设截断距离为 r_c ，则总势能为

$$E_{\text{tot}} = \sum_{i,j,i \neq j} \begin{cases} E_{\|r_i - r_j\|} - E_{r_c}, & \|r_i - r_j\| < r_c, \\ 0, & \|r_i - r_j\| \geq r_c. \end{cases} \quad (13)$$

i, j 表示对所有粒子对求和， E_r 表示距离为 r 的单个粒子对的 LJ 势能（未截断），其表达式为

$$E_r = 4 \left(\frac{1}{r^{12}} - \frac{1}{r^6} \right). \quad (14)$$

在 LJ 单位制中以 σ, ϵ 以及粒子质量 m 为单位，即设为 1，则长度 $r^* = r\sigma^{-1}$ ，温度 $T^* = k_B T \epsilon^{-1}$ ，时间 $t^* = \sqrt{\epsilon/m}/\sigma t$ ，阻尼系数 $\gamma^* = \gamma\sigma/\sqrt{m\epsilon}$ 。

D. 描述系统的参量

压强在 LJ 单位制下可以表示为

$$P = \frac{2NT + \sum_i \sum_{j>i} \mathbf{f}(\mathbf{r}_{ij}) \cdot \mathbf{r}_{ij}}{2S}, \quad (15)$$

利用高斯博内定理，区域的曲率对面积的积分为 $KS = 2\pi n = -4\pi$ ，其中 $n = -2$ 位欧拉示性数，故 $S = 4\pi t^2$ 。对关联函数 $g(r)$ 为 $r \sim r + dr$ 壳层粒子数密度比平均粒子数密度。

键角序 [11] 是表征粒子周围粒子构型的参数，粒子 k 的键角序定义为

$$(q_n)_k = \left\| \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n e^{ni\theta(\mathbf{r}_{kj})} \right\|. \quad (16)$$

$n = 6$ 时为六角键角序， $n = 4$ 时为四角键角序。我们取 q_n 的模作为参数。

系统的四角相（六角相）比例定义为

$$\eta_n = \frac{\sum_{k=1}^N \delta_k}{N}, \quad (17)$$

其中

$$\delta_k = \begin{cases} 1, & (q_n)_k > 0.5 \\ 0, & (q_n)_k \leq 0.5 \end{cases} \quad (18)$$

III. 模拟算法

A. MC 算法与细致平衡

MC 算法 [8] 的基本原理是随机进行一段位移，计算前后能量，使得接受概率为

$$P = \min \left\{ 1, \exp \left(-\frac{\Delta E}{T} \right) \right\}. \quad (19)$$

MC 算法要求保证细致平衡，即平衡时 $P(A \rightarrow B) = P(B \rightarrow A)$ ，然而由于空间的不均匀性，平直时空中的各向同性位移反而会破坏细致平衡，因此随机位移需要特别选择。

点 (x_0, y_0) 处的随机位移通过选取与标准方向 $\mathbf{v} = (y_0, -x_0, 0)$ 夹角为 θ 的测地线并沿该线随机移动 Δ 得到。使得 $\theta \in (-\pi/2, \pi/2]$ 并且 θ 和 Δ 均满足均匀分布。测地线参数的表达式为

$$\begin{cases} A = \frac{x\sqrt{x^2 + y^2 + t^2} + yt \tan \theta}{x^2 + y^2}, \\ B = \frac{y\sqrt{x^2 + y^2 + t^2} - xt \tan \theta}{x^2 + y^2}. \end{cases} \quad (20)$$

B. 分子动力学算法

NVT 系综下的分子动力学方程可以写成朗之万动力学方程

$$m \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} = -\nabla U(\mathbf{x}) - \gamma \frac{d\mathbf{x}}{dt} + \sqrt{2\gamma k_B T} \boldsymbol{\eta}(t). \quad (21)$$

其中， $\boldsymbol{\eta}(t)$ 满足 $\langle \boldsymbol{\eta}(t) \boldsymbol{\eta}(t') \rangle = \delta(t - t')$ 。

使用 LJ 单位制后，并用 Verlet 积分（相比与向前欧拉法误差小 Δt ）可以得到表达式

$$\begin{cases} \mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \mathbf{f}(t)\Delta t^2, \\ \mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t}. \end{cases} \quad (22)$$

其中 $\mathbf{f}(t)$ 为公式 21 等号右边的式子。由于上式相互依赖无法直接计算，稍加变换后可以得到计算式

$$\begin{cases} \mathbf{v}(t) = \frac{2[\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)]/\Delta t + \sqrt{2\gamma T \Delta t} \mathbf{R} - \nabla U(t)\Delta t}{2 + \gamma \Delta t}, \\ \mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t - \Delta t) + 2\Delta t \mathbf{v}(t). \end{cases} \quad (23)$$

其中 \mathbf{R} 为长度满足高斯分布的随机矢量，其生成方法同 MC 算法中的随机矢量生成算法。 ∇U 通过计算局部测地线切线方向的矢量和计算。

IV. 模拟结果

A. 结晶时的典型相与缺陷

由于 MC 算法与分子动力学结晶后的稳定晶型一样，故以下均为 MC 算法的结果。

如图 2(a)，浅色部分标记了六角晶型；如图 2(b)，浅色部分标记了四角晶型。

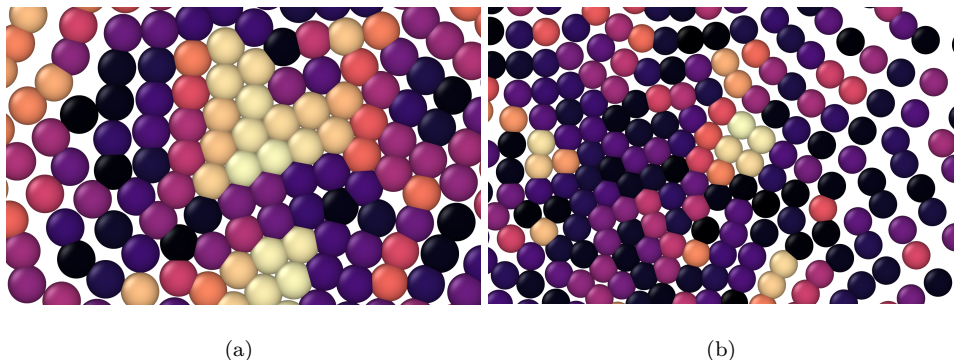


FIG. 2. 两种典型的结晶构型。颜色标记了键角序，颜色越浅键角序的数值越高。(a) 为六角晶型结构，颜色标记了六角序；(b) 为四角晶型结构，颜色标记了四角序。

如图 3(a) 为典型的旋错缺陷示意。中心粒子分别与 7 和 5 个周围粒子靠近（成键），构成了 $-1/6$ 和 $1/6$ 缺陷。如图 3(b) 伤疤型的位错的示意图。通常的位错对可以找到两个柏格斯矢量大小相等方向相反的位错，但位错之间的部分是完整晶体。此种位错对位错对之间的部分也存在缺陷，部分构成了四角相。这也造成了柏格斯矢量的标记可以存在两种标记方法。

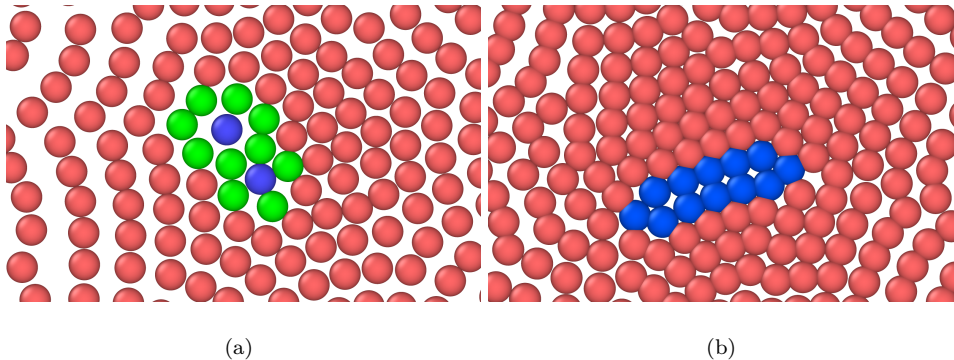


FIG. 3. 两种典型的缺陷。颜色仅仅是为了更好的展示缺陷部分。(a) 为两个相反的旋错，由于并未直接相连，不能说构成了位错；(b) 为伤疤型的位错，伤疤两端的位错构成了一个位错对，柏格斯矢量大小相等方向相反。

B. MC 算法与分子动力学的对比

相比于 MC 只描述平衡态的情况，分子动力学描述了真实的物理行为。当初始速度远离相应温度下的速度，且阻尼系数较小时，可以观察到系统能量的震荡行为。如图 4(a)，初始位置远离平衡态时，阻尼系数较小时，系统能量在下降到一定程度后会开始震荡。如图 4(b)，同样是初始位置远离平衡态，但阻尼系数足够大时，系统能量会持续下降而不会震荡。原因是阻尼系数过小，系统容易远离平衡态，在短时间内可以近似为 NVE 微正则系综，发生势能和动能之间的不断转化。

阻尼系数不仅会影响是否震荡，同样会影响下降时间。如图 4，下降到初始能量 10% 所需时间在阻尼系数为 10^3 时约为 1×10^{-4} ，而在阻尼系数为 10^6 时约为 40×10^{-4} ，相差两个数量级。

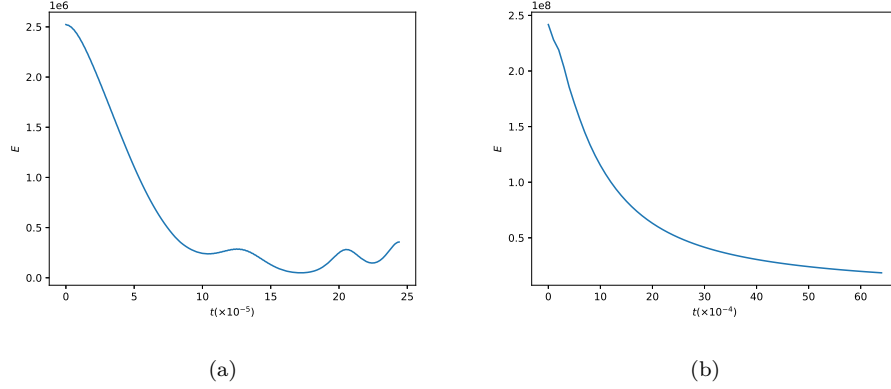


FIG. 4. 系统势能的震荡。初始时粒子聚集在一个较小的区域内，且速度为 0，步长为 10^{-6} ，温度为 0。(a) 阻尼系数为 10^3 ；(a) 阻尼系数为 10^6 。

取 $t = 5$ ，粒子总数 272，此时密度恰好约等于 $\sqrt{3}/2$ 即无约束条件下最密堆积平衡时的密度。按温度步长 $\Delta T = 0.1$ 从 $T = 1$ 到 $T = 0$ 进行降温结晶，相同温度下运行 500 MC 步。各参数的变化如图 5。六角相比比例的升高，总能量、压强的降低，体现了结晶的发生。

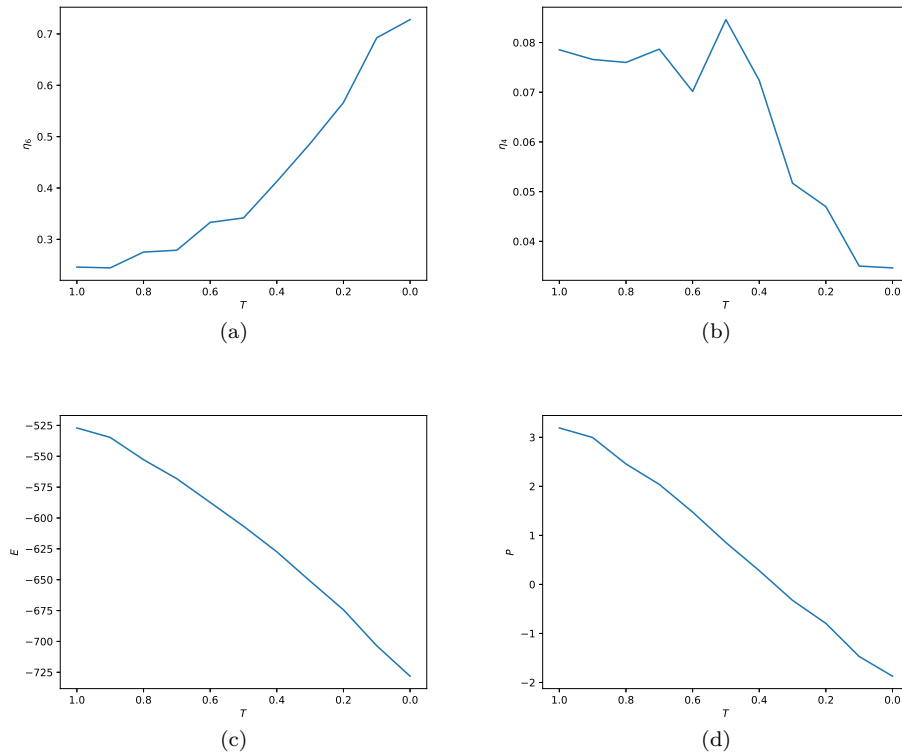


FIG. 5. 降温结晶过程中各量的变化。步长 $\Delta T = 0.1$ 从 $T = 1$ 到 $T = 0$ 进行降温结晶，相同温度下运行 500 MC 步。(a) 六角相比比例随温度的变化；(b) 四角相比比例随温度的变化；(c) 总能量随温度的变化；(d) 压强随温度的变化。

C. 相图

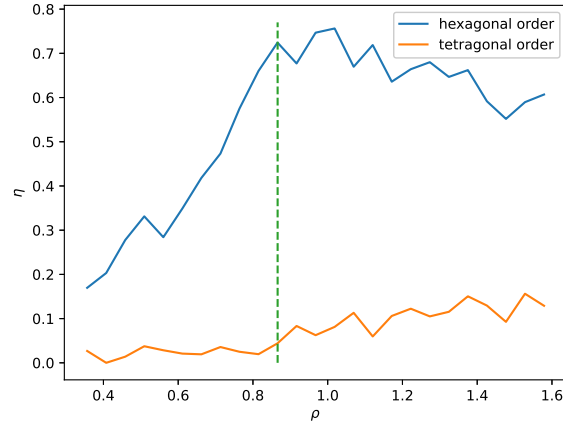


FIG. 6. 相比比例随粒子密度的变化。 $t = 5$ ，虚线为 $\rho_0 = \sqrt{3}/2$ ，蓝色线代表六角相比比例随粒子密度的变化，黄色线代表四角相比比例随粒子密度的变化。

如图 6，六角相比比例随着粒子数密度增大先增大后减小。最高点时 $\rho_0 = \sqrt{3}/2$ ，此时刚好为平直欧几里得空间中直径为 1 的硬球最密堆积时的密度。记 $\rho < \rho_0$ 时为松散堆积， $\rho = \rho_0$ 为正常堆积， $\rho > \rho_0$ 为致密堆积。可以猜测，松散堆积时六角相比比例较低的原因是粒子分散。而致密堆积时六角相比比例降低是由于空间非平直，会给系统带来缺陷。同时，由于能量升高，四角相和缺陷会不断扩大，造成致密堆积时，六角相比比例随着粒子数减小，四角相比比例随着粒子数减小。

如图 7 为松散堆积、正常堆积、致密堆积下相比比例、压强随着曲率的变化。正常堆积和致密堆积的六角相比比例随 t 增大（高斯曲率按 $-1/t^2$ 增大）而增大，后维持在稳定水平；松散堆积的六角相比比例基本不变且一直较低。松散堆积和正常堆积的四角相比比例随 t 增大（高斯曲率按 $-1/t^2$ 增大）而减小，后维持在稳定水平；致密堆积的四角相比比例基本不变且一直较高。而三种相的压强基本不变（初始时粒子数少有误差），松散堆积和正常堆积下压强基本为 0，致密堆积下维持在一个较大的稳定值。 t 较小时的四角相比比例大以及六角相比比例较小，是由于高斯曲率闭约束的影响较大，造成不易形成完整的六角相。

V. 结论与展望

本文研究了常曲率双环面的球堆积问题，得到了粒子数密度、曲率对堆积相的影响，对生物膜等多种材料的研究有帮助。

本文对分子动力学的讨论比较简单，接下来的研究可以更深入的研究分子动力学中相比 MC 中多余的参数 $\gamma, \Delta t$ 对系统行为的影响。同时对于不同的初始速度（大于、小于或等于该温度下速度的均值）对系统的影响，势能远离平衡值对系统的影响。

当阻力足够大时，朗之万动力学方程可以转化为过阻尼朗之万动力学方程。进一步的研究可以聚焦于过阻尼朗之万动力学，研究系统结晶过程。本文的 Verlet 表数目固定为 16 个，改进的算法上可以采用完整的 Verlet 表以提高效率，当然每一块区域的形状可能需要根据需要改为六边形、七边形等其他形状。

进一步的研究可以聚焦于不同形状的曲面，根据闭曲面分类定理，可以研究亏格更高的闭曲面。另外，可以不仅研究定向曲面（如球面、环面、双环面），还可以研究不定向的曲面（如克莱因瓶）。同时即使是同一种曲面，由于空间的不对称性，多边形表示的长度变化也会使得形状整体发生变化。进一步的研究可以研究这类形状变化对堆积的影响。

对相的进一步研究可以扩展对更多的参数的研究，例如研究缺陷的旋错数值总和是否符合欧拉示性数的要求，研究位错发生是否存在规律。例如，在平直空间（正方形周期性边界条件）中，位错对一定成对产生，若定义位错对之

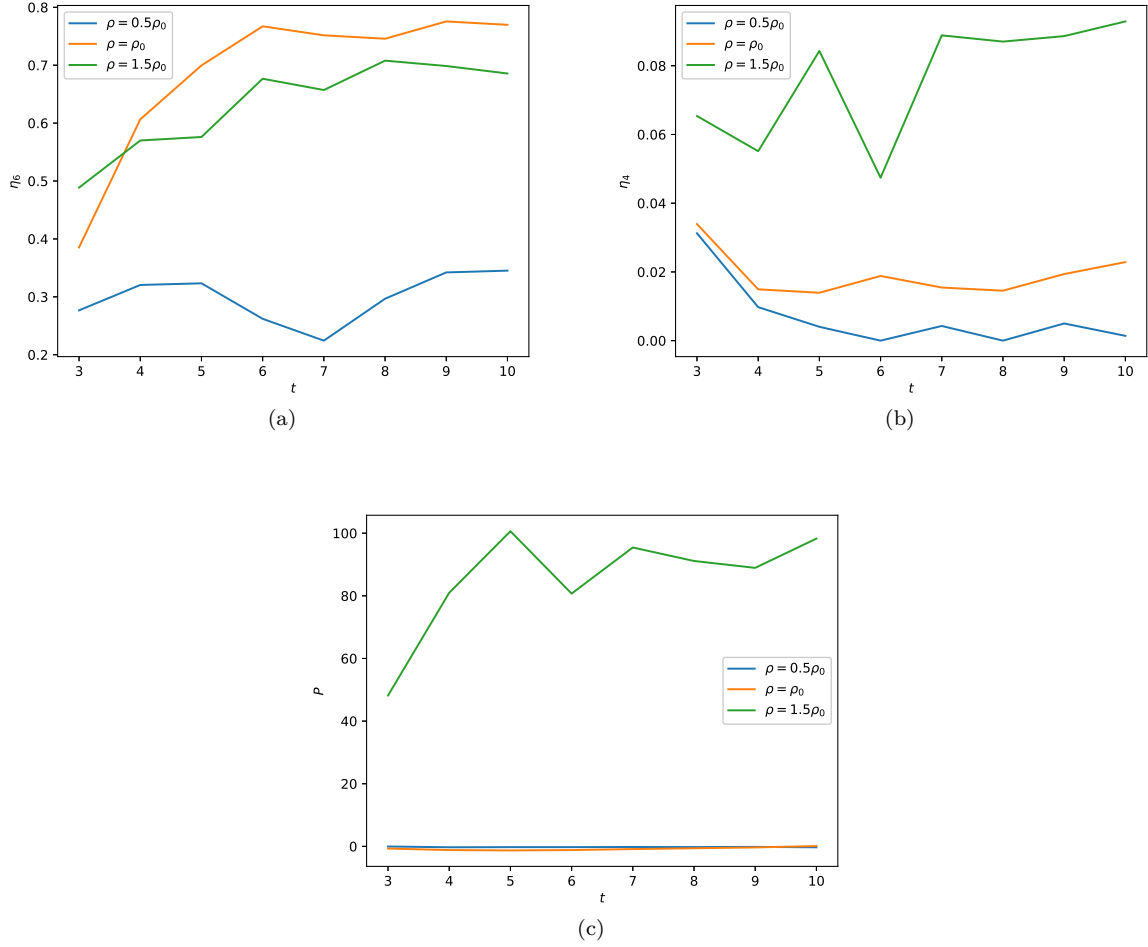


FIG. 7. 各参数随曲率的变化。(a) 六角相比比例随曲率的变化；(b) 四角相比比例随曲率的变化；(c) 压强随曲率的变化。

间攀移的步数与粒子数之和为相参数，可以发现相参数为 97、105、110 等时系统更容易形成，这与区域的几何形状紧密相关。在双曲空间中是否也存在这样的更稳定相参数？

负曲率的曲面还可以使用欧式空间中的伪球，固然伪球无法形成闭曲面，但是在三维空间中可以研究不受表面约束的自由的行为，对碳纳米管、生物膜等多种材料的研究有帮助。

-
- [1] A. B. Hopkins, Y. Jiao, F. H. Stillinger, and S. Torquato, Phase diagram and structural diversity of the densest binary sphere packings, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 125501 (2011).
 - [2] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, *et al.*, Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes, *science* **273**, 483 (1996).
 - [3] L. Fu, W. Steinhardt, H. Zhao, J. E. S. Socolar, and P. Charbonneau, Hard sphere packings within cylinders, *Soft Matter* **12**, 2505 (2016).
 - [4] A. Zakharov and D. A. Beller, Shape multistability in flexible tubular crystals through interactions of mobile dislocations, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **119**, e2115423119 (2022).
 - [5] P. M. Lenggenhager, A. Stegmaier, L. K. Upreti, T. Hofmann, T. Helbig, *et al.*, Simulating hyperbolic space on a circuit board, *Nature Communications* **13**, 4373 (2022).
 - [6] 陈维桓, 微分几何 (北京大学出版社, 2017) pp. 253–258.
 - [7] J. R. Munkres, *Topology: Pearson New International Edition* (Pearson, 2013) pp. 468–498.

- [8] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications* (Elsevier, 2002) pp. 23–105.
- [9] A. Stukowski, Visualization and analysis of atomistic simulation data with ovito-the open visualization tool, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* **18**, 015012 (2010).
- [10] K. Kremer and G. S. Grest, Dynamics of entangled linear polymer melts: A molecular dynamics simulation, *The Journal of Chemical Physics* **92**, 5057 (1990).
- [11] D. R. Nelson and B. I. Halperin, Dislocation-mediated melting in two dimensions, *Phys. Rev. B* **19**, 2457 (1979).