

10-第一原理分子动力学概要

格致斯创 科技

2023.04.08

分子动力学 (Molecular dynamics, MD) 主要用于各类化学反应、合金与复杂材料状态方程研究, 着重关注体系的反应或状态随温度、压力变化规律和动力学性质

分子动力学模拟的基本框架

- 结构优化: 根据体系的初始构型 (initial configuration), 遵从能量最低原理, 得到体系基态结构 (确定基态时原子的位置)
- 原子运动计算: 在一定环境 (温度、压力等) 条件下, 计算各原子的受力, 并依据运动方程得到设定时间步长下的原子的运动, 进而获得得体系的当前构型
- 径迹计算: 在设定的时间范围内, 根据原子运动和体系构型的变化, 组合成体系随时间演化的径迹 (the trajectory of time evolution)
- 结果分析: 分析体系的径迹变化规律, 得到体系的动力学和热力学性质

经典分子动力学

10-第一原理分子动力学概要

第一原理分子动力学

经典分子动力学概要
第一原理分子动力学简介

装有 N 个经典粒子的 $L_1 \times L_2 \times L_3$ 容器内, 假设粒子间只有简单的二体相互作用¹ $\vec{F}(r)$, 力的大小仅与粒子间间距 r 相关

$$\vec{F}(R_i) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N F(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \hat{r}_{ij}$$

这里 R 代表全部原子坐标 \vec{r}_i , \hat{r}_{ij} 是表示粒子 i 指向粒子 j 的矢量 $(\vec{r}_j - \vec{r}_i)$ 的单位矢量
在经典力学框架下, 粒子 i 的受力运动方程是:

$$\frac{d^2 \vec{r}_i(t)}{dt^2} = \frac{\vec{F}_i(R)}{m_i}$$

粒子 i 的质量是 m_i

经典分子动力学, 就是应用数值模拟对大量粒子求解该方程, 基于统计力学原理, 研究物质的状态和热力学性质

¹二体作用是粒子间多体相互作用的简化, 只考虑粒子两两间彼此相互作用

经典分子动力学与 Verlet 算法

10-第一原理分子动力学概要

第一原理分子动力学

经典分子动力学摘要
第一原理分子动力学简介

分子动力学模拟研究的对象是平衡态体系

- 初始化
- 开始分子运动模拟，直到模拟体系达到平衡
- 继续模拟体系的物理性质，保存计算结果

标准 Verlet 算法: 求解作用力 \vec{F} 下单个粒子运动的积分

$$\vec{r}(t+h) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t-h) + h^2 \vec{F}(\vec{r}(t))/m$$

这里 h 是时间步长, $t = nh$ 是模拟累积时间, $\vec{r}(t)$ 是粒子在时间 t 时的位置
 每个时间步长的误差为 h^4 , 在模拟时间范围内的累积误差是 h^2

如果已知模拟粒子的初始速度 \vec{v} 和时间, 取初始态时间 $t = 0$

$$\vec{r}(h) = \vec{r}(0) = h\vec{v}(0) + \frac{h^2}{2} \vec{F}[\vec{r}(t=0)] \quad (m \equiv 1)$$

误差为 h^3 , 速度随时间变化的函数

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{r}(t+h) - \vec{r}(t-h)}{2h} + \mathcal{O}(h^2)$$

Verlet 算法有两种被普遍应用的变体形式，相比于标准 Verlet 算法，这两种方法误差累积效应更小

■ 蛙跳 (Leap-Frog) 法

$$\begin{aligned}\vec{v}(t + h/2) &= \vec{v}(t - h/2) + h\vec{F}[\vec{r}(t)] \\ \vec{r}(t + h) &= \vec{r}(t) + h\vec{v}(t + h/2)\end{aligned}$$

■ 速度-Verlet 算法

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{r}(t + h) - \vec{r}(t - h)}{2h}$$

$$\vec{r}(t + h) = \vec{r}(t) + h\vec{v}(t) + h^2\vec{F}(t)/2$$

$$\vec{v}(r + h) = \vec{v}(t) + h[\vec{F}(t + h) + \vec{F}(t)]/2$$

速度-Verlet 算法更稳定也更方便，但需要保存 $\vec{F}(t)$ 和 $\vec{F}(t + h)$ 两个力的数组

经典分子动力学与 Verlet 算法

10-第一原理分子动力学概要

第一原理分子动力学

经典分子动力学摘要
第一原理分子动力学简介

以下算法与速度-Verlet 算法完全等价，但只需要保留 $\vec{F}(t)$ 一个数组

$$\tilde{\vec{v}}(t) = \vec{v}(t) + h\vec{F}(t)/2$$

$$\vec{r}(t+h) = \vec{r}(t) + h\tilde{\vec{v}}(t)$$

$$\vec{v}(t+h) = \tilde{\vec{v}}(t) + h\vec{F}(t+h)/2$$

而粒子受力 $\vec{F}(t+h)$ 则在第二步、第三步之间临时计算

一般地，作用在粒子 i 上的力，是所有与粒子 i 的相互作用的“合成”结果

$$\vec{F}_i(R) = -\frac{\partial U(\{\vec{r}_i\})}{\partial \vec{r}_i}$$

通常总的势能 $U(\{\vec{r}_i\})$ 拆解为各部分贡献

$$U(\{\vec{r}_i\}) = \sum_i U_1(\vec{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} U_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} U_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots$$

这里 $U_1(\vec{r}_i)$ 是单体势，一般是单个粒子在外场 (如重力场、电场) 中的势能，与材料性质无关

$U_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ 是双体势， $U_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k)$ 是描述粒子间对相互作用的主要函数

在分子动力学计算中，力的计算需要更多的时间，因为其计算耗时步数是 $\mathcal{O}(N^2)$ ，对于周期体系，这种力的计算尤其需要谨慎

经典分子动力学力场

10-第一原理分子动力学概要

第一原理分子动力学

经典分子动力学摘要
第一原理分子动力学简介

原子间受力一般用**力场**(Force Field, 也就是“**相互作用势**”)描述, 力场的形式有很多种, 典型力场的有

■ Lennard-Jones 对势

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

这里 ε 和 σ 是和原子有关的参数 L-J 势能的最低点在 $r_{\min} = 2^{(1/6)}\sigma \approx 1.12\sigma$, $r < r_{\min}$ 时为排斥力, $r > r_{\min}$ 时为吸引力

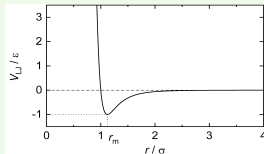


Fig.: The Lennard-Jones Potential.

由 L-J 势改造, 可以得到 WCA 势和 PHS 势

经典分子动力学力场 (cont.)

10-第一原理分子动力学概要

第一原理分子动力学

经典分子动力学摘要

第一原理分子动力学简介

■ Morse 势

$$U(r) = -D_e + D_e \left(1 - e^{-a(r-r_e)} \right)^2$$

这里 D_e 是 Morse 势的势阱深, 参数 a 确定势阱宽度, r_e 是原子处于平衡位置的平衡键长

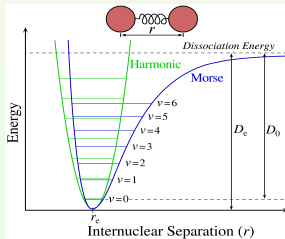


Fig.: The Morse potential (blue) and harmonic oscillator potential (green).

经典分子动力学力场 (cont.)

10-第一原理分子动力学概要

第一原理分子动力学

经典分子动力学摘要
第一原理分子动力学简介

■ EAM 势

对于金属晶体，内能虽可以表示为对相互作用之和，但拟合原子受力非常困难：²

从物理上说金属原子处于电子海洋中，电子密度来自多个原子的贡献，这是自由电子气带来的多体效应

EAM 将金属中原子的势能表示为二体势和多体势之和

$$E_i = F_\alpha \left(\sum_{j \neq i} \rho_\beta(r_{ij}) \right) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi_{\alpha\beta}(\vec{r}_{ij})$$

α 和 β 分别为位置 i 、 j 处的原子类型

ϕ 是二体势，是原子 α 和 β 和原子间距 r_{ij} 的函数

F 是多体势，是其余原子在位置 i 处的电荷密度与位置 i 处原子 α 的相互作用能，由原子类型 α 和位置 i 处的电子密度确定

位置 j 原子在位置 i 处产生的电荷密度 ρ 只与位置 j 处原子类型 β 和原子间距 r_{ij} 有关，与方向无关

各类 EAM 势中， $\phi(r)$ 、 $\rho(r)$ 和 $F(\rho)$ 都不是解析的，以数值形式存储

²

应用二体势计算金属弹性常数时必须涉及对体积很敏感的能量项，因为涉及缺陷、表面的体积很难确定。▶

☰ 🔍 ↺

系综 (Ensembles) 是在一定的宏观条件下，由大量微观粒子组成的性质和结构完全相同的、处于各种运动状态的、各自独立的系统整体的集合³。

应用 Verlet 算法，完成单粒子运动的数值积分，可以得到动力学体系的 Hamiltonian 对应的能量，进而应用统计力学的统计系综，获得宏观体系的物理量

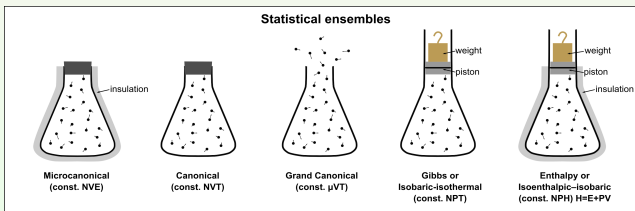


Fig.: The Statistical Ensembles.⁴

³

简言之，系综是系统的集合（系统：宏观相同，微观不同）。

⁴

canonical, 汉译作“正则”，出自《楚辞·离骚》“皇攬揆余於初度兮，肇錫余以嘉名；名余曰正则兮，字余曰灵均”，《楚辞章句》^[1]：“正，平也；则，法也；灵，神也；均，调也。言正平可法则者，莫过于天；养物均调者，莫过于地。高平曰原，故父伯庸名我为平以法天，字我为原以法地。言已上能安君，下能养民也。”，意思是说“正则”、“灵均”隐喻着某种意义，即平正是天的象征，原均是地的象征，因此正则的含义是“符合天道”，与 canonical 的寓意 of relating to an existing canon 意义一致。

原子间相互作用力的表示

分子动力学模拟中影响结果最主要因素之一是原子间相互作用力的准确度

- 经典分子动力学模拟中，原子间相互作用力是根据经验势函数得到的⁵。构建一套高精度的经验势函数代价很高，而且经验势函数一般不具备可移植性

当动力学过程必须考虑量子效应 (如电子影响的贡献不可忽略时)，必须采用第一原理分子动力学 (Ab initio MD, AIMD)

- 所谓第一原理分子动力学，就是在计算原子运动时，将电子结构变化的贡献考虑进来，因此在每一时间步长，体系实时构型下的原子受力计算，都必须伴随电子结构计算

一般电子结构计算采用 DFT 计算，不难想见，第一原理分子动力学模拟的代价极高

⁵ 经验势函数也称为力场，是参数化形式给出的原子间相互作用，一般通过对实验数据拟合或小体系的第一原理计算得到

第一原理分子动力学 AIMD



10-第一原理分子动力学概要

第一原理分子动力学

经典分子动力学摘要
第一原理分子动力学简介

- AIMD 将电子结构与原子和经典轨迹计算在同一基础上完成
- 每个原子运动步的受力都是在电子结构计算基础上获得的
- 扩展的 Lagrangian 方法: 根据体系几何结构构造体系波函数
Car-Parinello:
平面波基, 构成分子轨道
Atom-centered Density Matrix Proagation (ADMP):
原子中心基, 构成密度矩阵

AIMD 计算内容

- 可用于复杂体系的电子结构计算
- 几何结构优化 (能量最小化)
- 描述系统演化
- 模拟时长规模 $\approx \text{ps}(10^{-12}\text{s})$ (经典分子动力学 $\approx \text{ns}(10^{-9}\text{s})$)

第一原理分子动力学

10-第一原理分子动力学概要

第一原理分子动力学

经典分子动力学摘要
第一原理分子动力学简介

电子结构计算时, 体系总能是基于 Born-Oppenheimer 近似得到, 如果变化原子位置, 可以得到体系总能随原子位置变化的规律作为原子位置 \vec{R}_i 函数的电子态总能量 $E(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$ 称**势能面** (potential surface)

对于一套给定原子核位置 $\mathbf{S} = (\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)$, \vec{R}_i 表示第 i 个原子核的位置; 如果电子的基态波函数是 ψ_G 则电子态能量为

$$E = \frac{\langle \psi_G | \mathbf{H}(\mathbf{S}) | \psi_G \rangle}{\langle \psi_G | \psi_G \rangle}$$

作用在原子核 n 上的经典作用力, 可由电子态能量对原子位置 \vec{R}_n 的梯度 ∇_n 的负值给出

$$\vec{F}_n = -\nabla_n E(\mathbf{S}) = -\nabla_n \left[\frac{\langle \psi_G | \mathbf{H}(\mathbf{S}) | \psi_G \rangle}{\langle \psi_G | \psi_G \rangle} \right]$$

第一原理分子动力学中的近似

10-第一原理分子动力学概要

第一原理分子动力学

经典分子动力学摘要
第一原理分子动力学简介

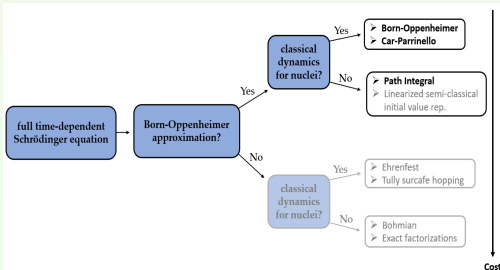
由于分子动力学模拟的复杂性，必须做出适当的近似。具体到第一原理分子动力学，一般有两类重要的近似：

■ 绝热近似 (adiabatic approximation)

假设电子-原子核在能量层面上完全分离，彼此间没有能量传递

■ Born-Oppenheimer 近似

假设电子和原子核的运动完全解耦，对应每个时间步长的原子构型，电子可以实时处于基态⁶



⁶ B-O 近似也是一种绝热近似，但 B-O 近似下的绝热强调电子对核运动的瞬时响应。讨论电子计算时，B-O 近似下假设原子核是固定不动的；在分子动力学讨论中，绝热近似强调的是电子-核运动在能量上的完整分离，而 B-O 近似则明确要求电子-核运动彼此完全解耦，且电子实时处于基态

Hellmann-Feynman 定理



10-第一原理分子动力学概要

第一原理分子动力学

经典分子动力学摘要
第一原理分子动力学简介

如果 ψ_G 是 Hamiltonian 的本征态, 有

$$\begin{aligned} & (\langle \psi_G | \psi_G \rangle)^2 \nabla_n E \\ &= [\langle (\nabla_n \psi_G | \mathbf{H} | \psi_G \rangle + \langle \psi_G | (\nabla_n \mathbf{H}) | \psi_G \rangle + \langle \psi_G | \mathbf{H} | (\nabla_n \psi_G \rangle)] \langle \psi_G | \psi_G \rangle \\ & \quad - \langle \psi_G | \mathbf{H} | \psi_G \rangle [\langle (\nabla_n \psi_G | \psi_G \rangle + \langle \psi_G | (\nabla_n \psi_G \rangle)] \end{aligned}$$

这里暂不考虑 \mathbf{H} 对原子核位置 \mathbf{S} 的依赖

Hellmann-Feynman 定理指出: 如果 Hamiltonian 量 \mathbf{H} 是 Hermitian 的, 并且有

$$\mathbf{H}\psi_G = E_G\psi_G$$

则上述表达式中, 除了 $\langle \psi_G | (\nabla_n \mathbf{H}) | \psi_G \rangle$ 之外, 等式右侧其余各项彼此抵消。由此得到能量梯度的表达式

$$\nabla_n E = \frac{\langle \psi_G | (\nabla_n \mathbf{H}) | \psi_G \rangle}{\langle \psi_G | \psi_G \rangle}$$

第一原理分子动力学: BOMD

10-第一原理分子动力学概要

第一原理分子动力学

经典分子动力学概要
第一原理分子动力学简介

如果绝热近似和 Born-Oppenheimer 近似同时满足, 称为 Born-Oppenheimer 分子动力学 (BOMD)

- 原子核运动的势函数为 $E[\{\psi_i\}; \mathbf{R}]$, 并且每个时间步长内, 势函数对 $\{\psi_i(\vec{r})\}$ 取极小值

$$L_{\text{BO}}(\{\psi_i\}; \mathbf{R}, \dot{\mathbf{R}}) = \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - \min_{\{\psi_i\}} E[\{\psi_i\}; \mathbf{R}] + \sum_{ij} \Lambda_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij})$$

- 运动方程 (Equations of Motion, EOM)

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = - \nabla_{\mathbf{R}_I} \left[\min_{\{\psi_i\}} E[\{\psi_i\}; \mathbf{R}] \Big|_{\{\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}\}} \right] \\ = - \frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I} + \sum_{i,j} \Lambda_{ij} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \langle \psi_i | \psi_j \rangle - 2 \sum_i \frac{\partial \langle \psi_i |}{\partial \mathbf{R}_I} \left[\frac{\delta E}{\delta \langle \psi_i |} - \sum_j \Lambda_{ij} | \psi_j \rangle \right]$$

第一原理分子动力学: BOMD

10-第一原理分子动力学概要

第一原理分子动力学

经典分子动力学摘要
第一原理分子动力学简介

- $\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I}$ 表示 Hellmann-Feynman 力 \vec{F}_{HF}
- $\sum_{i,j} \Lambda_{ij} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \langle \psi_i | \psi_j \rangle$ 是 Pulay 力 \vec{F}_{WF}
源于电子波函数正交要求, 且只有当基函数为局域函数 (依赖于 \mathbf{R} 时) 才有贡献
- $\sum_i \frac{\partial \langle \psi_i |}{\partial \mathbf{R}_I} \left[\frac{\delta E}{\delta \langle \psi_i |} - \sum_j \Lambda_{ij} | \psi_j \rangle \right]$ 表示非自洽电子态的影响 \vec{F}_{NSC}
源自非局域基 (如平面波), 由于波函数非显式依赖 \mathbf{R} , 因此展开系数 $c_{ij}(\mathbf{R})$ 依赖于原子核位置

$$\psi_i(\mathbf{R}) = \sum_j c_{ij}(\mathbf{R}) \phi_j$$

前面 MOE 中的系数 2 源于 K-S 轨道波函数为实数时的简化表示

这一项的贡献比起 F_{HF} 小很多, 只要当 $\psi_i(\mathbf{R})$ 是体系精确的电子的本征态波函数, 该项就会消失——换言之, 只有非完全自洽的电子计算, 才需要考虑该项的贡献。显然, 所有数值计算中, 都将存在不等式

$$0 \leq -\frac{\delta E}{\delta \langle \psi_i |} + \sum_j \Lambda_{ij} | \psi_j \rangle = -\hat{H}_e \langle \psi_j | + \sum_j \Lambda_{ij} | \psi_j \rangle$$

第一原理分子动力学: BOMD

10-第一原理分子动力学概要

第一原理分子动力学

经典分子动力学摘要

第一原理分子动力学简介

另一方面, 如果忽略 \vec{F}_{WF} 和 \vec{F}_{NSC} 的贡献, 仅对体系电子的非本征态波函数应用 Hellmann-Feynman 定理, 得到的结果和精确计算的原子受力

$$\vec{F} = \vec{F}_{HF} + \vec{F}_{WF} + \vec{F}_{NSC}$$

计算相比, 也只有微小的偏差

这是因为在 DFT 框架下, 能量是电荷密度的非线性函数, 因此 H_e 必须通过迭代求解; 而原子受力的误差则随电荷密度线性变化——这也解释了为什么一般 BOMD 计算的原子受力比体系总能要精确得多

在 BOMD 中, Born-Oppenheimer 近似下核与电子的运动完全解耦, 在此基础上考虑绝热近似, 将不再有对动力学模拟的时间步长限制, 相比于其它 AIMD 方法, BOMD 模拟允许的时间步长要长得多

第一原理分子动力学: CPMD

10-第一原理分子动力学概要

第一原理分子动力学

经典分子动力学摘要
第一原理分子动力学简介

1985 年 Car 和 Parrinello 在密度泛函理论基础上, 将第一原理方法应用到分子动力学研究中, 形成 Car-Parrinello Molecular dynamics (CPMD)

- 与 BOMD 不同, 在 CPMD 中, 电子自由度存在于经典 Lagrangian 中

$$\begin{aligned}
 L_{\text{CP}}(\{\psi_i\}; \mathbf{R}, \dot{\mathbf{R}}) = & \frac{1}{2}\mu \sum_i \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 \\
 & - E[\{\psi_i\}; \mathbf{R}] \\
 & + \sum_{ij} \Lambda_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij})
 \end{aligned}$$

在经典 Lagrangian 中考虑电子自由度, 人为地引入了傀电子质量参数 μ 和傀轨道速度 $\dot{\psi}_i$

第一原理分子动力学: CPMD

10-第一原理分子动力学概要

第一原理分子动力学

经典分子动力学摘要
第一原理分子动力学简介

■ CPMD 下的运动方程表示为

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = - \nabla_{\mathbf{R}_I} \left[E[\{\psi_i\}; \mathbf{R}] \Big|_{\{\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}\}} \right]$$

$$= - \frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I} + \sum_{i,j} \Lambda_{ij} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \langle \psi_i | \psi_j \rangle$$

$$\mu \ddot{\psi}_i(\vec{r}, t) = - \frac{\delta E}{\delta \langle \psi_i |} + \sum_j \Lambda_{ij} |\psi_j\rangle$$

$$= - \hat{H}_e \langle \psi_j | + \sum_j \Lambda_{ij} |\psi_j\rangle$$

$-\frac{\delta E}{\delta \langle \psi |}$ 表示经典力学框架下的电子受力, 用来描述分子动力学范畴内电子自由度随原子核运动的情况

CPMD 计算的特点

10-第一原理分子动力学概要

第一原理分子动力学

经典分子动力学摘要
第一原理分子动力学简介

- 计算成本大大节约

相比于 BOMD, CPMD 无需在每个分子动力学时间步长执行电子自洽计算

- 计算时间步长不能太长

绝热近似要求电子-核运动能量彼此分离, 声子最高频率 ω_I 必须远小于 电子最低振动频率 ω_e

$$\omega_e \propto \sqrt{\frac{\Delta E_{\text{gap}}}{\mu}}$$

ΔE_{gap} 是 K-S 单粒子的带隙, 许可最大时间步长 $\Delta t_{\text{max}} < 1/\omega_e$, 大小主要由 $\sqrt{\mu}$ 确定

- μ 物理上没有意义, 但通过调节 μ 可以平衡 AIMD 的效率和精度, 一般选取 μ 使得 $\omega_I \ll \omega_e$ 成立
- 对于金属/导体的 CPMD 计算, 由于 $\Delta E_{\text{gap}} = 0$, 必须要求体系通过恒温条件平衡交换能或者泛函允许分数占据

其它 AIMD: PIMD 和 Ehrenfest MD



10-第一原理分子动力学概要

第一原理分子动力学

经典分子动力学摘要
第一原理分子动力学简介

- Path Integral MD (PIMD)⁷
PIMD 用量子力学计算电子和原子核运动, 因此该方法比 BOMD 和 CPMD 方法精确, 特别是对于含有轻元素体系——计算量也要大得多
- Ehrenfest MD
电子自由度通过求解含时 (Time-dependent) Schrödinger 方程得到, 当 $\Delta t \rightarrow 0$, 自由度变化对应于电子的幺正传播 (unitary propagation)⁸

CPMD 结合了 BOMD 与 Ehrenfest MD 的优点:

- 计算体系受力由总能对粒子位置的求导, 并非求电子态的 $\langle \Psi_0 | \hat{H}_e | \Psi_0 \rangle$ 极小值
- 因为选择平面波基, \vec{F}_{NSC} 自然为 0

⁷ 基于量子统计的第一原理路径积分称为 Feynman 路径积分 (path integrals)

⁸ Ehrenfest MD 的幺正变换确保波函数保持正交, 但代价是积分时间步长必须极小, 因此 Ehrenfest MD 模拟时间尺度仅达 atto(10^{-18}) 秒尺度

系综 (Ensembles) 是在一定的宏观条件下, 由大量微观粒子组成的性质和结构完全相同的、处于各种运动状态的、各自独立的系统整体的集合。简言之, 系综是给定宏观条件下, 所有微观状态的集合。

等概率原理(Principle of equal weights):

一个热力学体系有相同的概率到达每个可能经历的微观态。

等概率原理导出 Boltzmann 分布

$$P_j = \frac{e^{-\beta \epsilon_j}}{Q}$$

这里 Q 称为配分函数 (partition function)

$$Q = \sum_i e^{(-\beta \epsilon_i)}$$

$$\beta = 1/k_B T$$

物理量的系综平均

$$\langle A \rangle = \sum_j A_j e^{(-\beta \epsilon_j)} / Q$$

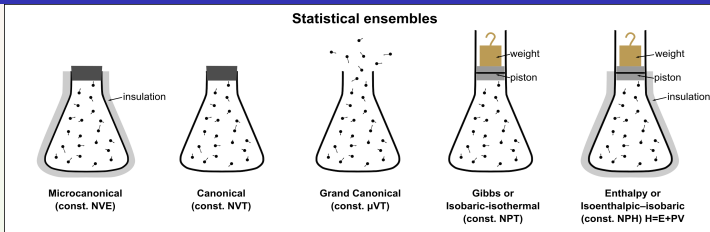


Fig.: The Statistical Ensembles.

- 微正则系综 (Microcanonical Ensemble)⁹: NVE 皆为常数
- 正则系综 (Canonical Ensemble): NVT 皆为常数
- 巨正则系综 (Grandcanonical Ensemble): μVT 皆为常数, 粒子数不固定
- 等压-等温系综 (Isobaric-Isothermal Ensemble): NPT 皆为常数
- 等焓-等压系综 (Isoenthalpic-Isobaric Ensemble): NPH 皆为常数
- 等张力-等温系综 (Isotension-Isothermal Ensemble): 容器形状可变

9

canonical, 汉译作“正则”, 出自《楚辞·离骚》“皇揽揆余於初度兮, 肇锡余以嘉名; 名余曰正则兮, 字余曰灵均”, 《楚辞章句》⁹: “正, 平也; 则, 法也; 灵, 神也; 均, 调也。言正平可法则者, 莫过于天; 养物均调者, 莫神于地。高平曰原, 故父伯庸名我为平以法天, 字我为原以法地。言己上之能安君, 下之能养民也。”意思是说“正则”、“灵均”隐喻着某种意义, 即平正是天的象征, 原均是地的象征。因此正则的含义是“符合天道”, 与 canonical 的意思 of, relating to, or forming a canon 意义一致。

常用热力学量

10-第一原理分子动力学概要

第一原理分子动力学

经典分子动力学摘要
第一原理分子动力学简介

- 动能 $E_k = \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2 \right\rangle$
- 势能 $E_p = \left\langle \sum_{i=1}^N E_{pi} \right\rangle$
- 温度 $T = \frac{1}{dNk_B} \left\langle \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 \right\rangle$ 其中 d 是空间维度
- 压强 $p = \frac{k_B T N}{V} + \frac{1}{dV} \left\langle \sum_{i < j} \vec{f}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij} \right\rangle$
- 焓 $H = E + pV$ 相当于 NPT 下的有效总内能
- 熵 $S = k_B \ln \Omega(N, V, E)$ Ω 是系统的总的微观状态数
- Helmholtz 自由能: NVT 下的自由能

$$F = E - TS = -k_B T \ln Q$$
- Gibbs 自由能: NPT 下的自由能

$$G = F + pV = E - TS + pV$$
- 化学势 $\mu = \left. \frac{\partial G}{\partial N} \right|_{T,p} = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T,V}$

Car-Parrinello 方法

10-第一原理分子动力学概要

第一原理分子动力学

经典分子动力学摘要

第一原理分子动力学简介

基于 Born-Oppenheimer 近似的原子-电子耦合的势能面计算，因每一原子步都需要完整的电子结构自洽迭代，故计算量非常可观。

1985 年，在 Car-Parrinello 给出的方案中，**电子态将和原子核的运动一样，都用分子动力学算法处理**

在该方案中，**体系的电子态并未能达到当前正电荷环境的真实基态，但体系总能可以与真实基态更为接近**

考虑**电子态总能**(即**电子态有关能量**+**原子核静电相互作用能**)是作为电子波函数 ψ_k 和原子核坐标 S 的泛函

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{tot}}(\{\psi_k\}, S)$$

如果波函数可用一套基组 $\{\chi_r\}$ 表示，即

$$\psi_k(\vec{r}) = \sum_r C_{rk} \chi_r(\vec{r})$$

则体系总能可表示为

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{tot}}(\{C_{rk}\}, S)$$

考虑到基函数常常选择以原子核为坐标原点，因此也依赖于 S

Car-Parrinello 方法通过变量 ψ_k (或 C_{rk}) 和原子核坐标 S 来完成 E_{tot} 的优化 (确定 E_{tot} 的极小值)

Car-Parrinello 方法

10-第一原理分子动力学概要

第一原理分子动力学

经典分子动力学摘要
第一原理分子动力学简介

到这里，能量最小化问题可以视为一个抽象的数学问题，原则上，任何一种最小化方法都适用（如模拟退火方法 (simulated annealing method)）

Car-Parrinello 要求原子核坐标随时间变化，还引入虚拟时间，要求波函数随虚拟时间变化，由此构造动态 Lagrangian 量
Lagrangian 量包括

- 电子态波函数 $\{\psi_k\}$
- 原子核坐标 $\{\vec{R}_i\}$
- 电子态波函数时间导数 $\dot{\psi}_k$ 和原子核坐标时间导数 $\dot{\vec{R}}_i$

电子态总能 E_{tot} 是该 Lagrangian 量的势能，形式上这是一个经典力学的问题

- 在经典力学体系的运动方程中引入阻尼项贡献，则经过一段时间体系达到平衡态时，许可自由度的值对应体系经典势能达到最小值态时的取值
- 在模拟体系在非零温下的运动时，可将阻尼项设为零

根据 Car-Parrinello 定义的经典 Lagrangian 量

$$L(\{\psi_k\}, \{\vec{R}_n\}) = \frac{\mu}{2} \sum_k \dot{\psi}_k^2 + \sum_n \frac{M_n}{2} \dot{\vec{R}}_n^2 - E_{\text{tot}}(\{\psi_k\}, \{\vec{R}_n\}) + \sum_{kl} \Lambda_{kl} \langle \psi_k | \psi_l \rangle$$

这里 μ 是一个很小的质量 (可理解为虚拟电子质量);

M_n 表示位置为 \vec{R}_n 处原子的真实质量;

上式最后一项是要求波函数 ψ_k 正交的约束条件, Λ_{kl} 是引入的 Lagrangian 乘子

μ 的选择原则:

- 1 $\mu \ll M$: 使得 Lagrangian 量中的电子动能项贡献足够小, 因此波函数能随时适应原子核位置的变化
- 2 μ 的选择兼顾效率与精度:
一旦在运动方程中引入阻尼, 电子和原子核的动能都将为零, 体系总能 (即 Lagrangian 量中的势能) 达到极小值, 但选择不同的 μ , 计算过程中会有不同的收敛速度

由波函数正交约束，体系的 Euler-Lagrange 运动方程可表示为

$$\mu \ddot{\psi}_k = - \frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial \psi_k} + 2 \sum_i \Lambda_{kl}(t) \psi_l(\vec{r})$$

$$M_n \ddot{\vec{R}}_n = - \frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial \vec{R}_n} + \sum_{kl} \Lambda_{kl}(t) \frac{\partial \langle \psi_k | \psi_l \rangle}{\partial \vec{R}_n}$$

- 如果表示 ψ_k 的基函数不依赖原子核位置 S ，则上述最后一个方程右侧最后一项消失
- 电子态总能 E_{tot} 是波函数 ψ_k 和原子核位置 $\{\vec{R}_n\}$ 的函数
- 当波函数用基函数展开，电子运动方程可用展开系数表示为

$$\mu \ddot{\psi}_k = - \frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial \psi_k} + 2 \sum_i \Lambda_{kl}(t) \sum_s S_{rs}(\vec{r}) C_{sl}$$

定态运动方程的求解

10-第一原理分子动力学概要

第一原理分子动力学

经典分子动力学提要
第一原理分子动力学简介

如果运动方程中引入阻尼项，则经过一段时间后，方程的解达到定态，前述运动方程等号左侧为零¹⁰，因此可有

- 电子态的运动方程与 Kohn-Sham 方程类似

当前方程的矩阵元 Λ_{kl} 与 K-S 方程的能量本征值由 ε_k 对应

- Lagrange 参数 Λ_{kl} 是时间相关的

因此每个 MD 步必须重新计算 Λ_{kl} ，确保电子态波函数满足正交约束条件

- 应用具体的数值算法求解 Λ_{kl} :

应用 DFT 框架下的 Hamiltonian 量，有

$$\psi_k(t+h) = 2\psi_k(t) - \psi_k(t-h) - \frac{2h^2}{\mu} (H\psi_k - \sum_l \Lambda_{kl}\psi_l)$$

该方程表明: 电子基态也可通过各种优化方法直接求解

比如可用 Verlet 算法计算; Car-Parrinello 建议用迭代 SHAKE 算法计算

- 对于搜索原子核的平衡位置问题，如果原子初始位置离平衡位置较远，很可能只得到体系的局域极小值

使用模拟退火方法，使体系跃出局域极小点，搜索全局极小值

¹⁰ 定态，意味着波函数和原子位置不再随时间变化

原子核受力

10-第一原理分子动力学概要

第一原理分子动力学

经典分子动力学摘要
第一原理分子动力学简介

原子核运动方程的求解主要围绕电子态总能对原子位置 \vec{R}_i 的求导，对求导有贡献的共三部分

- 原子核之间的 Coulomb 相互作用：
与原子核间距离反比: $1/R_{ij}$ $|\vec{R}_{ij} = \vec{R}_i - \vec{R}_j|$
- 电子 Hamiltonian 中包括的电子与核之间的 Coulomb 吸引势
与原子核位置有关: \vec{R}_i
- 基函数 χ_r 对原子核位置 \vec{R}_i 的依赖
当基函数的中心选定在原子核 \vec{R}_i 上时，原子核位置的变化会引起 Fock 矩阵和重叠矩阵的变化
因原子核位置变化引起基函数改变的贡献称为 Pulay 力

Car-Parrinello 方法得到的结果与二体势 (力场) 方法结果等价

计算得到位于 \vec{R}_i 的原子核受力，用于描述 Verlet 模拟原子核的运动状态

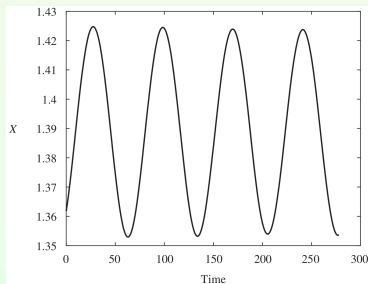
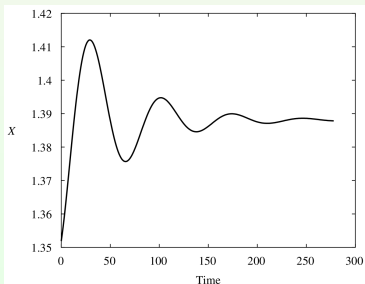
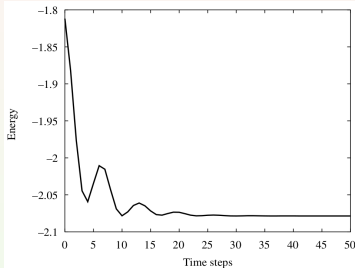
H 原子 AIMD 计算示例

10-第一原理分子动力学概要

第一原理分子动力学

经典分子动力学摘要

第一原理分子动力学简介



波函数正交对计算的影响

10-第一原理分子动力学概要

第一原理分子动力学

经典分子动力学摘要
第一原理分子动力学简介

Verlet 算法计算电子态波函数的运动方程

$$|\tilde{\psi}_k(t+h)\rangle = 2|\psi_k(t)\rangle - |\psi_k(t-h)\rangle - \frac{2h^2}{\mu}(H|\psi_k(t)\rangle - \sum_l \Lambda_{kl}\psi_l)$$

当体系含有多个电子，Lagrange 乘子确保电子波函数彼此正交
实际上，存在多种正交方案

- 一次 unitary 变换产生一套正交轨道

$$\psi'_k = \sum_l U_{kl}\psi_l$$

这里基组 $\{\psi'_k\}$ 是正交的

- 一次波函数的 unitary 变化伴随 Lagrange 乘子的一次类似变换

$$\Lambda'_{kl} = \sum_{mn} U_{km}^\dagger \Lambda_{mn} U_{nl}$$

不同的正交方案对应张开的空间相同，但张开空间的函数有所旋转

不同的旋转方式 (不同的正交方案) 会对 Verlet 算法的执行效率产生很大的影响

■ 推导总能对轨道自由度的受力

$$\frac{\partial E_{\text{total}}}{\partial c_j^*(\vec{K})} = \frac{K^2}{2} c_j(\vec{K}) + \sum_{\vec{K}'} V_{\text{loc}}^*(\vec{K} - \vec{K}') c_j(\vec{K}') \\ + \sum_n \sum_{lm} F_{jlm}^n e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}_n} Y_{lm}(\hat{\vec{K}}) h_{lm}^n p_m^l(K)$$

这里 $V_{\text{loc}^{\text{all}}}$ 是总局域势

$$V_{\text{loc}}(\vec{K}) = \sum_n \Delta V_{\text{loc}}(\vec{K}) + V_{\text{xc}}(\vec{K}) + 4\pi \frac{n_{\text{tot}}(\vec{K})}{K^2}$$

■ 推导总能对原子核的受力:

总能对原子位置坐标的梯度包括

■ 局域赝势部分的贡献

$$\nabla_{\vec{R}_n} E_{\text{local}} = -\Omega \sum_{\vec{K}} i\vec{K} V_{\text{local},n}(\vec{K}) e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}_n} n^*(\vec{K})$$

Car-Parrinello 方法与平面波基 (cont.)



10-第一原理分子动力学概要

第一原理分子动力学

经典分子动力学摘要
第一原理分子动力学简介

■ 非局域赝势部分的贡献

$$\nabla_{\vec{R}_n} E_{\text{nonlocal}} = \sum_j f_j \sum_{l, m \in n} [(F_{jlm}^n)^* h_{lm}^n \nabla_{\vec{R}_n} F_{jlm}^n + \nabla_{\vec{R}_n} (F_{lm}^n)^* h_{lm}^n F_{lm}^n]$$

■ 电子-核静电相互作用部分的贡献

$$\nabla_{\vec{R}_n} E_{\text{ES}} = -\Omega \sum_{\vec{K}} i\vec{K} \frac{n_{\text{tot}}}{K^2} n_{\text{core}}^n(\vec{K}) e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}_n} + \nabla_{\vec{R}_n} E_{\text{ovrl}}$$

其中

$$\nabla_{\vec{R}_n} F_{lm}^n = -\frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{K}} i\vec{K} e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}_n} c_j^*(\vec{K}) Y_{lm}(\hat{\vec{K}}) p_{lm}^l(\vec{K})$$

$$\begin{aligned} \nabla_{\vec{R}_n} E_{\text{ovrl}} = & \sum_{n'}' \sum_{\vec{L}} \left\{ \frac{Z_n Z_{n'}}{|\vec{R}_n - \vec{R}_{n'} - \vec{L}|^3} \operatorname{erfc} \left[\frac{|\vec{R}_n - \vec{R}_{n'} - \vec{L}|}{\sqrt{2(\xi_n^2 + \xi_{n'}^2)}} \right] \right. \\ & + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{\xi_n^2 + \xi_{n'}^2}} \frac{Z_n Z_{n'}}{|\vec{R}_n - \vec{R}_{n'} - \vec{L}|^2} \exp \left[\frac{|\vec{R}_n - \vec{R}_{n'} - \vec{L}|}{\sqrt{2(\xi_n^2 + \xi_{n'}^2)}} \right] \Big\} \\ & \times (\vec{R}_n - \vec{R}_{n'} - \vec{L}) \end{aligned}$$

第一原理分子动力学提要

10-第一原理分子动力学概要

第一原理分子动力学

经典分子动力学提要
第一原理分子动力学简介

Car-Parinello 方法基本思想

- 只对原子核位置考虑受力 $-\frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial \vec{R}_n}$ 作用
- 电子结构是通过某种最小化方法确定能量泛函 $E_{\text{tot}}[\rho(\vec{r})]$ 的极值得到，而非 Born-Oppenheimer 近似下的自洽迭代
- Verlet 算法确定核位移过程中，并不要求在每一步核位移时，电子步充分弛豫到当前结构的基态

在 Car-Parinello 方法中，电子结构的计算变成经典的优化问题：电子密度迭代过程中，约束条件下最小化问题

- 电子本征态波函数彼此正交约束下迭代对角化 (内循环):
子空间旋转: 不同的正交化方法对迭代计算的影响
- 电荷密度混合过程中电荷数守恒约束 (外循环)

$$\sum_{j=0}^i a_j = 1$$

主要参考文献



10-第一原理分子动力学概要

第一原理分子动力学

经典分子动力学摘要
第一原理分子动力学简介

- [1] G. Kresse and J. Furthmüller *Comput. Mat. Sci.*, **6** (1996), 15
- [2] G. Kresse and J. Furthmüller *Phys. Rev. B*, **54** (1996), 11169
- [3] R. Car and M. Parrinello *Phys. Rev. Lett.*, **55** (1985), 2471
- [4] K. Laasonen and A. Pasquarello and R. Car and C. Lee and D. Vanderbilt *Phys. Rev. B*, **47** (1993), 10142
- [5] [东汉] 王逸 撰. 楚辞章句 上海古籍出版社, 上海, 2017
- [6] Richard. M. Martin. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods* (Cambridge University Press, Cambridge, England, 2004)
- [7] J. M. Thijssen. *Computational Physics (2nd Edition)* (Cambridge University Press, Cambridge, England, 2007)
- [8] D. J. Singh. *Plane Wave, PseudoPotential and the LAPW method* (Kluwer Academic, Boston, USA, 1994)

谢谢大家！