

分子建模与模拟导论

王延颢

2012 年 11 月 10 日

7. 分子建模

把整个原子作为一个质点在有限温度下进行计算机模拟的方法叫做全原子模拟 (All-atom simulation)。相对于第一性计算, 分子模拟可以减少计算自由度, 加大可计算的体系的空间和时间尺度, 简化数据处理和分析, 并且可以研究体系在有限温度下的行为。而要进行分子模拟, 就需要合适的经验势。建立适当的用于分子模拟的经验势的方法叫做分子建模方法。

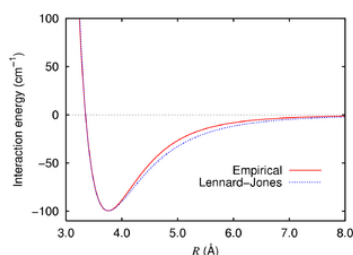
一般的分子建模方法是根据原子间相互作用的物理特性, 预先设定一个有待定参数的二体或多体的相互作用的经验势的函数形式, 然后根据第一性计算的数据或实验结果拟合经验势的参数。因为描述体系的自由度被大大减少, 全原子模型不可能重建系统的所有性质。拟合参数时, 往往选择一组最关心的物理性质进行拟合, 以求误差尽量小, 而放松对其它性质的要求。所以要根据待研究的物理问题适当选取全原子模型, 使得模型对于待研究问题而言相对准确。

7.1. Lennard-Jones (LJ) 势

最广泛使用的描述原子之间范德华 (van der Waals) 作用的经验势。最常见的是 12-6 LJ 势:

$$\begin{aligned} V(r) &= 4\epsilon \left(\frac{\sigma^{12}}{r^{12}} - \frac{\sigma^6}{r^6} \right) \\ \mathbf{F}(r) &= -\nabla V(r) = 24 \frac{\epsilon}{r} \left(2 \frac{\sigma^{12}}{r^{12}} - \frac{\sigma^6}{r^6} \right) \hat{\mathbf{r}} \end{aligned} \quad (7.1)$$

惰性气体原子间的相互作用仅用 LJ 就基本可以准确描述。化学和生物体系也用 LJ 势来描述原子间的范德华作用。



7.2. 金属体系力场

因为金属中的价电子可以自由运动，所以一般要用多体作用描述金属体系的力场。一种通用的金属力场为 Embedded Atom Model (EAM)，既可以描述单一金属，又可以描述合金。其作用势的函数形式为

$$V_i = F_\alpha \left(\sum_{i \neq j} \rho_\alpha(r_{ij}) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi_{\alpha\beta}(r_{ij}) \quad (7.2)$$

其中 r_{ij} 是两个原子间的距离， $\phi_{\alpha\beta}$ 是类型为 α 和 β 的原子之间的二体势， ρ_α 是类型为 α 的原子 j 产生的电子电量密度在原子 i 处的值， F_α 是一个嵌入函数，代表把类型为 α 的原子 i 嵌入电子云中需要的能量。

另外还有其它各种金属力场，作用势的函数形式基本都是一个电子密度的多体泛函项加上一个二体项。

7.3. 化学和生物体系的力场

如果不考虑多体的分子极化效应，通用的描述化学和生物体系的力场一般分为键合作用和非键合作用两部分：

1) 键合作用 (Bonded Interactions):

Valence Bond: 两个原子形成的共价键；最常用的描述函数是谐振子势

$$V_{\text{bond}}(r) = \frac{1}{2} k_r (r - r_0)^2 \quad (7.3)$$

Valence Angle: 三个原子之间形成的键角；最常用的描述函数是谐振子势

$$V_{\text{angle}}(r) = \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 \quad (7.4)$$

Dihedral Angle (Torsional Angle): 四个顺序排列原子形成的二面角；一种描述函数为

$$V_{\text{dihedral}}(r) = V_n \cos(n\phi - \gamma) \quad (7.5)$$

Improper Dihedral Angle: 用于把四个星形排列的原子约束在一个平面上；可以用 Dihedral Angle 的函数形式描述。

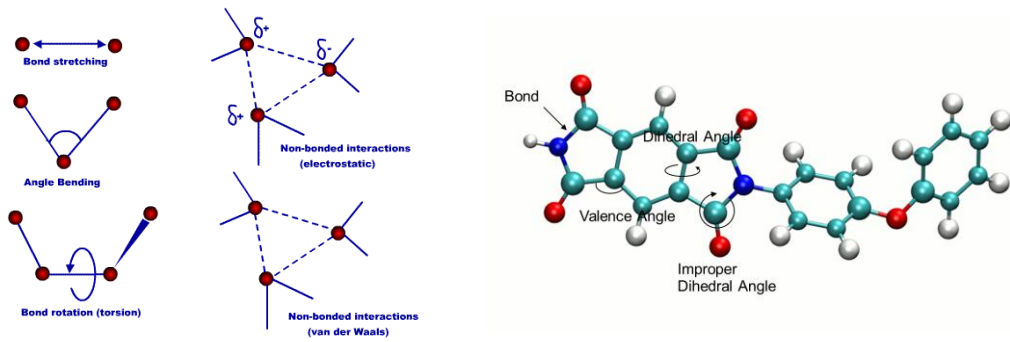
2) 非键合作用:

静电作用: 用原子上的部分电荷近似重现量子层面的静电势

$$V_{\text{EL}}(r) = \frac{Kq_1q_2}{r} \quad (7.6)$$

范德华作用：一般用 12-6 LJ 势表示

$$V_{\text{LJ}}(r) = 4\varepsilon \left(\frac{\sigma^{12}}{r^{12}} - \frac{\sigma^6}{r^6} \right) \quad (7.7)$$



7.4. 粗粒化方法

类似于从第一性原理层面到全原子层面,粗粒化方法力图从全原子层面进一步简化到粗粒化 (coarse-graining, CG) 层面, 以期大大提高计算的时间和空间尺度。困难在于全原子层面上, 原子间相互作用并不集中在局部。而在第一性层面上, 电子及其相互作用基本局限在相应的原子核周围。不同的粗粒化方法着重于重建不同的物性, 如结构或扩散特性等。粗粒化方法大致分为如下几类: 1) 假定作用势的函数形式, 然后用全原子模拟的结果或者实验结果确定参数; 2) 从结构函数出发, 反推出作用势; 3) 从全原子作用势出发, 通过数学变换较严格地得到粗粒化力场。