

刚性多原子分子的正则系综分子动力学算法^{*}

余大启 陈 民[†]

(清华大学工程力学系, 北京 100084)

(2005 年 5 月 10 日收到, 2005 年 12 月 15 日收到修改稿)

通过将 Nose 所定义的扩展系统哈密顿量推广到刚性多原子分子系统中, 严格地推导了刚性多原子分子在正则系综下的运动方程. 在此基础上, 证明了依靠所给出的运动方程能得到平衡态的正则分布, 并给出了该方程所对应的可逆而守恒的积分格式.

关键词: 刚性多原子分子, 正则系综, 分子动力学算法

PACC: 0520, 8715H, 6120J, 7115Q

1. 引 言

刚性多原子分子是分子动力学模拟中一类非常重要的分子模型^[1-4]. 这类模型的模拟一般有两种可供选择的方法: 一种是将其中的各个原子视为相互之间存在约束的作用点, 例如 SHAKE 或者 RATTLE 算法^[4], 另一种方法是计算整个分子受到的作用力和力矩, 利用刚体运动方程求解系统的演化^[4,5].

SHAKE 或 RATTLE 算法虽然操作简便, 但是求解中的迭代过程不仅影响计算效率, 还使系统的演化不可逆, 哈密顿量也不能保证守恒, 从而影响系统的平衡态系综分布和长时稳定性^[6,7]. 利用刚体运动方程的方法存在着对刚体转动离散化的困难. 传统处理方法所采用的预测-校正格式或者 Fincham 提出的准蛙跳格式都不能保证系统在演化过程中的可逆性和守恒性^[1,4,7]. 近年来, Dullweber 等^[6]和 Miller III 等^[7]重新建立了微正则(NVE)系综下刚体转动的哈密顿方程, 并给出了刚体转动的离散化格式. 这些格式能够很好地满足可逆性和守恒性的要求, 但是如何将它们推广应用于更为常用的系综, 如正则(NVT)系综、等温等压系综等, 文献中尚未见有报道.

本文在前人工作的基础上, 利用 Nose^[8]定义的

扩展系统的哈密顿量, 严格地推导了刚性多原子分子在 NVT 系综下的分子动力学方程, 证明了所给出的方程能得到平衡态的正则分布, 并给出了该方程的可逆而守恒的离散化格式.

2. 刚性多原子分子的转动动力学

按照经典力学, 刚性分子的运动可以分为质心的平动和绕质心的转动. 在分子动力学中, 对转动的描述通常采用四参数(e_0, e_1, e_2, e_3)代替欧拉角 ϕ, θ, ψ 作为广义坐标^[4,5]. 通过引入与四参数耦合的广义角动量($\pi_0, \pi_1, \pi_2, \pi_3$)和哈密顿量 H , Miller III 等^[7]构造了一套对称的转动哈密顿方程

$$(\dot{e}_j)_i = \frac{\partial H}{\partial (\pi_j)_i}, \quad (1)$$

$$(\dot{\pi}_j)_i = -\frac{\partial H}{\partial (e_j)_i} \quad (j = 0, 1, 2, 3), \quad (2)$$

式中耦合角动量为

$$(\pi_j)_i = 2 \left(\sum_{k=1}^3 I_k \omega_k S_{kj} \right)_i. \quad (3)$$

这里, I_k 和 ω_k ($k = 1, 2, 3$) 分别表示刚体在联体坐标系三个主轴方向的转动惯量和角速度, S_{kj} 是正交单位矩阵 S 的元素, 各符号中的下标 i 表示第 i 个分子所对应的物理量.

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 50395101, 10372051)资助的课题.

[†] E-mail: mchen@tsinghua.edu.cn

$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} e_0 & e_1 & e_2 & e_3 \\ -e_1 & e_0 & e_3 & -e_2 \\ -e_2 & -e_3 & e_0 & e_1 \\ -e_3 & e_2 & -e_1 & e_0 \end{bmatrix}. \quad (4)$$

而广义哈密顿量为

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \frac{1}{8} \sum_{i=1}^N \left[\sum_{k=1}^3 I_k^{-1} \left(\sum_{j=0}^3 \pi_j S_{kj} \right)^2 \right]_i + \phi(\mathbf{q}, \mathbf{e}), \quad (5)$$

式中, m_i 是分子质量, \mathbf{p}_i 是第 i 个分子的动量, $\phi(\mathbf{q}, \mathbf{e})$ 是系统的相互作用势能.

将(5)式代入到上述哈密顿方程(1)和(2)中, 得到

$$\begin{aligned} (\dot{e}_j)_i &= \frac{\partial H}{\partial \pi_j}_i \\ &= \left[\frac{1}{4} \sum_{k=1}^3 I_k^{-1} \left(\sum_{m=0}^3 \pi_m S_{km} S_{kj} \right) \right]_i, \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} (\dot{\pi}_j)_i &= -\frac{\partial H}{\partial e_j}_i \\ &= \left\{ \frac{1}{4} \sum_{k=1}^3 \left[I_k^{-1} \left(\sum_{m=0}^3 \pi_m S_{km} \right) \left(-\sum_{m=0}^3 \pi_m \frac{\partial S_{km}}{\partial e_j} \right) \right] + \left(-\frac{\partial \phi(\mathbf{q}, \mathbf{e})}{\partial e_j} \right) \right\}_i. \end{aligned} \quad (7)$$

记

$$-\sum_{m=0}^3 \pi_m \frac{\partial S_{km}}{\partial e_j} \equiv \Pi_{kj},$$

则有

$$\begin{aligned} (\dot{\pi}_j)_i &= -\frac{\partial H}{\partial e_j}_i \\ &= \left\{ \frac{1}{4} \sum_{k=1}^3 \left[I_k^{-1} \left(\sum_{m=0}^3 \pi_m S_{km} \right) \Pi_{kj} \right] + \left(-\frac{\partial \phi(\mathbf{q}, \mathbf{e})}{\partial e_j} \right) \right\}_i. \end{aligned} \quad (8)$$

根据上述定义, Π_{kj} 是矩阵 Π 的元素:

$$\Pi = \begin{bmatrix} -\pi_0 & -\pi_1 & -\pi_2 & -\pi_3 \\ -\pi_1 & \pi_0 & \pi_3 & -\pi_2 \\ -\pi_2 & -\pi_3 & \pi_0 & \pi_1 \\ -\pi_3 & \pi_2 & -\pi_1 & \pi_0 \end{bmatrix}. \quad (9)$$

(6)和(8)式构成了转动的哈密顿方程.

3. 刚性多原子分子正则系综的分子动力学算法

上述的转动哈密顿方程和平动的哈密顿方程一

起构成了刚性多原子分子在 NVE 系综下的控制方程. 如果能够定义 Nose 虚时间系统下刚性多原子分子的哈密顿量, 并假设虚时间系统下遵循哈密顿方程, 就能够得到刚性多原子分子的 Nose-Hoover 方程^[8]. 能够证明, 这样构造的 Nose-Hoover 方程的确能得到正则系综的平衡态分布.

3.1. Nose-Hoover 方程

假设在 Nose 定义的虚时间系统下, 哈密顿量可以表述为

$$H_{\text{Nose}} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i s^2} + \frac{1}{8s^2} \sum_{i=1}^N \left[\sum_{k=1}^3 I_k^{-1} \left(\sum_{j=0}^3 \pi_j S_{kj} \right)^2 \right]_i + \phi(\mathbf{q}, \mathbf{e}) + \frac{p_s^2}{2Q} + Lk_B T^{\text{ext}} \ln s, \quad (10)$$

式中, s 是 Nose 所引入的动力学变量, p_s 是 s 的耦合动量, Q 是质量参数, L 是待定整数, 与系统自由度有关, 而 T^{ext} 是 NVT 系综的温度参数^[8].

将上述哈密顿量应用到哈密顿方程, 时间系统转化为实时间. 并令 $\xi = \ln s$, $\dot{\xi} \equiv p_\xi / Q = \dot{s} / s$, 可得

$$\frac{d\mathbf{q}_i}{dt} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i}, \quad (11)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = -\nabla_{\mathbf{q}_i} \phi(\mathbf{q}, \mathbf{e}) - \frac{p_\xi}{Q} \mathbf{p}_i, \quad (12)$$

$$\frac{d\langle e_j \rangle}{dt} = \left[\frac{1}{4} \sum_{k=1}^3 I_k^{-1} \left(\sum_{m=0}^3 \pi_m S_{km} S_{kj} \right) \right]_i, \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\langle \pi_j \rangle}{dt} &= \left\{ \frac{1}{4} \sum_{k=1}^3 \left[I_k^{-1} \left(\sum_{m=0}^3 \pi_m S_{km} \right) \Pi_{kj} \right] + \left(-\frac{\partial \phi(\mathbf{q}, \mathbf{e})}{\partial e_j} \right) \right\}_i - \frac{p_\xi}{Q} \langle \pi_j \rangle, \end{aligned} \quad (14)$$

$$\frac{dp_\xi}{dt} = p_\xi / Q, \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \frac{dp_\xi}{dt} &= \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} + \frac{1}{4} \sum_{i=1}^N \left[\sum_{k=1}^3 I_k^{-1} \left(\sum_{j=0}^3 \pi_j S_{kj} \right)^2 \right]_i \\ &\quad - Lk_B T^{\text{ext}}. \end{aligned} \quad (16)$$

在实时间系统下,

$$\begin{aligned} H_{\text{Nose}} &= \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \frac{1}{8} \sum_{i=1}^N \left[\sum_{k=1}^3 I_k^{-1} \left(\sum_{j=0}^3 \pi_j S_{kj} \right)^2 \right]_i \\ &\quad + \phi(\mathbf{q}, \mathbf{e}) + \frac{p_\xi^2}{2Q} + Lk_B T^{\text{ext}} \xi. \end{aligned} \quad (17)$$

3.2. 系综分布

为了分析所构造方程决定的平衡态分布, 首先需要分析系统的守恒量, 然后定出独立变量, 并根据运动方程计算相空间压缩率 $\kappa(\eta_i, t)$, 最后确定该

动力学方程所决定的系综分布^[9,10].

由(11)–(16)式定义的 Nose-Hoover 方程 H_{Nose} 是守恒的,这是因为

$$\begin{aligned} \frac{dH_{\text{Nose}}}{dt} = & \sum_i \left(\frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \cdot \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} \right) \\ & + \frac{1}{4} \sum_{i=1}^N \left[\sum_{k=1}^3 I_k^{-1} \sum_{j=0}^3 \left(\pi_j S_{kj}^2 \frac{d\pi_j}{dt} \right. \right. \\ & \left. \left. + \pi_j^2 S_{kj} \sum_{m=0}^3 \frac{\partial S_{kj}}{\partial e_m} \frac{de_m}{dt} \right) \right]_i \\ & + \sum_{i=1}^N \nabla_{\mathbf{q}_i} \phi(\mathbf{q}, \mathbf{e}) \cdot \frac{d\mathbf{q}_i}{dt} \\ & + \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^3 \left(\frac{\partial \phi(\mathbf{q}, \mathbf{e})}{\partial e_j} \frac{de_j}{dt} \right)_i \\ & + \frac{p_\xi}{Q} \frac{dp_\xi}{dt} + Lk_B T^{\text{ext}} \frac{d\xi}{dt}. \end{aligned} \quad (18)$$

将(11)–(16)式代入(18)式得

$$H_{\text{Nose}} = C, \quad (19)$$

式中 C 为常数.

在一般的分子动力学模拟中,还要求系统总的线动量为零,即

$$\sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i = 0. \quad (20)$$

由于系统总线动量为零,系统质心保持不变,动量和坐标的三个方向各少一个独立变量.故对于质心平动部分,采用以下的变量形式:

$$\mathbf{M} = \sum_i m_i,$$

$$\mathbf{R} = \frac{1}{M} \sum_i m_i \mathbf{q}_i,$$

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{q}_i - \mathbf{R},$$

$$\frac{d\mathbf{R}}{dt} = 0,$$

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i}, \quad (21)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = \mathbf{F}_i - \frac{p_\xi}{Q} \mathbf{p}_i. \quad (22)$$

对于转动方程(13)和(14),由于 $e_0^2 + e_1^2 + e_2^2 + e_3^2 = 1$,同时

$$\omega_k = \frac{1}{2I_k} \sum_{j=0}^3 \pi_j S_{kj},$$

于是(13)和(14)式可以变换为

$$\frac{d\langle e_j \rangle_i}{dt} = \frac{1}{2} \left(\sum_{k=1}^3 \omega_k S_{kj} \right)_i, \quad (23)$$

$$\frac{d\langle \omega_k \rangle_i}{dt} = \left[- \frac{(\boldsymbol{\omega} \times (\mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\omega}))_k}{I_k} \right] + \frac{1}{2I_k}$$

$$\times \sum_{j=0}^3 \left(- \frac{\partial \phi(\mathbf{q}, \mathbf{e})}{\partial e_j} S_{kj} \right) - \frac{p_\xi}{Q} \omega_k \Big]_i. \quad (24)$$

这样,相空间的压缩率

$$\begin{aligned} \kappa(\eta_i, t) &= \nabla_{\eta} \cdot \dot{\eta} \\ &= \sum_{i=1}^{N-1} \nabla_{\mathbf{p}_i} \cdot \dot{\mathbf{p}}_i + \sum_{i=1}^N \nabla_{\omega_i} \cdot \dot{\boldsymbol{\omega}}_i \\ &= -d(2N-1)\dot{\xi}. \end{aligned} \quad (25)$$

与方程(11)–(16)对应的配分函数可表述为

$$\begin{aligned} \Omega_{\text{NH}}(N, V, C, \rho) &= \int d^{N-1} \mathbf{p} \int d^{N-1} \mathbf{r} \int d^N \mathbf{e}' \int d^N \boldsymbol{\omega} \int dp_\xi \\ &\times \int d\xi \sqrt{g} \delta \left(H' + \frac{p_\xi^2}{2Q} + Lk_B T^{\text{ext}} \xi - C \right). \end{aligned} \quad (26)$$

这里 \mathbf{e}'_i 表示只对独立变量进行积分,例如 e_{0i}, e_{1i} 和 $e_{2i} \cdot \sqrt{g}$ 是 $\kappa(\eta_i, t)$ 关于 t 的原函数,而

$$H' = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_i I_i \omega_i^2 + \phi(\mathbf{q}, \mathbf{e}).$$

对(25)式积分,设空间维数为 d ,则有

$$\sqrt{g} = \exp[d(2N-1)\xi]. \quad (27)$$

将(27)式代入到(26)式中,得到

$$\begin{aligned} Q_{\text{NH}}(N, V, C, \rho) &= \int d^{N-1} \mathbf{p} \int d^{N-1} \mathbf{r} \int d^N \mathbf{e}' \int d^N \boldsymbol{\omega} \int dp_\xi \\ &\times \int d\xi \exp[d(2N-1)\xi] \\ &\times \delta \left(H' + \frac{p_\xi^2}{2Q} + Lk_B T^{\text{ext}} \xi - C \right). \end{aligned} \quad (28)$$

利用 δ 函数的性质,对 ξ 积分后可得

$$\begin{aligned} Q_{\text{NH}}(N, V, C, \rho) &= \int d^{N-1} \mathbf{p} \int d^{N-1} \mathbf{r} \int d^N \mathbf{e}' \int d^N \boldsymbol{\omega} \\ &\times \int dp_\xi \exp \left[d(2N-1) \frac{C_1 - H' - \frac{p_\xi^2}{2Q}}{Lk_B T^{\text{ext}}} \right]. \end{aligned} \quad (29)$$

如果取 $L = d(2N-1)$ 并进一步对 p_ξ 积分,

$$\begin{aligned} \Omega_{\text{NH}}(N, V, C_1, \rho) &= \sqrt{2\pi k_B T^{\text{ext}} Q} \int d^{N-1} \mathbf{p} \int d^{N-1} \mathbf{r} \int d^N \mathbf{e}' \\ &\times \int d^N \boldsymbol{\omega} \exp \left(\frac{C_1 - H'}{k_B T^{\text{ext}}} \right) \\ &\propto \int d^{N-1} \mathbf{p} \int d^{N-1} \mathbf{r} \int d^N \mathbf{e}' \int d^N \boldsymbol{\omega} \exp(-\beta H') \end{aligned} \quad (30)$$

为正则配分函数的形式,所对应的分布是正则系综的平衡态分布.

3.3. 离散化格式

为了得到可逆而守恒的离散化格式,我们首先

计算 Liouville 算符^[11],

$$\begin{aligned} iL_{\text{NH}} &= \dot{\eta} \frac{\partial}{\partial \eta} \\ &= \sum_i \dot{\mathbf{q}}_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_i} + \sum_i \dot{\mathbf{p}}_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} + \sum_i \left(\sum_j \dot{e}_j \frac{\partial}{\partial e_j} \right)_i \\ &\quad + \sum_i \left(\sum_j \dot{\pi}_j \frac{\partial}{\partial \pi_j} \right)_i + \dot{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} + \dot{p}_\xi \frac{\partial}{\partial p_\xi}. \end{aligned} \quad (31)$$

将上述的 Nose-Hoover 方程代入(31)式,并记

$$iL_q = \sum_i \dot{\mathbf{q}}_i \frac{\partial}{\partial \dot{\mathbf{q}}_i} = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_i}, \quad (32)$$

$$iL_p = \sum_i - \frac{\partial \phi(\mathbf{q}, \mathbf{e})}{\partial \mathbf{q}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i}, \quad (33)$$

$$iL_{\text{rot},e} = \sum_i \left[\sum_j \left(\sum_m \frac{1}{4} I_m^{-1} \left(\sum_{k=0}^3 \pi_k S_{mk} \right) S_{mj} \right) \frac{\partial}{\partial e_j} \right]_i, \quad (34)$$

$$iL_{\text{rot},\pi} = \sum_i \left[\sum_j \left(\sum_m \frac{1}{4} I_m^{-1} \left(\sum_{k=0}^3 \pi_k S_{mk} \right) \Pi_{mj} \right) - \frac{\partial \phi(\mathbf{q}, \mathbf{e})}{\partial e_j} \right] \frac{\partial}{\partial \pi_j} \Big|_i, \quad (35)$$

$$iL_{\text{rot}} \equiv iL_{\text{rot},e} + iL_{\text{rot},\pi}, \quad (36)$$

$$iL_{C_p} = \sum_i - \frac{p_\xi}{Q} \mathbf{p}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i}, \quad (37)$$

$$iL_{C_\pi} = \sum_i \left(\sum_j - \frac{p_\xi \pi_j}{Q} \frac{\partial}{\partial \pi_j} \right)_i,$$

$$iL_\xi = \frac{p_\xi}{Q} \frac{\partial}{\partial \xi}, \quad (38)$$

$$iL_{p_\xi} = \left(\sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} + \frac{1}{4} \sum_i I_i^{-1} \left(\sum_{j=0}^3 \pi_j S_{ij} \right)^2 - Lk_B T^{\text{ext}} \right) \frac{\partial}{\partial p_\xi},$$

$$iL_C = iL_{C_p} + iL_{C_\pi} + iL_\xi + iL_{p_\xi}, \quad (39)$$

$$G = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} + \frac{1}{4} \sum_i I_i^{-1} \left(\sum_{j=0}^3 \pi_j S_{ij} \right)^2 - Lk_B T^{\text{ext}}. \quad (40)$$

使用 Trotter 公式^[11]将算符 $\exp(iL_{\text{NH}}\Delta t)$ 分解,

$$\begin{aligned} &\exp(iL_{\text{NH}}\Delta t) \\ &= \exp(iL_C\Delta t/2) \exp(iL_p\Delta t/2) \\ &\quad \times \exp(iL_q\Delta t) \exp(iL_{\text{rot}}\Delta t) \\ &\quad \times \exp(iL_p\Delta t/2) \exp(iL_C\Delta t/2). \end{aligned} \quad (41)$$

由于(5)式定义的哈密顿量可以按照三个主轴方向分解,

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^3 h_{k,i} + \phi(\mathbf{q}, \mathbf{e}), \quad (42)$$

式中 $h_{k,i}$ 表示分子 i 的第 k 个主轴方向转动动量对系统动能的贡献,

$$h_{k,i} = \left[\frac{1}{8} I_k^{-1} \left(\sum_{j=0}^3 \pi_j S_{kj} \right)^2 \right]_i. \quad (43)$$

设 $iL_{\text{rot},k}$ 为 $\sum_i h_{k,i}$ 对应的 Liouville 算符,则有

$$\begin{aligned} iL_{\text{rot},k} &= \sum_i \left(\sum_{j=0}^3 \frac{\partial}{\partial \pi_j} h_{k,i} \frac{\partial}{\partial e_j} - \sum_{j=0}^3 \frac{\partial}{\partial e_j} h_{k,i} \frac{\partial}{\partial \pi_j} \right)_i \\ &= \sum_i \left(\sum_{j=0}^3 \frac{1}{4} I_k^{-1} \left(\sum_{m=0}^3 \pi_m S_{km} \right) S_{kj} \frac{\partial}{\partial e_j} \right. \\ &\quad \left. + \sum_{j=0}^3 \frac{1}{4} I_k^{-1} \left(\sum_{m=0}^3 \pi_m S_{km} \right) \Pi_{kj} \frac{\partial}{\partial \pi_j} \right)_i. \end{aligned} \quad (44)$$

$iL_{\text{rot},A}$ 为转动部分对系统势能的贡献,

$$iL_{\text{rot},A} = \sum_i \left(\sum_{j=0}^3 - \frac{\partial \phi(\mathbf{q}, \mathbf{e})}{\partial e_j} \frac{\partial}{\partial \pi_j} \right)_i. \quad (45)$$

这样,

$$iL_{\text{rot}} = \sum_{k=1}^3 iL_{\text{rot},k} + iL_{\text{rot},A}$$

可分解为^[7]

$$\begin{aligned} \exp(iL_{\text{rot}}\Delta t) &= \exp(iL_{\text{rot},A}\Delta t/2) \exp(iL_{\text{rot},3}\Delta t/2) \\ &\quad \times \exp(iL_{\text{rot},2}\Delta t/2) \exp(iL_{\text{rot},1}\Delta t) \\ &\quad \times \exp(iL_{\text{rot},2}\Delta t/2) \exp(iL_{\text{rot},3}\Delta t/2) \\ &\quad \times \exp(iL_{\text{rot},A}\Delta t/2). \end{aligned} \quad (46)$$

令

$$\Delta\theta_k = \frac{1}{4} I_k^{-1} \left(\sum_{m=0}^3 \pi_m S_{km} \right) \Delta t,$$

采用 Miller III 等^[7]的建议,与 $\exp(iL_{\text{rot},k}\Delta t)$ 对应的离散化形式为

$$\begin{aligned} &(e_j)_i(t + \Delta t) \\ &= (e_j)_i(t) \cos\Delta\theta_k + (S_{kj})_i(t) \sin\Delta\theta_k, \end{aligned} \quad (47)$$

$$\begin{aligned} &(\pi_j)_i(t + \Delta t) \\ &= (\pi_j)_i(t) \cos\Delta\theta_k + (\Pi_{kj})_i(t) \sin\Delta\theta_k. \end{aligned} \quad (48)$$

与 $\exp(iL_{\text{rot},A}\Delta t/2)$ 对应的离散化形式为

$$\begin{aligned} &(\pi_j)_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) \\ &= (\pi_j)_i(t) + \frac{\Delta t}{2} (N_j)_i(t), \end{aligned} \quad (49)$$

式中

$$\begin{aligned} (N_j)_i(t) &= - \left(\frac{\partial \phi(\mathbf{e})}{\partial e_j} \right)_i \\ &= \left(2 \sum_{k=1}^3 \tau_k S_{kj} \right)_i, \end{aligned}$$

其中 τ_k 为对应分子的第 k 个主轴方向的力矩.对算符 $\exp(iL_C\Delta t)$ 利用 Trotter 公式^[11]分解得到

$$\begin{aligned} & \exp(iL_c \Delta t/2) \\ = & \exp(iL_{p_\xi} \Delta t/4) \exp(iL_\xi \Delta t/2) \exp(iL_{c_p} \Delta t/2) \\ & \times \exp(iL_{c_\pi} \Delta t/2) \exp(iL_{p_\xi} \Delta t/4). \end{aligned} \quad (50)$$

采用 Martyna 等^[11]的建议 (50) 及 (41) 式中算符 $\exp(iL_{p_\xi} \Delta t/4)$, $\exp(iL_\xi \Delta t/2)$, $\exp(iL_{c_p} \Delta t/2)$, $\exp(iL_{c_\pi} \Delta t/2)$, $\exp(iL_p \Delta t/2)$, $\exp(iL_q \Delta t)$ 所对应的离散化格式分别为

$$p_\xi \rightarrow p_\xi + G \frac{\Delta t}{4}, \quad (51)$$

$$\xi \rightarrow \xi + \frac{p_\xi \Delta t}{2Q}, \quad (52)$$

$$p_i \rightarrow p_i \exp\left(-\frac{p_\xi \Delta t}{2Q}\right), \quad (53)$$

$$(\pi_j)_i \rightarrow (\pi_j)_i \exp\left(-\frac{p_\xi \Delta t}{2Q}\right), \quad (54)$$

$$p_i \rightarrow p_i + \left(-\frac{\partial \phi(\mathbf{q}, \mathbf{e})}{\partial \mathbf{q}_i}\right) \frac{\Delta t}{2}, \quad (55)$$

$$\mathbf{q}_i \rightarrow \mathbf{q}_i + \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \Delta t. \quad (56)$$

(47)–(49) 和 (51)–(56) 式构成了刚性多原子分子 Nose-Hoover 方程的离散化格式. 由于基于 Liouville 方程, 这种类似于速度 Verlet 格式的离散化方程具有对称性和守恒性的特点^[11]. 不仅如此, 从单原子分子的 NVE 系综速度 Verlet 离散化格式的程序出发, 通过逐一加入各个算符 (47)–(49), (51)–(54) 式就可以实现对刚性多原子分子正则系综的模拟.

4. 结 论

本文在前人工作的基础上, 利用虚时间系统下的哈密顿方程, 严格地推导出了适用于刚性多原子分子正则系综的运动方程, 证明了系统按照所推导方程演化会得到正则系综的平衡态分布, 并给出了方程所对应的可逆而守恒的离散化格式. 所推导的方程和得到的离散化格式可以方便地应用到刚性多原子分子正则系综的分子动力学模拟中.

[1] Sheng Z M, Luo J W 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2342 (in Chinese)

[盛正卯、骆军委 2003 物理学报 **52** 2342]

[2] Zhang X R, Shen Z G, Chen J F *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 163 (in Chinese) [张现仁、沈志刚、陈建峰等 2003 物理学报 **52** 163]

[3] Matsumoto M, Saito S, Ohmine I 2002 *Nature* **416** 409

[4] Allen M P, Tildesley D J 1989 *Computer Simulation of Liquids* (New York: Oxford University Press) p85

[5] Evans D J 1977 *Mol. Phys.* **34** 317

[6] Dullweber A, Leimkuhler B, McLachlan R 1997 *J. Chem. Phys.*

107 5840

[7] Miller III T F, Eleftheriou M, Pattnaik P *et al* 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 8649

[8] Nose S 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 511

[9] Tuckerman M E, Liu Y, Ciccotti G *et al* 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 1678

[10] Tuckerman M E, Mundy C J, Martyna G J 1999 *Europhys. Lett.* **45** 149

[11] Martyna G J, Tuckerman M E, Tobias D J *et al* 1996 *Mol. Phys.* **87** 1117

Rigid multibody molecular dynamics algorithm in canonical ensemble^{*}

Yu Da-Qi Chen Min[†]

(*Department of Engineering Mechanics , Tsinghua University , Beijing 100084 , China*)

(Received 10 May 2005 ; revised manuscript received 15 December 2005)

Abstract

By specializing the Hamiltonian of Nose 's extended system in rigid multibody systems , we develop rigorous motion equations for rigid multibody molecular dynamics in canonical ensemble. The equations are proved to generate correct canonical equilibrium distributions. The corresponding reversible and symplectic integrator is also given in this paper.

Keywords : rigid multibody , canonical ensemble , molecular dynamics algorithm

PACC : 0520 , 8715H , 6120J , 7115Q

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50395101 , 10372051).

[†] E-mail : mchen@tsinghua.edu.cn