

第9章 第一性原理分子动力学(The First-Principles Molecular Dynamics, FPMD)

9.1 引言

9.2 Born-Oppenheimer Molecular Dynamics (BOMD)

9.3 Car-Parrinello Molecular Dynamics (CPMD)

9.4 Gaussian Plane Waves (GPW) Method

9.5 CP2K的使用(QUICKSTEP)

9.1 引言

- 分子动力学方法分为经典、半经典（紧束缚近似）、第一性原理分子动力学三种类型。
- AIMD (ab initio Molecular Dynamics) \approx FPMD: 经典的原子核的运动与电子结构理论（密度泛函理论）的结合
- 第一性原理分子动力学(FPMD)是结合密度泛函理论和分子动力学方法的耦合计算方案：电子的状态由Kohn-Sham方程进行描述，离子的运动状态由经典的牛顿运动方程描述。离子受到的力包含了DFT理论中Hohenberg-Kohn定理导出的电子状态对离子作用的贡献。
- Car和Parrinello在1985年提出了CPMD计算方案，在传统的分子动力学中引入**电子的虚拟动力学**。

9.2 Born-Oppenheimer Molecular Dynamics

将原子视为经典低速粒子，则其遵循牛顿运动方程：

$$m\ddot{R}_I = F = -\frac{\partial V}{\partial R_I}$$

其中原子 I 的受力即为Hellmann-Feynman力。

在Born-Oppenheimer近似成立的情况下，原子与电子的运动完全分离，可利用Verlet算法求解原子的运动轨迹：

$$R_I(t + \Delta t) = 2R_I(t) - R_I(t - \Delta t) + \frac{(\Delta t)^2 F_I(t)}{M_I}$$

与经验分子动力学相比，在BOMD中，原子的受力不是通过经验势，而是通过求解 t 时刻下体系的Kohn-Sham方程得到电子本征态，再将其代入Hellmann-Feynman方程而求得。

整个求解过程不借助拟合参数，计算精度提高很多；但是BOMD~~每一步~~都需要自洽求解电子本征态，计算效率大大降低。

9.3 Car-Parrinello Molecular Dynamics

CPMD方法通过构造包含原子构型 $\{R_I\}$ 与电子组态 $\{\psi_i\}$ 的增广拉格朗日量 \mathcal{L} ，实现了原子运动以及电子弛豫的统一的运动方程。

CPMD将电子轨道的变化理解为“粒子”在基函数张开的希尔伯特空间中的运动（也即“位置”的变化）。

给出体系的拉格朗日量

$$\mathcal{L} = \sum_i^{N_e} \frac{\mu}{2} \int |\dot{\psi}_i(r)|^2 dr + \sum_I^{N_{\text{atom}}} \frac{M_I}{2} \dot{R}_I^2 - E[\{\psi_i\}, \{R_I\}] + \sum_{ij} A_{ij} \left[\int \psi_i^*(r) \psi_j(r) dr - \delta_{ij} \right]$$

式中右端前两项分别为电子态的“动能”和原子的动能，而 μ 代表电子态的伪质量，即电子态改变的难易程度（惯性）；第三项为“势能”项，即给定原子坐标 $\{R_I\}$ 时体系的总能；最后一项代表约束条件——电子的本征态彼此正交。

9.3 Car-Parrinello Molecular Dynamics

即 $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \int \psi_i^*(r) \psi_j(r) dr = \delta_{ij}$

而 Λ_{ij} 为拉格朗日乘子。

在拉格朗日量中，原子坐标 $\{R_I\}$ 与电子坐标 $\{\psi_i(r)\}$ 被看作独立的变量而受到了等同处理。

从拉格朗日量出发，可得到体系的运动方程

$$\begin{aligned} \mu \ddot{\psi}_i(r, t) &= - \frac{\partial E[\{\psi_i\}, \{R_I\}]}{\partial \psi_i(r)} + \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j(r, t) \\ &= -H \psi_i(r, t) + \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j(r, t) \\ M_I \ddot{R}_I &= - \frac{\partial E[\{\psi_i\}, \{R_I\}]}{\partial R_I} \end{aligned}$$

此式与BOMD方法中的原子受力一样，即为Hellmann-Feymannn力。

9.3 Car-Parrinello Molecular Dynamics

此处同样利用Verlet算法，将电子的虚拟运动方程和原子的运动方程写为差分形式：

$$\psi_i(r, t + \Delta t) = 2\psi_i(r, t) - \psi_i(r, t - \Delta t) + \frac{(\Delta t)^2}{\mu} \left[H\psi_i(r, t) - \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j(r, t) \right]$$
$$R_I(t + \Delta t) = 2R_I(t) - R_I(t - \Delta t) + \frac{(\Delta t)^2 F_I(t)}{M_I}$$

原子核的运动与BOMD运动一致。

此处电子波函数的更新，除了 Λ_{ij} ，体系的差分运动方程中的其他量均为已知。引入 Λ_{ij} 是为了保证每一步更新后电子波函数 $\psi_i(r, t + \Delta t)$ 保持正交性不变。

9.3 Car-Parrinello Molecular Dynamics

Verlet算法给出的并不是粒子精确的运动轨迹，所以在每一步更新完成之后，必须额外进行一步对所有电子波函数的正交化处理。

Schmit正交化方法在此处并不适用，因为该方法不能保证体系的总能量守恒，因此在实际应用中经常采用的是Car和Parrinello根据SHAKE算法发展的一种衍生方法。

首先不考虑 Λ_{ij} 的情况下更新电子波函数：

$$\varphi_i(r, t + \Delta t) = 2\psi_i(r, t) - \psi_i(r, t - \Delta t) + \frac{(\Delta t)^2}{\mu} H \psi_i(r, t)$$

9.3 Car-Parrinello Molecular Dynamics

然后设 $\lambda_{ij}^* = \frac{(\Delta t)^2}{\mu} \Lambda_{ij}$ ，则电子的运动轨迹更新为：

$$\psi_i(r, t + \Delta t) = \varphi_i(r, t + \Delta t) + \sum_j \lambda_{ij}^* \psi_j(r, t)$$

根据上式再结合正交化条件，可得：

$$\begin{aligned} & \left\langle \varphi_i(r, t + \Delta t) + \sum_j \lambda_{ij} \psi_j(r, t) \middle| \varphi_k(r, t + \Delta t) + \sum_l \lambda_{kl}^* \psi_l(r, t) \right\rangle \\ &= \langle \varphi_i(r, t + \Delta t) | \varphi_k(r, t + \Delta t) \rangle + \sum_j \lambda_{ij} \langle \psi_j(r, t) | \varphi_k(r, t + \Delta t) \rangle \\ & \quad + \sum_l \lambda_{kl}^* \langle \varphi_i(r, t + \Delta t) | \psi_l(r, t) \rangle + \sum_j \sum_l \lambda_{ij} \lambda_{kl}^* \delta_{jl} \end{aligned}$$

上式即为正交化系数所需满足的非线性方程。可将其写作矩阵形式，采用迭代法更新 λ 求解，直到收敛。因为 λ 为对称矩阵，收敛速度比较快，一般5~10步内完成。

9.3 Car-Parrinello Molecular Dynamics

如果电子运动轨迹 $\mu \ddot{\psi}_i(r, t) = -H\psi_i(r, t) + \sum_j \Lambda_{ij}\psi_j(r, t)$
左端的 $\ddot{\psi}_i(r, t) = 0$ ，则有：

$$H\psi_i(r) = \sum_j \Lambda_{ij}\psi_j(r)$$

上式去掉了时间变量，因为 ψ_i 不再随时间变化。因为 Λ 是对称矩阵，可以找到一个使 Λ 对角化的幺正矩阵使得上式的解对应正则 Kohn-Sham 方程的解。此时电子波函数在其为体系的真正基态波函数时达到定态解，此时体系严格位于绝热势能面上。

9.3 Car-Parrinello Molecular Dynamics

CPMD物理图像的小结：

- CPMD成立的前提条件仍然是BO近似，否则无法写出分离的动能项和 $E[\{\psi_i\}, \{R_I\}]$ （称之为BO能）。
- CPMD若能正确地反映体系的演化轨迹，则其电子态的“速度”应远大于原子核的速度。
- 电子态的运动方程可视为一个谐振子，而原子核的运动也符合谐振子运动方程（声子），因此可以利用电荷以及原子核的振动频率来反映二者运动的特点。
- 理想状态下，电子态的振荡频率应明显高于体系最高的声子谱频率→即要求电子态的伪质量 μ 远小于原子核的质量 M_I

9.3 Car-Parrinello Molecular Dynamics

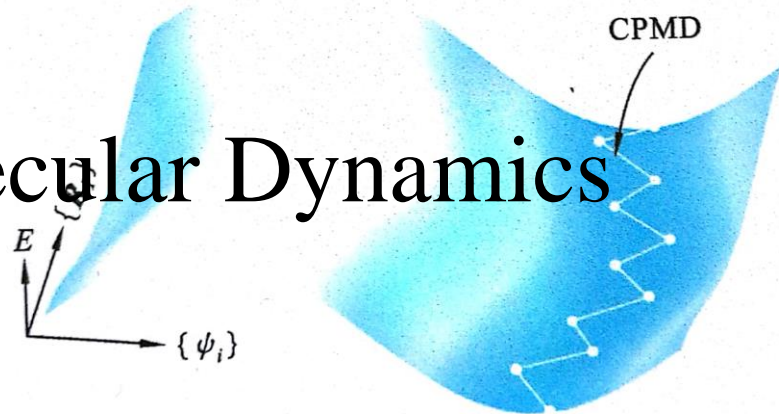
CPMD物理图像的小结:

- 在体系的拉格朗日量中将 $\psi_i(r)$ 视为运动量, 因此 $\psi_i(r)$ 与原子核的运动会产生能量交换。
- 因为 μ 和 M_I 差距过大, 电子与原子核的运动无耦合, 所以电子波函数的伪动能 T_e 随时间不会产生整体性的平移, 而是表现为在平均值附近快速振荡。
- CPMD的拉格朗日量表明体系的运动守恒量 E_{con} 为

$$E_{\text{con}} = E_{\text{phys}} + T_e = \left[\sum_I^{N_{\text{atom}}} \frac{M_I}{2} \dot{R}_I^2 - E[\{\psi_i\}, \{R_I\}] \right] + T_e$$

式中 E_{phys} 为动力学系统真正的总能量。

9.3 Car-Parrinello Molecular Dynamics



CPMD物理图像的小结:

- E_{phys} 也以 T_e 的频率振荡, 但是它的振幅非常小, 而且该体系的约束是完整约束, 与 $\dot{\psi}_i(r)$ 无关, 所以 E_{phys} 在典型的MD能量尺度与时间跨度下仍然被视为守恒量。
- 原子核的动能以声子的形式随时间振荡, 而 E_{phys} 守恒, 因此系统的势能 $E[\{\psi_i\}, \{R_I\}]$ 也是个随时间振荡的函数, 只是位相与 T_I 相反。
- 势能对应体系的BO势能面, 如果将势能按 $\{R_I\}$ 以及 $\{\psi_i\}$ 的坐标轴表示为一个超曲面, 则由CPMD所描述的体系在BO面附近振荡。势能的最低值代表严格的绝热面。在这个意义上, T_e 可视为体系对于BO面偏离的一个测度。

9.4 Gaussian Plane Waves Method

在Kohn-Sham DFT框架下，GPW方法给出体系的电子能量泛函为

$$E_{\text{el}}[n] = E_{\text{T}}[n] + E_{\text{V}}[n] + E_{\text{H}}[n] + E_{\text{XC}}[n]$$

$$= \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \left\langle \varphi_{\mu}(r) \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \varphi_{\nu}(r) \right\rangle$$

$$+ \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \left\langle \varphi_{\mu}(r) \left| V_{\text{loc}}^{\text{PP}}(r) \right| \varphi_{\nu}(r) \right\rangle$$

$$+ \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \left\langle \varphi_{\mu}(r) \left| V_{\text{nl}}^{\text{PP}}(r, r') \right| \varphi_{\nu}(r) \right\rangle$$

$$+ 2\pi\Omega \sum_{|G| < G_c} \frac{\tilde{n}^*(G) \tilde{n}(G)}{G^2} + \int \tilde{n}(r) \varepsilon_{\text{XC}}[\tilde{n}] \text{d}r$$

9.4 Gaussian Plane Waves Method

电子密度定义为：
$$n(r) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \langle \varphi_\mu(r) | \varphi_\nu(r) \rangle$$

其中本征波函数用Gaussian基函数进一步展开：

$$\varphi_\mu(r) = \sum_i d_{i\mu} g_i(r)$$

$P_{\mu\nu}$ 是密度矩阵元， $d_{i\mu}$ 是相应的收缩系数。

用an auxiliary basis set of plane waves (mixed GTO+PW)来描述电子密度：

$$\tilde{n}(r) = \frac{1}{\Omega} \sum_{|G| < G_C} n(G) e^{iGr}$$

其中 Ω 是周期性盒子的体积。上式用来计算密度相关的库伦相互作用能和交换相关能。

平面波的截断能为：
$$E_C = \frac{1}{2} G_C^2$$

9.4 Gaussian Plane Waves Method

因为Gaussian基组有很大的幂指数在数值求解上效率低且不可迁移，GPW方法同真正的平面波方法一样使用原子的赝势(pseudo potentials, PP)。

目前GPW方法的执行是使用GTH (Gödecker, Teter, and Hutter)赝势，它包含整个元素周期表的元素。

GTH赝势仍然包含局域和非局域两部分：

$$V_{\text{loc}}^{\text{PP}}(r) = -\frac{Z_{\text{ion}}}{r} \text{erf}(\alpha^{\text{PP}} r) + \sum_{i=1}^4 C_i^{\text{PP}} \left(\sqrt{2} \alpha^{\text{PP}} r \right)^{2i-2} \exp\left[-\left(\alpha^{\text{PP}} r\right)^2\right]$$

$$V_{\text{nl}}^{\text{PP}}(r, r') = \sum_{lm} \sum_{ij} \langle r | p_i^{lm} \rangle h_{ij}^l \langle p_j^{lm} | r' \rangle$$

其中

$$\alpha^{\text{PP}} = \frac{1}{\sqrt{2} r_{\text{local}}^{\text{PP}}} \quad \langle r | p_i^{lm} \rangle = N_i^l Y^{lm}(\hat{r}) r^{l+2i-2} \exp\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{r}{r_l}\right)^2\right]$$

9.5 CP2K的使用(QUICKSTEP)

- CP2K Project始于2000年马普固态研究所，后转移到苏黎世大学。
- CP2K网站: <https://www.cp2k.org/> (免费开源)

9.5.1 Typical files associated with a CP2K run

- Input files
 - ✓ *.inp (input parameters inside for controlling jobs)
 - ✓ POTENTIAL (pseudopotential library)
 - ✓ BASIS_SET (Gaussian basis set library)
 -

9.5 CP2K的使用(QUICKSTEP)

9.5.1 Typical files associated with a CP2K run

➤ Output files

- ✓ *.out (summarized information)
- ✓ *.ener (MD time, temperature, and energies ...)
- ✓ *.xyz (MD trajectories of position and velocity)
- ✓ *.restart (input file for restart calculations)
- ✓ *.wfn (orbital information for restart)
-

9.5 CP2K的使用(QUICKSTEP)

9.5.2 *.inp File

&BEGIN section_name [parameters]

KEYWORD [value]=[NO/OFF YES/NO TRUE/FALSE ...]

KEYWORD [value]

KEYWORD [value]

.....

&END section_name

9.5 CP2K的使用(QUICKSTEP)

9.5.2 *.inp File

➤ Different sections

&GLOBAL (project controlling)

&EXT_RESTART (restart controlling)

&MOTION (wave function optimization, geometry optimization, MD...)

&FORCE_EVAL

&DFT (DFT parameters)

&SUBSYS (cell and coordinate of your system)

9.5 CP2K的使用(QUICKSTEP)

9.5.2 *.inp File

➤GLOBAL section

&GLOBAL

PRINT_LEVEL LOW

PROJECT_NAME ZZ-1800K-MD

RUN_TYPE MD

&END GLOBAL

9.5 CP2K的使用(QUICKSTEP)

9.5.2 *.inp File

➤ **EXT_RESTART section**

&EXT_RESTART

RESTART_FILE_NAME ***-1_*.restart**

&END EXT_RESTART

9.5 CP2K的使用(QUICKSTEP)

9.5.2 *.inp File

➤ **MOTION section**

&MOTION

&PRINT LOW

&RESTART

&EACH

MD 1

&END EACH

&END RESTART

&TRAJECTORY LOW

&END TRAJECTORY

&VELOCITIES LOW

&END VELOCITIES

&END PRINT

9.5 CP2K的使用(QUICKSTEP)

9.5.2 *.inp File

➤ MOTION section

&MD

```
ENSEMBLE  NVT
STEPS      20000
TIMESTEP   1.0
TEMPERATURE 1800.00
&THERMOSTAT NOSE
  REGION   GLOBAL
  TYPE NOSE
&NOSE
  LENGTH 3
  MTS 2
  TIMECON 300
  YOSHIDA 3
&END NOSE
&END THERMOSTAT
```

&END MD

9.5 CP2K的使用(QUICKSTEP)

9.5.2 *.inp File

➤ **MOTION section**

&CONSTRAINT

&FIXED_ATOMS

COMPONENTS_TO_FIX XYZ

LIST 2

LIST 28

LIST 214

LIST 240

&END FIXED_ATOMS

&END CONSTRAINT

&END MOTION

9.5 CP2K的使用(QUICKSTEP)

9.5.2 *.inp File

➤ **FORCE_EVAL** section

&FORCE_EVAL

METHOD QS

STRESS_TENSOR NONE

&DFT

BASIS_SET_FILE_NAME /home/schen/programs/cp2k-
2.4.0/tests/QS/BASIS_MOLOPT

POTENTIAL_FILE_NAME /home/schen/programs/cp2k-
2.4.0/tests/QS/GTH_POTENTIALS

UKS .FALSE.

MULTIPLICITY 1

CHARGE 0

9.5 CP2K的使用(QUICKSTEP)

9.5.2 *.inp File

➤ **FORCE_EVAL section**

&SCF

MAX_SCF 100

EPS_SCF 1.000E-06

SCF_GUESS restart

&OT T

MINIMIZER DIIS

PRECONDITIONER FULL_SINGLE_INVERSE

&END OT

9.5 CP2K的使用(QUICKSTEP)

9.5.2 *.inp File

➤ **FORCE_EVAL** section

```
&OUTER_SCF          T
  EPS_SCF            2.000E-07
  MAX_SCF            5
&END OUTER_SCF
```

&END SCF

&QS

```
EPS_DEFAULT          1.000E-10
EXTRAPOLATION        ASPC
EXTRAPOLATION_ORDER  3
METHOD               GPW
```

&END QS

9.5 CP2K的使用(QUICKSTEP)

9.5.2 *.inp File

➤ **FORCE_EVAL section**

&MGRID

NGRIDS 5
CUTOFF 3.300E+02
REL_CUTOFF 3.300E+01

&END MGRID

&XC

DENSITY_CUTOFF 1.0000E-10
GRADIENT_CUTOFF 1.0000E-10
DENSITY_SMOOTH_CUTOFF_RANGE 0.0000E+00
TAU_CUTOFF 1.0000E-10
FUNCTIONAL_ROUTINE NEW

&XC_GRID

XC_SMOOTH_RHO NONE
XC_DERIV PW
USE_FINER_GRID F

&END XC_GRID

9.5 CP2K的使用(QUICKSTEP)

9.5.2 *.inp File

➤ **FORCE_EVAL section**

```
&XC_FUNCTIONAL          NO_SHORTCUT
&PBE
  PARAMETRIZATION      ORIG
  SCALE_C              1.00000000E+00
  SCALE_X              1.00000000E+00
&END PBE
&END XC_FUNCTIONAL
&XC_POTENTIAL
  ENERGY              NONE
&END XC_POTENTIAL
&VDW_POTENTIAL
  POTENTIAL_TYPE        PAIR_POTENTIAL
&PAIR_POTENTIAL
  TYPE DFTD3
  REFERENCE_FUNCTIONAL PBE
  CALCULATE_C9_TERM .TRUE.
  PARAMETER_FILE_NAME /home/zeng/programs/cp2k-2.4.0/tests/QS/dftd3.dat
  R_CUTOFF 20.0
&END PAIR_POTENTIAL
&END VDW_POTENTIAL
&END XC
```

9.5 CP2K的使用(QUICKSTEP)

9.5.2 *.inp File

➤ **FORCE_EVAL section**

&POISSON

POISSON_SOLVER periodic

PERIODIC xyz

&END POISSON

&END DFT

&SUBSYS

&CELL

A 29.8259 0.0000 0.0000

B 0.0000 29.5200 0.0000

C 0.0000 0.0000 30.0000

PERIODIC XYZ

MULTIPLE_UNIT_CELL 1 1 1

&END CELL

9.5 CP2K的使用(QUICKSTEP)

9.5.2 *.inp File

➤ **FORCE_EVAL section**

&COORD

C	0.061931017	0.093854201	-0.059619287
C	2.145036440	1.358298494	0.171064385
C	1.418442504	0.136697215	-0.200363839
Fe	9.294062185	7.611847329	1.426129163
Fe	11.729271430	7.984749887	0.582249604
Fe	8.115364845	9.771780484	1.533253510

&END COORD

9.5 CP2K的使用(QUICKSTEP)

9.5.2 *.inp File

➤ **FORCE_EVAL** section

&KIND C

BASIS_SET DZVP-MOLOPT-SR-GTH-q4

POTENTIAL GTH-PBE-q4

&END KIND

&KIND Fe

BASIS_SET DZVP-MOLOPT-SR-GTH-q16

POTENTIAL GTH-PBE-q16

&END KIND

&TOPOLOGY

MULTIPLE_UNIT_CELL 1 1 1

&END TOPOLOGY

&END SUBSYS

&END FORCE_EVAL

References

1. 单斌, 陈征征, 陈蓉编, 材料学的纳米尺度计算模拟: 从基本原理到算法实现, 华中科技大学出版社, **2015**。
2. 江建军, 缪灵, 梁培, 马新国编, 计算材料学: 设计实践方法, 高等教育出版社, **2010**。
3. 坚增运, 刘翠霞, 吕志刚编, 计算材料学, 化学工业出版社, **2012**。

Reviews for AIMD:

4. Hutter J. Car–Parrinello molecular dynamics. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, 2, 604–612.
5. Marx D.; Hutter J. Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods. Cambridge: Cambridge University Press; **2009**.
6. Remler D. K.; Madden P. A. Molecular-dynamics without effective potentials via the Car–Parrinello approach. *Mol. Phys.* **1990**, 70, 921–966.

References

7. Galli G.; Pasquarello A. First-principles molecular dynamics. In: Allen M.P.; Tildesley D. J.; eds. *Computer Simulation in Chemical Physics*. Dordrecht: Kluwer; **1993**, 261–313.
8. Marx D.; Hutter J. Ab initio molecular dynamics: theory and implementation. In: Grotendorst J, ed. *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*. Jülich, Germany: John von Neumann Institute for Computing, **2000**, 301–449.

GPW methods:

9. Gödecker S.; Teter M.; Hutter J. Separable dual-space Gaussian pseudopotentials. *Phys. Rev. B* **1996**, 54, 1703.
10. Hartwigsen C.; Gödecker S.; Hutter J. Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn. *Phy. Rev. B* **1998**, 58, 3641.