

分子建模与模拟导论

王延颢

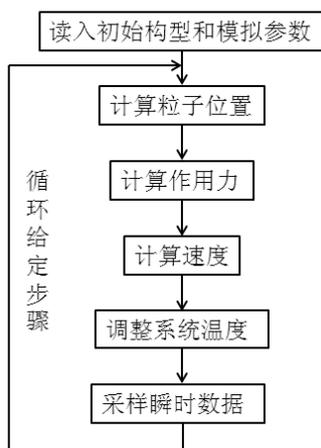
2012年12月12日

10. 分子动力学 (Molecular Dynamics, MD) 算法

分子动力学算法通过计算每个质点上所受的合力并求解多体牛顿方程来模拟多体体系的运动过程。通过第一性计算得到质点间作用力的方法目前只可以模拟到皮秒量级。实际应用中主要还是把粒子看作经典粒子，从而模拟时间可以达到纳秒至微秒量级。

10.1. 基本的 MD 算法

10.1.1. 算法流程



力可以从作用势得到： $f(r) = -\frac{d}{dr}V(r)$ ，注意 r 是在周期边界条件 (PBC) 作用之后。

10.1.2. 牛顿运动方程的数值积分

不用考虑计算耗费的时间，关键是精度和长时间稳定性。以下是几种常用的运动方程积分方法。

a) Verlet 算法：一类通用算法的基础。

泰勒展开

$$\begin{aligned}
 r(t+\Delta t) &= r(t) + v(t)\Delta t + \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2 + \frac{\Delta t^3}{3!}\ddot{r} + O(\Delta t^4) \\
 r(t-\Delta t) &= r(t) - v(t)\Delta t + \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2 - \frac{\Delta t^3}{3!}\ddot{r} + O(\Delta t^4) \\
 \Rightarrow r(t+\Delta t) + r(t-\Delta t) &= 2r(t) + \frac{f(t)}{m}\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \\
 \Rightarrow r(t+\Delta t) &\approx 2r(t) - r(t-\Delta t) + \frac{f(t)}{m}\Delta t^2 = 2r(t) - r(t-\Delta t) + a\Delta t^2
 \end{aligned} \tag{10.1}$$

瞬时速度可以从位置估计出来:

$$v(t) = \frac{r(t+\Delta t) - r(t-\Delta t)}{2\Delta t} + O(\Delta t^2) \tag{10.2}$$

b) Velocity Verlet 算法: 性能非常好的算法, 应尽量使用, 但是不能直接与 Nosé-Hoover 热耦合使用。

$$r(t+\Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2 = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{a}{2}\Delta t^2 \tag{10.3}$$

$$v(t+\Delta t) = v(t) + \frac{f(t+\Delta t) - f(t)}{2m}\Delta t = v(t) + \frac{1}{2}[a(t+\Delta t) + a(t)]\Delta t \tag{10.4}$$

c) Leap Frog 算法: 定义了一半时间的速度, 适合于配合某些力场算法使用。

定义

$$\begin{aligned}
 v\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) &\equiv \frac{r(t) - r(t - \Delta t)}{\Delta t} \\
 v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) &\equiv \frac{r(t + \Delta t) - r(t)}{\Delta t}
 \end{aligned} \tag{10.5}$$

则可以得到

$$\begin{cases} r(t+\Delta t) = r(t) + v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \cdot \Delta t \\ v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = v\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + a \cdot \Delta t \end{cases} \tag{10.6}$$

d) 预估-校正算法: 时间不对称。

泰勒展开

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \frac{\partial r}{\partial t} \Delta t + \frac{\partial^2 r}{\partial t^2} \frac{\Delta t^2}{2!} + \frac{\partial^3 r}{\partial t^3} \frac{\Delta t^3}{3!} + \dots \quad (10.7)$$

定义

$$\begin{aligned} x_0(t) &\equiv r(t) \\ x_1(t) &\equiv \frac{\partial r}{\partial t} \Delta t \\ x_2(t) &\equiv \frac{\partial^2 r}{\partial t^2} \frac{\Delta t^2}{2!} \\ x_3(t) &\equiv \frac{\partial^3 r}{\partial t^3} \frac{\Delta t^3}{3!} \end{aligned} \quad (10.8)$$

用 t 时刻的 x 值预估 $x_n(t + \Delta t)$:

$$\begin{cases} x_0^{\text{predicted}}(t + \Delta t) = x_0(t) + x_1(t) + x_2(t) + x_3(t) \\ x_1^{\text{predicted}}(t + \Delta t) = x_1(t) + 2x_2(t) + 3x_3(t) \\ x_2^{\text{predicted}}(t + \Delta t) = x_2(t) + 3x_3(t) \\ x_3^{\text{predicted}}(t + \Delta t) = x_3(t) \end{cases} \quad (10.9)$$

因为由牛顿方程可以从 $x_0(t + \Delta t)$ 的值算出实际加速度 $x_2^{\text{corrected}}$ ，可以对第二项进行修正

$$\Delta x_2 = x_2^{\text{corrected}} - x_2^{\text{predicted}} \quad (10.10)$$

其它项可以修正为

$$x_n^{\text{corrected}} = x_n^{\text{predicted}} + c_n \Delta x_2 \quad (10.11)$$

对于给定的算法阶数，选定的常数 c_n 可以使得精度和稳定性均衡。

理论上，应该递归计算预估和校正项使结果自洽。实际计算中，因为每步递归都要进行耗时的力的计算，更好地提高精度的方法是减少步长。

MD 的主要特征：1) 模拟真实实验；2) 时间平均而非系综平均，验证了 Boltzmann 分布；3) 步长有限制；4) 可用于非平衡过程；5) 计算力和势能。

10.2. 正则系综的 MD 算法

基本的 MD 算法实现的是微正则系综，为了实现 MD 对正则系综的模拟，需要在牛顿积分后引入热耦 (thermostat) 对系统温度进行调节。

10.2.1. Isokinetics Thermostat (Evans & Morriss)

每一步或几步把系统温度重置为环境温度 T :

$$\frac{3}{2} N k_B T = \frac{1}{2} \sum_i m_i v_i^2 \Rightarrow v_i^{scale} = \lambda v_i, \quad \lambda = \sqrt{\frac{T}{T_0}} \quad (10.12)$$

问题：系统温度没有涨落，不是正则系综。可以正确给出只和位置相关的量。

10.2.2. Berendsen Thermostat

对温度的校正并非一步到位，而是给定一个系统与热耦的耦合强度 τ_T :

$$\lambda = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left(\frac{T}{T_0} - 1 \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (10.13)$$

等效于

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_0 - T}{\tau_T} \quad (10.14)$$

实际体系在正则系综下的温度是有涨落的。

证明： 正则系综下体系的速度分布服从 Maxwell-Boltzmann 分布：

$$f(p) = \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m} \right), \quad k_B T = \frac{1}{3} m v^2 \quad (10.15)$$

其中 m 是粒子质量， v 是粒子速度， $p = mv$ 是粒子动量。根据上式有

$$\langle p^2 \rangle = \int d\vec{p} \cdot p^2 f(p) = \frac{3m}{\beta} \quad (10.16)$$

$$\langle p^4 \rangle = \int d\vec{p} \cdot p^4 f(p) = 15 \left(\frac{m}{\beta} \right)^2 \quad (10.17)$$

动能的方差为

$$\frac{\sigma_{p^2}^2}{\langle p^2 \rangle^2} = \frac{\langle p^4 \rangle - \langle p^2 \rangle^2}{\langle p^2 \rangle^2} = \frac{15 \left(\frac{m}{\beta} \right)^2 - \left(\frac{3m}{\beta} \right)^2}{\left(\frac{3m}{\beta} \right)^2} = \frac{2}{3} \quad (10.18)$$

从而温度的方差为

$$\begin{aligned} \frac{\sigma_T^2}{\langle T \rangle^2} &= \frac{\langle T^2 \rangle - \langle T \rangle^2}{\langle T \rangle^2} \\ &= \frac{N \langle p^4 \rangle + N(N-1) \langle p^2 \rangle \langle p^2 \rangle - N^2 \langle p^2 \rangle^2}{N^2 \langle p^2 \rangle^2} \\ &= \frac{1}{N} \frac{\langle p^4 \rangle - \langle p^2 \rangle^2}{\langle p^2 \rangle^2} = \frac{2}{3N} \end{aligned} \quad (10.19)$$

10.2.3. Andersen Thermostat

用随机碰撞来模拟热浴对系统的影响。如果对一个粒子的两次连续碰撞不相关，则在 t 时间内被碰撞的次数为 Poisson 分布：

$$P(t; \lambda) = \lambda \exp(-\lambda t) \quad (10.20)$$

使用 Andersen Thermostat 实现 MD 模拟正则系综的算法流程为：

- 1) 计算 Δt 的常规 MD 运动积分；
- 2) 随机选择一组粒子与热浴进行碰撞。每个粒子被选中的几率为 $\lambda \Delta t$ ；
- 3) 如果某粒子被选中，则从温度为 T 的 Maxwell-Boltzmann 分布中随机产生一个速度赋予该粒子，其它粒子不变。

可以证明，使用 Andersen thermostat 的体系确实是对正则系综的采样。问题在于系统角动量不守恒，模拟的体系随时间旋转，不方便数据处理。

10.2.4. Nosé-Hoover Thermostat

基本思想是扩展系统的拉格朗日量，加入额外的、虚构的位置和速度自由度，使得扩展的体系是微正则系综，而实际体系是正则系综。

拉格朗日量为

$$L = E_k - E_p \quad (10.21)$$

哈密顿量为

$$L = E_k + E_p \quad (10.22)$$

扩展的拉格朗日量写为

$$L_{Nose} = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} s^2 \dot{\bar{r}}^2 - E_p(\bar{r}^N) + \frac{Q}{2} \dot{s}^2 - \frac{l}{\beta} \ln s \quad (10.23)$$

其中 s 为附加的坐标, l 为待定参数, Q 是 s 的有效“质量”, 变量上的点表示对时间微分。

相应的动量定义为

$$\begin{aligned} \bar{p}_i &\equiv \frac{\partial L}{\partial \dot{\bar{r}}_i} = m_i s^2 \dot{\bar{r}}_i = m_i s^2 \frac{d\bar{r}_i}{dt} \\ p_s &\equiv \frac{\partial L}{\partial \dot{s}} = Q \dot{s} = Q \frac{ds}{dt} \end{aligned} \quad (10.24)$$

相应的扩展哈密顿量为

$$H_{Nose} = \sum_{i=1}^N \frac{\bar{p}_i^2}{2m_i s^2} + E_p(\bar{r}^N) + \frac{p_s^2}{2Q} + \frac{l}{\beta} \ln s \quad (10.25)$$

从而一个包括 N 个原子的系统被扩展为有 $6N + 2$ 个自由度的微正则系综体系。

以下证明该扩展体系确实能实现对真实体系在正则系综下的模拟。

证明: 令 $\bar{p}'_i \equiv \frac{\bar{p}_i}{s}$, 其配分函数为

$$\begin{aligned} Z_{Nose} &= \frac{1}{N!} \int dp_s ds d\bar{p}'^N d\bar{r}^N \delta(H_{Nose} - E) \\ &= \frac{1}{N!} \int dp_s ds d\bar{p}'^N d\bar{r}^N s^{3N} \delta\left(\sum_{i=1}^N \frac{\bar{p}'_i{}^2}{2m_i} + E_p(\bar{r}^N) + \frac{p_s^2}{2Q} + \frac{l}{\beta} \ln s - E\right) \end{aligned} \quad (10.26)$$

真实系统的哈密顿量为

$$H(\bar{p}', \bar{r}) = \sum_{i=1}^N \frac{\bar{p}'_i{}^2}{2m_i} + E_p(\bar{r}^N) \quad (10.27)$$

δ 函数内的表达式为

$$h(s) = H(\bar{p}', \bar{r}) + \frac{p_s^2}{2Q} + \frac{l}{\beta} \ln s - E \quad (10.28)$$

求解

$$h(s_0) = 0 \quad (10.29)$$

得到

$$\begin{aligned} H(\bar{p}', \bar{r}) + \frac{p_s^2}{2Q} + \frac{l}{\beta} \ln s_0 - E &= 0 \\ \Rightarrow \ln s_0 &= \left(E - H(\bar{p}', \bar{r}) - \frac{p_s^2}{2Q} \right) \cdot \frac{\beta}{l} \\ \Rightarrow s_0 &= \exp \left(-\frac{\beta}{l} \left(H(\bar{p}', \bar{r}) + \frac{p_s^2}{2Q} - E \right) \right) \end{aligned} \quad (10.30)$$

另外有

$$h'(s) = \frac{dh}{ds} = \frac{l}{\beta s} \quad (10.31)$$

根据数学定理

$$\delta[h(s)] = \frac{\delta(s - s_0)}{|h'(s_0)|} \quad (10.32)$$

公式(10.26)可以写为

$$\begin{aligned} Z_{\text{Nose}} &= \frac{1}{N!} \int dp_s d\bar{p}'^N d\bar{r}^N ds \frac{\beta s^{3N+1}}{l} \delta \left[s - \exp \left(-\frac{\beta}{l} \left(H(\bar{p}', \bar{r}) + \frac{p_s^2}{2Q} - E \right) \right) \right] \\ &= \frac{1}{N!} \frac{\beta}{l} \exp \left(\frac{3N+1}{l} E \right) \int dp_s \exp \left(-\beta \frac{3N+1}{l} \frac{p_s^2}{2Q} \right) \int d\bar{p}'^N d\bar{r}^N \exp \left(-\beta \frac{3N+1}{l} H(\bar{p}', \bar{r}) \right) \\ &= \frac{C}{N!} \int d\bar{p}'^N d\bar{r}^N \exp \left(-\beta \frac{3N+1}{l} H(\bar{p}', \bar{r}) \right) \end{aligned} \quad (10.33)$$

选择 $l = 3N + 1$ ，则一个热力学量的平均值为

$$\begin{aligned} \bar{A} &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt A(\bar{p}(t) / s(t), r(t)) \equiv \langle A(\bar{p} / s, \bar{r}) \rangle_{\text{Nose}} \\ &= \frac{\int d\bar{p}'^N d\bar{r}^N A(\bar{p}', \bar{r}) \exp(-\beta H(\bar{p}', \bar{r}))}{\int d\bar{p}'^N d\bar{r}^N \exp(-\beta H(\bar{p}', \bar{r}))} \\ &= \langle A(\bar{p}', \bar{r}) \rangle_{\text{NVT}} \end{aligned} \quad (10.34)$$

真实变量与虚变量之间的关系为

$$\begin{aligned}
 r' &= r \\
 p' &= p / s \\
 s' &= s \\
 \Delta t' &= \Delta t / s
 \end{aligned} \tag{10.35}$$

因此 s 的物理意义是标度时间的一个常数。

如果要在真实时间域内采样，可以证明选择 $l = 3N$ 即可。可以证明真实变量表达的扩展哈密顿量也是守恒量：

$$H'_{\text{Nose}} = \sum_{i=1}^N \frac{\bar{p}_i'^2}{2m_i} + E_k(\bar{r}'^N) + \frac{s'^2 p_s'^2}{2Q} + l \frac{\ln s'}{\beta} \tag{10.36}$$

并且运动方程为

$$\left\{ \begin{aligned}
 \frac{d\bar{r}_i'}{dt'} &= s \frac{d\bar{r}_i}{dt} = \frac{\bar{p}_i}{m_i s} = \frac{\bar{p}_i'}{m_i} \\
 \frac{d\bar{p}_i'}{dt'} &= s \frac{d(\bar{p}_i / s)}{dt} = \frac{d\bar{p}_i}{dt} - \frac{1}{s} \bar{p}_i \frac{ds}{dt} = -\frac{\partial E_p(\bar{r}'^N)}{\partial \bar{r}'} - (s'p_s' / Q) \bar{p}_i' \\
 \frac{1}{s} \frac{ds'}{dt'} &= \frac{s}{s} \frac{ds}{dt} = \frac{s'p_s'}{Q} \\
 \frac{d(s'p_s' / Q)}{dt'} &= \frac{s}{Q} \frac{dp_s}{dt} = \frac{\sum_i \frac{p_i'^2}{m_i} - \frac{l}{\beta}}{Q}
 \end{aligned} \right. \tag{10.37}$$

Hoover 的算法实现：把上式中对应真实体系变量的撇号都去掉，令

$$\zeta = \frac{s'p_s'}{Q} \tag{10.38}$$

则有

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\bar{r}_i}{dt} = \frac{\bar{p}_i}{m} \\ \frac{d\bar{p}_i}{dt} = -\frac{\partial E_p(\bar{r}^N)}{\partial \bar{r}_i} - \zeta \bar{p}_i \\ \frac{d\zeta}{dt} = \frac{\sum_i \frac{p_i^2}{m_i} - \frac{l}{\beta}}{Q} \\ \frac{ds/dt}{s} = \frac{d \ln s}{dt} = \zeta \end{array} \right. \quad (10.39)$$

扩展的哈密顿量

$$H_{\text{Nose}} = \sum_{i=1}^N \frac{\bar{p}_i^2}{2m_i} + E_p(\bar{r}^N) + \frac{\zeta^2 Q}{2} + l \frac{\ln s}{\beta}, \quad l = 3N \quad (10.40)$$

实际应用中，需要经验性地调节 Q 和 s 的值以使扩展的哈密顿量守恒。

10.2.5. Nosé-Hoover Chains

基本的 Nosé-Hoover 适用于：(1) 只有一个守恒量或者 (2) 没有外力且质心位置固定。对于其它有 M 个自由度的情况，需要把单个热耦扩展成 M 个热耦链，对于去掉撇号的真实变量有

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{r}_i}{dt} &= \frac{\bar{p}_i}{m_i} \\ \frac{d\bar{p}_i}{dt} &= \bar{F}_i - \frac{p_{\zeta_1}}{Q_1} \bar{p}_i \\ \frac{d\zeta_k}{dt} &= \frac{p_{\zeta_k}}{Q_k} \quad k=1, \dots, M \\ \frac{dp_{\zeta_1}}{dt} &= \left(\sum_i \frac{p_i^2}{m_i} - \frac{l}{\beta} \right) - \frac{p_{\zeta_2}}{Q_2} p_{\zeta_1} \\ \frac{dp_{\zeta_k}}{dt} &= \left(\sum_i \frac{p_{\zeta_{k-1}}^2}{Q_{k-1}} - \frac{1}{\beta} \right) - \frac{p_{\zeta_{k+1}}}{Q_{k+1}} p_{\zeta_k} \\ \frac{dp_{\zeta_M}}{dt} &= \left(\frac{p_{\zeta_{M-1}}^2}{Q_{M-1}} - \frac{1}{\beta} \right) \end{aligned} \quad (10.41)$$

守恒量为

$$H_{NHC} = H(\bar{r}, \bar{p}) + \sum_{k=1}^M \frac{P_{\zeta_k}^2}{2Q_k} + \frac{l}{\beta} \zeta_1 + \sum_{k=2}^M \frac{\zeta_k}{\beta} \quad (10.42)$$

10.2.6. Berendsen Barostat (constant NPT)

压强变化方程

$$\frac{dP}{dt} = \frac{(P_{\text{ext}} - P)}{\tau_p} \quad (10.43)$$

调节尺度

$$\begin{aligned} L^{\text{scale}} &= \eta L \\ \eta &= 1 - \frac{\alpha \Delta t}{\tau_p} (P_{\text{ext}} - P) \end{aligned} \quad (10.44)$$

其中 α 是水的压缩率。

10.2.7. Hoover Barostat (constant NPT)

在 $\zeta_1, p_{\zeta_1}, Q_1$ 扩展的热耦基础上，加上 $\varepsilon, p_\varepsilon, W$ 扩展的 Barostat。其中 $\varepsilon = \ln\left(\frac{V}{V(0)}\right)$ 。

与位置和动量对应的运动方程为

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{r}_i}{dt} &= \frac{\bar{p}_i}{m_i} + \frac{P_\varepsilon}{W} \bar{r}_i \\ \frac{d\bar{p}_i}{dt} &= \bar{F}_i - \left(1 + \frac{d}{dN}\right) \frac{P_\varepsilon}{W} \bar{p}_i - \frac{P_{\zeta_1}}{Q_1} \bar{p}_i \end{aligned} \quad (10.45)$$

与体积对应的运动方程

$$\begin{aligned} \frac{dV}{dt} &= \frac{d \cdot V \cdot P_\varepsilon}{W} \\ \frac{dP_\varepsilon}{dt} &= d \cdot V (P_{\text{int}} - P_{\text{ext}}) + \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{\bar{p}_i^2}{m_i} - \frac{P_{\zeta_1}}{Q_1} P_\varepsilon \\ P_{\text{int}} &= \frac{1}{d \cdot V} \left[\sum_{i=1}^N \left(\frac{\bar{p}_i^2}{m_i} + \bar{r}_i \cdot \bar{F}_i \right) - d \cdot V \frac{\partial E_p}{\partial V} \right] \end{aligned} \quad (10.46)$$

其中 d 为空间维数。同样可以扩展成 Hoover Chain。

10.2.8. Langevin Dynamics

模拟布朗运动。运动方程为

$$m_i \frac{d^2 \bar{r}(t)}{dt^2} = \bar{F}_i + \bar{R}_i - m_i \gamma_i \frac{d\bar{r}_i(t)}{dt} \quad (10.47)$$

其中 \bar{F}_i 为牛顿相互作用力， \bar{R}_i 为随机力， γ_i 为粘滞系数。