

第八章： 分子动力学方法

- 第1节： 第一性原理分子动力学 (QMD) ，
- 第2节： 分子动力学 (MD) 基础，
- 第3节： 分子力学 (MM) 模拟，
- 第4节： 分子动力学模拟的应用。

参考：

- https://en.wikipedia.org/wiki/Molecular_dynamics
- Michael P. Allen, Dominic J. Tildesley - Computer Simulation of Liquids (2017, Oxford University Press)

分子动力学概述

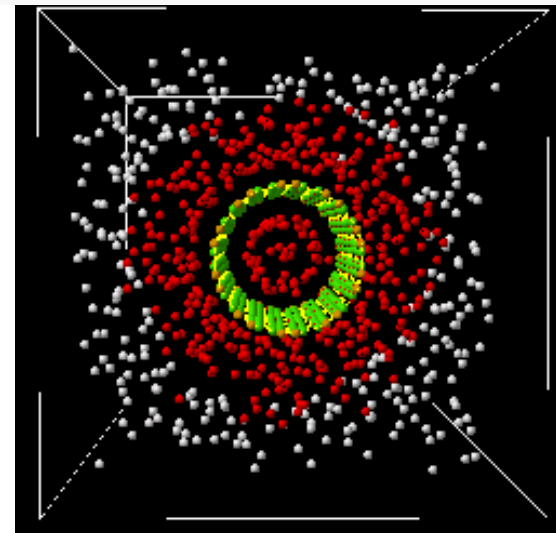
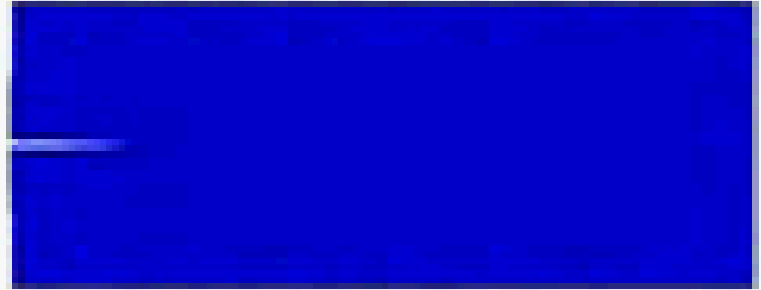
对统计力学体系进行计算机模拟时，需要确定体系的位形。按照产生位形变化的方法，可以将计算机模拟分成两大类：

- 随机的模拟方法：蒙特卡洛法(MC)
- 确定性模拟方法：分子动力学(MD)

MD是按照该体系内部的动力学规律(牛顿定律)来确定位置和速度随时间的演化的一种模拟方法。跟踪系统中每个粒子相空间轨迹，根据统计物理规律计算宏观可观测量(温度、压力、比热、弹性模量等)。

MD可按照确定粒子所受的力的方法分为

1. 量子分子动力学(QMD),
2. 紧束缚分子动力学(TBMD),
3. 经典分子动力学(MD)。另外，平衡位置附近的经典分子动力学称为分子力学(MM)。



第1节：第一性原理分子动力学

- 量子分子动力学简介
- 体系的哈密顿量
- 绝热近似
- 多电子体系的平均场概念
- QMD软件

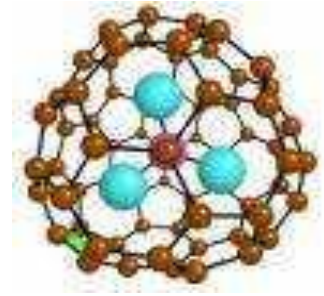
➤ QMD (量子分子动力学) ?

- QMD(Quantum MD), CPMD(Car-Parrinello MD):
Electronic, Geometric, Elastic
- TBMD(Tight-Binding MD):
Electronic, Geometric, Elastic
- MD/MM(Molecular Dynamics /Molecular Mechanics):
Geometric, Elastic

牛顿
定律

$$m_i \frac{d^2 R_i}{dt^2} = F_i = -\nabla_{R_i} E_{tot}(\{R_j\})$$

多原子, 多电子体系: 哈密顿量:



哈密顿量: $H = T_n + U_{nn} + V_{ext} + T_e + U_{ee}$

$$T_n = \sum_{\mu} -\frac{1}{2M_{\mu}} \nabla_{\mu}^2$$

$$U_{nn} = \sum_{\mu < \nu} \frac{Z_{\mu} Z_{\nu}}{|\vec{R}_{\mu} - \vec{R}_{\nu}|}$$

$$V_{ext} = \sum_i \left(\sum_{\mu} \frac{-Z_{\mu}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\mu}|} \right) \equiv \sum_i v_i$$

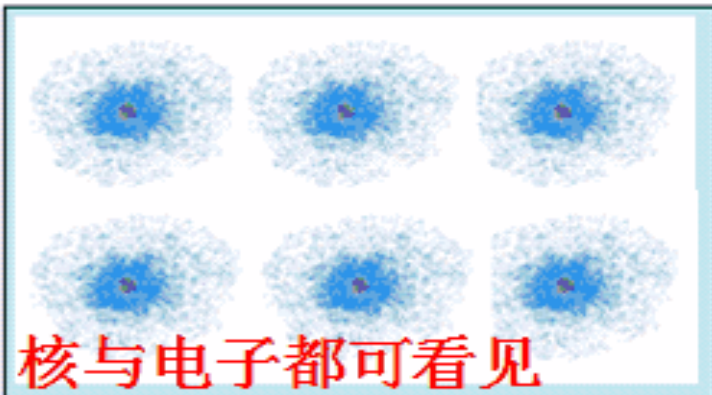
如何求解?

$$T_e = \sum_i -\frac{1}{2m} \nabla_i^2$$

$$U_{ee} = \sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

求解方法：绝热近似+平均场

原子核与电子都在运动

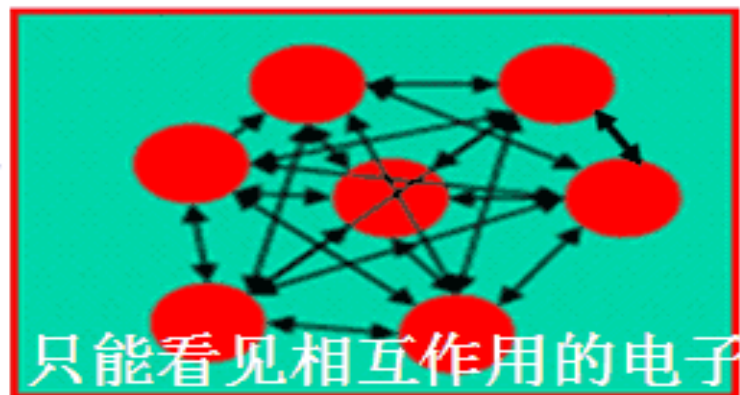


绝热

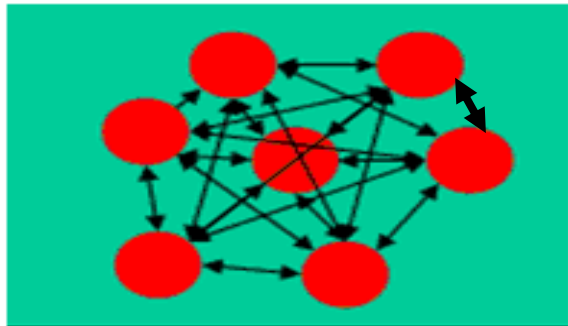
近似



原子核不运动作为正电背景



真实库仑相互作用：



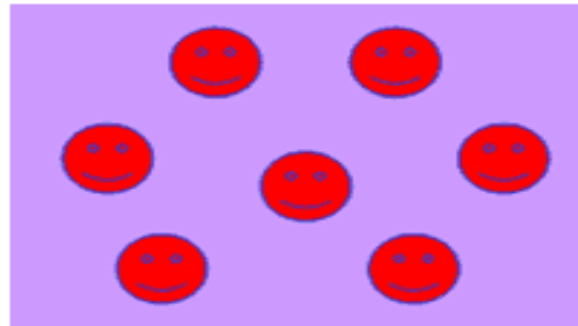
相互作用的电子体系

平均场

近似



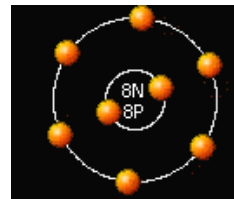
平均场有效势：



非相互作用的准粒子体系



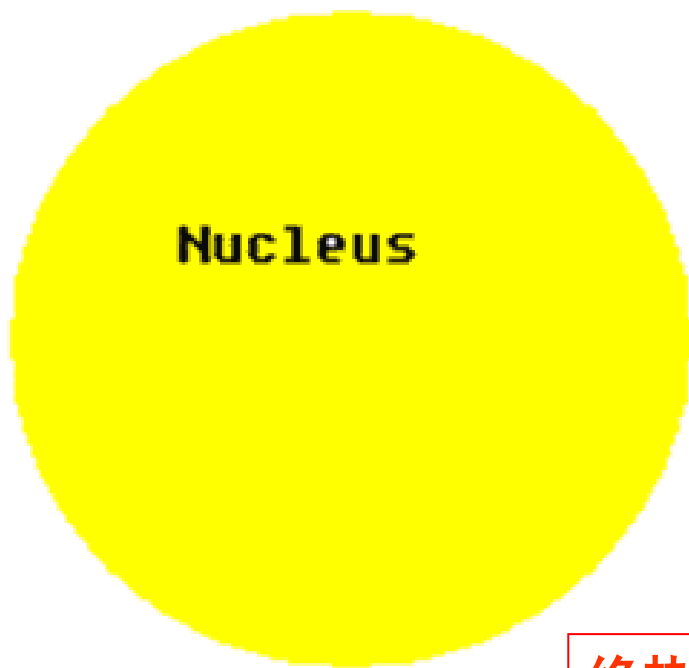
与电子比较原子核不易移动



Born-Oppenheimer approximation

思考题: 比较H中, k 相等时
核的动能与电子动能的比值

$$M_{\text{proton}}/M_{\text{electron}}=1836$$



● 电子很轻

electron

电子可跟随原子核的运动

原子核太重不易移动

绝热近似基于的直觉: 电子可以跟着核运动, 当核位移时, 电子波函数平滑变化。

绝热近似：电子运动与核运动分离

$$H = T_n + U_{nn} + V_{ext} + T_e + U_{ee}$$

电子： $\hat{H}_{el} = T_e + V_{ext} + U_{ee}$

$$\equiv \sum_i \hat{h}_i + U_{ee}$$

电子体系的薛丁格方程

$$\hat{H}_{el} \Psi(\{r_i\}) = E(\{R_\mu\}) \Psi(\{r_i\})$$

绝热近似：电子运动与核运动分离

$$H = T_n + U_{nn} + V_{ext} + T_e + U_{ee}$$

核： $H = T_n + U_{nn} + E(\{R_\mu\})$

$$\equiv T_n + U_{tot} = E_{tot}$$

原子核体系的牛顿方程

$$F_\mu = -\nabla_{\vec{R}_\mu} E_{tot}(\{R_\mu\}) = M_\mu \frac{d^2 R_\mu}{dt^2}$$

思考：

- 为什么把Born-Oppenheimer近似称为绝热近似？
- 为什么核的运动是解经典牛顿方程，而电子的运动是解量子的薛定格方程？（提示：零温时，粒子实的运动）

各种不同的MD主要体现在内能的计算方法不同：

量子分子动力学：

体系内能及力由第一性原理计算确定。

经典分子动力学：

体系内能及力由经验势计算确定。

➤ 取绝热近似后

总能量: $H = T_n + U_{nn} + V_{ext} + T_e + U_{ee}$

电子: $\hat{H}_{el} \Psi(\{r_i\}) = E(\{R_\mu\}) \Psi(\{r_i\})$

核: $H = T_n + U_{nn} + E(\{R_\mu\})$
 $\equiv T_n + U_{tot} = E_{tot}$

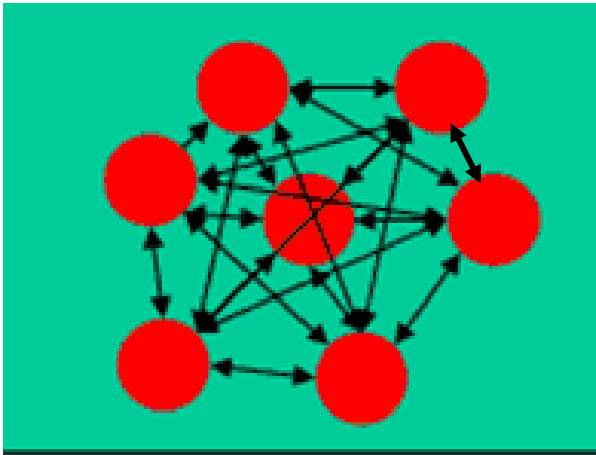
MD:

$$F_\mu = -\nabla_{\vec{R}_\mu} E_{tot}(\{R_\mu\})$$

量子分子动力学: 体系内能由第一性原理计算确定
 需要确定电子体系的总能量 $E(\{R\})$

➤ 多电子体系的平均场概念

真实库仑相互作用:

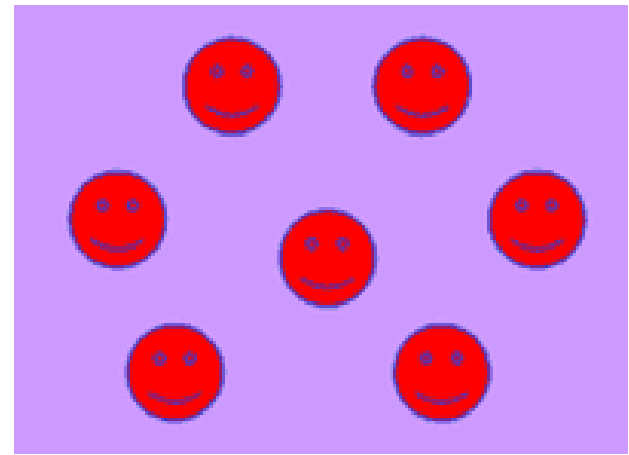


相互作用的电子体系

近似



平均场有效势:



非相互作用的准粒子体系

如何构造出较好的有效势?

如何构造有效势：

1. 利用单行列式波函数作为变分波函数
2. 用变分波函数计算总能量的平均值
3. 构造一个总能量附加波函数归一化条件的泛函
4. 对泛函取变分极小得到Hartree-Fock方程

平均场的适用条件：

把电子间相互作用势
作为微扰，电子间相
互作用不能太强。

$$\hat{H} = \sum_{i=1} \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \hat{v}_i \right) + \hat{U}_{ee}$$

$$\hat{H} \approx \sum_{i=1} \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \hat{v}_i + \hat{g}_i \right)$$

Hartree-Fock方程是一个单粒子方程

$$\hat{f}(r_1)\phi_i(r_1) = \epsilon_i\phi_i(r_1)$$

where the Fock operator $\hat{f}(r_1)$ is defined as:

$$\hat{f}(r_1) = \hat{h}(r_1) + \sum_a [\hat{j}_a(\mathbf{r}_1) - \hat{k}_a(\mathbf{r}_1)].$$

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(r) + v_H \right] \phi_a(r)$$

$$- \sum_j \phi_j(r) \int \phi_j^*(r_2) \frac{1}{|r - r_2|} \phi_a(r_2) dr_2$$

$$= \epsilon_a \phi_a(r)$$

要知道是如何推导出的

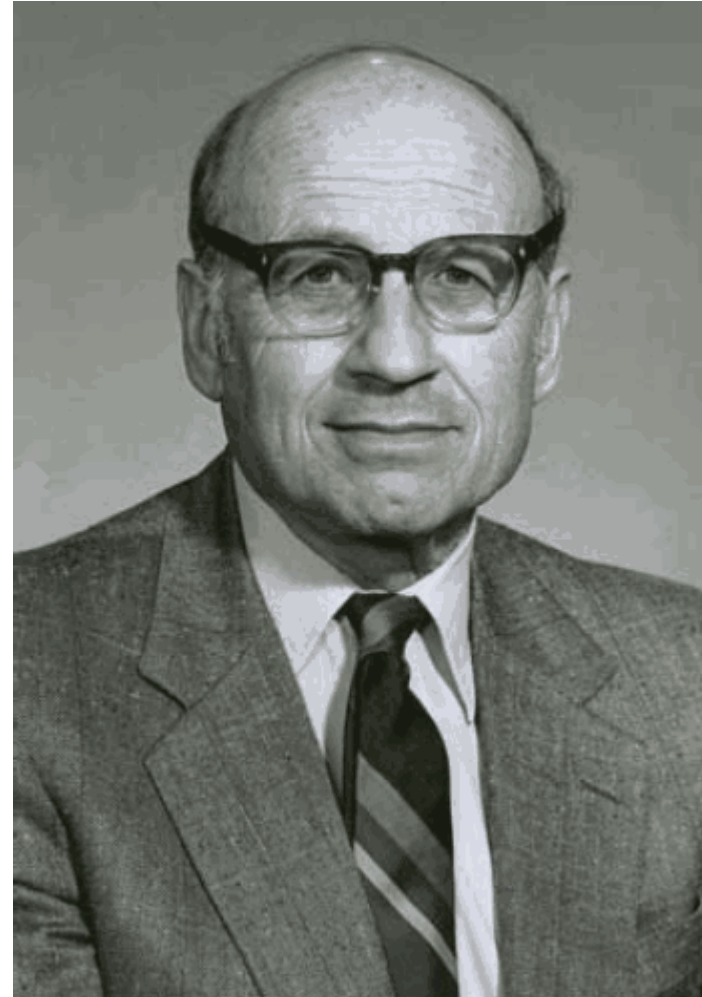
DFT的两个定理

Hohenberg-Kohn Theorems

- I: 所有可观察量都是密度的泛函。
- II: 总能量对密度的变分极小就是总能量对波函数的变分极小，是体系的基态。

Walter Kohn

于1998年获 Nobel化学奖



Walter Kohn 简历:

- 沃尔特·科恩于1923年3月9日出生于奥地利名城维也纳的一个犹太家庭，早年其父母均在纳粹集中营中被杀害，16岁的科恩从纳粹统治的奥地利逃亡加拿大，并入伍参加了第二次世界大战；
- 战后的科恩进入加拿大的多伦多大学深造，并于1945年获数学和物理学学士学位；
- 1946年再次于多伦多大学获应用数学硕士学位；
- 1948年在哈佛大学获物理学博士学位。
- 2016年4月19日在美国去世，93岁。

Walter Kohn 没有学过任何化学课程（视频）

Walter Kohn 没有学过任何化学课程



DFT中定理I的证明思路

体系可观察量由H确定: $H\Psi = E\Psi$, $\bar{O} = \langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle$

H由Vext完全确定: $H = T_e + U_{ee} + V_{ext}$ 故体系总能量由外势确定

Vext由密度确定(密度由V确定): $\rho \longleftrightarrow V_{ext}$



体系可观察量由密度确定(包括总能量):

$$E[\rho] = T_e[\rho] + U_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho]$$

但是: **T_e 和 U_{ee}** 与密度的泛函形式未知!

DFT中定理II的证明思路

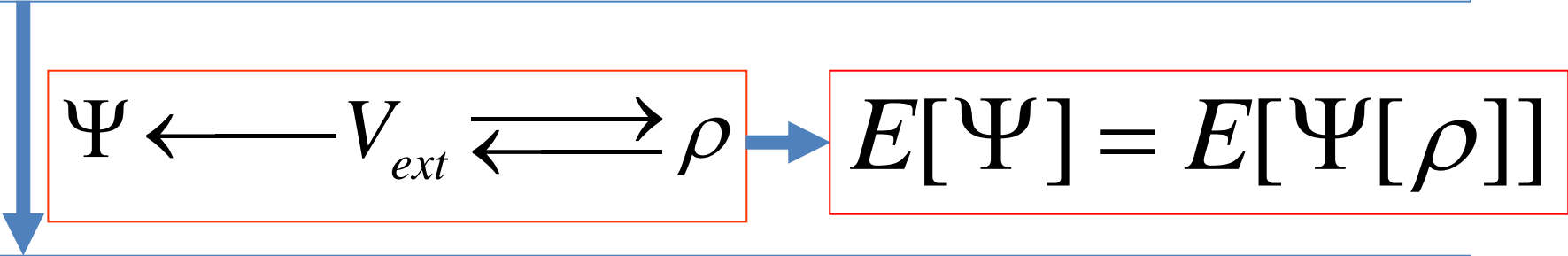
总能量可写为密度的泛函：

$$E[\rho] = T_e[\rho] + U_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho]$$

也可以写为波函数的泛函：

$$E[\Psi] = \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{U}_{ee} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle$$

在粒子数不变条件下由变分原理： $E[\Psi]$ 存在极小，为基态

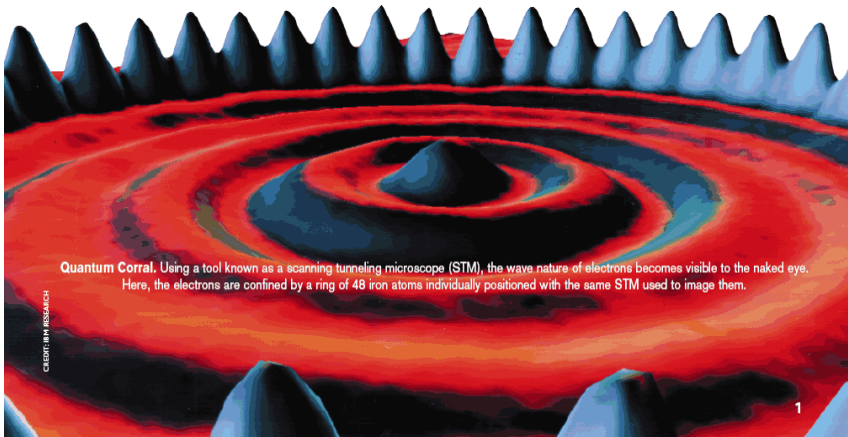


$$\Psi \xleftarrow{V_{ext}} \longleftrightarrow \rho \rightarrow E[\Psi] = E[\Psi[\rho]]$$

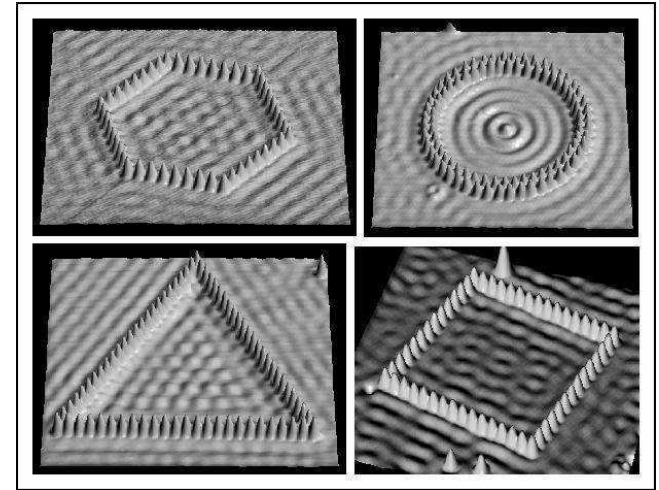
在粒子数不变条件下由变分原理： $E[\rho]$ 存在极小，为基态

现代STM实验给予的物理直觉：

48个铁原子的量子围栏



Quantum Corral



由STM可看到电子密度的分布，从而推断出原子核的位置，而原子核位置的确定可完全确定原子核与电子的相互作用势即外势，即实验上电子密度完全确定外势！可是1964年还没发明STM。

总能量可写为密度的泛函

从现在起,我们知道 $\rho(\mathbf{r})$ 决定了 N 和 \hat{V}_{ext} , 这也决定了所有的基态特性, 包括 T_e 和 U_{ee} , 即, 总的基态能量中的每一项都是密度的泛函:

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T_e[\rho] + V_{ext}[\rho] + U_{ee}[\rho] \\ &\equiv V_{ext}[\rho] + F_{HK}[\rho], \end{aligned}$$

其中

$$V_{ext}[\rho] = \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle = \int \rho(\mathbf{r}) \hat{v}_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

是唯一精确已知的项

我们由变分原理可导出所谓的Kohn-Sham方程，这是一个非相互作用电子的Schrödinger方程：

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \hat{V}_{eff}(\mathbf{r}) \right] \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i^{KS}(\mathbf{r})$$

注意势 $\hat{V}_{eff}(\mathbf{r})$ 是非局域的。其解称为Kohn-Sham轨道 $\phi_i^{KS}(\mathbf{r})$ ，可用来计算总的电子密度：

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i^{KS}(\mathbf{r})|^2.$$

其中 $\hat{V}_{eff}(\mathbf{r}) = \hat{v}_{ext}(\mathbf{r}) + \hat{U}_{cl}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{xc}(\mathbf{r})$

Kohn-Sham方程如何求解？

满足平移对称的单粒子Schrodinger方程为：

$$\hat{H}\Phi_j^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_j(\mathbf{k})\Phi_j^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (\text{在一个原胞内考虑})$$

$$\text{平面波基底 } \phi_{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$$

$$\text{局域轨道基底 } \phi_{\alpha}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_I) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{n}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_I+\mathbf{t}_n)} \varphi_{\alpha}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_I-\mathbf{t}_n)$$

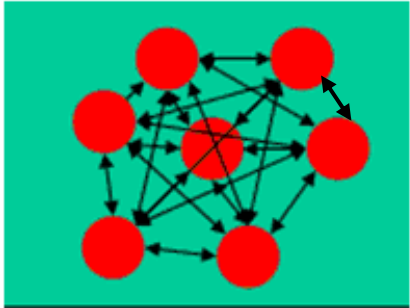
(基底均满足平移对称条件，注意 \mathbf{k} 作为参数，可省略)

$$\text{平面波基底展开: } \Phi_j^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{G}} \phi_{\mathbf{G}}(\mathbf{r}), \quad \text{对}\mathbf{G}\text{需截断}$$

$$\text{局域轨道基展开: } \Phi_j^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha, I} a_{\alpha I} \phi_{\alpha}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_I), \quad \text{基底数目有限}$$

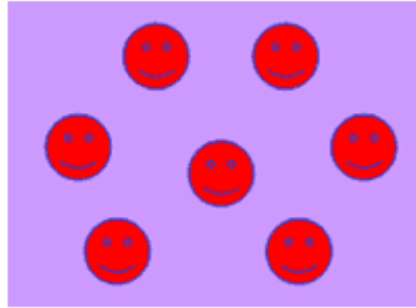
每个电子满足的单电子方程相同

真实库仑相互作用:

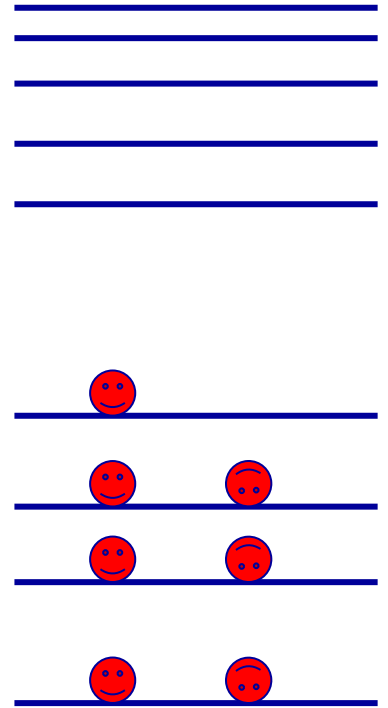


相互作用的电子体系

平均场有效势:



非相互作用的准粒子体系



- 对非相互作用体系， N 个电子的每一个满足同样的薛定格方程。每一个电子都处于绝对平等的地位。不是求解 N 个电子联立方程。

- 解单粒子方程可得到足够多的单粒子态，所有 N 个电子按照量子力学逐次填充这些单粒子态。

回顾：体系总能量

总能量： $H = T_n + U_{nn} + E(\{R_\mu\})$

$$\equiv T_n + U_{tot} = E_{tot}$$

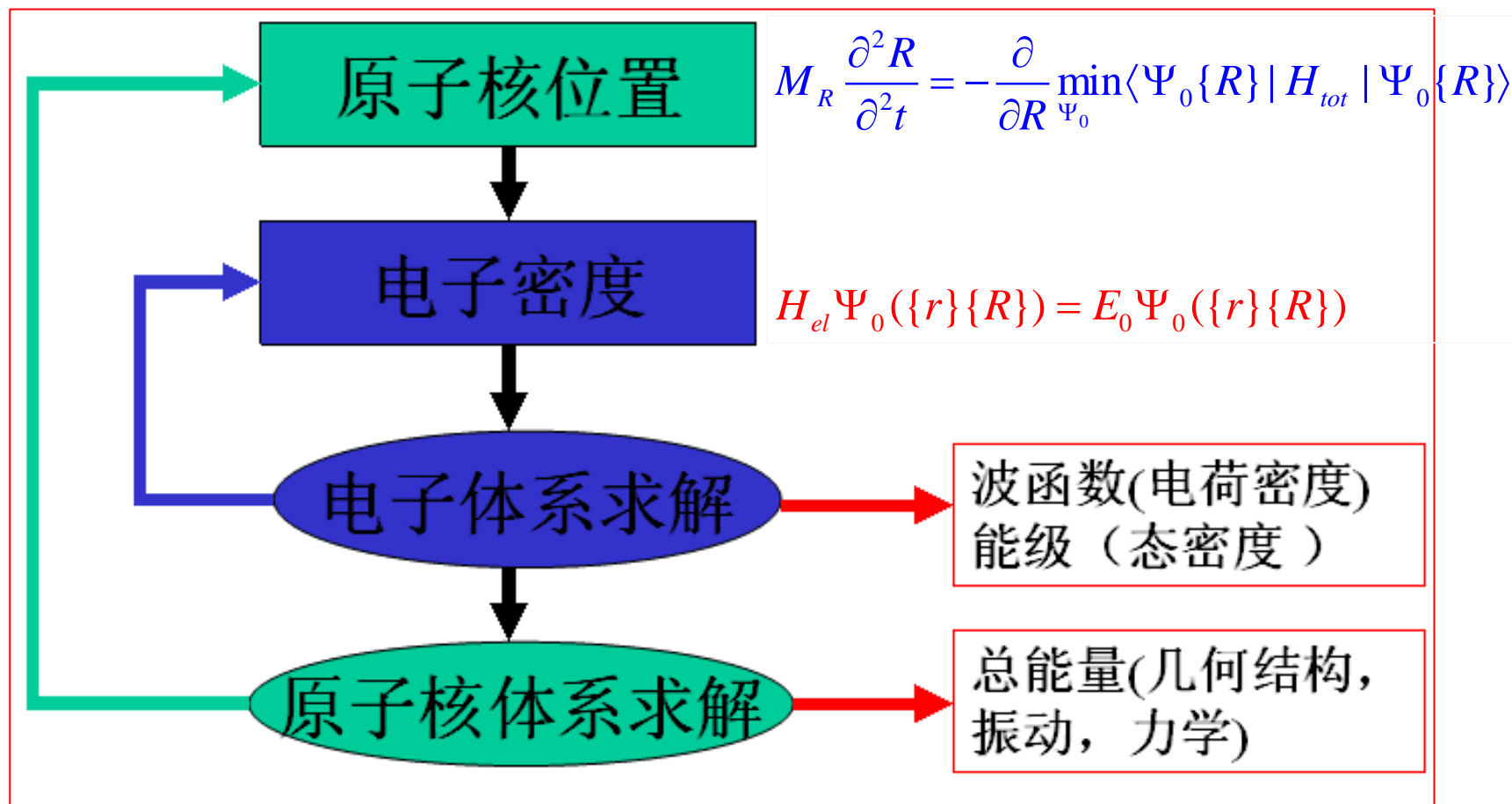
电子体系的能量可由电子密度算出(DFT):

$$E(\{R_\mu\}) = E(\{\rho(r)\}), \text{其中 } \rho(r) = \sum_i^{occ} |\phi_i(r)|^2$$

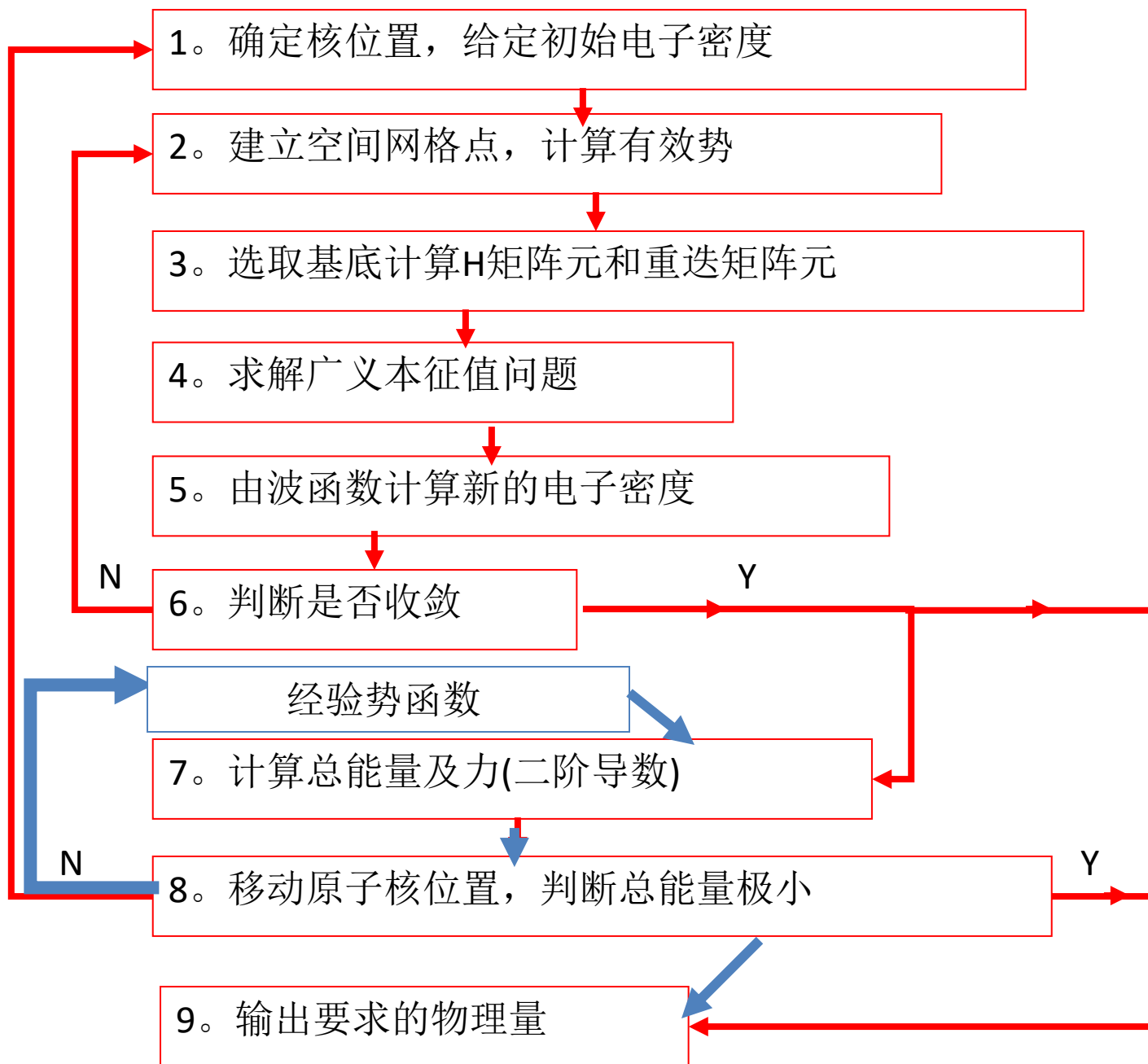
分子动力学需要的力:

$$F_\mu = -\nabla_{\vec{R}_\mu} E_{tot}(\{R_\mu\})$$

给定原子核解得电子体系， 原子核移动了该如何？



MD与第一原理计算的关系



常用绝热近似QMD:

Born-Oppenheimer MD, (电子波函数与时间无关)

$$M_R \frac{\partial^2 R}{\partial^2 t} = - \frac{\partial}{\partial R} \min_{\Psi_0} \langle \Psi_0 \{R\} | H_{tot} | \Psi_0 \{R\} \rangle$$

$$H_{el} \Psi_0(\{r\}\{R\}) = E_0 \Psi_0(\{r\}\{R\})$$

超越绝热近似QMD:

Ehrenfest MD (beyond BO)(电子波函数依赖时间)

$$M_R \frac{\partial^2 R(t)}{\partial^2 t} = - \frac{\partial}{\partial R} \langle \Psi(t, \{R\}) | H_{tot} | \Psi(t, \{R\}) \rangle$$

$$i \frac{\partial \Psi(t, \{r\}\{R\})}{\partial t} = H_{el} \Psi(t, \{r\}\{R\})$$

Car-Parrillo MD

1985年R. Car和M. Parrinello首先提出“分子动力学和密度泛函理论的统一方法”，由此得到运动方程(虚拟波函数动力学)：

$$\mu \ddot{\psi}_i(\mathbf{r}, t) = -\delta E / \delta \psi_i^*(\mathbf{r}, t) + \sum_k \Lambda_{ik} \psi_k(\mathbf{r}, t)$$

$$M_I \ddot{R}_I = -\nabla_{R_I} E$$

E 是体系的总能量， μ 是波函数的虚拟质量， Λ 是Lagrange乘子

➤ QMD软件： 很多

- 免费：

- Quntum Espresso,
- ABINIT,
- CPMD,
- SIESTA

- 商业：

- VASP 5.4.4,
- Materials Studio 8.0,
- ADF,
- GAUSSIAN

紧束缚分子动力学(TBMD)

- 对体系的总能量采用能带能量和模型势的和

$$E_{tot}^{TB} = E_{BS}^{TB} + \sum_{IJ} \phi(|R_I - R_J|)$$

$$E_{tot}^{DFT} = E_{BS}^{DFT}$$

$$-\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' - \int V_{xc}(r)\rho(r)dr + E_{xc} + E_{nn}$$

The diagram illustrates the relationship between Tight Binding Molecular Dynamics (TBMD) and Density Functional Theory (DFT) total energy calculations. It shows three main components: the TBMD total energy formula at the top, the DFT total energy formula on the left, and the DFT energy components at the bottom. A blue arrow points from the DFT formula to the TBMD formula, indicating a mapping or approximation. A double-headed blue arrow connects the summation term in the TBMD formula to the corresponding terms in the DFT formula, highlighting the equivalence of the potential energy components.

三个层次的分子动力学

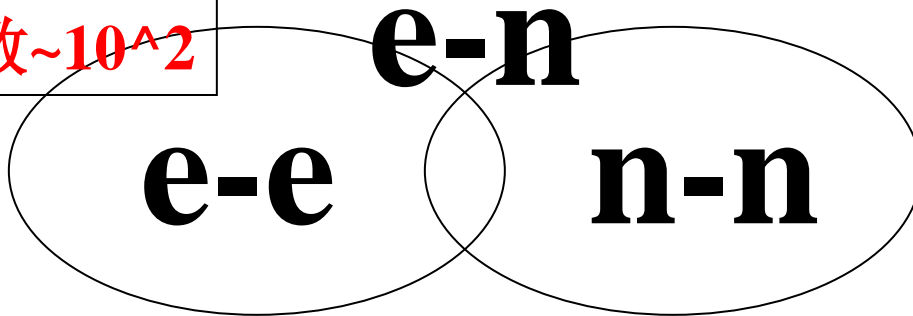
$$E_{tot}^{DFT} = E_{BS}^{DFT} - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' - \int V_{xc}(r)\rho(r)dr + E_{xc} + E_{nn}$$

$$E_{tot}^{TB} = E_{BS}^{TB} + \sum_{IJ} \phi(|R_I - R_J|)$$

$$E_{tot}^{MD}(\{R_i\}) = \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 +$$

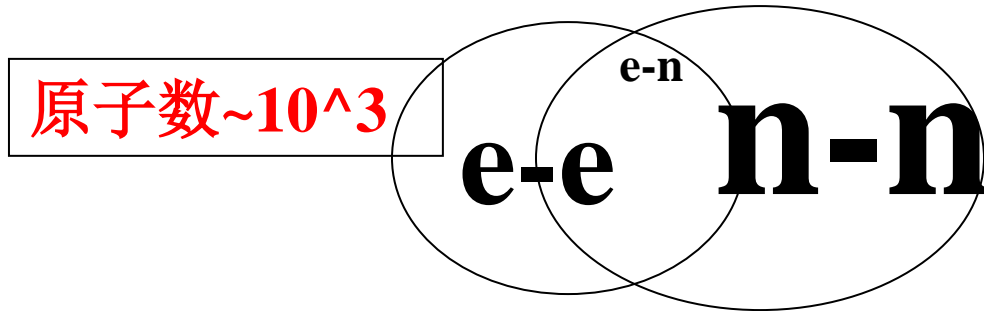
QMD, TBMD, MD/MM

原子数 $\sim 10^2$



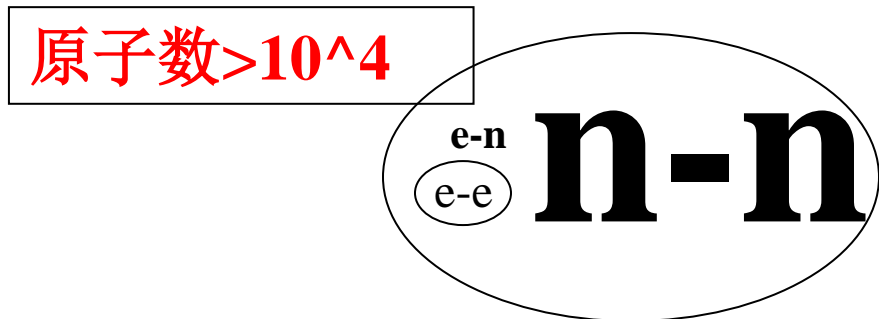
QMD: 作用力依赖于第一性原理的总能量表达式

原子数 $\sim 10^3$



TBMD: 作用力依赖于半经验紧束缚总能量表达式

原子数 $> 10^4$



MD/MM: 相互作用力依赖于经验的总能量表达式

第八章：分子动力学方法

第1节：第一性原理分子动力学(QMD)，

第2节：分子动力学(MD)基础，

第3节：分子力学(MM)模拟，

第4节：分子动力学模拟的应用。

第2节： 分子动力学基础

- 分子动力学方法概要
- 原子水平的多体问题
- 总能量与经验势能函数
- 静态特性与动态特性
- MD的统计系综（环境约束）
- 求解牛顿运动方程
- 力场的截断与近邻表
- 初始化和采集数据

➤ 分子动力学方法概要

(Molecular Dynamics (MD))

1. 在**原子、分子水平**上求解经典多体问题。
2. 通过求解所有粒子的运动方程，可以用于模拟与**原子运动路径相关**的基本过程。
3. 粒子的运动行为是通过**Newton运动方程**所描述。
4. 可以处理**平衡态及非平衡态**问题。
5. 是**确定性方法**，一旦初始构型和速度确定了，分子随时间所产生的相空间运动轨迹也就确定了。

MD模拟的几大要素

- ① 如何确定总能量 (计算力, 多体问题) ?
- ② 采用什么环境约束 (统计系综) ?
- ③ 如何求解牛顿运动方程 (稳定、快速) ?
- ④ 采用什么边界条件 (周期边界) ?
- ⑤ 如何初始化和采集数据 (相空间取样) ?

➤ 原子水平的多体问题

- ❑ 在原子水平的多体问题**不明确考虑量子效应**。
- ❑ 原子之间存在多体相互作用。所有原子之间的**相互作用势之和构成了整个体系的内能**。
- ❑ 每个原子受到的**力由体系内能的负梯度决定**。
- ❑ 原子的运动由耦合的**牛顿运动方程组描述**。
- ❑ 坐标和速度的时间演化遍历整个相空间。利用各态历经原理，可计算该原子体系的**统计物理特性**。

经验势总能量的一般形式：

$$E_{tot}(\{R_i\}) = \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 +$$

$$\phi_2 = \sum_{i < j} U_2(R_i, R_j), \text{两体相互作用}$$

$$\phi_3 = \sum_{i < j < k} U_3(R_i, R_j, R_k), \text{三体相互作用}$$

$$\phi_n = \sum_{i < j < \dots < k} U_n(R_i, R_j, \dots, R_k), \text{n体相互作用}$$

多体势的来源

绝热近似前:

$$H = T_n + U_{nn} + U_{ext} + T_e + U_{ee}$$

总能量: $E = \langle \Phi(\{r_i\}, \{R_\mu\}) | H | \Phi(\{r_i\}, \{R_\mu\}) \rangle$

绝热近似后: $\Phi(\{r_i\}, \{R_\mu\}) \approx \psi(\{r_i\})\chi(\{R_\mu\})$

电子: $E(\{R_\mu\}) = \langle \psi(\{r_i\}) | H_e(\{r_i\}, \{R_\mu\}) | \psi(\{r_i\}) \rangle$

$$H = T_n + U_{nn} + E(\{R_\mu\})$$

总能量: $E = \langle \chi(\{R_\mu\}) | H | \chi(\{R_\mu\}) \rangle$

可见多体势来源于电子与电子的相互作用

➤ 总能量与经验势能函数

1. 经验势能函数在原子尺度的模拟中占有重要的地位：如薄膜沉积，纳米摩擦，纳米流体等。
2. 经验势能函数可以设计来处理 bulks, surfaces, clusters, soft condensed matters, gases, liquids。但是经验势能函数不是普适的（not UNIVERSAL）
3. 总能量可以写成经验势能函数的和。

A. 总能量表达

- 假定绝热近似是成立的（Born-Oppenheimer Approximation），只考虑原子核的体系
- 总能量有形式展开

$$E_N = \phi_2 + \phi_3 + \cdots$$

其中， $\phi_2 = \sum_{i < j} U_2(R_i, R_j)$, 两体相互作用

$\phi_3 = \sum_{i < j < k} U_3(R_i, R_j, R_k)$, 三体相互作用

$\phi_n = \sum_{i < j < \cdots < k} U_n(R_i, R_j, \cdots, R_k)$, n体相互作用

B. 如何获得经验势能函数?

- 提出一个含参数的模型函数 (not unique)
- 把参数与实验结果进行拟合
- 把参数与第一性原理计算的结果进行拟合
- For diatomic molecule, parameters will be fitted to obtain various properties.
- For solids, different structures will be considered additionally.

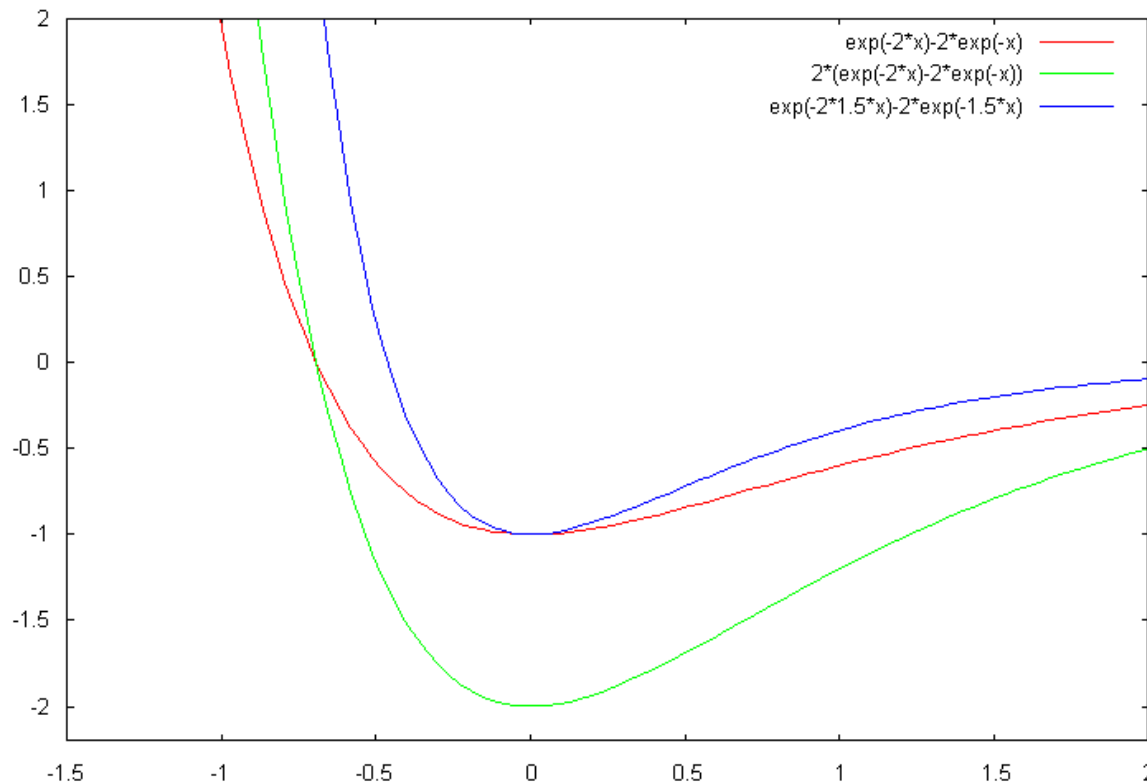
C. 双原子分子的两体经验势函数

- **Morse potential**
- Hulbert-Hirschfelder potential
- Generalized Morse potential
- Rydberg potential
- Pseudo-Gaussian potential
- Murrell-Sorbie potential
- **Lennard-Jones potential**
- Huxley potential
- Tang-Toennies potential
- Varandas potential

Morse potential

$$U(R) = D_e \{e^{-2\alpha r} - 2e^{-\alpha r}\}, \quad r = R - R_e.$$

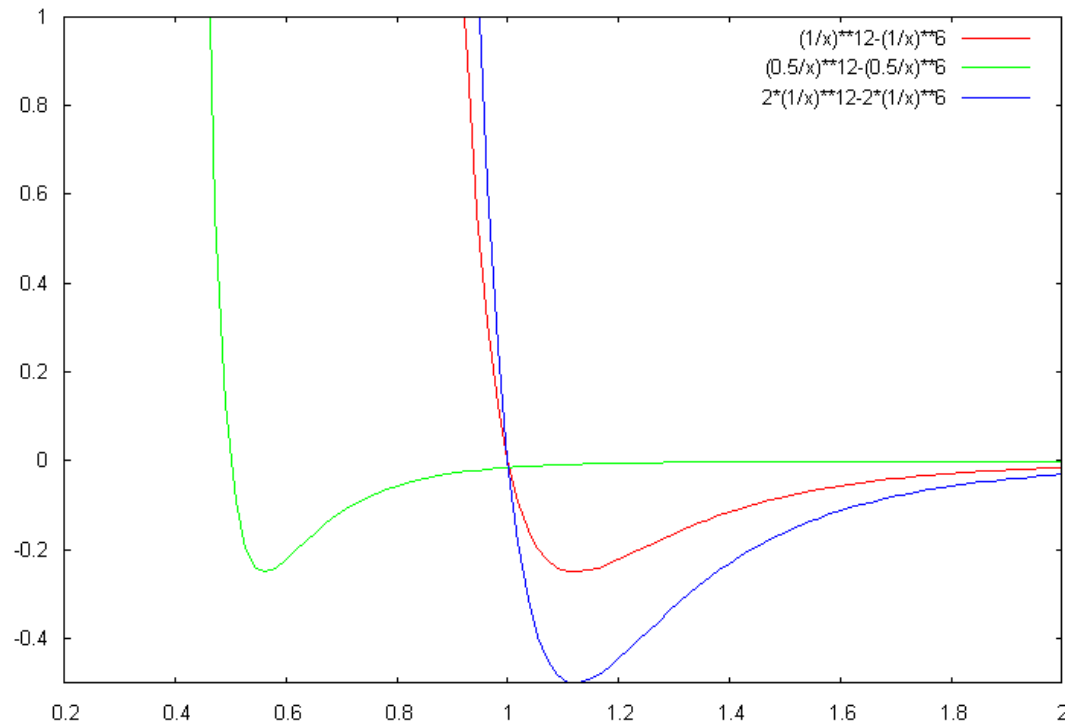
The 3rd force constants are fine, but 4th is not.



Lennard-Jones potential

$$U(R) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right],$$

for van der Waals molecular.



Example: Li clusters

$$U = 0.610 \sum U^{(2)} + 0.106 \sum U^{(3)},$$

where

$$U^{(2)} = -0.03356[1 + 0.76(R - 5.1)]e^{-0.76(R-5.1)}$$

$$U^{(3)} = 0.0366[1 + 0.014(r_1r_2 + r_2r_3 + r_3r_1)]e^{-0.165(r_1+r_2+r_3)},$$

$$r_i = R_i - 6.023, \text{ in atomic unit.}$$

- 分子动力学是在原子、分子水平上求解多体问题的重要的计算机模拟方法。
- 我们仅描述了两种典型的原子间经验势，对于分子间的经验势，例如水分子间的经验势（把水分子看成一个整体），还有很多不同的形式。

- 经验势不能说多，

只有说更多！

- 有没有共同点？

E: 经验势的一般特点

- **共性：**两体势由较强的排斥势与较弱的吸引势构成，存在势能的一个极小点。
- **对共价型结合：**成键，近邻作用，吸引势前系数有修正且含有三体势，如Morse-like, Tersoff-like
- **对非成键情形：**不成键，非近邻作用，如L-J势
- **对金属型结合：**除两体势外，要考虑原子与均匀电荷的作用势，如EAM势
- **对离子型结合：**除两体势外，要考虑电荷的长程库仑作用

总结 (势能函数与总能量):

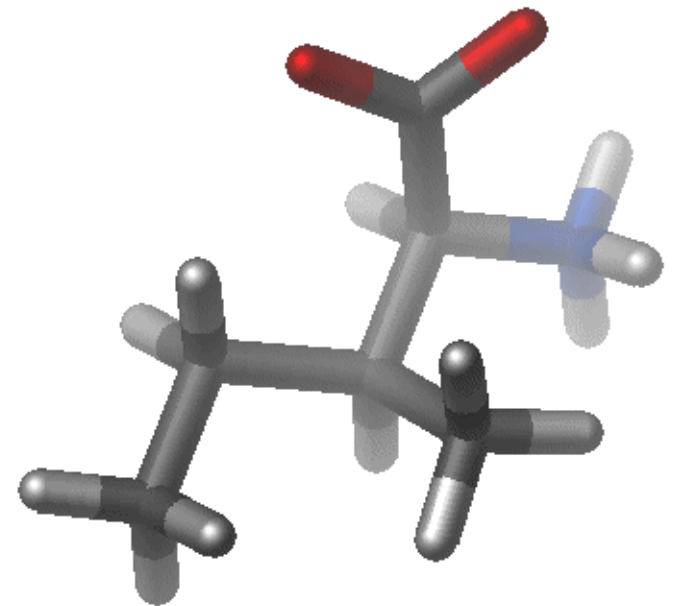
$$U(R) = E_{bonded} + E_{non-bonded}, \quad \text{两体势}$$

总能量:

$$E_{tot} = \sum_{i < j} U(R_{ij})$$

核坐标的牛顿运动方程:

$$m_i \frac{d^2 R_i}{dt^2} = F_i = -\nabla_{R_i} E_{tot}(\{R_j\})$$



➤ 静态特性与动态特性的计算

- 静态特性的计算：
如何进行总能量极小化，能得到哪些物理量？
- 动态特性的计算：
如何进行分子动力学，能得到哪些物理量？

总能量能得到的静态性质

平衡几何构型：总能量极小，受力为零

1. 结合能：总能量+原子核(零点能)-孤立原子能量
2. 力学特性：

$$E_{tot} = E_{tot}(V) \quad B = \frac{\partial^2 E_{tot}(V)}{\partial V^2}$$

3. 振动特性：动力学矩阵

$$D_{i\alpha, j\beta} = \frac{\partial^2 E_{tot}(\{R_{i\alpha}\})}{\partial R_{i\alpha} \partial R_{j\beta}}$$

4. 自由能：可计算各种热力学性质

$$F = E_{tot} - TS$$

结构优化，总能量极小化方法

全局极小化方法

单形法 (simplex)

模拟退火法 (simulated annealing)

遗传算法 (genetic algorithm)

蚁群算法 (ant colony algorithm)

粒子群算法 (particle swarm)

图论算法 (Graph Cut)

。 。 。 。 。 。

局部极小化方法

牛顿法 (Newton-Raphson)

割线法 (Secant)

最陡下降法 (steepest)

共轭梯度法 (conjugate gradient)

。 。 。 。 。 。

注：极小化是最优化的一种，最优化另辟一章讲解

利用MD能得到动态性质

$$MD \text{ 方程: } m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = F_i = -\nabla_{R_i} E_{tot}(\{r_j\})$$

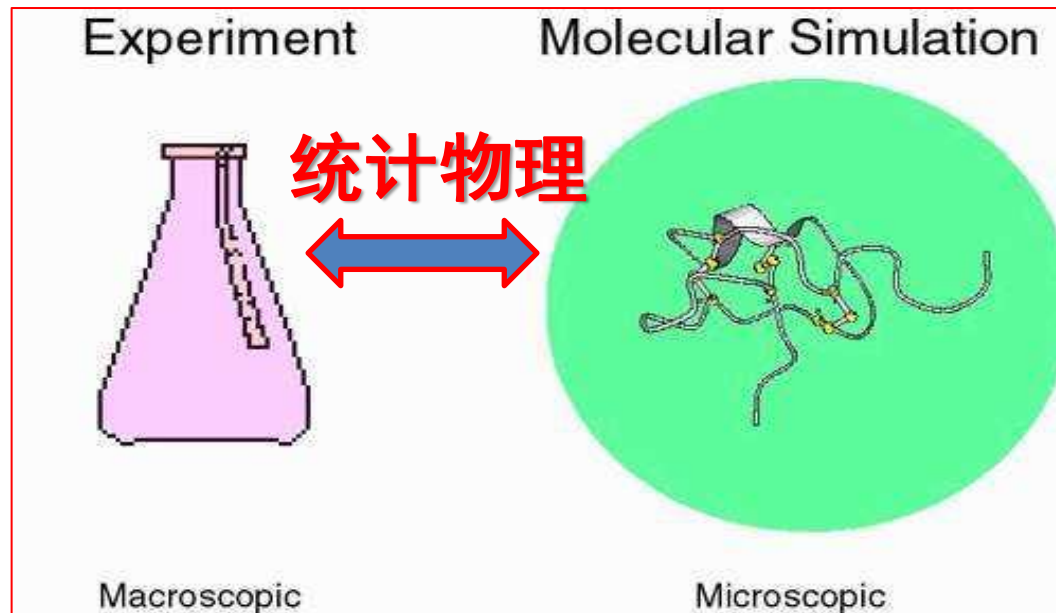
动态特性的模拟

- 生长过程模拟：薄膜生长
- 自由能的计算：相变相图
- 输运过程模拟：输运系数
- 材料力学模拟：位错运动

动态模拟需要很大计算量！因之QMD几乎无法使用。

➤ MD的统计系综 (环境约束)

实验与模拟的联系是统计物理



为了使用统计物理系综理论，分子动力学研究的体系需要满足热力学极限。

统计物理的系统综平均定义在相空间上

$$\langle A \rangle_{ensemble} = \iint dp^N dr^N A(p^N, r^N) \rho(p^N, r^N)$$

$$\text{其中: } \rho(p^N, r^N) = \frac{1}{Q} \exp[-H(p^N, r^N) / k_B T]$$

$$Q = \iint dp^N dr^N \exp[-H(p^N, r^N) / k_B T]$$

各态历经: Ergodic

$$\langle A \rangle_{\text{系综}} = \langle A \rangle_{\text{时间}}$$

系综平均=时间平均

$$\langle A \rangle_{\text{time}} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_{t=0}^{\tau} A(p^N(t), r^N(t)) dt \approx \frac{1}{M} \sum_{t=1}^M A(p^N, r^N)$$

$$V = \langle V \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M V_i \quad K = \langle K \rangle = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M \left\{ \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} v_i \cdot v_i \right\}_j$$

MD抽样的不完整性

$$\langle A \rangle \approx \frac{1}{M} \sum_{t=1}^M A(p^N(t), r^N(t))$$

热力学平均

MD时间平均

有限的时间意味着
MD抽样的不完整性

平衡态分子动力学模拟

经典分子动力学模拟方法分为两种：平衡态，非平衡态

平衡态系综分子动力学模拟可按系综分类：

- ⊙ 微正则系综的分子动力学(N, V, E)
- ⊙ 正则系综的分子动力学(N, V, T)
- ⊙ 等温等压系综分子动力学(N, P, T)
- ⊙ 等焓等压系综分子动力学(N, P, H)
- ⊙ 巨正则系综分子动力学(V, T, μ)

参考文献：

- ◆ D. W. Heermann, Computer Simulation Methods in Theoretical Physics, Springer(1990); 有中译本，对蒙特卡洛及分子动力学中涉及的系综有较全面论述。
- ◆ D. Frenkel and B. Smit, Understanding Molecular Simulation – From Algorithms to Applications, 2ed, AP(2002)

MD常用统计系综, 平衡特性

不同的统计系综需引入不同的拉格朗日量:

1. 微正则 (N, V, E) , 能量不变

$$\rho_{NVE}(\Gamma) \propto \delta(H(\Gamma) - E)$$

2. 正则 (N, V, T) , 温度不变

$$\rho_{NVT}(\Gamma) = \exp\{[F - H(\Gamma)]/k_B T\}$$

3. 等温等压 (N, p, H)

$$\rho_{NPT}(\Gamma) = \exp\{[G - H(\Gamma)]/k_B T\}$$

参考文献: [MD及MC中统计系综问题讲的比较清楚]

D. W. Heermann, Computer Simulation Methods in Theoretical Physics, 1989, Springer; 中译本: 理论物理学中的计算机模拟方法, 秦克诚译, 1996, 北京大学出版社

总能量、动能、势能的平均

能量:

$$\text{总能量 (内能)}: E = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M E(t_i)$$

$$\text{总动能}: K = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \left\{ \sum_j^N \frac{p_j^2(t_i)}{2m_j} \right\}$$

$$\text{总势能}: U = E - K$$

动能与温度的关系

温度：

利用能量均分定理 $\langle p_k \frac{\partial H}{\partial p_k} \rangle = k_B T$

$$\langle K \rangle = \frac{3k_B T}{2} N \Rightarrow T = \frac{2}{3Nk_B} \langle K \rangle$$

瞬时动能温度：

$$\mathcal{T} = \frac{2K}{3Nk_B}$$

可以计算的量还有：

- 压强与温度的关系
- 热动力学涨落
- 热容
- 输运的模拟：自扩散系数，粘性系数，热导系数
- 各种热力学统计量

还有非平衡的分子动力学方法。参见：

M. P. Allen, D. J. Tildesley - Computer Simulation of Liquids (2017, Oxford University Press)

MD做统计物理的注意事项

- 研究的体系**必须满足热力学极限**(极限下 N/V 为常数)方可用统计物理。比如纳米体系或单个大分子不满足热力学极限, 导致很多新奇现象(热力学第二定律不成立等)。
- **趋向平衡后**统计平均才有意义。

参考文献:

- G. Ali Masoori, Principle of Nanotechnology: Molecular Based Study Of Condensed Matter In Small Systems, World Scientific 2005 , Chapter 3.
- William Graham Hoover, Computational Statistical Mechanics, Elsever, 1986.

➤ 求解牛顿运动方程

$$\vec{F}_i = m_i \vec{a}_i, \quad \vec{F}_i = -\nabla_i V,$$

$$\vec{a}_i = -\frac{1}{m_i} \nabla_i V, \quad \vec{a}_i = \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2}$$

算法应当具有微观时间可逆性，
同时统计特性要求系统各态历经

把位置，速度，加速度都做泰勒级数展开

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)(\delta t)^2 + \dots$$

$$\vec{v}(t + \delta t) = \vec{v}(t) + \vec{a}(t)\delta t + \frac{1}{2}\vec{b}(t)(\delta t)^2 + \dots$$

$$\vec{a}(t + \delta t) = \vec{a}(t) + \vec{b}(t)\delta t + \dots$$

Verlet algorithm

该算法是辛差分格式

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)(\delta t)^2 + \dots$$

$$\vec{r}(t - \delta t) = \vec{r}(t) - \vec{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)(\delta t)^2 + \dots$$

保留到二阶项，将上两式相加

$$\vec{r}(t + \delta t) = -\vec{r}(t - \delta t) + 2\vec{r}(t) + \vec{a}(t)(\delta t)^2$$

速度需要单独求出，两式相减得

$$\vec{r}(t + \delta t) - \vec{r}(t - \delta t) = 2\vec{v}(t)\delta t, \quad \text{或} \quad \vec{v}(t) = \frac{\vec{r}(t + \delta t) - \vec{r}(t - \delta t)}{2\delta t}$$

就是速度的中心差分表达式

Verlet算法流程

算法流程

① 规定初始位置

② 规定初始速度

③ 启动初始位置:

$$\vec{r}(t - \delta t) = \vec{r}(t) - \vec{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)(\delta t)^2$$

④ 计算第n步的力

$$\vec{a}(t)$$

⑤ 计算第n+1步的位置: $\vec{r}(t + \delta t) = -\vec{r}(t - \delta t) + 2\vec{r}(t) + \vec{a}(t)(\delta t)^2$

⑥ 计算第n步的速度: $\vec{v}(t) = \frac{\vec{r}(t + \delta t) - \vec{r}(t - \delta t)}{2\delta t}$

⑦ 重复④至⑥

Verlet算法的优缺点:

- 优点:

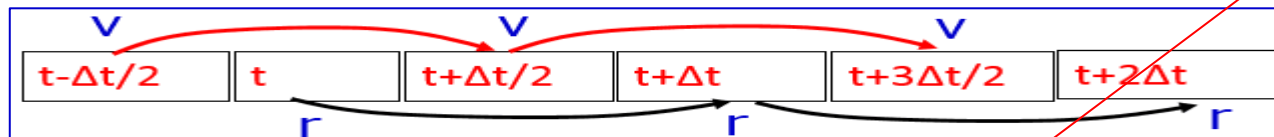
- 1、精确，误差 $O(4)$
- 2、每次积分只计算一次力
- 3、时间可逆

- 缺点:

- 1、速度有较大误差 $O(2)$
- 2、轨迹与速度无关

蛙跳(Leap-frog)算法：半步算法

速度的离散与坐标的离散差半个格点(坐标整数，速度半整数)。



先利用当前时刻的加速度，计算半个时间步长后的速度：

$$v_i(t + \frac{1}{2}\delta t) = v_i(t - \frac{1}{2}\delta t) + a_i(t)\delta t$$

$$\begin{aligned} \vec{v}(t + \delta t) &= \vec{v}(t) + \vec{a}(t)\delta t \rightarrow \\ \vec{v}(t + \frac{1}{2}\delta t) &= \vec{v}(t - \frac{1}{2}\delta t) + \vec{a}(t + \frac{1}{2}\delta t)\delta t \end{aligned}$$

利用该速度计算下一步长时刻的位置：

不能自起步

$$r_i(t + \delta t) = r_i(t) + v_i(t + \frac{1}{2}\delta t) \delta t$$

$$r_i(t + \delta t) = r_i(t) + v_i(t + \frac{1}{2}\delta t) \delta t$$

$$\approx r_i(t) + v_i(t) \delta t + a_i(t) \frac{1}{2} \delta t^2$$

计算当前时刻的速度：

$$v_i(t) = \frac{v_i(t + \frac{1}{2}\delta t) + v_i(t - \frac{1}{2}\delta t)}{2}$$

$$\begin{aligned} r_i(t + \delta t) &= r_i(t) + v_i(t + \frac{1}{2}\delta t) \delta t, \quad r_i(t - \delta t) = r_i(t) - v_i(t - \frac{1}{2}\delta t) \delta t \\ \text{相减得: } v_i(t) &= \frac{\vec{r}(t + \delta t) - \vec{r}(t - \delta t)}{2\delta t} = \frac{1}{2} \{v_i(t + \frac{1}{2}\delta t) + v_i(t - \frac{1}{2}\delta t)\} \end{aligned}$$

Leap-frog算法流程

算法启动

① 规定初始位置

② 规定初始速度

③ 启动初始速度:

④ 计算第n步的力

⑤ 计算第n+1/2步的速度:

⑥ 计算第n+1步的位置:

⑦ 计算第n步的速度:

⑧ 重复④至⑦

$$v_i(t + \frac{1}{2}\delta t) = v_i(t - \frac{1}{2}\delta t) + a_i(t) \delta t$$

$$v_i(t - \frac{1}{2}\delta t) = v_i(t + \frac{1}{2}\delta t) - a_i(t) \delta t$$

$$\approx v_i(t) + a_i(t) \frac{1}{2} \delta t - a_i(t) \delta t$$

$$v(-\delta t / 2) = v(0) - a(0) \delta t / 2$$

即计算 $a_i(t)$

$$v_i(t + \frac{1}{2}\delta t) = v_i(t - \frac{1}{2}\delta t) + a_i(t) \delta t$$

$$r_i(t + \delta t) = r_i(t) + v_i(t + \frac{1}{2}\delta t) \delta t$$

$$v_i(t) = \frac{1}{2} \{v_i(t + \frac{1}{2}\delta t) + v_i(t - \frac{1}{2}\delta t)\}$$

Leap-frog算法的优缺点:

- 优点:

- 1、提高精确度
- 2、轨迹与速度有关，可与热浴耦联

- 缺点:

- 1、速度近似，速度的计算滞后于坐标的计算
- 2、比Verlet算法多花时间

Velocity Verlet algorithm

保持位置及速度的泰勒展开到二阶

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)(\delta t)^2$$

把加速度的泰勒展开到一阶并解出 $\vec{b}(t)\delta t$

$$\vec{b}(t)\delta t = \vec{a}(t + \delta t) - \vec{a}(t)$$

代入速度表达式消去 $\vec{b}(t)$

$$\begin{aligned}\vec{r}(t + \delta t) &= \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)(\delta t)^2 + \dots \\ \vec{v}(t + \delta t) &= \vec{v}(t) + \vec{a}(t)\delta t + \frac{1}{2}\vec{b}(t)(\delta t)^2 + \dots \\ \vec{a}(t + \delta t) &= \vec{a}(t) + \vec{b}(t)\delta t + \dots\end{aligned}$$

$$\vec{v}(t + \delta t) = \vec{v}(t) + \vec{a}(t)\delta t + \frac{1}{2}(\vec{a}(t + \delta t) - \vec{a}(t))\delta t$$

Velocity Verlet算法流程

算法流程：

① 规定初始位置，初始速度

② 计算第n步的力： $\vec{a}(t)$

③ 计算第n+1步的位置： $\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)(\delta t)^2$

④ 计算第n+1步的力： $\vec{a}(t + \delta t)$

⑤ 计算第n+1步的速度： $\vec{v}(t + \delta t) = \vec{v}(t) + \frac{1}{2}(\vec{a}(t + \delta t) + \vec{a}(t))\delta t$

⑥ 重复③至⑤

Beeman's algorithm (略, 还有预估校正法等)

$$r(t + \delta t) = r(t) + v(t)\delta t + \frac{1}{6}[4a(t) - a(t - \delta t)]\delta t^2 + O(\delta t^4)$$

$$v(t + \delta t) = v(t) + \frac{1}{6}[2a(t + \delta t) + 5a(t) - a(t - \delta t)]\delta t + O(\delta t^3)$$

- 差分越高阶, 计算量越大, 但时间步长更长
- 速度表达越准确, 能量守恒更好

更多算法参见:

- D. Frenkel and B. Smit, Understanding Molecular Simulation, Academic Press, 1996.
- https://en.wikipedia.org/wiki/Beeman's_algorithm

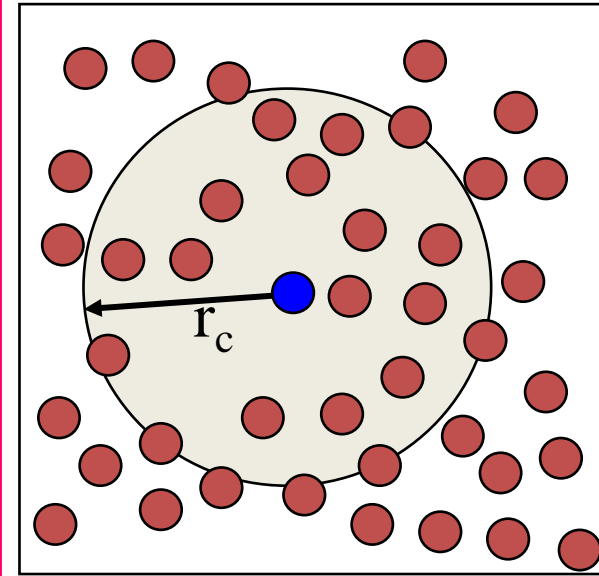
时间步长的选取要恰当

- 太长的时间步长，差分近似不好，会造成分子间的激烈碰撞，体系数据溢出；
- 太短的时间步长会降低模拟过程搜索相空间的能力
- 室温下， $\Delta t \approx 1 \text{ fs}$ (femtosecond 10^{-15}s)，温度越高， Δt 应该减小。

回顾： 牛顿运动方程的无量纲处理后，时间量纲就是飞秒量级

➤ 力场的截断与近邻表

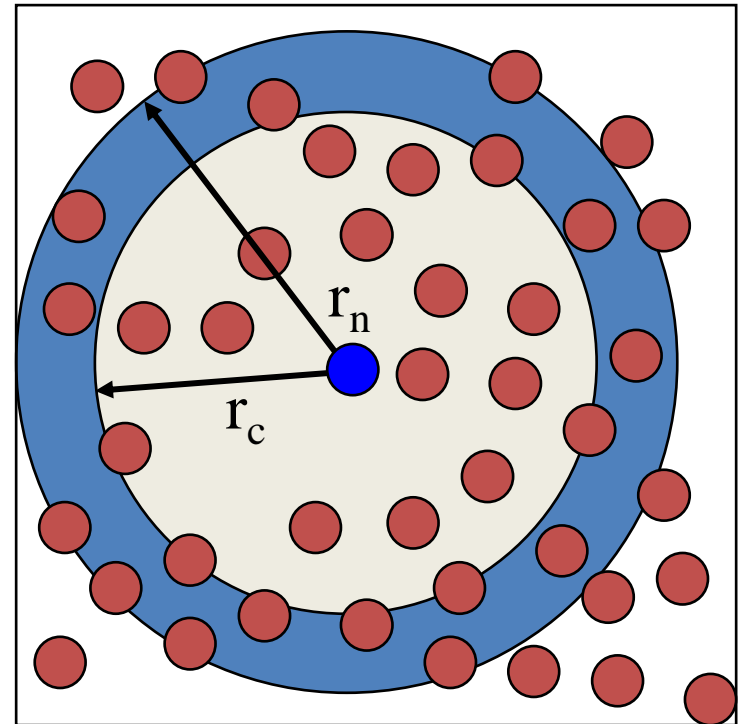
- **势截断半径** r_c : 8 - 14 Å, 更远的相互作用可忽略: 如果 $|r_1 - r_2| > r_c$, 可令 $U(r_1 - r_2) = 0$ 。
- **近邻表 (Verlet List)**: 在圆心的原子与截断半径内的所有原子的列表。减少了对相互作用不为零的原子坐标的搜索, 提高了计算效率。



- 对于需要考虑长程非成键力作用力, 且作用力为库伦力情形可采用Ewald求和计算, 或多极展开计算。
- 较远的非成键力的计算最化时间, 占80-95 %

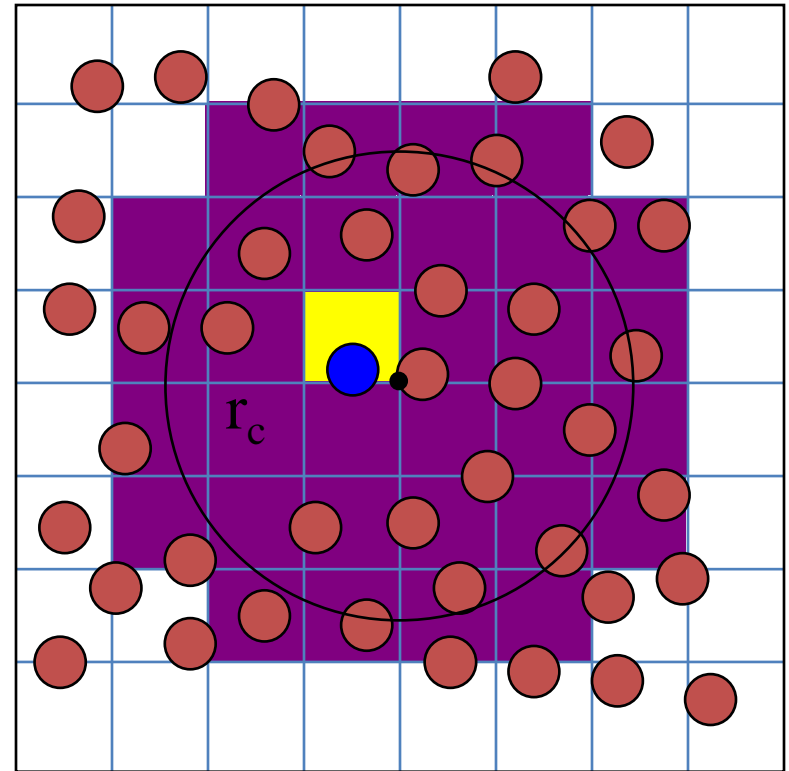
原子近邻表 (Verlet List)

- 对每个原子维护一个近邻表：近邻的半径是 $r_n = r_c + d$ ，其中 r_c 是势的截断半径， d 是一个壳层的厚度。
- 如果原子的运动距离大于壳层厚度 d ，则更新近邻表
- 计算量：能量是 $O(N)$ ；近邻表刷新是 $O(N^2)$



元胞近邻表 (Cell List)

- 把模拟的体系化分为不重合的元胞
- 每个元胞有一个位于该元胞的原子的列表
- 元胞要大于原子近邻半径
- 只有元胞内及相邻的元胞的原子有相互作用。

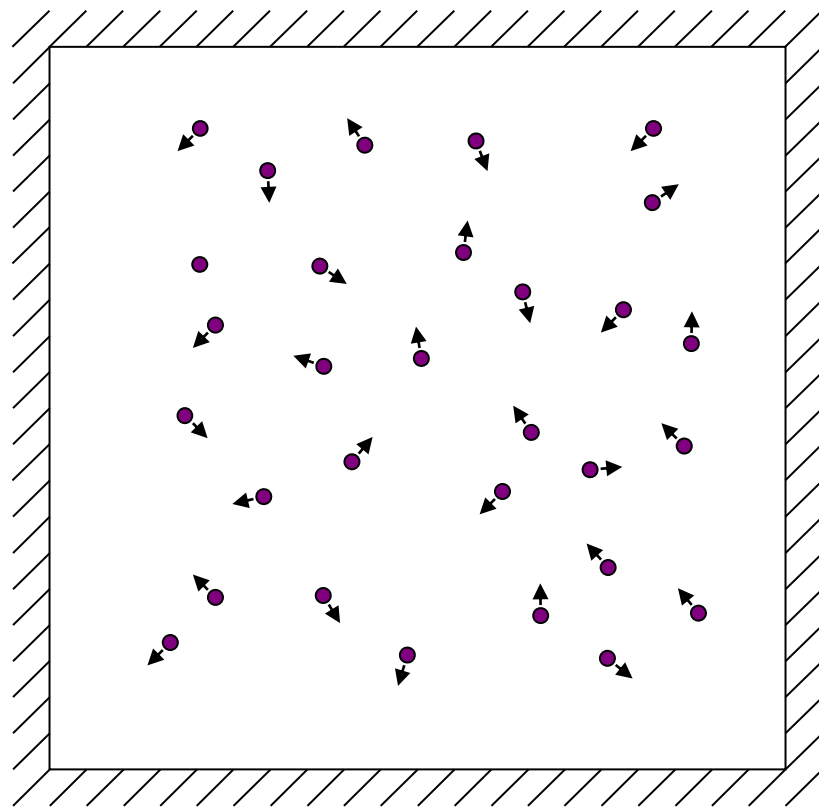


➤ 各种边界条件

- **自由边界**：大型的自由分子的模拟。
- **刚性边界**：在所有要计算的粒子晶胞之外还要包上几层结构相同的位置不变的粒子，包层的厚度必须大于粒子间相互作用的力程范围。
- **柔性边界**：允许边界上的粒子有微小的移动以反映内层粒子的作用力施加到它们身上时的情况。
- **周期边界**：为了消除表面效应或边界效应，常采用周期性边界条件。

□边界条件：刚性壁

- 模拟能力限制：不能模拟大量分子，只能模拟有限空间中的有限个分子：有限空间，存在边界
- 固体（刚性）边界条件：
 - ✓ 有分子间的相互作用，
 - ✓ 分子与壁面的作用；
 - ✓ 分子量大时，壁面作用可忽略不计



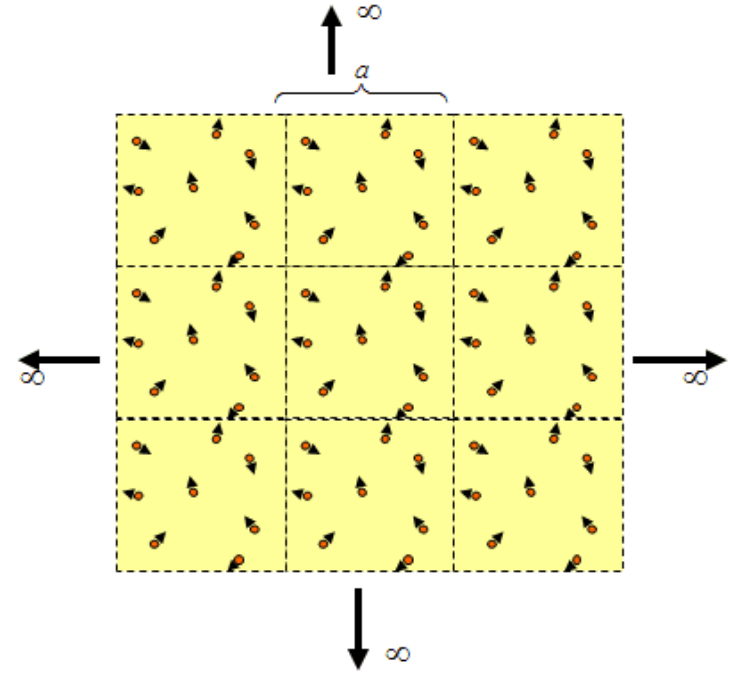
还可以有柔性壁边界条件，边界粒子可做微小移动。
还可以有自由边界条件，分子不会运动到边界。

□边界条件：周期性

两个不同粒子在x或y方向上的最大分离距离为 $a/2$

最小像约定：

两粒子分离距离 $r_{ij} > a/2$ 的相互作用力可以忽略，而用加入胞内像粒子的相互作用力来考虑(周期性的结果)。



模拟用的原胞不能取得太小

只考虑粒子和它最近的粒子或像粒子之间的作用，即

$r_{ij} = \min(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + n\mathbf{a}|)$, 选取 a , 使得 $r_{ij} < a/2$, a 为周期晶格尺寸

➤ 初始化和采集数据

- 设定原子位置，先极小化总能量
- 速度(温度)初始化（随机给速度，按照动能平均确定温度对速度重新标定）
- 趋向平衡过程的数据要舍弃，大约万步的量级
- 平衡后的数据采集(统计平均)，模拟时间要足够，确保时间平均趋近系综平均

速度的标定(模拟巨正则系统):

根据能量均分原理, 可知: $\langle v_x^2 \rangle = \frac{k_B T}{m}$

标度因子:

$$\langle \frac{1}{2} m v_{old}^2 \rangle = \frac{3 N k_b T_{old}}{2}, \langle \frac{1}{2} m (\beta v_{old})^2 \rangle = \frac{3 N k_b T_{req}}{2}$$

$$\text{得 } \beta^2 T_{old} = T_{req}, \quad \beta = \sqrt{\frac{T_{req}}{T_{old}}}$$

$$\text{速度标度: } v_{new} = \beta v_{old}$$

注意: 动能平均不能考虑质心的平动

微正则系综(NVE)MD流程图:

给定每个分子的初始位置 $r_i(0)$ 和速度 $v_i(0)$

计算每个分子的受力 F_i 和加速度 a_i

解运动方程并求出每个分子运动一个时间步长后到达的位置所具有的速度

移动所有分子到新的位置并具有当前时刻的速度

统计系统的热力学性质及其它物理量

No

Yes

统计性质不变?

打印结果, 结束

对巨正则系综,
需对速度的标定

回顾：MD模拟的几大要素

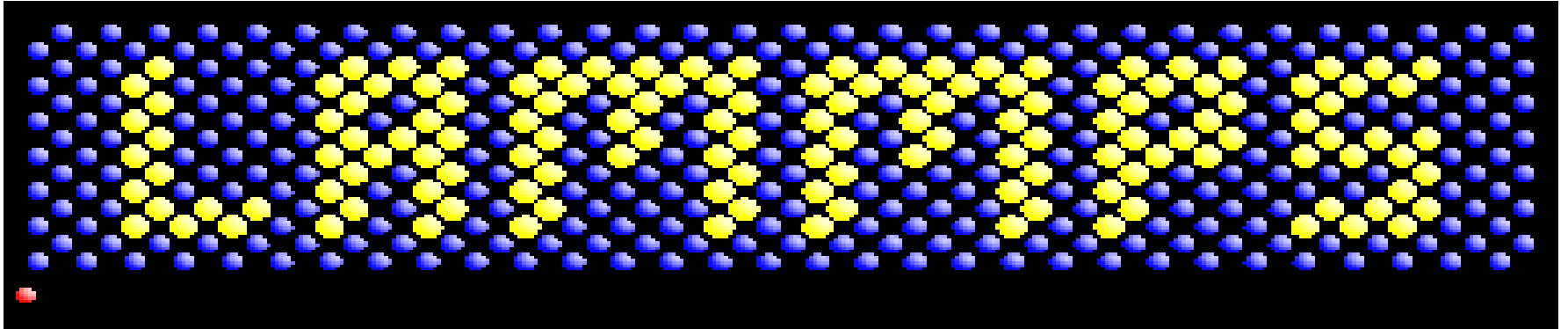
- ① 如何确定总能量 (计算力, 多体问题) ?
- ② 采用什么环境约束 (统计系综) ?
- ③ 如何求解牛顿运动方程 (稳定、快速) ?
- ④ 采用什么边界条件 (周期边界) ?
- ⑤ 如何初始化和采集数据 (相空间取样) ?

分子动力学参考书

- **M.P.Allen and D. J. Tildesley, Computer Simulation of Liquids, 1987,2017, OUP.**
- **D. W. Heermann, Computer Simulation Methods in Theoretical Physics, 1989, Springer-Verlag, 中译本, 理论物理学中的计算机模拟方法, 秦克诚译, 1996, 北京大学出版社**
- **Frenkel & Smith, Understanding Molecular Simulation, 1996; 中译本, 分子模拟-从算法到应用, 汪文川译, 2002, 化学工业出版社。**

分子动力学软件LAMMPS

<http://lammps.sandia.gov/>

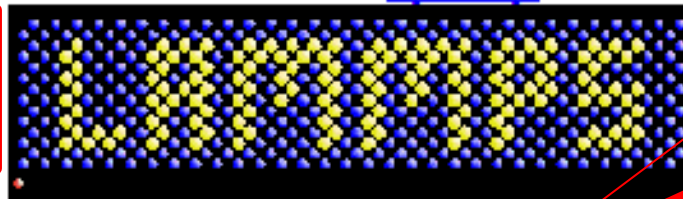


- 开源的MD模拟软件
- 版本：Fortran77，Fortran90，C++，
- 可结合使用MPI及GPU
- 可以模拟气体、大分子、液体、固体等。

LAMMPS Molecular Dynamics Simulator

lamp: a device that generates light, heat, or therapeutic radiation; something that illumines the mind or soul -- www.dictionary.com

hover to animate -- [input script](#)



[physical analog \(start at 3:25\) & explanation](#)

源码
下载

使用手册

Big Picture	Code	Documentation	Results	Related Tools	Context	User Support
Features	Download	Manual	Publications	Offsite LAMMPS packages	Authors	Mail list
Non-features	SourceForge	Developer Guide	Pictures	Pizza.py Toolkit	History	MD to LAMMPS glossary
FAQ	Latest Features & Bug Fixes	Tutorials	Movies	Other codes	Funding	User Scripts and HowTos
Wishlist	Unfixed bugs	Commands	Benchmarks		Open source	Workshops
			Citing LAMMPS			Contact LAMMPS

工具

教程



部分MD/MM相关程序列表

Program	Capabilities
PCModel	Molecular mechanics with MMX, MMFF, Amber force fields; simulated annealing; Monte Carlo conformation searches
Spartan	Molecular mechanics with Sybyl, MMFF force fields; Monte Carlo conformation searching; semi-empirical and <i>ab initio</i> MO calculations; density functionals
Gaussian	Semi-empirical and <i>ab initio</i> MO calculations; density functionals
Gamess	Semi-empirical and <i>ab initio</i> MO calculations
Tinker	Molecular dynamics using the Charmm force field
Gromacs	Molecular dynamics and energy minimization
NAMD	Molecular dynamics with Charmm, Amber, or Gromacs force fields; parallelized
Modeller	Construction of protein 2° and 3° structures based on homology
Autodock	Docking of small molecules to proteins and nucleic acids
Procheck	Analysis of protein 2° and 3° structures; Ramachandran plots
VMD	Visualize biomolecules and view MD trajectories; interact with NAMD
Rasmol	Visualize biomolecules from pdb files, others from Cartesians; scripting capabilities
gOpenMol	Visualizing MOs and molecular vibrations in Gaussian/Gamess output; visualizing MD trajectories
Molscript	Creates detailed Postscript pictures of protein and nucleic acid structures; script-based

第八章：分子动力学方法

第1节：第一性原理分子动力学(QMD) ，

第2节：分子动力学(MD) 基础，

第3节：分子力学(MM) 模拟，

第4节：分子动力学模拟的应用。

第3节：分子力学模拟

- 一 分子力学 (MM)
- 二 经验力场
- 三 力场的参数化
- 四 分子结构的优化
- 五 常见的力场及程序

一 分子力学 (Molecular Mechanics)

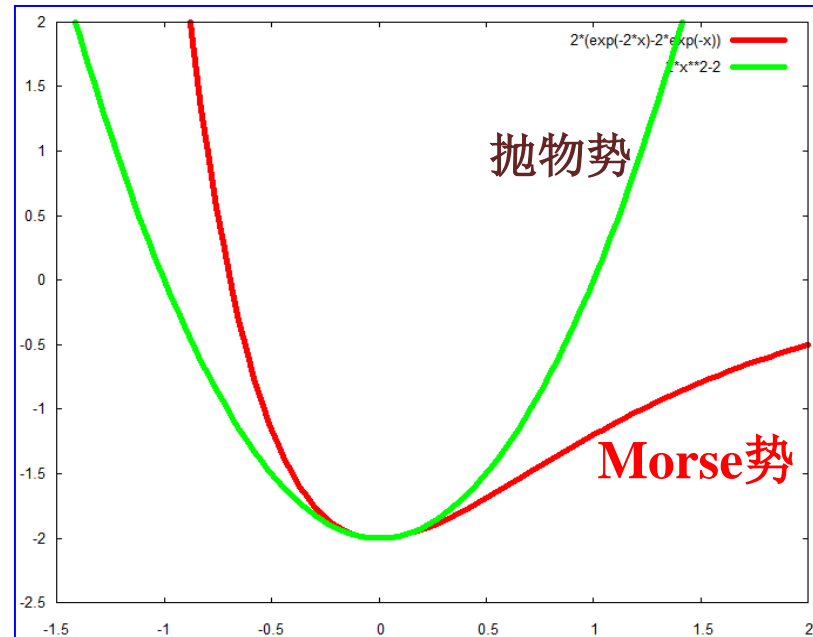
分子力学 (MM)，也叫力场方法 (force field method)，常用于计算分子的结构和能量。

分子力学从本质上说上是能量最小值方法，与分子动力学没有质的区别，即在原子间相互作用势的作用下，通过改变粒子分布的几何位型，以能量最小为判据，从而获得体系的最佳结构。

分子力学方法，由于其简谐相互作用势，在考虑动态特性方面有时是不恰当的。

分子力学特点

- 在MM中, 与MD一样, 没有电子自由度, 原子核与电子合在一起看成是经典粒子;
- 原子是球型的, 但可以带有部分电荷;
- **相互作用是弹簧一样的经典(简谐)势**, 概念简明, 计算量小。
- 可以简单地考虑多体势
- 特别适合处理生物大分子



MD中的经验势在平衡位置附近总可以近似为简谐势! MM的经验势正是利用了此特点, 因此也只能适用于近平衡情形!

分子力学 (Molecular Mechanics)

分子力学模型可用于：

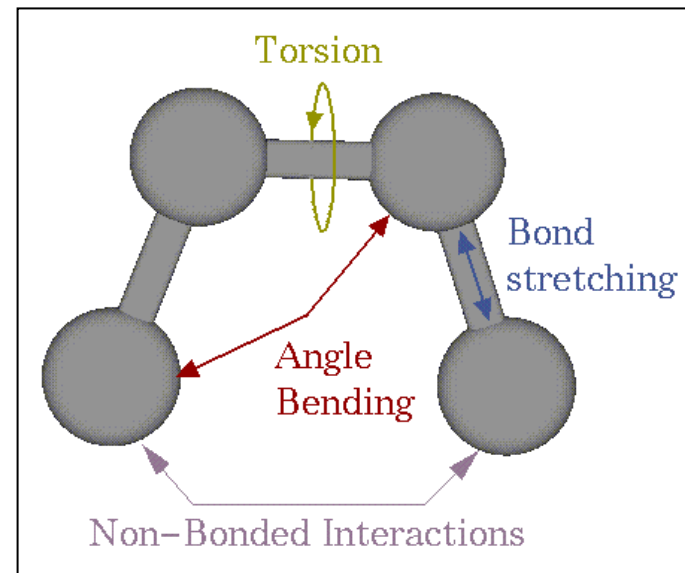
- 包含成千原子的分子体系
- 有机物，肽链,金属有机框架材料
- 真空或溶液环境
- 更精确方法的初始几何构型
- 某些情形的热力学及动力学特性

分子力学方法已不仅能处理一般的中小分子，也主要应用于有机化学领域，而且能处理大分子体系。在其他的一些领域，如生物化学、药物设计、配位化学中，都有了广泛的应用。

二 经验力场

• 力场一般具有五个部分：

键长，键角，键扭转，静电，vdw



$$V = \sum_{\text{bonds}} \text{bond strain} + \sum_{\text{angles}} \text{angle strain} + \sum_{\text{torsions}} \text{torsion energy} \\ + \sum_{\text{atom pairs}} \text{electrostatic interaction} + \sum_{\text{atom pairs}} \text{van der Waals interaction}$$

- 静电力及范德瓦尔斯力是**非成键力**，仅对不成键的原子间力才计算这些项。
- 还可包含交叉项、氢键力(非成键)。
- 力场仅在近平衡情形正确。

键长，键角，键扭转，静电，vdw

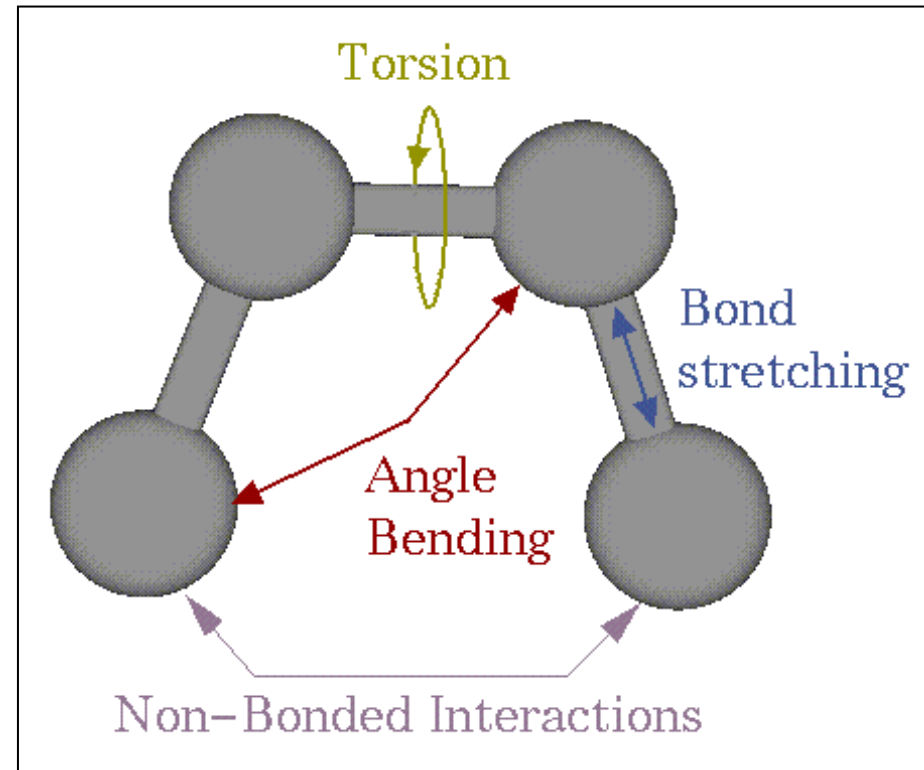
$$E_b = \sum_{bonds} k_b (r - r_0)^2$$

$$E_\theta = \sum_{angles} k_\theta (\theta - \theta_0)^2$$

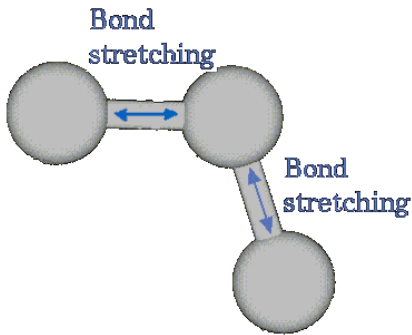
$$E_\tau = \sum_{torsions} A[1 + \cos(n\tau - \phi)]$$

$$E_{vdw} = \sum_i \sum_j \left(\frac{-A_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{B_{ij}}{r_{ij}^{12}} \right) + \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

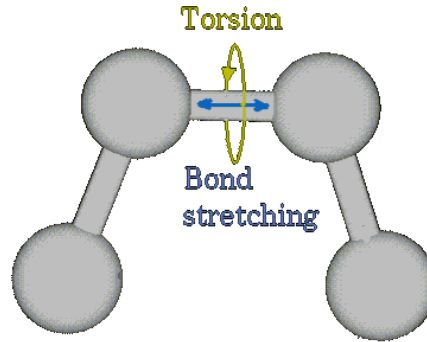
van der Waals Electrostatic



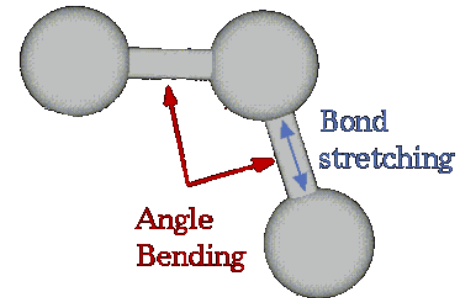
交叉项部分



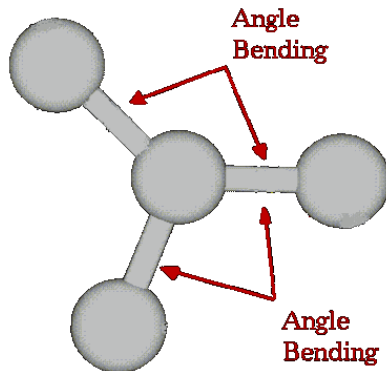
$$E_{bb} = \frac{1}{2} k_{12}^{bb} (r_1 - r_{10})(r_2 - r_{20})$$



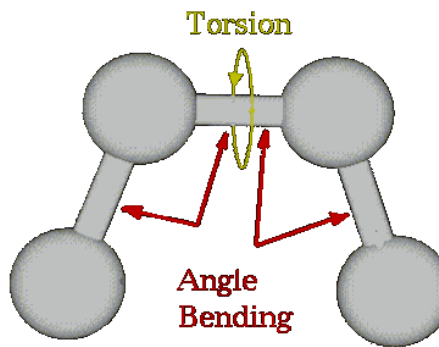
$$E_{b\tau} = \frac{1}{2} k^{b\tau} (r - r_0)(1 + \cos n\tau)$$



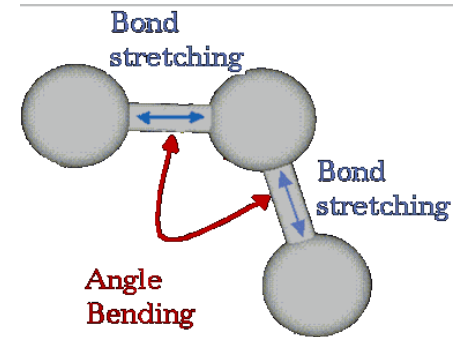
$$E_{b\theta} = \frac{1}{2} k_{12}^{b\theta} (r_1 - r_{10})(\theta_2 - \theta_{20})$$



$$E_{\theta\theta} = \frac{1}{2} k_{12}^{\theta\theta} (\theta_1 - \theta_{10})(\theta_2 - \theta_{20})$$



$$E_{\tau\theta\theta} = k_{\tau\theta\theta} [(\theta_1 - \theta_{10}) + (\theta_2 - \theta_{20})] \cos n\tau$$



$$E_{\theta bb} = k_{\theta bb} [(r_1 - r_{10}) + (r_2 - r_{20})] \cos n\tau$$

3. 氢键Hydrogen Bonding Terms

- 为了更好的描述氢键，有些力场采用10-12范德瓦耳斯力，而不是6-12范德瓦耳斯力

$$V(r) = \sum_{\text{donor, acceptor}}^{\text{hydrogen bonds}} \frac{A}{r^{12}} - \frac{C}{r^{10}}$$

- 大多数力场并不采用单独的氢键项，而是采用组合范德瓦耳斯项与静电项的方式来描述氢键。
- 氢键不是必须的，可通过各种非成键势来描述

4. 溶剂电介质模型

- 在下列公式中

$$V = \sum_{i,j}^{\text{non-bonded pairs}} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_o r_{ij}}$$

ϵ_o 是真空介电常数。这个公式可用于考虑全部原子的模拟。

- 但是，为了考虑溶剂的效应而不是包含全部溶剂分子该如何办呢？考虑到溶剂减弱了溶质分子间的静电相互作用，可利用溶剂的介电常数 ϵ 来考虑溶剂对静电相互作用的衰减效应，从而极大的减少计算量。

$$V = \sum_{i,j}^{\text{non-bonded pairs}} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_o \epsilon_r r_{ij}}$$

三 力场的参数化 1

- 当参数化一个力场时，所有参数是耦合的。当改变一个参数的值后，所有参数都要重新优化(参数间是相互耦合的)
- 一般键长与键角更硬一点，不太容易受到键扭转、vdw和静电参数的影响(键长键角与扭转及非成键耦合小)
- 在参数化的初期，键长键角先固定不变
- 分子静电势可决定电荷分布参数

力场的参数化 II

- **vdW参数可通过算液体调整 (液体模拟对vdW参数的变化敏感)， 试图尽可能好地重复出液体的特性。**
- **vdW参数的吸引部分可由DFT得到(E. Hult etc, Phys. Rev. B59,4708(1999), W. Kohn etc, Phys. Rev. Lett. 80,4153(1998))**
- **给定新的vdW参数, 扭转参数可与相对构型能和转动势垒拟合得到。**
- **重复vdW参数和扭转参数的最佳化过程，使得能求得一组在这两类参数间的一个最佳妥协势参数。**

力场的参数化 III

- 修改力场及增加力场参数不是一个简单任务
 - **the user does not want to re-optimize the entire force field (nor does the original developer of the force field!!)**
- 最佳的办法是分两步：
首先准备实验的或量子力学的数据用于拟合参数，然后固定原有存在的力场参数，**仅仅优化新引入的参数**即可。

力场的参数化问题

- 各类键长和键角的平衡值一般取自晶体学、电子衍射或其他的谱学数据，键伸缩和键角力常数主要由振动光谱数据确定，扭转力常数经常要从分子内旋转位垒来推算。还要结合第一原理计算结果。
- 对于不同的力场不仅力场参数不同，函数形式也可能不同。因此，在将一个力场中的参数应用于另一个力场是不可取的。
- 理想的情形，一个好的力场不仅能重现已被研究过的实验观察结果，而且能有一定的广泛性，能用于解决未被实验测定过的分子的结构和性质。

Example I: CHARMM

Potential Energy Function (CHARMM)

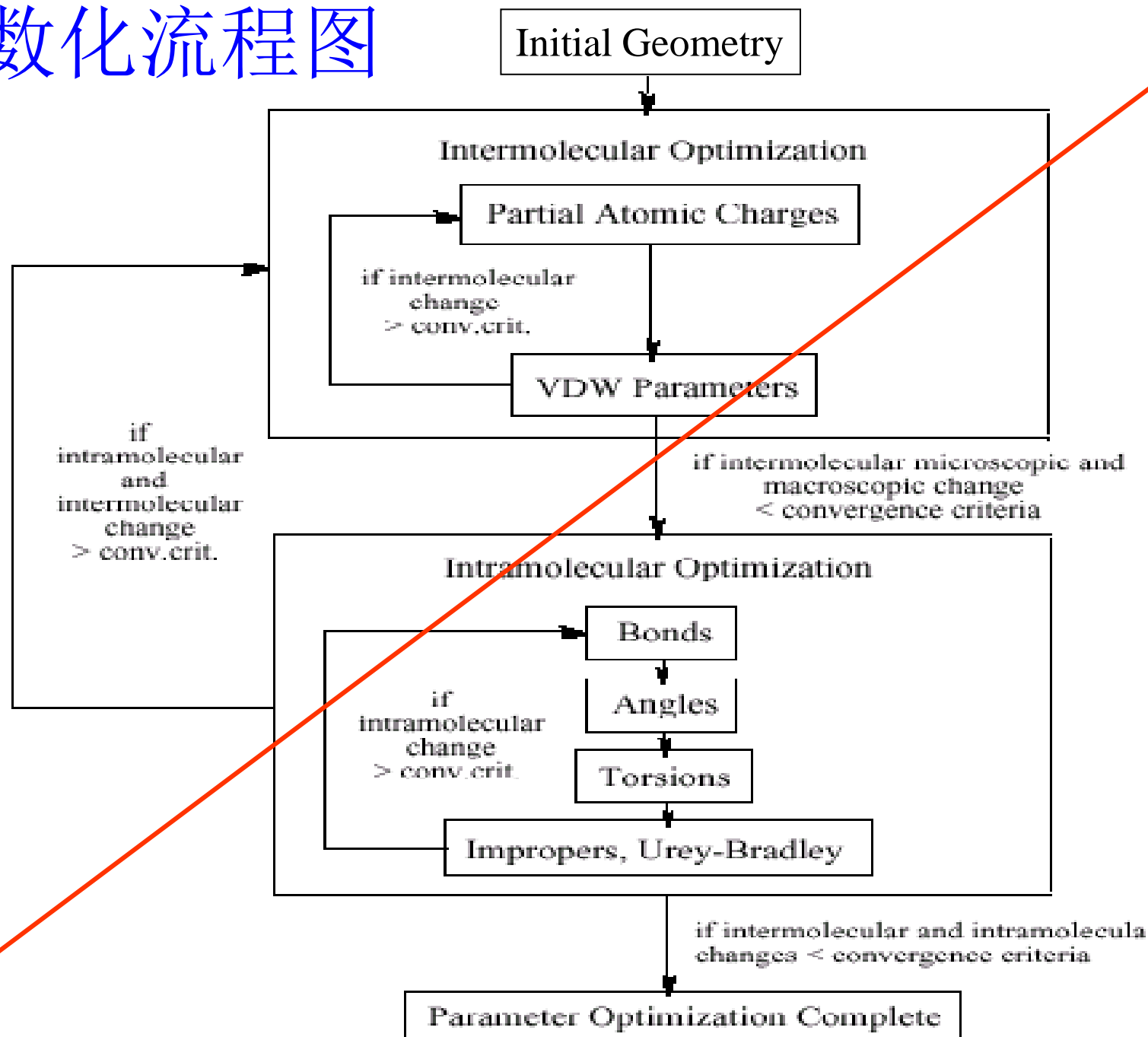
Intramolecular

$$\begin{aligned} & \sum_{bonds} K_b (b - b_o)^2 + \sum_{angles} K_\theta (\theta - \theta_o)^2 + \sum_{torsions} K_\phi (1 + \cos(n\phi - \delta)) \\ & + \sum_{impropers} K_\phi (\phi - \phi_o)^2 + \sum_{Urey-Bradley} K_{UB} (r_{1,3} - r_{1,3,o})^2 \end{aligned}$$

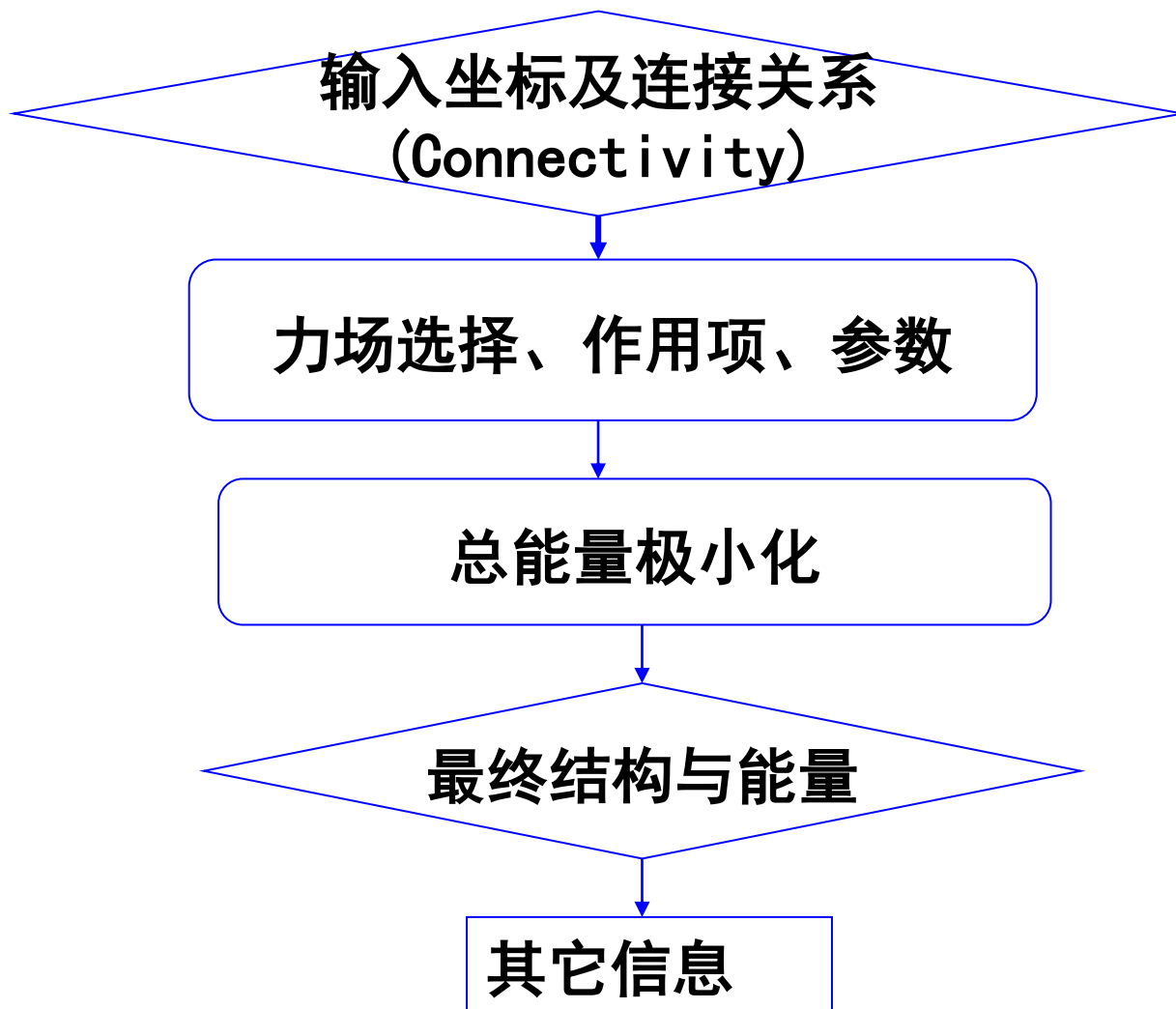
Intermolecular

$$\sum_{electrostatics} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum_{VDW} \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{R_{min,ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_{min,ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

参数化流程图



四 分子结构的优化



结构优化，总能量极小化方法

全局极小化方法

单形法 (simplex)

模拟退火法 (simulated annealing)

遗传算法 (genetic algorithm)

蚁群算法 (ant colony algorithm)

粒子群算法 (particle swarm)

图论算法 (Graph Cut)

。 。 。 。 。 。

局部极小化方法

牛顿法 (Newton-Raphson)

割线法 (Secant)

最陡下降法 (steepest)

共轭梯度法 (conjugate gradient)

。 。 。 。 。 。

MM力场所存在的问题

- 两个相互作用原子间的诱导偶极的作用会受到其它原子的影响；
 - 非成键作用势中假定原子为球形，实际上非成键作用受原子形状影响；
 - 谐振势函数不能精确拟合实验数据；
 - 对于静电作用的处理过于简化。
-
- 对于化合物的电子结构、光谱性质、反应能力等涉及电子运动的研究，则应使用量子的方法。

MD与MM的比较

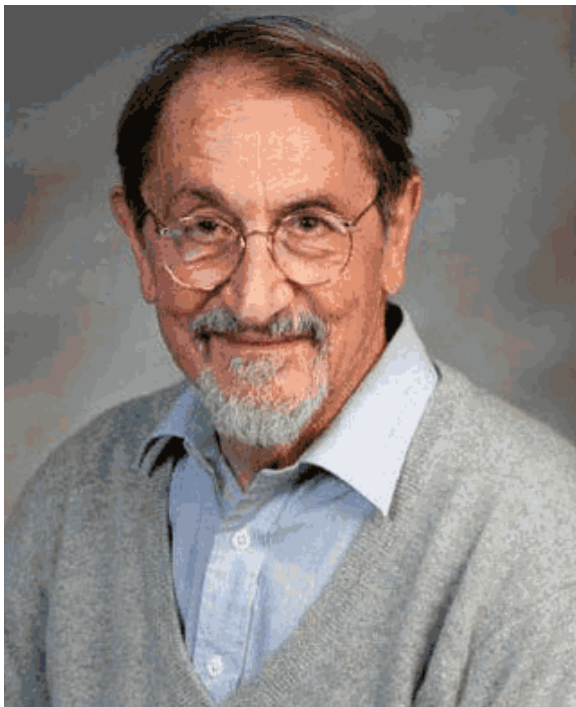
	MD	MM
经验型 势函数	势函数形式复杂 原子间势 不易考虑多体势	势函数形式简单 原子间或分子间势 容易考虑多体势
统计系综	相同	相同
体系特性	静态+动态	静态
数值技巧	相同	相同
使用者	材料，物理	生物，化学

分子力学参考书

- A. R. Leach, **Molecular Modeling: Principles and applications**, Addison Wesley, Beijing, 1996, 2001
- 中文版的书太多，不一一列出。

发展经验势也能诺贝尔化学奖！

2013年诺贝尔化学奖10月9日在瑞典揭晓，美国科学家马丁·卡普拉斯（Martin Karplus）、迈克尔·莱维特Michael Levitt及亚利耶·瓦谢尔Arieh Warshel因给“复杂化学体系设计了多尺度模型”而共享奖项。



M Karplus的4幅摄影作品



当然,MD的工作也可发nature

水如何变成六角的冰?

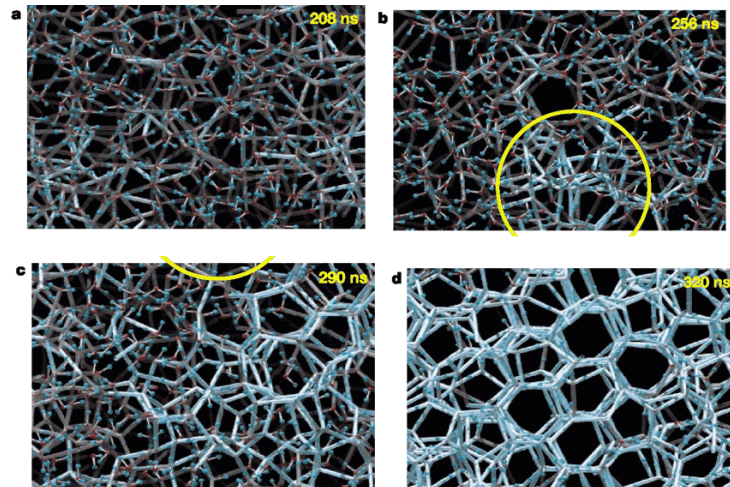
Nature 416, 28 March, 2002, p.409 (Based on TIP4P potential simulation)

Molecular dynamics simulation of the ice nucleation and growth process leading to water freezing

Masakazu Matsumoto, Shinji Saito & Iwao Ohmine

Chemistry Department, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya, Japan 464-8602

Upon cooling, water freezes to ice. This familiar phase transition occurs widely in nature, yet unlike the freezing of simple liquids¹⁻³, it has never been successfully simulated on a computer. The difficulty lies with the fact that hydrogen bonding



冰开始融化机理：2013年6月自然封面

LETTER

Nature 498, 350–354 (20 June 2013)

doi:10.1038/nature12190

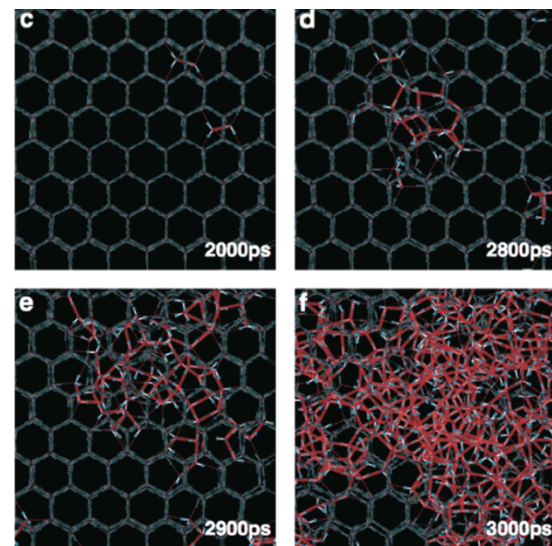
Defect pair separation as the controlling step in homogeneous ice melting

Kenji Mochizuki¹, Masakazu Matsumoto² & Iwao Ohmine³



- 冰是如何开始融化的呢？日本一个研究小组发现，冰开始融化的时候，是以结晶内的一个水分子开始脱离结晶为契机，相关机制有助于弄清含水的蛋白质出现结构变化的机制。
- 如果用电灯等的强光照射，冰的内部就会融化，浮现出称为“冰花”的类似雪结晶的形状。来自日本分子科学研究所和冈山大学的研究人员为了调查冰从内部开始融化的现象，利用计算机演算了由约 1 0 0 0 个水分子形成的冰被加热时将发生什么变化。

冰从内部开始融化



QMD, MD, MM谁最重要？

- 解决物理问题最重要，不要预先设定方法是否先进。
- 大作业提示：关于**FPU**模型需要用辛算法