

分子动力学概要

晶格振动与分子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子动力学简介

绝热近似

似: Hellmann-Feynman 定理与电-声耦合

含时密度泛函理论 (TD-DFT)

LAMMPS 软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入文件格式

LAMMPS 命令

分子动力学概要

北京市计算中心 云平台事业部

2023.11

Outline

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近
似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入
文件格式

LAMMPS 命令

1 晶格振动与分子动力学

■ 晶格振动与简谐振动

2 经典分子动力学提要

■ 经典分子动力学简介

3 第一原理分子动力学简介

■ 绝热近似: Hellmann-Feynman 定理与电-声耦合

■ 含时密度泛函理论 (TD-DFT)

4 LAMMPS 软件基础

■ LAMMPS 软件

■ LAMMPS 的输入文件格式

■ LAMMPS 命令

原子间相互作用力的表示

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近

似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入
文件格式

LAMMPS 命令

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¹。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

¹ 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

晶格振动

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近
似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入
文件格式

LAMMPS 命令

晶体中的格点表示原子的平衡位置，晶格振动是原子在格点附近的振动

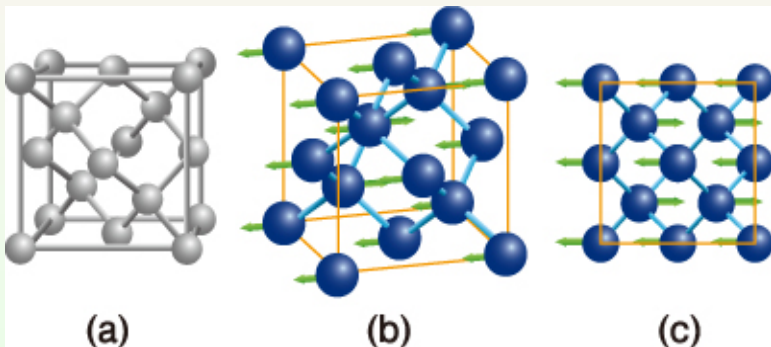


Fig.: Schematic diagrams of the crystal structures and longitudinal optical lattice vibration modes (LO modes) of diamonds. (a) Crystal structure of a diamond. (b) 3D view of a LO mode. (c) Top view of a LO mode.

简谐近似

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近
似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入
文件格式

LAMMPS 命令

- 红外、Raman 光谱、中子衍射谱，热容、热导，电阻、超导和电-声耦合等都与晶格振动有关
- 绝热近似下，原子核是在电子能量函数 $E(\mathbf{R})$ 构成的势能面上运动

含有 N 个原子，平衡位置是 \mathbf{R}_i^0 ，偏移位置矢量 $\mu_i(t)$ ，体系的势能函数在平衡位置作 Taylor 级数展开

$$V = V_0 + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial \mu_i} \right)_0 \mu_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \mu_i \partial \mu_j} \right)_0 \mu_i \mu_j + \text{高阶项}$$

平衡位置 $\left(\frac{\partial V}{\partial \mu_i} \right)_0 = 0$

简谐近似保留到 μ_i 的二次项

引入高阶项，则势函数可以包括非简谐近似的贡献

简谐振动与简正坐标

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近

似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入
文件格式

LAMMPS 命令

N 原子体系的动能函数

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} m_i \dot{\mu}_i^2$$

引入简正坐标, 与原子位移坐标 μ_i 正交变换

$$\sqrt{m_i} \mu_i = \sum_{j=1}^{3N} a_{ij} Q_j$$

目的: 系统的势能函数与动能函数有简单形式 (只有平方项)

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{Q}_i^2 \quad V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \omega_i^2 Q_i^2$$

由此可得谐振方程

$$\ddot{Q}_i + \omega_i^2 Q_i = 0 \quad i = 1, 2, 3, \dots, 3N$$

简谐振动与振动模式

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近
似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入
文件格式

LAMMPS 命令

任意简正坐标解

$$Q_i = A \sin(\omega_i t + \delta)$$

由此得到原子位移坐标

$$\mu_i = \frac{a_{ij}}{\sqrt{m_i}} A \sin(\omega_i t + \delta)$$

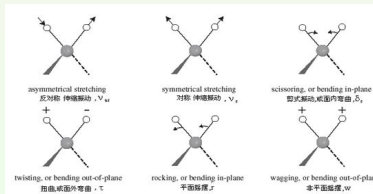


Fig.: Schematic example of vibration model of dimethyl.

简谐振动不表示某个原子的振动，表示整个体系所有原子参与的振动。这种体系中所有原子一起参加的集体运动常称为振动模

简谐振动与振动模式

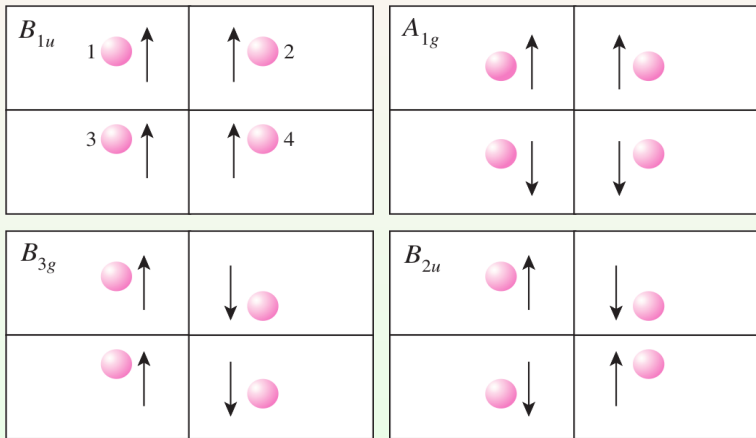


Fig.: Schematic example of the symmetry of vibration model.

一维单原子链

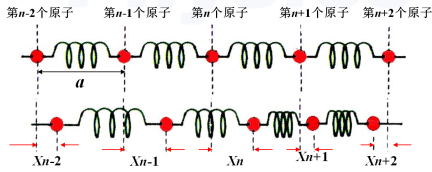


Fig.: Schematic example of vibration of 1D-atomic chain.

单原子链可以视为最简单的晶格，平衡时相邻原子距离为 a ，原子限制在沿链方向运动，偏离格点位置用 $\cdots, X_{n-1}, X_n, X_{n+1}, \cdots$ ，原子的振动可以表示为

$$\mu_{nq} = Ae^{i(\omega t - qx)}$$

其中振幅 A 是常数， ω 是圆频率， $q = \frac{2\pi}{\lambda}$ 是波数， λ 是波长

根据量子理论，每种简谐振动的能量是量子化的，可以用声子表示

$$\varepsilon_{nq} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_q$$

谐振子模型

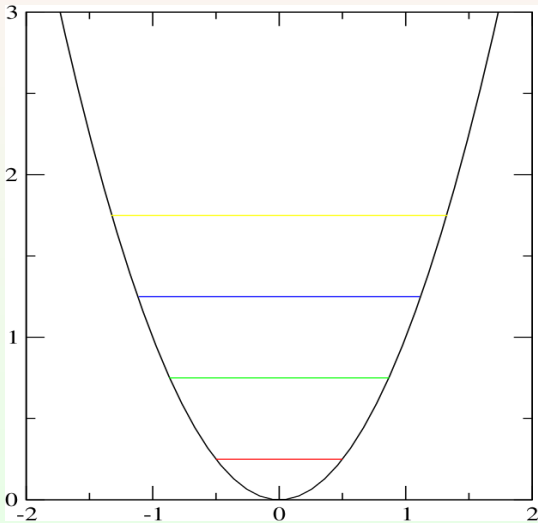


Fig.: Schematic example of quantization of harmonic oscillator model.

分子动力学概要

晶格振动与分子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力学概要

经典分子动力学简介

第一原理分子动力学简介

绝热近似: Hellmann-Feynman 定理与电-声耦合

含时密度泛函理论 (TD-DFT)

LAMMPS 软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入文件格式

LAMMPS 命令

双原子链与光学支和声学支

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近

似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入
文件格式

LAMMPS 命令

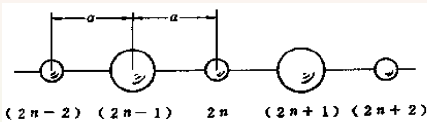


Fig.1 Schematic example of vibration of 1D-diatomic chain.

一维双原子链是最简单的复式晶格，平衡时相邻原子间距为 a ，每个原胞含有两个不同原子 P 和 Q，质量分别是 m 和 M ，原子现在在沿链方向运动，偏离位移用 $\cdots, \mu_{2n}, \mu_{2n+1}, \cdots$ 原子的运动方程

$$P \text{ 原子: } m\ddot{\mu}_{2n} = -\beta(2\mu_{2n} - \mu_{2n+1} - \mu_{2n-1})$$

$$Q \text{ 原子: } M\ddot{\mu}_{2n+1} = -\beta(2\mu_{2n+1} - \mu_{2n+2} - \mu_{2n})$$

可得关于振动频率 ω 的两组解

$$\omega^2 \left\{ \begin{matrix} \nearrow \omega_+^2 \\ \searrow \omega_-^2 \end{matrix} \right\} = \beta \frac{m+M}{mM} \left\{ 1 \pm \left[1 - \frac{4mM}{(m+M)^2} \sin^2 aq \right]^{1/2} \right\}$$

光学支和声学支的长波极限

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近

似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

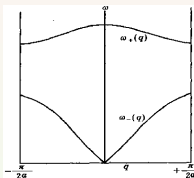
含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入
文件格式

LAMMPS 命令



- **光学支**: 属于频率 ω_+ 的晶格简谐振动
- **声学支**: 属于频率 ω_- 的晶格简谐振动

Fig.: The acoustic branch and optical branch.

声学支的长波极限 ($q \rightarrow 0$):

$$\omega_- \approx a \sqrt{\frac{2\beta}{m+M}} q \quad \text{一维链看成连续介质的弹性波}$$

光学支的长波极限 ($q \rightarrow 0$):

$$\omega_+ \approx a \sqrt{\frac{2\beta}{\left(\frac{mM}{m+M}\right)}} \quad \text{两种原子具有相反的相位, 质心保持不动}$$

声子振动模式的横向传播与纵向传播

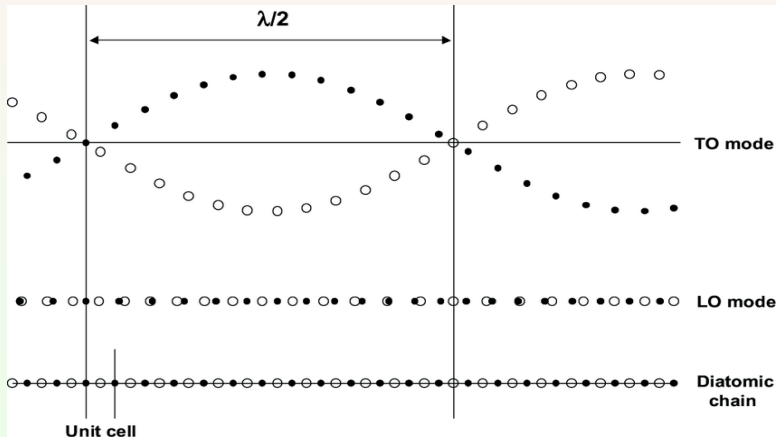


Fig.: Schematic examples of transverse optical to and longitudinal optical phonons in 1d diatomic lattice.

声学支和光学支的长波极限

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近
似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

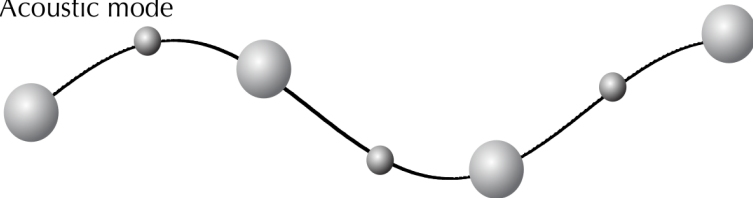
LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入
文件格式

LAMMPS 命令

Acoustic mode



Optic mode

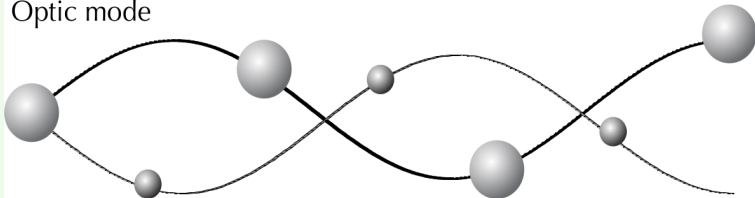


Fig.1 Representation of the difference between acoustic and optic modes in the limit of wave vector $\vec{q} \rightarrow 0$ for the model diatomic chain: acoustic (in-phase) and optic (out-of-phase) modes.

经典三维振动模式

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近
似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入
文件格式

LAMMPS 命令

位于 $\mathbf{R}_I(t)$ 的原子核运动的经典力学描述

$$M_I \frac{\partial^2 \mathbf{R}_I}{\partial t^2} = \vec{F}_I(\mathbf{R}) = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} E(\mathbf{R})$$

晶格平衡位置 $\{\mathbf{R}_I^0\} = \mathbf{R}^0$ 由原子核受力平衡确定

$$\vec{F}_I(\mathbf{R}^0) = 0$$

对平衡位置偏移的受力方程为

$$C_{I,\alpha;J,\beta} = \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_{I,\alpha} \partial \mathbf{R}_{J,\beta}}$$

其中 $\alpha, \beta \dots$ 是 cartesian 坐标

谐振子近似下, 频率为 ω 的谐振模式下, 晶格对平移位置的偏移为

$$\mathbf{u}_I(t) = \mathbf{R}_I(t) - \mathbf{R}_I^0 \equiv \mathbf{u}_I e^{i\omega t}$$

三维晶格振动模式

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近

似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入
文件格式

LAMMPS 命令

对位于 I 的原子核 (质量为 M_I), 有

$$-\omega^2 M_I u_{I\alpha} = - \sum_{J\beta} C_{I,\alpha;J\beta} u_{J\beta}$$

因此振动频率 ω , 由经典谐振方程确定

$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M_s M_{s'}}} C_{s,\alpha;s'\alpha'} - \omega_{ik}^2 \right| = 0$$

这里原子标记 $s = 1, \dots, s$, 对应的谐振模式 $i = 1, \dots, 3s$
每个 \vec{k} 的约化力常数矩阵可表示为

$$\begin{aligned} C_{s,\alpha;s'\alpha'}(\vec{k}) &= \sum_{\vec{T}_n} e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}_n} \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_{s,\alpha}(0) \partial \mathbf{R}_{s',\alpha'}(\vec{T}_n)} \\ &= \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{u}_{s,\alpha}(\vec{k}) \partial \mathbf{u}_{s',\alpha'}(\vec{k})} \end{aligned}$$

分子动力学 (MD)

分子动力学概 要

晶格振动与分 子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力 学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子 动力学简介

绝热近 似: Hellmann- Feynman 定理与 电-声耦合

含时密度泛函理论 (TD-DFT)

LAMMPS 软件基础

LAMMPS 软件 LAMMPS 的输入 文件格式 LAMMPS 命令

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

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近
似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件
LAMMPS 的输入
文件格式
LAMMPS 命令

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² $\vec{F}(r)$, 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

²二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

经典分子动力学力场

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近
似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入
文件格式

LAMMPS 命令

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

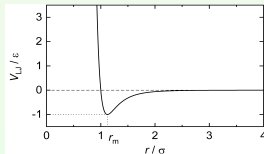


Fig.: The Lennard-Jones Potential.

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.)

■ 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

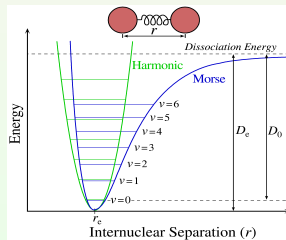


Fig.: The Morse potential (blue) and harmonic oscillator potential (green).

经典分子动力学力场 (cont.)

■ 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³：

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

³ 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。▶

经典分子动力学与 Verlet 算法

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近

似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入
文件格式

LAMMPS 命令

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

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

经典分子动力学与 Verlet 算法

分子动力学概要

晶格振动与分子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子动力学简介

绝热近

似: Hellmann-Feynman 定理与电-声耦合

含时密度泛函理论 (TD-DFT)

LAMMPS 软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入文件格式

LAMMPS 命令

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

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

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

■ 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

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近

似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入
文件格式

LAMMPS 命令

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

第一原理分子动力学 AIMD 中的近似

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近
似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入
文件格式

LAMMPS 命令

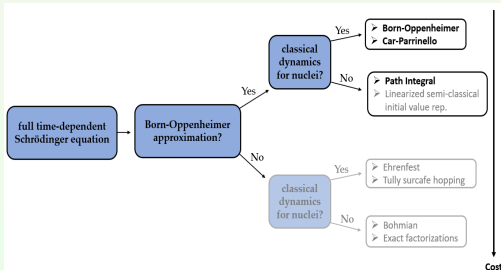
由于分子动力学模拟的复杂性，必须做出适当的近似。具体到第一原理分子动力学，一般有两类重要的近似：

■ 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⁴



⁴ 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

第一原理分子动力学

分子动力学概要

晶格振动与分子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子动力学简介

绝热近似

似: Hellmann-Feynman 定理与电-声耦合

含时密度泛函理论 (TD-DFT)

LAMMPS

软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入文件格式

LAMMPS 命令

- 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
- 基于 B-O 方法:
在计算原子运动径迹的每一步, 都要求电子态都收敛到基态
- 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 Propagation (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 $\approx \text{ns}(10^{-9}\text{s})$)

绝热近似

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近
似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入
文件格式

LAMMPS 命令

绝热近似下, 电子-原子核的运动能量上完全分离, 原子核运动的影响, 在电子的本征态 (本征值 $E_i\{\mathbf{R}\}$, 波函数 $\Psi_i(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\})$) 中表现为含有原子核位置参数 $\{\mathbf{R}\}$

如果考虑核与电子体系, Hamiltonian 算符可以写成

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{U}$$

U 是全部相互作用, 可由电子坐标 $\{\mathbf{r}\}$ 和原子核位置 $\{\mathbf{R}\}$ 表示

电子态运动的本征态由下式确定

$$H_e(\mathbf{R})\psi_s(\{\mathbf{r}; \mathbf{R}\}) = E_s(\mathbf{R})\psi_s(\{\mathbf{r}; \mathbf{R}\})$$

这里 $s = 1, 2, 3, \dots$ 电子运动 Hamiltonian 可由本征态表示为

$$\langle \psi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \hat{H}_e(\mathbf{R}) | \psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle = E_s(\mathbf{R})\delta_{mn}$$

这里利用了电子本征态波函数的正交关系

$$\langle \psi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle = \delta_{mn}$$

Hellmann-Feynman 定理

根据电子波函数的正交关系，电子波函数对参数 \mathbf{R} 改变的响应有

$$\left\langle \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_i} \psi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \middle| \psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \right\rangle = - \left\langle \psi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \middle| \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_i} \psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \right\rangle$$

对 $m = n$ 有

$$\left\langle \psi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \middle| \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_i} \psi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \right\rangle = \text{纯虚数}$$

类似地，Schrödinger 方程对参数 \mathbf{R} 改变的响应有

$$\left\langle \frac{\partial \psi_m}{\partial \mathbf{R}_i} \middle| H_e \middle| \psi_n \right\rangle + \left\langle \psi_m \middle| \frac{\partial H_e}{\partial \mathbf{R}_i} \middle| \psi_n \right\rangle + \left\langle \psi_m \middle| H_e \middle| \frac{\partial \psi_n}{\partial \mathbf{R}_i} \right\rangle = \frac{\partial E_n}{\partial \mathbf{R}_i} \delta_{mn}$$

注意到 $\psi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ 和 $\psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ 是 $H(\mathbf{R})$ 的本征态，本征值分别是 $E_m(\mathbf{R})$ 和 $E_n(\mathbf{R})$ ，因此有

$$\left\langle \psi_m \middle| \frac{\partial H}{\partial \mathbf{R}_i} \middle| \psi_n \right\rangle + [E_m - E_n] \left\langle \psi_m \middle| H_e \middle| \frac{\partial \psi_n}{\partial \mathbf{R}_i} \right\rangle = \frac{\partial E_n}{\partial \mathbf{R}_i} \delta_{mn}$$

Hellmann-Feynman 定理

当 $m = n$ 时有 Hellmann-Feynman 定理

$$\langle \psi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \frac{\partial H_e(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_i} | \psi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle = \frac{\partial E_m(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_i}$$

电子态总能量 $E(\mathbf{R})$ 与原子位置 $\{\mathbf{R}_i\}$ 构成的函数称为**势能面** (potential surface)

Hellmann-Feynman 定理表明, 对于确定的势能面, 能量对位置导数 (广义力) 可通过波函数和算符 $\partial H(\mathbf{R})/\partial \mathbf{R}_i$ 的期望值计算得到
一般地, 当势能面不包含任何简并态时, 可以有 Epstein 广义 Hellmann-Feynman 定理

$$\langle \psi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_i} \psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle = \frac{1}{E_n(\mathbf{R}) - E_m(\mathbf{R})} \langle \psi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \frac{\partial H_e(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_i} | \psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle$$

绝热近似下的原子受力

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近
似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件
LAMMPS 的输入
文件格式
LAMMPS 命令

根据 Hellmann-Feynman 定理, 在 Born-Oppenheimer 近似下, 位于 \mathbf{R}_K 处的原子核的受力

$$\langle \psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_K} H_e(\mathbf{R}) | \psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle = \frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_K}$$

这里 Hamiltonian 的梯度为

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_K} H_e(\mathbf{R}) = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_K} \sum_i \frac{Z_K e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_K|} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_K} \sum_{I(\neq K)} \frac{Z_I Z_K e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_K|}$$

由此, 原子受力可表示为

$$\vec{F}_K = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_K} = \int n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_K} \frac{Z_K e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_K|} d\mathbf{r} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_K} \sum_{I(\neq K)} \frac{Z_I Z_K e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_K|}$$

原子核受力: 其余原子核的经典静电排斥和电子的电荷密度分布

绝热近似下的核运动

绝热近似下，原子核-电子的波函数可以表示为

$$\Psi(\{\mathbf{r}; \mathbf{R}\}) = \sum_i \chi_{si}(\{\mathbf{R}\}) \psi_i(\{\mathbf{r}; \{\mathbf{R}\}\})$$

原子核 $\chi_{si}(\{\mathbf{R}\})$ 在电子形成的势能面 $E_i(\{\mathbf{R}\})$ 上的运动方程

$$[T_N + E_i(\{\mathbf{R}\}) - E_s] \chi_{si}(\{\mathbf{R}\}) = - \sum_{ii'} C_{ii'} \chi_{si}(\{\mathbf{R}\})$$

这里 $T_n = -\frac{1}{2}(\sum_J \nabla_J^2 / M_J)$ ，矩阵元 $C_{ii'} = A_{ii'} + B_{ii'}$

$$A_{ii'}(\{\mathbf{R}\}) = \sum_J \frac{1}{M_J} \langle \psi_i(\{\mathbf{r}; \{\mathbf{R}\}) | \nabla_J | \psi_{i'}(\{\mathbf{r}; \{\mathbf{R}\}) \rangle \nabla_J$$

$$B_{ii'}(\{\mathbf{R}\}) = \sum_J \frac{1}{2M_J} \langle \psi_i(\{\mathbf{r}; \{\mathbf{R}\}) | \nabla_J^2 | \psi_{i'}(\{\mathbf{r}; \{\mathbf{R}\}) \rangle$$

这里 $\langle \psi_i(\{\mathbf{r}; \{\mathbf{R}\}) | \hat{O} | \psi_{i'}(\{\mathbf{r}; \{\mathbf{R}\}) \rangle$ 表示对电子变量 $\{\mathbf{r}\}$ 积分

绝热近似下的核运动

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近
似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入
文件格式

LAMMPS 命令

绝热近似下, 将忽略矩阵 $C_{ii'}$ 的全部非对角元, 可有

- 电子能及时响应原子核的运动
- 电子由态 $i \rightarrow i'$ 的激发, 不会影响原子核位置变量 $\{\mathbf{R}\}$
- $A_{ii'} = 0$ (波函数归一化要求)
- 核运动的势函数 $U_i(\{\mathbf{R}\}) = E_i(\{\mathbf{R}\}) + B_{ii}(\{\mathbf{R}\})$

核运动方程

$$\left[-\sum_J \frac{1}{2M_J} \nabla_J^2 + U_i(\{\mathbf{R}\}) - E_{ni} \right] \chi_{ni}(\{\mathbf{R}\}) = 0$$

这里 $n = 1, 2, 3, \dots$

如果忽略 B_{ii} 的贡献, 即绝热近似下冻声子 (frozen phonon) 或微扰近似下的声子计算方案

电-声耦合

电子-声子的来源: $C_{ii'}$ 的非对角元部分

- $C_{ii'}$ 的非对角元部分描述了原子核运动 (振动) 引起电子在不同态间跃迁
- $C_{ii'}$ 的非对角元部分主要来自 $A_{ii'}$
 - 1 电子波函数 $\psi_i(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\})$ 对原子核位置 $\{\mathbf{R}_j\}$ 的梯度
 - 2 梯度算符对原子核波函数 $\chi_{si}(\{\mathbf{R}\})$ 的贡献
- 电子在态 $i \rightarrow i'$ 跃迁将会激发或吸收一个声子

根据 Epstein 推广的 Hellmann-Feynman 定理线性近似下有

$$\langle \psi_i(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\}) | \nabla_J | \psi_{i'}(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\}) \rangle = \frac{\langle \psi_i(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\}) | \frac{\nabla_V}{\nabla_{\mathbf{R}_J}} | \psi_{i'}(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\}) \rangle}{E_{i'}(\{\mathbf{R}\}) - E_i(\{\mathbf{R}\})}$$

第一原理分子动力学: BOMD

分子动力学概
要

晶格振动与分子
动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近

似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入
文件格式

LAMMPS 命令

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

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近

似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入
文件格式

LAMMPS 命令

- $\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I}$ 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

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

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

分子动力学概
要

晶格振动与分子
动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近
似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件
LAMMPS 的输入
文件格式
LAMMPS 命令

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

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近

似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入
文件格式

LAMMPS 命令

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)

第一原理分子动力学: CPMD

分子动力学概要

晶格振动与分子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子动力学简介

绝热近似: Hellmann-Feynman 定理与电-声耦合

含时密度泛函理论 (TD-DFT)

LAMMPS 软件基础

LAMMPS 软件 LAMMPS 的输入 文件格式 LAMMPS 命令

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

CPMD 的 Lagrangian

根据 Car-Parrinello 定义的经典 Lagrangian 量

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

在经典 Lagrangian 中考虑电子自由度，人为地引入了伪电子质量参数 μ 和伪轨道速度 $\dot{\psi}_i$

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

CPMD 的运动方程

由波函数正交约束，体系的 Euler-Lagrange 运动方程可表示为

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

$$\begin{aligned}M_I\ddot{\mathbf{R}}_I &= -\nabla_{\mathbf{R}_I}\left[E[\{\psi_i\};\mathbf{R}]\Big|_{\{\langle\psi_i|\psi_j\rangle=\delta_{ij}\}}\right] \\ &= -\frac{\partial E}{\partial\mathbf{R}_I} + \sum_{i,j}\Lambda_{ij}\frac{\partial}{\partial\mathbf{R}_I}\langle\psi_i|\psi_j\rangle\end{aligned}$$

- 电子态总能量 E_{tot} 是波函数 ψ_k 和原子核位置 $\{\mathbf{R}_I\}$ 的函数

如果表示 ψ_k 的基函数不依赖原子核位置 \mathbf{R}_I ，则上述最后一个方程右侧最后一项消失

- $-\frac{\delta E}{\delta\langle\psi|}$ 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只要电子态波函数的基函数可由原子核位置确定， μ 的数值受基函数影响不大

CPMD 的定态运动方程的求解

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近

似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入
文件格式

LAMMPS 命令

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零⁵, 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

⁵ 定态, 意味着波函数和原子位置不再随时间变化

CPMD 的原子核受力

分子动力学概要

晶格振动与分子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子动力学简介

绝热近似

似: Hellmann-Feynman 定理与电-声耦合

含时密度泛函理论 (TD-DFT)

LAMMPS

软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入文件格式

LAMMPS 命令

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

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

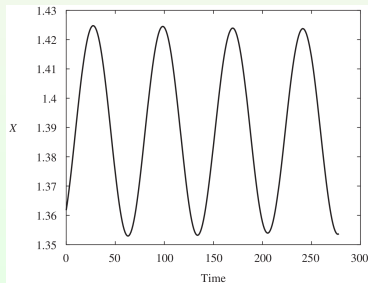
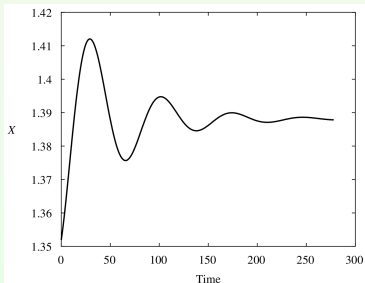
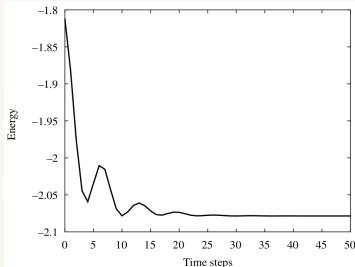
第一原理分子
动力学简介

绝热近
似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件
LAMMPS 的输入
文件格式
LAMMPS 命令



波函数正交对计算的影响

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近
似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入
文件格式

LAMMPS 命令

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, Langrage 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展开的空间相同, 但展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

CPMD 与平面波基

分子动力学概要

晶格振动与分子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力学摘要

经典分子动力学简介

第一原理分子动力学简介

绝热近似

似: Hellmann-Feynman 定理与电-声耦合

含时密度泛函理论 (TD-DFT)

LAMMPS 软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入文件格式

LAMMPS 命令

■ 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

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

CPMD 与平面波基 (cont.)

■ 非局域势部分的贡献

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

■ 电子-核静电相互作用部分的贡献

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

其中

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

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

CPMD 方法总结

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近
似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入
文件格式

LAMMPS 命令

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)

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

其它 AIMD: PIMD 和 Ehrenfest MD

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近

似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入
文件格式

LAMMPS 命令

■ Path Integral MD (PIMD)⁶

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)⁷

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

⁶ 基于量子统计的第一原理路径积分称为 Feynman 路径积分 (path integrals)

⁷ 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

含时 Schrödinger 方程

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近

似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入
文件格式

LAMMPS 命令

对于核-电子体系, 含时 Schrödinger 方程表示的动力学体系为

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}; \mathbf{R}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}; \mathbf{R}, t)$$

这里 $\vec{r} = \{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n\}$ 和 $\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_I\}$ 分别表示电子与核的位置

对于核-电子体系的动力学演化问题, 同样需要考虑核-电子子体系和整体波函数的关系, 对于电子体系, 映射到无相互作用体系的思想就是含时 Kohn-Sham (TDDKS) 方程为核心的 TD-DFT
TD-DFT 分为两类

- LR (Linear Response)-TDDFT:
根据体系的电子结构得到体系的光谱信息: 不产生体系的动力学演化信息
- rt (Real Time)-TDDFT:
可用于演化体系, 实现动力学模拟

第一原理分子动力学: Enrenfest-MD

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近

似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入
文件格式

LAMMPS 命令

Ehrenfest 动力学要求体系总波函数 $\Psi(\vec{r}; \mathbf{R}, t)$ 随时间变化满足

$$\Psi(\vec{r}; \mathbf{R}, t) = \psi(\vec{r}, t) \chi(\mathbf{R}, t) \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' E_{el}(t') \right]$$

指数部分称为波函数的相位项, 写成

$$E_{el}(t) \iint d\vec{r} d\mathbf{R} \psi^*(\vec{r}, t) \chi^*(\mathbf{R}, t) H_{e,l}(\vec{r}; \mathbf{R}) \psi(\vec{r}, t) \chi(\mathbf{R}, t)$$

注意: 电子波函数 $\psi(\vec{r}, t)$ 不依赖于原子核的位置 \mathbf{R}

电子-核体系的演化的含时自治方程

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \nabla_i^2 \psi(\vec{r}, t) + \left[d\mathbf{R} \chi^*(\mathbf{R}, t) \hat{V}(\vec{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}, t) \right] \psi(\vec{r}, t)$$

$$i\hbar \frac{\partial \chi(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\gamma} \frac{\nabla_{\gamma}^2 \chi(\mathbf{R}, t)}{M_{\gamma}^{-1}} + \left[d\vec{r} \psi^*(\vec{r}, t) H_e(\vec{r}; \mathbf{R}) \psi(\vec{r}, t) \right] \chi(\mathbf{R}, t)$$

其中

$$\hat{V}(\vec{r}; \mathbf{R}) = -\sum_{\gamma} \frac{\hbar^2}{2M_{\gamma}} \nabla_{\gamma}^2 + \sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{\gamma, i} \frac{Z_{\gamma}}{|\mathbf{R}_{\gamma} - \vec{r}_i|} + \sum_{\gamma < \zeta} \frac{Z_{\gamma} Z_{\zeta}}{|\mathbf{R}_{\gamma} - \mathbf{R}_{\zeta}|}$$

核运动方程

将原子核的波函数用极坐标形式表示

$$\chi(\mathbf{R}, t) = A(\mathbf{R}, t) \exp \left[\frac{i}{\hbar} S(\mathbf{R}, t) \right]$$

$A(\mathbf{R}, t)$ 是波函数的振幅, $S(\mathbf{R}, t)/\hbar$ 是相位

代入原子核运动方程, 在经典近似下 (即取 $\hbar \rightarrow 0$), 有

$$\frac{\partial S(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = -\frac{1}{2} \sum_{\gamma} M_{\gamma}^{-1} (\nabla_{\gamma} S(\mathbf{R}, t))^2 - \left[\int d\mathbf{r} \psi^*(\vec{r}, t) H_e(\vec{r}; \mathbf{R}) \psi(\vec{r}, t) \right]$$

这是形如经典力学下的 Hamilton-Jacobi (HJ) 方程

方程表明核运动的量子体系在空间的径迹, 可以用 $S(\mathbf{R}, t)$ 在构象空间的偏微分方程描述

核运动方程

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近

似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入
文件格式

LAMMPS 命令

根据相空间中动量的定义 $\mathbf{P} = \nabla_{\mathbf{R}} S(\mathbf{R})$, 得到 $\nabla_{\zeta} \mathbf{S} / M_{\zeta} = \mathbf{v}_{\zeta}$
 形如 HJ 的方程两侧对 \mathbf{R}_{ζ} 取梯度 ∇_{ζ} , 并利用构象空间 (\mathbf{R}, t) 中
 Lagrangian 时间的全微分定义

$$\frac{d}{dt} \equiv \frac{\partial}{\partial t} + \sum_{\gamma} M_{\gamma}^{-1} \nabla_{\gamma} \mathbf{S} \cdot \nabla_{\gamma}$$

可得到形如 Newton 方程的运动方程

$$\frac{d\mathbf{P}_{\gamma}(t)}{dt} = -\nabla_{\gamma} \left[\int d\vec{r} \psi^*(\vec{r}, t) H_e(\vec{r}; \mathbf{R}) \psi(\vec{r}, t) \right]$$

或更简单的

$$M_{\gamma} \ddot{\mathbf{R}}_{\gamma}(t) = -\nabla_{\gamma} \left\langle H_e(\vec{r}; \mathbf{R}(t)) \right\rangle$$

电子运动方程

采用 Born-Oppenheimer 近似下，原子核波函数近似为

$$|\chi(\mathbf{R}, t)|^2 = \prod_{\gamma} \delta(\mathbf{R}_{\gamma} - \mathbf{R}_{\gamma}(t))$$

电子体系的动力学演化方程

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}; \mathbf{R}(t), t)}{\partial t} = H_e(\vec{r}; \mathbf{R}(t)) \psi(\vec{r}; \mathbf{R}(t), t)$$

Hamiltonian $H_e(\vec{r}; \mathbf{R}(t))$ 和电子波函数 $\psi(\vec{r}; \mathbf{R}(t), t)$ 参数化地依赖原子核位置 $\mathbf{R}(t)$ ，使得电子运动与原子核运动耦合

很多情况下，基于 DFT/TD-DFT 框架计算核-电子运动耦合方程中电子部分的贡献是合适的选择

根据 Runge-Gross 理论，体系电子密度演化函数为

$$\mathbf{A}[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} dt \left\langle \psi[\rho] \left| i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{T} - H_{ee} \right| \psi[\rho] \right\rangle$$

这里 H_{ee} 表示电子间相互作用， $\psi[\rho](t)$ 是由电荷密度确定的含时电子态波函数

含时 Kohn-Sham 方程

电荷密度随时间演化函数用单电子 Kohn-Sham 波函数表示为

$$\mathbf{A}[\rho] = \sum_i \int_{t_0}^{t_1} dt \left\langle \phi_i(\vec{r}, t) \left| i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_i(\vec{r}, t) \right\rangle \\ - H_C[\rho(\vec{r}, t)] + \mathbf{A}_{XC}[\rho(\vec{r}, t)] - \int d\vec{r} \int_{t_0}^{t_1} dt v_{\text{ext}}(\vec{r}, t) \rho(\vec{r}, t)$$

这里 $H_C(\vec{r}, t)$ 是 Hartree 能泛函

在约束条件 $\rho(\vec{r}, t) = \sum_i |\phi_i(\vec{r}, t)|^2$ 下, 通过变分法可得含时

Kohn-Sham (TDKS) 方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(\vec{r}, t) = -\frac{1}{2} \nabla^2 \phi_i(\vec{r}, t) + v_i[\phi, \psi_0](\vec{r}, t) \phi_i(\vec{r}, t) \quad i = 1, 2, 3, \dots, N$$

$$v_i[\rho, \psi_0](\vec{r}, t) = v_{\text{ext}}(\vec{r}, t) + v_H(\vec{r}, t) + \frac{\delta \mathbf{A}_{XC}[\rho, \psi_0](\vec{r}, t)}{\delta \rho(\vec{r}, t)}$$

其中

$$v_{\text{ext}}(\vec{r}, t) = -\sum_{\gamma} \frac{Z_{\gamma}}{|\vec{r} - \mathbf{R}_{\gamma}|} + \delta_{\text{app}}(\vec{r}, t)$$

含时 Kohn-Sham 方程

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近

似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入
文件格式

LAMMPS 命令

对交换-相关项, 考虑绝热近似⁸

$$\mathbf{A}_{XC}[\rho] = \int d\mathbf{r} \int_{t_0}^{t_1} dt \rho(\vec{r}, t) \epsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] \Big|_{\rho(\vec{r}) \leftarrow \rho(\vec{r}, t)}$$

另外一种基于 DFT/TD-DFT 框架求解电子运动方程的方案, 是用定态 Kohn-Sham 轨道 $\{\phi_p^{\text{opt}}(\vec{r}; \mathbf{R}(t))\}$ 来展开 TDKS 轨道, 有

$$\phi_i(\vec{r}, t) = \sum_j^{\infty} c_{ip}(t) \phi_p^{\text{opt}}(\vec{r}; \mathbf{R}(t))$$

Ehrenfest-MD 的特点

- Ehrenfest-MD 是体系会在一个平均意义上的轨迹演化: 可能不在任何一个确定的势能面上, 而在某两个甚至多个势能面加权的平均位置
- 不同状态的轨迹所对应的真实体系演化的物理图像相差很大: 平均的 Ehrenfest 的轨迹的物理意义就会变得模糊

⁸ 绝热近似下, 交换-相关泛函不随时间变化

surface hopping-MD

总波函数的分解形式并不唯一，除了 Ehrenfest-MD 的形式，还可以按照 Born-Huang 的表达式来分解：

$$\Psi(\vec{r}; \mathbf{R}, t) = \sum_i^{\infty} \chi_i(\mathbf{R}, t) \psi_i(\vec{r}; \mathbf{R})$$

这里 $\{\psi(\vec{r}; \mathbf{R})\}$ 是一套完整的标准正交-归一的电子态波函数，是**定态**Schrödinger 方程的解

$$H_e(\vec{r}, \mathbf{R}) \psi_i(\vec{r}; \mathbf{R}) = E_i^e(\mathbf{R}) \psi_i(\vec{r}; \mathbf{R})$$

满足 $\langle \psi_j | \psi_i \rangle = \delta_{ij}$

因此，核-电子运动方程可以写成

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_j(\mathbf{R}, t) = \left[- \sum_{\gamma} \frac{\hbar^2}{2M_{\gamma}} \nabla_{\gamma}^2 + E_j^e(\mathbf{R}) \right] \chi_j(\mathbf{R}, t) + \sum_i^{\infty} \mathbf{F}_{ji} \chi_i(\mathbf{R}, t)$$

surface hopping-MD

其中

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{ji}(\mathbf{R}) = & \int d\vec{r} \psi_j^*(\vec{r}; \mathbf{R}) \left[- \sum_{\gamma} \frac{\hbar^2}{2M_{\gamma}} \nabla_{\gamma}^2 \right] \psi_i(\vec{r}; \mathbf{R}) \\ & + \sum_{\gamma} \frac{1}{M_{\gamma}} \left\{ d\vec{r} \psi_j^*(\vec{r}; \mathbf{R}) [-i\hbar \nabla_{\gamma}] \psi_i(\vec{r}; \mathbf{R}) \right\} \times [-i\hbar \nabla_{\gamma}] \end{aligned}$$

是非绝热耦合 (nonadiabatic coupling, NACs) 的贡献:

- 第一项来自于核动能算符
- 第二项来自于动量算符

一般情况下, 当非对角元有贡献时, 可理解为**原子核的运动引起不同电子态之间的耦合(同时会伴随声子的吸收和释放)**

$\mathbf{F}_{ji}(\mathbf{R})$ 的表达式中还包含从电子态 i 到 j 的贡献, 这两个电子态分别是能量 $E_i^e(\mathbf{R})$ 和 $E_j^e(\mathbf{R})$ 的电子本征态。这是该方法称为 surface hopping-MD 的原因

在 Born-Oppenheimer 近似下, $\mathbf{F}_{ji}(\mathbf{R})$ 仅对角项有贡献

$$\mathbf{F}_{jj}(\mathbf{R}) = \int d\vec{r} \psi_j^*(\vec{r}; \mathbf{R}) \left[- \sum_{\gamma} \frac{\hbar^2}{2M_{\gamma}} \nabla_{\gamma}^2 \right] \psi_j(\vec{r}; \mathbf{R})$$

因此核与电子运动完全解耦, 核在电子贡献的势能面 $E_j^e(\mathbf{R})$ 上, 遵从单粒子运动方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_j(\mathbf{R}, t) = \left[- \sum_{\gamma} \frac{\hbar^2}{2M_{\gamma}} \nabla_{\gamma}^2 + E_j^e(\mathbf{R}) + \mathbf{F}_{jj}(\mathbf{R}) \right] \chi_j(\mathbf{R}, t)$$

$\mathbf{F}_{jj}(\mathbf{R})$ 一般比较小, 可以忽略

与 Ehrenfest-MD 中类似, 如果核波函数表示为极坐标形式:

$$\chi_j(\mathbf{R}, t) = \mathbf{A}_j(\mathbf{R}, t) \exp \left[\frac{i}{\hbar} \mathbf{S}_j(\mathbf{R}, t) \right]$$

BOMD 的核运动方程

核运动方程为

$$\frac{\partial \mathbf{S}_j(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\gamma} M_{\gamma}^{-1} \frac{\nabla_{\gamma}^2 \mathbf{A}_j(\mathbf{R}, t)}{\mathbf{A}_j(\mathbf{R}, t)} - \frac{1}{2} \sum_{\gamma} M_{\gamma}^{-1} (\nabla_{\gamma} \mathbf{S}_j(\mathbf{R}, t))^2 - E_j^e(\mathbf{R})$$

$$\frac{\partial \mathbf{A}_j(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = - \sum_{\gamma} M_{\gamma}^{-1} \nabla_{\gamma} \mathbf{A}_j(\mathbf{R}, t) \cdot \nabla_{\gamma} \mathbf{S}_j(\mathbf{R}, t) - \frac{1}{2} \sum_{\gamma} M_{\gamma}^{-1} \mathbf{A}_j(\mathbf{R}, t) \nabla_{\gamma}^2 \mathbf{S}(\mathbf{R}, t)$$

经典近似下, 取 $\hbar \rightarrow 0$, 则有

$$\frac{\partial \mathbf{S}_j(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = - \frac{1}{2} \sum_{\gamma} M_{\gamma}^{-1} (\nabla_{\gamma} \mathbf{S}_j(\mathbf{R}, t))^2 - E_j^e(\mathbf{R})$$

取 $\nabla_{\gamma} \mathbf{S}_j|_{(\mathbf{R}(t))} = \mathbf{P}_{\gamma}^j(t)$ 得到经典的原子核在电子态 j 中演化的运动方程

$$M_{\gamma} \ddot{\mathbf{R}}_{\gamma}^j(t) = - \nabla_{\gamma} E_j^e(\mathbf{R}(t))$$

$$= - \nabla_{\gamma} \langle \psi_{\gamma} | H_e(r, \mathbf{R}(t)) | \psi_j \rangle$$

\min_{ψ_j}

非绝热 Bohmian 动力学 (NABMD)

针对激发态，不能简单地采取 Born-Oppenheimer 近似
核-电子耦合运动方程应写成

$$i\hbar \frac{\partial \chi_j(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = - \sum_{\gamma} \frac{\hbar^2}{2M_{\gamma}} \nabla_{\gamma}^2 \chi_j(\mathbf{R}, t) + E_j^e(\mathbf{R}) \chi_j(\mathbf{R}, t) \\ + \sum_{\gamma i} \frac{\hbar^2}{2M_{\gamma}} \mathbf{D}_{ji}^{\gamma} \chi_i(\mathbf{R}, t) - \sum_{\gamma, i \neq j} \mathbf{d}_{ji}^{\gamma}(\mathbf{R}) \cdot \nabla_{\gamma} \chi_i(\mathbf{R}, t)$$

这里

$$\mathbf{d}_{ji}^{\gamma}(\mathbf{R}) = \int d\vec{r} \psi_j^*(\vec{r}; \mathbf{R}) \nabla_{\gamma} \psi_i(\vec{r}; \mathbf{R})$$

是一阶非绝热耦合系数

$$\mathbf{D}_{ji}^{\gamma}(\mathbf{R}) = \int d\vec{r} \psi_j^*(\vec{r}; \mathbf{R}) \nabla_{\gamma}^2 \psi_i(\vec{r}; \mathbf{R})$$

是二阶非绝热耦合系数因此核运动波函数的演化方程为

非绝热 Bohmian 动力学 (NABMD)

根据核波函数的演化形式, 可有核运动的方程

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \mathbf{S}_j(\mathbf{R}, t)}{\partial t} &= \sum_{\gamma} \frac{1}{2M_{\gamma}} (\nabla_{\gamma} \mathbf{S}_j(\mathbf{R}, t))^2 + E_j^e(\mathbf{R}) - \sum_{\gamma} \frac{\hbar^2}{2M_{\gamma}} \frac{\nabla_{\gamma}^2 \mathbf{A}_j(\mathbf{R}, t)}{\mathbf{A}_j(\mathbf{R}, t)} \\
 &\quad + \sum_{\gamma i} \frac{\hbar^2}{2M_{\gamma}} \mathbf{D}_{ji}^{\gamma}(\mathbf{R}) \frac{\nabla_{\gamma}^2 \mathbf{A}_j(\mathbf{R}, t)}{\mathbf{A}_j(\mathbf{R}, t)} \Re \left[e^{i\phi_{ij}(\mathbf{R}, t)} \right] \\
 &\quad - \sum_{\gamma, i \neq j} \frac{\hbar^2}{M_{\gamma}} \cdot \frac{\nabla_{\gamma} \mathbf{A}_i(\mathbf{R}, t)}{\mathbf{A}_j(\mathbf{R}, t)} \Re \left[e^{i\phi_{ij}(\mathbf{R}, t)} \right] \\
 &\quad + \sum_{\gamma, i \neq j} \frac{\hbar}{M_{\gamma}} \frac{\mathbf{A}_i(\mathbf{R}, t)}{\mathbf{A}_j(\mathbf{R}, t)} \mathbf{d}_{ji}^{\gamma}(\mathbf{R}) \cdot \nabla_{\gamma} \mathbf{S}_i(\mathbf{R}, t) \times \Im \left[e^{i\phi_{ij}(\mathbf{R}, t)} \right] \\
 \frac{\partial \mathbf{A}_j(\mathbf{R}, t)}{\partial t} &= - \sum_{\gamma} \frac{\hbar}{M_{\gamma}} \nabla_{\gamma} \mathbf{A}_j(\mathbf{R}, t) \cdot \nabla_{\gamma} \mathbf{S}_j(\mathbf{R}, t) - \sum_{\gamma} \frac{\hbar}{2M_{\gamma}} \mathbf{A}_j(\mathbf{R}, t) \nabla_{\gamma}^2 \mathbf{S}(\mathbf{R}, t) \\
 &\quad + \sum_{\gamma i} \frac{\hbar^2}{2M_{\gamma}} \mathbf{D}_{ji}^{\gamma}(\mathbf{R}) \mathbf{A}_i(\mathbf{R}, t) \Im \left[e^{i\phi_{ij}(\mathbf{R}, t)} \right] \\
 &\quad - \sum_{\gamma, i \neq j} \frac{\hbar^2}{M_{\gamma}} \mathbf{d}_{ji}^{\gamma}(\mathbf{R}) \cdot \nabla_{\gamma} \mathbf{A}_i(\mathbf{R}, t) \Im \left[e^{i\phi_{ij}(\mathbf{R}, t)} \right] \\
 &\quad - \sum_{\gamma, i \neq j} \frac{\hbar}{M_{\gamma}} \mathbf{A}_i(\mathbf{R}, t) \mathbf{d}_{ji}^{\gamma}(\mathbf{R}) \cdot \nabla_{\gamma} \mathbf{S}_i(\mathbf{R}, t) \times \Re \left[e^{i\phi_{ij}(\mathbf{R}, t)} \right]
 \end{aligned}$$

其中 $\phi_{ij}(\mathbf{R}, t) = \frac{1}{\hbar} (\mathbf{S}_i(\mathbf{R}, t) - \mathbf{S}_j(\mathbf{R}, t))$

非绝热 Bohmian 动力学 (NABMD)

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近
似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入
文件格式

LAMMPS 命令

同样类似地, 对相位 $S(\mathbf{R}, t)$, 引入动量定义

$\nabla_{\beta} S_j(\mathbf{R}, t)|_{\mathbf{R}(t)} = \mathbf{P}_j^{\beta}(t)$, 核波函数的相位演化方程可以写成

$$M_{\beta} \frac{d^2 \mathbf{R}_{\beta}(t)}{(dt)^2} = -\nabla_{\beta} \left[E_j^e(\mathbf{R}(t)) + \mathbf{Q}_j(\mathbf{R}(t), t) + \sum_i \mathbf{D}_{ji}(\mathbf{R}(t), t) \right]$$

该方程描述了**群体变量 $\mathbf{R}(t)$** 构成的流体, 其分量 \mathbf{R}_{β} 随时间的演化
其中全微分定义为

$$d/dt^j = \partial/\partial t + \sum_{\gamma} \nabla_{\gamma} S_j(\mathbf{R}, t)/M_{\gamma} \cdot \nabla_{\gamma}$$

- $\mathbf{Q}_j(\mathbf{R}(t), t)$ 是量子势

它描述了单电子态下的量子效应, 引入非局域属性

- $\sum_{ji} \mathbf{D}_{ji}(\mathbf{R}(t), t)$ 是非绝热量子势

它包含一阶和二阶非绝热耦合系数, 使得电子态之间发生迁移

TSH 方法

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近

似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入
文件格式

LAMMPS 命令

Tully 等将上述精确表达式保留到 $\mathcal{O}(\hbar)$ 到一阶则有

$$\begin{aligned}\frac{\partial \mathbf{S}_j(\mathbf{R}, t)}{\partial t} &= \sum_{\gamma} \frac{1}{2M_{\gamma}} (\nabla_{\gamma} \mathbf{S}_j(\mathbf{R}, t))^2 + E_j^e(\mathbf{R}) \\ &\quad + \sum_{\gamma, i \neq j} \frac{\hbar}{M_{\gamma}} \frac{\mathbf{A}_i(\mathbf{R}, t)}{\mathbf{A}_j(\mathbf{R}, t)} \mathbf{d}_{ji}^{\gamma}(\mathbf{R}) \cdot \nabla_{\gamma} \mathbf{S}_i(\mathbf{R}, t) \times \Im \left[e^{i\phi_{ij}(\mathbf{R}, t)} \right] \\ \frac{\partial \mathbf{A}_j(\mathbf{R}, t)}{\partial t} &= - \sum_{\gamma} \frac{\hbar}{M_{\gamma}} \nabla_{\gamma} \mathbf{A}_j(\mathbf{R}, t) \cdot \nabla_{\gamma} \mathbf{S}_j(\mathbf{R}, t) \\ &\quad - \sum_{\gamma} \frac{\hbar}{2M_{\gamma}} \mathbf{A}_j(\mathbf{R}, t) \nabla_{\gamma}^2 \mathbf{S}_j(\mathbf{R}, t) \\ &\quad - \sum_{\gamma, i \neq j} \frac{\hbar}{M_{\gamma}} \mathbf{A}_i(\mathbf{R}, t) \mathbf{d}_{ji}^{\gamma}(\mathbf{R}) \cdot \nabla_{\gamma} \mathbf{S}_i(\mathbf{R}, t) \times \Re \left[e^{i\phi_{ij}(\mathbf{R}, t)} \right]\end{aligned}$$

被称为 Trajectory Surface-Hopping (TSH) 方法

TSH 方法是介于完全绝热近似和完全精确的 NABDY 方法之间的处理方案

TSH 方法: 准经典部分

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近
似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件
LAMMPS 的输入
文件格式
LAMMPS 命令

核体系波函数演化过程的准经典部分构成构象空间 (\mathbf{R}, t) 的轨迹 (trajectory) 在 TSH 方法中, $\mathbf{S}_j(\mathbf{R}, t)$ 可以视为作用量, 因此体系的轨迹由最小作用原理确定, 即 $\mathbf{S}(\mathbf{R}, \mathbf{P}, t) = 0$ 。与经典力学的相空间描述类似, 假设不同初始态对应的粒子演化轨迹彼此独立 (轨迹独立假设, ITA), **核波函数的概率密度 (振幅的平方) 可用穿过单位空间微元的轨迹数量的比例来计算, 即**

$$\left(\mathbf{A}_j^{\text{CL}}(\mathbf{R}(t), t) \right)^2 = \frac{N_j(\mathbf{R}(t), dV, t)}{N_t} \frac{1}{dV}$$

其中 $N_j(\mathbf{R}(t), dV, t)$ 表示穿过体积微元 $dV \equiv d^3N_n \mathbf{R}$ 的径迹总数

注意: 这里给出的核经典轨迹由与非绝热耦合系数 $d_{ji}^{\gamma}(\mathbf{R}(t))$ 无关部分确定

因此可有

$$-\frac{\partial \mathbf{S}_j^{\text{CL}}(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = \sum_{\gamma} \frac{1}{2M_{\gamma}} (\nabla_{\gamma} \mathbf{S}_j(\mathbf{R}, t))^2 + E_j^e(\mathbf{R})$$

$$\frac{\partial \mathbf{A}_j^{\text{CL}}(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = - \sum_{\gamma} \frac{1}{M_{\gamma}} \nabla_{\gamma} \mathbf{A}_j^{\text{CL}}(\mathbf{R}, t) \cdot \nabla_{\gamma} \mathbf{S}_j^{\text{CL}}(\mathbf{R}, t)$$

$$- \sum_{\gamma} \frac{1}{2M_{\gamma}} \mathbf{A}_j^{\text{CL}}(\mathbf{R}, t) \nabla_{\gamma}^2 \mathbf{S}_j^{\text{CL}}(\mathbf{R}, t)$$

TSH 方法: 准经典部分

上述方程确定了核运动的相位准经典部分 $S_j^{\text{CL}}(\mathbf{R}, t)$ 和振幅的准经典部分 $A_j^{\text{CL}}(\mathbf{R}, t)$ 的演化过程, 不难看出其与 Newton 运动方程等价

$$\frac{d\mathbf{P}_j^\beta(t)}{dt^j} = -\nabla_\beta E_j^e(\mathbf{R}(t))$$

其中

$$\mathbf{P}_j(t) = \nabla S_j^{\text{CL}}(\mathbf{R}, t)|_{\mathbf{R}(t)}$$

在此基础上, 考虑非绝热耦合项的贡献, 原子核将沿经典轨迹运动时感受到量子效应引起的附加力

这种附加作用会使得经典概率密度 $\left(A_j^{\text{CL}}(\mathbf{R}(t), t)\right)^2$ 在电子态间传播 (即体系可以在不同势能面之间跃迁)

TSH 方法: 量子部分

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近

似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入
文件格式

LAMMPS 命令

定义核运动的量子相位 $\mathbf{S}_i^{\text{QM}}(\mathbf{R}(t), t)$ 和量子振幅 $\mathbf{A}_j^{\text{QM}}(\mathbf{R}(t), t)$, 其演化方程由非
决人耦合项贡献确定, 即

$$-\frac{\partial \mathbf{S}_j^{\text{QM}}(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = E_j^e(\mathbf{R}) + \sum_{\gamma, i \neq j} \frac{\hbar}{M_\gamma} \frac{\mathbf{A}_i^{\text{QM}}(\mathbf{R}, t)}{\mathbf{A}_j^{\text{QM}}(\mathbf{R}, t)} \\ \times \mathbf{d}_{ji}^\gamma(\mathbf{R}) \cdot \dot{\mathbf{R}}_\gamma(t) \Im \left[e^{i\phi_{ij}^{\text{QM}}(\mathbf{R}, t)} \right]$$

$$\frac{\partial \mathbf{A}_j^{\text{QM}}(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = - \sum_{\gamma, i \neq j} \frac{\hbar}{M_\gamma} \mathbf{A}_i^{\text{QM}}(\mathbf{R}, t) \\ \times \mathbf{d}_{ji}^\gamma(\mathbf{R}) \cdot \dot{\mathbf{R}}_\gamma(t) \Re \left[e^{i\phi_{ij}^{\text{QM}}(\mathbf{R}, t)} \right]$$

其中

$$\phi_{ij}^{\text{QM}}(\mathbf{R}(t), t) = \frac{1}{\hbar} \left(\mathbf{S}_i^{\text{QM}}(\mathbf{R}(t), t) - \mathbf{S}_j^{\text{QM}}(\mathbf{R}(t), t) \right)$$

这是极坐标形式下的 Tully-TSH 方程

TSH 方法: 量子部分

定义

$$C_j(\mathbf{R}(t), t) = \mathbf{A}_j^{\text{QM}}(\mathbf{R}(t), t) \exp \left[\frac{i}{\hbar} \mathbf{S}_j^{\text{QM}}(\mathbf{R}(t), t) \right]$$

则有

$$i\hbar \frac{\partial C_j(\mathbf{R}(t), t)}{\partial t} = C_j(\mathbf{R}(t), t) E_n^e(\mathbf{R}(t)) - i\hbar \sum_i (\mathbf{d}_{ji}(\mathbf{R}(t))) \cdot \dot{\mathbf{R}}(t) C_i(\mathbf{R}(t), t)$$

严格说, 量子相位 $\mathbf{S}_j^{\text{QM}}(\mathbf{R}(t), t)$, 量子振幅 $\mathbf{A}_j^{\text{QM}}(\mathbf{R}(t), t)$ 和 $C_j(\mathbf{R}(t), t)$ 都不是经典构象空间 (\mathbf{R}, t) 的描述量, 然而它们依然可以近似与经典轨迹相对应

在 TSH 动力学中, 准经典部分和量子部分的方程同时求解, 并认为只要统计轨迹足够多, 将有

$$\left(\mathbf{A}_j^{\text{CL}}(\mathbf{R}, t), t \right)^2 = \left(\mathbf{A}_j^{\text{QM}}(\mathbf{R}, t), t \right)^2$$

TSH 方法: 跃迁几率

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近
似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入
文件格式

LAMMPS 命令

Tully 给出 t 时刻统计随后 Δt 时间内由 j 向 i 跃迁几率的表达式

$$p_{i \leftarrow j}^{[\alpha]}(t, t + \Delta t) = -2 \int_t^{t+\Delta t} d\tau \frac{\Re \left[C_i^{[\alpha]}(\tau) C_j^{[\alpha]*}(\tau) \dot{\mathbf{R}}(\tau) \cdot \mathbf{d}_{ij}(\mathbf{R}(\tau)) \right]}{C_j^{[\alpha]}(\tau) C_j^{[\alpha]*}(\tau)}$$

实际计算中可采用 Monte-Carlo 的思想来确定态间跃迁, 比如生成随机数 $\zeta \in [0, 1]$, 只有当满足

$$\sum_{k \leq i-1} p_{k \leftarrow j}^{[\alpha]} < \zeta < \sum_{k \leq i} p_{k \leftarrow j}^{[\alpha]}$$

会认为体系中出现 j 向 $i (i \neq j)$ 的跃迁

TSH 是严格的 NABDY 的基础上引入假设:

- 每个电子态 j 下, 核动力学可以分为经典分量和量子分量
- Tully 引入跃迁几率 $P_{i \leftarrow j}^{[\alpha]}$, 使得经典振幅和量子振幅的平方一致

平衡态统计基础

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近
似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入
文件格式

LAMMPS 命令

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

$$\langle A \rangle = \sum_i A_i e^{(-\beta\epsilon_i)} / Q$$

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, 基于统计系综, 可获得体系的宏观物理量

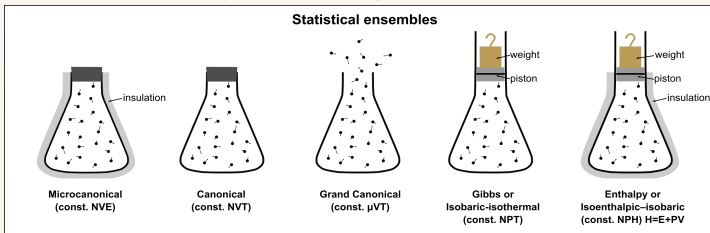


Fig.: The Statistical Ensembles.

- 微正则系综 (Microcanonical Ensemble): 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

常用热力学量

分子动力学概要

晶格振动与分子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子动力学简介

绝热近似

Hellmann-Feynman 定理与电-声耦合

含时密度泛函理论 (TD-DFT)

LAMMPS 软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入文件格式

LAMMPS 命令

- 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 $T = \frac{1}{d N k_B} \left\langle \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 \right\rangle$ 其中 d 是空间维度

- 压强 $p = \frac{k_B T N}{V} + \frac{1}{d V} \left\langle \sum_{i < j} \vec{f}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij} \right\rangle$

- 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 $\mu = \left. \frac{\partial G}{\partial N} \right|_{T,p} = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T,V}$

LAMMPS 简介

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近

似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入
文件格式

LAMMPS 命令

LAMMPS:

Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator
美国能源部的两个实验室和三个公司联合开发
由 Sandia 国家实验室发布

- 固态、液态、气态的经典分子动力学模拟
- 易于扩展: 方便引入新的力场、原子类型和边界条件
- 开发语言: C++-MPI/FFT
- 支持 GPU 计算, 支持 OpenMP
- 脚本可支持一个或多个模拟进程

模型 (atom_style)

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近

似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入
文件格式

LAMMPS 命令

- 原子或简单分子
- 粗粒化粒子 (如有机高分子模型: 小球-弹簧模型)
- United-atom 高分子或有机分子
- 全原子高分子: 有机分子、蛋白质、DNA
- 金属: 金属单质、合金
- 颗粒物质
- 粗粒化介观模型
- 有限尺度球和椭球粒子
- 有限尺度 line segment (2d) 与三角 (3d) 粒子
- 偶极粒子
- 硬球粒子
- 上述模型的组合

各类力场

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近

似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入
文件格式

LAMMPS 命令

- **二体势**: Lennard-Jones, Buckingham, Morse, Born-Mayer-Huggins, Yukawa, soft, COMPASS, hydrogen bond, tabulated
- **带点二体势**: Coulomb 势, 点电荷-电偶极矩作用
- **多体势**: EAM, Finnis/Sinclair EAM, modified EAM (MEAM), embedded ion method (EIM), EDIP, ADP, Stillinger-Weber, Tersoff, REBO, AIREBO, ReaxFF, COMB
- **电子力场**: eFF, AWPMD
- **粗粒化势**: DPD, GayBerne, REsquared, colloidal, DLVO
- **介观势**: granular, Peridynamics, SPH
- **Bond potentials**: harmonic, FENE, Morse, nonlinear, class 2, quartic (breakable)
- **Angle potentials**: harmonic, CHARMM, cosine, cosine/squared, cosine/periodic, class 2 (COMPASS)

各类力场 (cont.)

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近
似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入
文件格式

LAMMPS 命令

- **Dihedral potentials**: harmonic, CHARMM, multi-harmonic, helix, class 2 (COMPASS), OPLS
- **Improper potentials**: harmonic, cvff, umbrella, class 2 (COMPASS)
- **高分子势**: all-atom, united-atom, bead-spring, breakable
- **水分子势**: TIP3P, TIP4P, SPC
- **隐含溶液势**: hydrodynamic lubrication, Debye
- **KIM archive of potentials**
- **长程势**: Ewald, Wolf, PPPM (similar to particle-mesh Ewald), Ewald/N for long-range Lennard-Jones
- **与常用力场** CHARMM, AMBER, DREIDING, OPLS, GROMACS, COMPASS 格式兼容

初始构型

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近
似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入
文件格式

LAMMPS 命令

- `read_data`:
从构型文件中读入原子坐标
- `lattice`:
确定空间格子类型
- `create_atoms`:
在格点上摆放原子
- `delete_atoms`:
在给定构型上删除成组原子
- `displace_atoms`:
移动已有原子位置
- `replicate`:
复制已有构型, 可多次复制

系综与约束 (fix) 条件

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近

似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入
文件格式

LAMMPS 命令

- 空间二维或三维的系统
- 正交或非正交晶系 (含三斜晶系)
- NVE, NVT, NPT, NPH, Parinello/Rahman 积分器
- 针对原子组群可以指定不同的热耦
- 通过 Nose/Hoover 或者 Berendsen 压耦控制压强
- 模拟容器的变形 (拉伸或剪切)
- 谐振函数约束的力 (回复力)
- 刚体约束, SHAKE 算法固定键长和键角
- 化学键的断裂、形成与交换
- 各类边界条件
- 非平衡态分子动力学模拟

- **run:**
运行 run 命令, 执行 (积分) 模拟过程
- **run_style:**
配套 run 命令使用, 不一定需要
- velocity-Verlet 积分器
- Brown 运动积分
- 刚体积分
- **minimize:**
共轭梯度或最陡下降法进行能量优化
- rRESPA 多等级时间步长
- **return:**
return 命令, 重新运行模拟过程

数据输出

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近
似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入
文件格式

LAMMPS 命令

- **log:**
log 文件输出热力学信息
文本文件输出原子坐标、速度等基本信息
- **restart:**
二进制重启文件
- 并行输出的文件流
- 热力学量 (能量、压力等等状态函数)
- 用户定义的计算
- 热力学量的时间平均
- XYZ, XTC, DCD, CFG 和自定义格式的原子构型

LAMMPS 的文件

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近

似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入
文件格式

LAMMPS 命令

- **Input File:** 文本文件
由 LAMMPS 完成模拟所执行的全部命令
- **Log File:** 文本文件
模拟过程中的热力学数据的输出
- **Dump File:** 原子的受力, 也被称为原子性质快照 (sanapshot of atom properties)
- **Restart File:** 二进制文件 (binary checkpoint file)
包含重启模拟所需的全部数据
- **Data File:** 文本文件
包含用于启动计算或重启计算的数据

多重交换模型

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近
似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入
文件格式

LAMMPS 命令

- Nudged elastic band:
寻找局域最优的反应路径
- Parallel replica dynamics:
通过多个短模拟估算单个跃迁事件所需的时间
- Temperature accelerated dynamics:
通过高温模拟以加速动力学过程
- Parallel tempering (replica exchange):
同时执行不同问题的模拟, 通过高温的模拟辅助低温模型提
高采样效率

前后处理与可视化工具

分子动力学概
要

晶格振动与分子
动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近

似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入
文件格式

LAMMPS 命令

LAMMPS提供了各种串行的前后处理的工具软件

Pizzaa.py软件包:

包括创建输入文件、分析、绘制数据图和计算结果可视化等功能

分子构型绘图软件

- **xmakemol:**
简单软件, 方法绘制矢量图 (只能用 XYZ 格式的输入文件)
- **VMD:**
UIUC 的 Klaus Schulten 组开发, 与**NAMD**配套使用
VMD 功能强大, 有自己的 script 语言, 能完成简单的 MD
模拟辅助功能, 特别适合针对生物体系的作图

LAMMPS 的特殊功能

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近
似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入
文件格式

LAMMPS 命令

- 随机转动动力学
- 实时可视化和交互分子动力学模拟
- 有限元方法实现的原子与连续模型的耦合
- 通过 POEMS 库实现耦合刚体的积分
- 巨正则系综 μVT 的 Monte-Carlo 模拟插入和删除粒子
- 低密度流体的 Monte-Carlo 直接模拟
- Peridynamics:
应用近场动力学方法完成介观尺度粒子模拟
- Targeted MD 与 Steered MD

LAMMPS 不具备的功能

- 没有提供图形界面用以执行模拟命令
- 没有自带的分子模型建模工具
- 没有默认设定通用的力场参数
- 无法对复杂的模拟结果进行深入分析
- 没有自带的模拟结果可视化工具
必须借助诸如xmakemol或VMD等外部软件
- 无法对输出数据直接作图

构型文件 (cont.)

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近
似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入
文件格式

LAMMPS 命令

■ XXX improper types

体系的 improper dihedral 类型数

■ XXX XXX xlo xhi

模拟盒子在 x 方向的范围

■ XXX XXX ylo yhi

模拟盒子在 y 方向的范围

■ XXX XXX zlo zhi

模拟盒子在 z 方向的范围

■ Masses

{atom-type mass}

■ Pair Coeffs

{pair-type p1 p2 p3 p4}

■ Bond Coeffs

{bond-type p1 p2}

构型文件 (cont.)

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近

似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入
文件格式

LAMMPS 命令

■ Angle Coeffs

{angle-type p1 p2}

■ Dihedral Coeffs

{dihedral-type p1 p2 p3}

■ Improper Coeffs

{improper-type p1 p2 p3}

■ Atoms

{atom-ID molecule-ID atom-type q x y z}

■ Velocities

{atom-ID vx vy vz}

构型文件 (cont.)

■ Bonds

{bond-ID bond-type atom-ID1 atom-ID2}

■ Angles

{angle-ID angle-type atom-ID1 atom-ID2 atom-ID3}

■ Dihedrals

{dihedral-ID dihedral-type atom-ID1 atom-ID2
atom-ID3 atom-ID4}

■ Improvers

{improper-ID improper-type atom-ID1 atom-ID2
atom-ID3 atom-ID4}

参数文件

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近
似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入
文件格式

LAMMPS 命令

■ # * * * * *

■ units * * *

■ atom_style * * *

■ boundary * * *

■ pair_style * * *

■ pair_modify * * *

■ bond_style * * *

■ angle_style * * *

■ dihedral_modify * * *

■ improper_style * * *

标题

能量单位

原子构型格式

周期边界条件

非成键相互作用的函数形式

修改非成键相互作用的函数形式

化学键类型

键角类型

二面角类型

improper dihedral 类型

参数文件 (cont.)

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近
似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件
LAMMPS 的输入
文件格式
LAMMPS 命令

- `kpace_style` * * *
- `read_data` * * *
- `neighbor` * * *
- `neigh_modify` * * *
- `timestep` * * *
- `thermo_style` * * *
- `thermo` XXX
- `fix` * * *
- `dump` * * *
- `run` XXX
- `write restart` * * *

长程力算法

指定读入数据文件名

设定 neighbor list 参数

原子类型格式

时间步长; 单位取决于 units 的设置

输出文件的数据内容

输出数据间隔

设定模拟系综及参数等

设定输出构型文件名及参数

输运行的总步长

断点保存的文件名

LAMMPS 命令的特点和分类

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近

似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入
文件格式

LAMMPS 命令

LAMMPS 命令的特点

- LAMMPS 采用逐行解释执行命令形式
- 命令都用小写字母表示, 文件名和变量都用大写字母表示
- 特殊字符的含义: &: 续行; #: 注释; \$: 变量

LAMMPS 命令的分类

- 初始化命令:
`atom_modify,atom_style,boundary,dimension,newton,processors,units`
- 初始构型命令:
`create_atoms,create_box,lattice,read_data,read_dump,read_restart,region,replicate`

LAMMPS 命令的特点和分类 (cont.)

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近
似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入
文件格式

LAMMPS 命令

■ 力场命令:

angle_coeff,angle_style,bond_coeff,bond_style,dielectric,
dihedral_coeff,dihedral_style,improper_coeff,improper_style,
kspace_modify,kspace_style,pair_coeff,pair_style,pair_write,
special_bonds

■ 设置命令:

communicate,group,mass,min_modify,min_style,neigh_modify,
neighbor,rest_timestep,run_style,set,timestep,velocity

■ Fix 命令:

fix,fix_modify,unfix

■ Compute 命令:

compute,compute_modify,uncompute

LAMMPS 命令的特点和分类 (cont.)

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近

似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入
文件格式

LAMMPS 命令

■ 设置命令:

`dump,dump_image,dump_modify,restart,thermo,thermo_modify,thermo_style,undump,write_restart`

■ 运行命令:

`delete_atoms,delete_bonds,displace_atoms,change_box,minimize,neb_prd,return,run,temper`

■ 其它命令:

`clear,echo,if,include,jump,label,log,next,print,shell,variable`

分子动力学概要

晶格振动与分子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力学摘要

经典分子动力学简介

第一原理分子动力学简介

绝热近似:

Hellmann-Feynman 定理与电-声耦合

含时密度泛函理论 (TD-DFT)

LAMMPS 软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入文件格式

LAMMPS 命令

■ Fix命令: 设置模拟系统、算法、条件、参数等

An alphabetic list of all LAMMPS fix commands. Some styles have accelerated versions. This is indicated by additional letters in parenthesis: g = GPU, i = INTEL, k = KOKKOS, o = OPENMP, t = OPT.

accelerate/cos	acks2/reaxff (k)	adapt	adapt/fep	addforce
addtorque	alchemy	amoeba/bitorsion	amoeba/pitorsion	append/atoms
atc	atom/swap	ave/atom	ave/chunk	ave/correlate
ave/correlate/long	ave/grid	ave/histo	ave/histo/weight	ave/time
aveforce	balance	bocs	bond/break	bond/create
bond/create/angle	bond/react	bond/swap	box/relax	brownian
brownian/asphere	brownian/sphere	charge/regulation	cmap	colvars
controller	damping/cundall	deform (k)	deposit	dpd/energy (g)
drag	drude	drude/transform/direct	drude/transform/inverse	dt/reset (k)
edpd/source	efield	efield/tip4p	ehex	electrode/conp (i)
electrode/conq (i)	electrode/thermo (i)	electron/stopping	electron/stopping/fit	enforce2d (k)
eos/cv	eos/table	eos/table/rx (k)	evaporate	external
ffl	filter/corotate	flow/gauss	freeze (k)	gcmc
gld	gle	gravity (ko)	grem	halt
heat	heat/flow	hyper/global	hyper/local	imd
indent	ipi	langevin (k)	langevin/drude	langevin/eff
langevin/spin	latte	lb/fluid	lb/momentum	lb/viscous
lineforce	manifoldforce	mdi/qm	mdi/qmimm	meso/move
mol/swap	momentum (k)	momentum/chunk	move	mscg
msst	mvv/dpd	mvv/edpd	mvv/tdpd	neb
neb/spin	nph (ko)	nph/asphere (o)	nph/body	nph/eff

分子动力学概要

晶格振动与分子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子动力学简介

绝热近似: Hellmann-Feynman 定理与电-声耦合

含时密度泛函理论 (TD-DFT)

LAMMPS 软件基础

LAMMPS 软件
LAMMPS 的输入文件格式

LAMMPS 命令

■ Compute 命令: 设置实时运行中完成的数据处理运算

An alphabetic list of all LAMMPS [compute](#) commands. Some styles have accelerated versions. This is indicated by additional letters in parenthesis: g = GPU, i = INTEL, k = KOKKOS, o = OPENMP, t = OPT.

ackland/atom	adf	aggregate/atom	angle	angle/local
angmom/chunk	ave/sphere/atom (k)	basal/atom	body/local	bond
bond/local	born/matrix	centro/atom	centroid/stress/atom	chunk/atom
chunk/spread/atom	cluster/atom	cna/atom	cnp/atom	com
com/chunk	contact/atom	coord/atom (k)	damage/atom	dihedral
dihedral/local	dilatation/atom	dipole	dipole/chunk	dipole/tp4p
dipole/tp4p/chunk	displace/atom	dpd	dpd/atom	edpd/temp/atom
efield/atom	efield/wolf/atom	entropy/atom	erotate/asphere	erotate/rigid
erotate/sphere	erotate/sphere/atom	event/displace	fabric	fep
fep/ta	force/tally	fragment/atom	global/atom	group/group
gyration	gyration/chunk	gyration/shape	gyration/shape/chunk	heat/flux
heat/flux/tally	heat/flux/virial/tally	hexorder/atom	hma	improper
improper/local	inertia/chunk	ke	ke/atom	ke/atom/eff
ke/eff	ke/rigid	mliap	momentum	msd
msd/chunk	msd/nongauss	nbond/atom	omega/chunk	orientorder/atom (k)
pair	pair/local	pe	pe/atom	pe/mol/tally
pe/tally	plasticity/atom	pressure	pressure/alchemy	pressure/uef
property/atom	property/chunk	property/grid	property/local	ptm/atom
rdf	reduce	reduce/chunk	reduce/region	rigid/local
saed	slice	smd/contact/radius	smd/damage	smd/hourglass/error
smd/internal/energy	smd/plastic/strain	smd/plastic/strain/rate	smd/rho	smd/tisph/defgrad

■ Pair_style: 非成键相互作用的设置

All LAMMPS *pair_style* commands. Some styles have accelerated versions. This is indicated by additional letters in parenthesis: g = GPU, i = INTEL, k = KOKKOS, o = OPENMP, t = OPT.

none	zero	hybrid (k)	hybrid/overlay (k)
hybrid/scaled	kim	list	tracker
adp (ko)	agni (o)	airebo (lo)	airebo/morse (lo)
amoeba (g)	atm	awpmd/cut	beck (go)
body/nparticle	body/rounded/polygon	body/rounded/polyhedron	bop
born (go)	born/coul/dsf	born/coul/dsf/cs	born/coul/long (go)
born/coul/long/cs (g)	born/coul/msm (o)	born/coul/wolf (go)	born/coul/wolf/cs (g)
born/gauss	bpm/spring	brownian (o)	brownian/poly (o)
buck (giko)	buck/coul/cut (giko)	buck/coul/long (giko)	buck/coul/long/cs
buck/coul/msm (o)	buck/coul/coul/long (o)	buck/mdf	buck6d/coul/gauss/dsf
buck6d/coul/gauss/long	colloid (go)	comb (o)	comb3
cosine/squared	coul/cut (gko)	coul/cut/dielectric	coul/cut/global (o)
coul/cut/soft (o)	coul/debye (gko)	coul/diel (o)	coul/dsf (gko)
coul/exclude	coul/long (gko)	coul/long/cs (g)	coul/long/dielectric
coul/long/soft (o)	coul/msm (o)	coul/slater/cut	coul/slater/long
coul/shield	coul/streitz	coul/tt	coul/wolf (ko)
coul/wolf/cs	dpd (giko)	dpd/fdt	dpd/ext (ko)
dpd/ext/tstat (ko)	dpd/fdt/energy (k)	dpd/tstat (gko)	dsmc
e3b	drip	eam (gikot)	eam/alloy (gikot)
eam/cd	eam/cd/old	eam/fs (gikot)	eam/he
edip (o)	edip/multi	edpd	eff/cut

■ Bond_style: 化学键的设置

All LAMMPS `bond_style` commands. Some styles have accelerated versions. This is indicated by additional letters in parenthesis: g = GPU, i = INTEL, k = KOKKOS, o = OPENMP, t = OPT.

none	zero	hybrid	
bpm/rotational	bpm/spring	class2 (ko)	fene (iko)
fene/expand (o)	fene/nm	gaussian	gromos (o)
harmonic (iko)	harmonic/restrain	harmonic/shift (o)	harmonic/shift/cut (o)
lepton (o)	mesocnt	mm3	morse (o)
nonlinear (o)	oxdna/fene	oxdna2/fene	oxrna2/fene
quartic (o)	special	table (o)	

■ Angle_style: 键角的设置

All LAMMPS `angle_style` commands. Some styles have accelerated versions. This is indicated by additional letters in parenthesis: g = GPU, i = INTEL, k = KOKKOS, o = OPENMP, t = OPT.

none	zero	hybrid	
amoeba	charmm (iko)	class2 (ko)	class2/p6
cosine (ko)	cosine/buck6d	cosine/delta (o)	cosine/periodic (o)
cosine/shift (o)	cosine/shift/exp (o)	cosine/squared (o)	cross
dipole (o)	fourier (o)	fourier/simple (o)	gaussian
harmonic (iko)	lepton (o)	mesocnt	mm3
quartic (o)	spica (o)	table (o)	

■ Dihedral_style: 二面角的设置

All LAMMPS *dihedral_style* commands. Some styles have accelerated versions. This is indicated by additional letters in parenthesis: g = GPU, i = INTEL, k = KOKKOS, o = OPENMP, t = OPT.

none	zero	hybrid	
charmm (jko)	charmmfsw	class2 (ko)	cosine/shift/exp (o)
fourier (io)	harmonic (iko)	helix (o)	lepton (o)
multi/harmonic (o)	nharmonic (o)	opls (jko)	quadratic (o)
spherical	table (o)	table/cut	

■ Improper_style: Improper dihedral 的设置

All LAMMPS *improper_style* commands. Some styles have accelerated versions. This is indicated by additional letters in parenthesis: g = GPU, i = INTEL, k = KOKKOS, o = OPENMP, t = OPT.

none	zero	hybrid	
amoeba	class2 (ko)	cosq (o)	cvff (io)
distance	distharm	fourier (o)	harmonic (jko)
inversion/harmonic	ring (o)	sqdistharm	umbrella (o)

■ Kspace_style 长程力算法命令

All LAMMPS `kspace_style` solvers. Some styles have accelerated versions. This is indicated by additional letters in parenthesis: g = GPU, i = INTEL, k = KOKKOS, o = OPENMP, t = OPT.

ewald (o)	ewald/disp	ewald/disp/dipole	ewald/dipole
ewald/dipole/spin	ewald/electrode	msm (o)	msm/cg (o)
msm/dielectric	pppm (gilko)	pppm/cg (o)	pppm/dipole
pppm/dipole/spin	pppm/dielectric	pppm/disp (io)	pppm/disp/tip4p (o)
pppm/disp/dielectric	pppm/stagger	pppm/tip4p (o)	pppm/dielectric
pppm/electrode (i)	scafacos		

■ 另外还有很多扩展命令: 对应于相应的扩展软件包

主要参考文献

- [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] B.J. Alder, T.E. Wainwright. *J. Chem. Phys.* **27** (1957), 1208
- [5] K. Laasonen and A. Pasquarello and R. Car and C. Lee and D. Vanderbilt *Phys. Rev. B*, **47** (1993), 10142
- [6] [东汉] 王逸 撰. 楚辞章句 上海古籍出版社, 上海, 2017
- [7] Richard. M. Martin. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods* (Cambridge University Press, Cambridge, England, 2004)
- [8] J. M. Thijssen. *Computational Physics (2nd Edition)* (Cambridge University Press, Cambridge, England, 2007)
- [9] D. J. Singh. *Plane Wave, PseudoPotential and the LAPW method* (Kluwer Academic, Boston, USA, 1994)
- [10] 王延颢, LAMMPS 教程 中科院超算中心培训, 北京, 2012

分子动力学概
要

晶格振动与分
子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力
学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子
动力学简介

绝热近
似: Hellmann-
Feynman 定理与
电-声耦合

含时密度泛函理论
(TD-DFT)

LAMMPS
软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入
文件格式

LAMMPS 命令

分子动力学概要

晶格振动与分子动力学

晶格振动与简谐振动

经典分子动力学提要

经典分子动力学简介

第一原理分子动力学简介

绝热近似: Hellmann-Feynman 定理与电-声耦合

含时密度泛函理论 (TD-DFT)

LAMMPS 软件基础

LAMMPS 软件

LAMMPS 的输入文件格式

LAMMPS 命令

谢谢大家！