

# 分子动力学模拟中非成键相互作用计算的误差估计

王涵<sup>①②</sup>

① 北京大学数学科学学院, 北京 100871;

② Institute for Mathematics, Freie Universität Berlin, Berlin 14195, Germany

E-mail: han.wang@fu-berlin.de

指导教师: 张平文 北京大学数学科学学院

收稿日期: 2013-05-29; 接受日期: 2013-07-10

国家自然科学基金 (批准号: 50930003 和 2127400) 资助项目, 本学位论文荣获“2012年北京市优秀博士学位论文”

**摘要** 高效的非成键相互作用计算对于分子动力学模拟具有核心意义. 本文在一个统一的框架下, 综述短程相互作用的截断方法、长程静电相互作用的光滑粒子网格 Ewald 方法和交错网格 Ewald 方法的误差估计. 与传统的误差估计假设体系均匀且无相关性不同, 本文介绍的误差估计可以推广到非均匀和有相关性的体系. 本文通过具体例子讨论非均匀性和相关性对误差的本质性影响, 以及可能的修正方式, 并说明误差估计对于提高非成键相互作用的计算精度和速度有重要作用. 本文还展示一个针对光滑粒子网格 Ewald 方法的实用参数优化方法, 使得在保证精度的同时选取计算效率近似最优的参数组合成为可能, 改善了传统上参数全凭经验选取的局面.

**关键词** 分子动力学模拟 非成键相互作用 误差估计 参数优化

**MSC (2010) 主题分类** 65P10, 65Z05

## 1 引言

分子动力学模拟是一种在计算机上进行的虚拟物理实验. 一个经典分子动力学模拟假设一个体系由分子构成, 并且, 分子的基本组成单位——原子, 可以视为质点. 在给定初始条件并指定原子间相互作用 (也就是通常说的分子建模) 之后, 原子的运动轨迹就可以通过计算机求解牛顿运动方程  $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$  得到. 粗略地讲, 分子动力学模拟就是通过计算机求解分子及其组成原子运动轨迹的模拟方法. 经过一段时间的模拟, 可以认为体系达到了平衡态, 通过遍历性假设, 体系的平衡态性质可以通过分析分子的运动轨迹得到. 理论上, 由于分子动力学模拟可以获得体系中原子在任意时刻的速度和位置, 因此常具备实验方法所不具有的时间和空间精度, 能方便地测量某些实验中不易测量的物理量. 因此, 分子动力学模拟已经广泛地应用于物理、化学、生物和材料科学等领域的研究中, 发挥了非常重要的作用. 虽然分子动力学模拟作为实验之外的另一大研究工具应用广泛, 但是对其模拟精确度和速度尚缺乏系统的定量研究.

在讨论分子动力学模拟的精确度和速度时, 最关键的问题是原子间相互作用的计算. 首先, 在一个典型的分子动力学模拟中, 相互作用计算占总计算开销的 90% 以上; 其次, 相互作用计算引入的误差对分子动力学模拟精度有重要的影响. 因此, 一套快速和精确的相互作用算法对分子动力学模拟有重要的意义. 粗略地说, 相互作用可以分为成键相互作用和非成键相互作用两类. 成键相互作用的计算可以以很小的计算开销实现, 并且一般来说不会引入误差, 因此, 本文不作讨论. 对于非成键相互作用, 由于计算资源的限制, 绝大多数分子动力学模拟假设原子间只存在成对相互作用 (或称两体相互作用). 在大多数情形下, 两体相互作用已经能很好的描述体系的分子间相互作用, 因此是个合理的近似. 例如, 有研究表明, 水分子的三体相互作用只占总相互作用的约 14.5% [1]. 由于经典分子动力学模拟视原子为一个质点, 因此, 成对相互作用也假设为各项同性的 (isotropic), 此时, 两体作用能够被原子间距离完全决定, 如最常见的 Lennard-Jones 相互作用 [2]、Weeks-Chandler-Anderson 相互作用 [3] 和 Born-Mayer 相互作用 [4]. 有时, 整个分子也会被粗粒化为一个“粒子”, 这时分子间相互作用就有可能不是各向同性的, 如液晶分子间的 Gay-Berne 相互作用 [5]. 为简单起见, 本文仅讨论各向同性非成键相互作用. 一个显然的事实是, 当两个原子相距非常遥远时, 它们的相互作用可以忽略不计. 在分子动力学模拟中, 非成键相互作用按照其强度随原子间距离衰减的速度可以分为两类: 短程相互作用和长程相互作用. 前者的一个典型例子是 van der Waals 相互作用, 后者的典型例子是静电相互作用. 由于这两类相互作用的性质非常不同, 针对它们的算法设计也有本质不同. 因此, 对算法的精确度和速度的研究将分别讨论. 另外值得指出的是, 精度和速度这两个方面往往不能兼顾, 精确度高的模拟计算开销往往也很大, 计算快速的模拟往往精确度低. 因此, 本文的研究目的是为原子间相互作用计算提供定量的精确度分析, 并提出参数优化策略, 使得模拟在保证精确度的前提下计算效率达到最优或者近似最优. 这也是我们对分子动力学模拟中“高效算法”的定义.

本文是对作者博士论文 [6] 中非成键相互作用误差估计结果的一个简要的介绍. 此外, 我们还展示了这个方向的最新进展. 由于篇幅限制, 这个简介无法做到面面俱到, 并且忽略了所有的公式推导. 有兴趣的读者可以参阅相关原始文献.

## 2 非成键相互作用算法简介

### 2.1 短程相互作用和截断方法

短程相互作用是指原子间相互作用强度在原子间距离足够大时能够被不等式  $|u(r)| \leq Cr^{-m}$ ,  $m > 3$  控制, 其中  $u(r)$  是成对相互作用的势能函数. 分子动力学模拟中, 一个常见的短程相互作用是 Lennard-Jones 相互作用:

$$u(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (2.1)$$

计算原子间短程相互作用的一个最朴素的想法是, 把体系中所有的原子两两考虑, 分别计算这些原子对的相互作用, 最后把所有两两作用叠加, 得到体系中每一个原子的受力. 显然, 如果体系中有  $N$  个原子, 这样做的计算开销的阶是  $\mathcal{O}(N^2)$ . 随着体系中原子数量越来越多, 这种方式的计算开销快速增长, 因而, 对于绝大多数有实际应用价值的分子动力学模拟都是无法接受的. 短程相互作用的截断方法观察到当两个原子距离越来越远时, 它们间短程相互作用的大小衰减很快. 因此可以事先规定一个截断半径 (本文记作  $r_c$ ), 当原子间距离大于这个截断半径时, 认为原子间相互作用可以忽略. 在此基

基础上可以设计元胞划分和邻居表<sup>[7,8]</sup>方法,使得短程相互作用的计算开销降低到 $O(N)$ .当然,这样做的代价是忽略了截断半径之外的相互作用,在模拟中引入了误差.

一般情形下,由于截断半径之外的原子间相互作用是很小的,因此截断方法是安全的.但是在某些情形下,这样的近似会对模拟结果带来本质性的影响,以致模拟中测量的物理量明显依赖截断半径的选取,如 Lennard-Jones 流体的相图<sup>[9-11]</sup>、气液界面性质<sup>[12-15]</sup>、表面张力<sup>[10,16-18]</sup>和自由能计算<sup>[11]</sup>.当然,逐渐增大截断半径,直至模拟结果收敛可以解决问题.但是计算开销随截断半径增长的阶是 $O(r_c^3)$ .这意味着,截断半径每增加一倍计算开销就要相应增加八倍.由此可见,在保证计算精度的前提下,截断半径取的越小越好.

## 2.2 长程相互作用、Ewald 求和方法及其衍生快速算法

长程相互作用随原子间距离增加缓慢衰减.分子动力学模拟中,最常见的长程相互作用是静电相互作用,其强度和原子间距离的关系是 $u(r) \propto r^{-1}$ .在假设周期性边条件的情形下,体系的能量(忽略物理常数)可以写为

$$E = \frac{1}{2} \sum_n^* \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|}, \quad (2.2)$$

其中 $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ 是粒子 $i$ 和 $j$ 的相对位置, $\mathbf{n} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ , $n_\alpha \in \mathbb{Z}$ 是实空间中的周期向量, $\mathbf{a}_\alpha$ , $\alpha = 1, 2, 3$ 是模拟区域的三个基向量, $q_i$ 是粒子 $i$ 所带电荷,第一个求和号上的 $*$ 表示当粒子 $i$ 和 $j$ 处于一个周期中(即 $\mathbf{n} = \mathbf{0}$ ), $i \neq j$ .由于长程相互作用随原子间距离增加缓慢衰减,求和(2.2)不是无条件收敛的<sup>[19]</sup>.这时,无论是加和所有相互作用原子对的方法,还是基于截断方法的元胞划分和邻居表,计算量都是无法接受的.

处理长程相互作用最常用的一类算法是 Ewald 求和<sup>[20]</sup>.它将静电相互作用能量分解为 3 部分:

$$E = E_{\text{dir}} + E_{\text{rec}} + E_{\text{corr}}, \quad (2.3)$$

其中 $E_{\text{dir}}$ 为实空间(direct space)部分, $E_{\text{rec}}$ 为对偶空间(reciprocal space)部分, $E_{\text{corr}}$ 为常数修正部分,

$$E_{\text{dir}} = \frac{1}{2} \sum_n^* \sum_{i,j=1}^N \frac{q_i q_j \text{erfc}(\beta |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|}, \quad (2.4)$$

$$E_{\text{rec}} = \frac{1}{2\pi V} \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{0}} \frac{\exp(-\pi^2 \mathbf{m}^2 / \beta^2)}{\mathbf{m}^2} S(\mathbf{m}) S(-\mathbf{m}), \quad (2.5)$$

$$E_{\text{corr}} = -\frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2, \quad (2.6)$$

这里 $\beta$ 是一个实参数,它决定实空间项 $E_{\text{dir}}$ 和对偶空间项 $E_{\text{rec}}$ 的相对大小,最后一项 $E_{\text{corr}}$ 是常数,是平凡的.(2.5)中的结构因子 $S(\mathbf{m})$ 定义为 $S(\mathbf{m}) = \sum_{j=1}^N q_j \exp(2\pi i \mathbf{m} \cdot \mathbf{r}_j)$ .对偶空间中, $\mathbf{a}_\alpha$ 的共轭基向量 $\mathbf{a}_\beta^*$ 定义为 $\mathbf{a}_\alpha \cdot \mathbf{a}_\beta^* = \delta_{\alpha\beta}$ , $\alpha, \beta = 1, 2, 3$ .因此,对偶空间中的模向量为 $\mathbf{m} = m_1 \mathbf{a}_1^* + m_2 \mathbf{a}_2^* + m_3 \mathbf{a}_3^*$ , $\mathbf{m} \in \mathbb{Z}$ ,模拟区域体积为 $V = \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3$ .

Ewald 求和的修正部分是常数,可以轻易计算得到,因此,我们不加讨论.当原子间距离 $|\mathbf{r}_{ij}|$ 增大,或者对偶空间中模量 $|\mathbf{m}|$ 增大,Ewald 求和的实空间部分 $E_{\text{dir}}$ 和对偶空间部分 $E_{\text{rec}}$ 分别以指数速

度收敛到 0. 因此, Ewald 求和的实空间部分和对偶空间部分分别是短程项. 对实空间部分, 可以使用前面提到的短程相互作用的截断方法快速计算. 对于对偶空间部分, 可以事先指定“截断半径”  $K_\alpha/2$ , 当  $|\mathbf{m}_\alpha| \geq K_\alpha/2$ ,  $\alpha = 1, 2, 3$  时, (2.5) 中的求和不予计算. 值得注意参数  $\beta$  的作用: 当  $\beta$  越大, 实空间部分收敛越快, 然而对偶空间部分收敛越慢; 反之当  $\beta$  越小, 对偶空间更快收敛, 实空间收敛变慢. 因此, 存在如何选取  $\beta$  使得实空间和对偶空间部分都尽快收敛的问题. 文献 [21] 给出了  $\beta$  的最优取法, 并指出在控制误差的条件下, Ewald 求和的最优计算开销是  $\mathcal{O}(N^{3/2})$ . 在原子个数为数百到一千的情形下, 直接使用 Ewald 求和尚可接受. 但是当原子数更多时, Ewald 求和的计算量变得不再可以接受.

最近二十多年来, 人们开发出一系列基于 Ewald 求和的快速算法, 其中具有代表性的有粒子-粒子-粒子-网格方法 (Particle-Particle-Particle-Mesh, P3M) [22,23]、粒子网格 Ewald 方法 (particle mesh ewald, PME) [24] 和光滑粒子网格 Ewald 方法 (smooth particle mesh ewald, SPME) [25]. 它们的思想都是类似的, 通过插值方法, 将结构因子  $S(\mathbf{m})$  中原子电荷分配到一个三维空间中的均匀网格上, 从而将结构因子计算转化为网格上的 Fourier 变换. 这样可以通过快速 Fourier 变换 (FFT) 加速计算, 把计算量从  $\mathcal{O}(N^{3/2})$  降低到  $\mathcal{O}(N \log N)$ . 这些算法的区别是, PME 方法使用的是 Lagrange 插值, 而 SPME 和 P3M 使用的是 B 样条插值. 本文着重讨论 SPME 算法. 众所周知, 相互作用力的计算就是将势能函数对原子位置求负梯度, 由于 B 样条有高阶可导的性质, 因此, SPME 在计算原子间作用力的时候存在两种可能: (1) 直接对 Ewald 求和做负梯度, 之后通过上述过程加速结构因子计算, 这种方式称为 ik-求导; (2) 对 Ewald 求和使用上述过程加速计算结构因子, 然后对近似的势能 (其中有 B 样条插值项) 求负梯度, 这种方式称为分析求导. 近年来发现, 如果同时在两套相互交错的网格 (一套网格顶点在另一套网格格子中心位置) 上分别计算对偶空间项 (使用 SPME 或者 P3M 算法), 然后对两套结果求平均能大大提高计算精度, 这种方式称为交错网格 Ewald 方法 (StME) [26,27]. 同样, 交错网格方法也有 ik-求导和分析求导两种计算相互作用力的方式. 本文将对 SPME 和 StME 方法, 以及他们各自的 ik-求导和分析求导方式分别给出误差估计.

在进行误差分析之前, 不妨回顾一下在使用基于 Ewald 求和的快速算法时, 都有哪些因素会影响算法的精确度. 首先, 实空间部分和对偶空间部分的相对大小由参数  $\beta$  决定, 这个参数肯定对误差有决定作用. 在使用截断方法对实空间项 (2.4) 进行计算时, 误差大小取决于实空间中截断半径  $r_c$  的选取. 对偶空间误差取决于截断半径  $K_\alpha/2$ . 在使用 SPME 和 StME 算法时, 误差还取决于 B 样条插值的阶  $n$ . 这里值得注意的是, 使用 FFT 计算结构因子时的网格点个数与对偶空间截断半径的二倍 (即  $K_\alpha$ ) 相同, 因此, 这个决定因素和截断半径是同一个. 综上所述, 误差可以表达为  $\mathcal{E}(r_c, n, K_1, K_2, K_3, \beta)$ , 即一个有 6 个变量的函数. 随意的参数选取很难使误差达到一定的精确度水平. 甚至很多情形下会带来完全错误的计算结果. 此外, 算法的计算开销实际上也依赖于这 6 个参数 [28]. 这自然而然地带来一个问题: 在控制误差水平的情形下, 什么样的参数组合计算效率是最优的? 由于参数空间有 6 维, 手动尝试最优参数组合是几乎不可能的. 因此, 我们需要对误差进行估计, 以便能快速发现效率最优或者近似最优的参数组合.

### 3 均匀、无相关性体系中非成键相互作用计算的误差估计

在进行误差估计之前, 首先要给出误差的定义. 我们记精确的非成键相互作用力和使用近似方法计算的相互作用力之间的差为  $\Delta \mathbf{F}$ , 并称其为误差力. 定义误差力二阶矩的平方根为相互作用力的误差, 简称误差, 即  $\mathcal{E} = \langle |\Delta \mathbf{F}|^2 \rangle^{1/2}$ .

经典的相互作用力误差估计一般对体系做如下的理想假设:

- (1) 体系是均匀的;  
 (2) 体系中原子之间没有相关性.

本节在这两个假设下讨论误差估计. 显然, 在实际的分子模拟体系中, 这两个假设常常不能满足, 甚至可以证明在某些体系中非均匀性与原子之间的相关性会从本质上影响相互作用的误差<sup>[14, 29]</sup>. 我们会在第 4 节中对这个问题进行详细考察.

### 3.1 截断方法的误差估计

在使用截断方法计算短程相互作用时, 当原子间距离小于截断半径  $r_c$ , 算法计算的就是精确力, 误差力为 0. 当原子间距离大于  $r_c$ , 由于截断算法忽略原子间相互作用, 误差力等于精确力. 本文不考虑在截断半径附近对相互作用做光滑化的情形 (实际上很多模拟都会对相互作用做此处理), 因为这对误差估计结果没有本质性影响. 由于假定体系均匀和无相关性, 并且相互作用力各向同性, 因此有误差力的一阶矩  $\langle \Delta \mathbf{F} \rangle = 0$ . 从截断半径到无穷远对误差力的平方积分, 就能得到截断方法的误差估计公式<sup>[30]</sup>:

$$\mathcal{E}^2 = 4\pi\rho \int_{r_c}^{\infty} r^2 [u'(r)]^2 dr, \quad (3.1)$$

其中  $\rho$  是体系中原子的数密度,  $u(r)$  是成对相互作用的势能函数. 值得注意的是,  $\text{Var}(\Delta \mathbf{F}) = \langle |\Delta \mathbf{F}|^2 \rangle - \langle \Delta \mathbf{F} \rangle^2 = \mathcal{E}^2$ . 这说明, 误差的物理意义为误差力的标准差.

### 3.2 SPME 方法的误差估计

在假设体系均匀并且原子间不存在相关性的前提下, 对于 SPME 方法的误差估计能够写成解析表达式<sup>[28]</sup>. 由于均匀和无相关性体系是非均匀且有相关性体系的一个特殊情形, 我们在此暂不列出误差表达式, 而留到第 4 节中讨论.

下面介绍误差估计的数值结果. 这些结果能充分说明为什么在使用 SPME 方法时误差估计是非常重要的, 以及我们面临怎样的参数选取问题. 我们考察如下的体系: 在一个  $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$  的正方形周期性区域中, 随机均匀分布 1000 个带电粒子, 其中一半带单位正电, 另一半带单位负电. 我们在图 1 中比较了实际误差和理论估计误差. 注意到由前面分析指出,  $\mathcal{E} = \mathcal{E}(r_c, n, K_1, K_2, K_3, \beta)$ , 我们将误差绘制为参数  $\beta$  的函数, 并设  $K_1 = K_2 = K_3$ . 图 1(a) 固定  $r_c$  和  $n$ , 变化  $K_\alpha$  得到不同曲线. 图 1(b) 固定  $r_c$  和  $K_\alpha$ , 变化  $n$  得到不同曲线. 图中绿色实线是对实空间部分的误差估计, 蓝色实线是对对偶空间部分的误差估计, 红色线为实际误差. 很容易可以观察到, 理论估计误差和实际误差相符非常完美. 误差估计在误差约为  $10 \text{ kJ}/(\text{mol nm})$  时偏离实际值, 此时, 误差与原子间相互作用力的大小已经可比, 取这样的参数不存在实际意义. 从图中还能观察到, 当  $\beta$  增大时, 误差先减小, 后增大. 当  $\beta$  较小时, 实空间误差占优, 此时, 实际误差与实空间误差估计重合; 当  $\beta$  较大时, 对偶空间误差占优, 此时, 实际误差与对偶空间误差估计重合. 当实空间误差与对偶空间误差大致相等时, 误差值达到极小. 因此, 我们可以选取使得这两个误差大致相当的  $\beta$  值作为最优参数. 值得注意的是, 仅变化  $\beta$  时, 算法计算开销是不变的, 这意味着通过优化  $\beta$  提高算法精度是“免费”的. 另一方面, 随意地选取  $\beta$  可能会浪费计算资源: 如图 1(a) 中  $K_\alpha = 128$  时, 最优  $\beta$  约为 2. 如果我们选取  $\beta = 1.5$ , 计算精度损失约 2 个数量级. 可见误差估计和优化参数选取的重要性. 图 1 还显示, 当增加 B 样条插值阶  $n$  或增大 Fourier 变换网格点数  $K_\alpha$  时, 误差都有所减小, 这与直观相符. 值得注意的是, 对偶空间部分的计算开销可以估计为  $C_1 N n^3 + C_2 K_1 K_2 K_3 \log(K_1 K_2 K_3)$ , 其中  $C_1$  和  $C_2$  为常数. 这说明,  $n$  和  $K_\alpha$

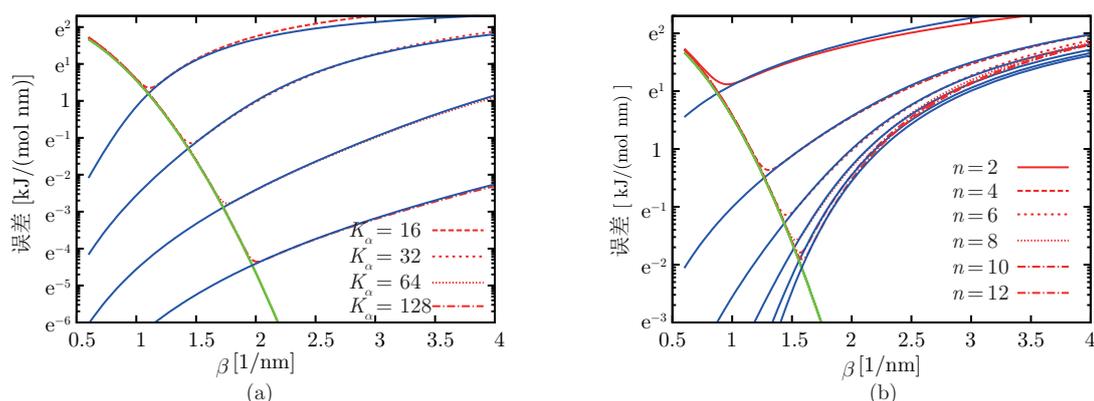


图 1 SPME 方法的误差估计结果, 力计算方式为 ik- 求导. (a) 实空间截断半径  $r_c = 2.0$  nm, B 样条插值阶  $n = 6$ , 选取不同的 Fourier 变换网格点数  $K_\alpha$  时的误差. 误差从大到小依次对应  $K_\alpha = 16, 32, 64, 128$ . (b) 实空间截断半径  $r_c = 2.0$  nm, Fourier 变换网格点数  $K_\alpha = 32$ , 选取不同 B 样条差值  $n$ . 误差从大到小依次对应  $n = 2, 4, 6, 8, 10, 12$

并不是越大越好, 否则计算开销太大无法承受. 依同样的道理, 实空间截断半径  $r_c$  也应当选取尽量小的值. 这就带来这样的问题: 如何选取合适的算法参数, 使得在保证计算精度的前提下  $r_c$ ,  $n$  和  $K_\alpha$  选取得尽量小, 使得计算开销达到最优或近似最优.

### 3.3 实用参数优化算法

参数优化实际上对应着如下的约束优化问题:

$$\min T(r_c, n, K_1, K_2, K_3, \beta), \quad (3.2)$$

$$\text{s.t. } \mathcal{E}(r_c, n, K_1, K_2, K_3, \beta) \leq \mathcal{E}^*, \quad (3.3)$$

其中  $T(r_c, n, K_1, K_2, K_3, \beta) = C_0 N r_c^3 + C_1 N n^3 + C_2 K_1 K_2 K_3 \log(K_1 K_2 K_3)$  是算法计算开销估计, 这里等号右边第一项对应实空间截断方法的贡献, 第二和第三项对应偶空间的贡献, 常数  $C_0$ ,  $C_1$  和  $C_2$  取决于计算力时的求导方式、程序的实现方式和计算机硬件条件等因素. 其数值是无法从理论上预估的. 一般可以在参数优化之前, 取不同的参数做数个小规模测试模拟, 从中确定这些常数的值.

在实际中, 直接求解这个优化问题并不方便, 因为变量个数较多, 此外,  $r_c$  和  $\beta$  是连续变量,  $n$  和  $K_\alpha$  是离散变量, 而且  $K_\alpha$  的值要取得仅由一些很小的素因子构成, 以使快速 Fourier 变换获得较高效率. 我们注意到, 无论计算开销估计还是误差估计, 实空间和对偶空间部分都是分别考虑的, 我们不妨将原优化问题 (3.2) 和 (3.3) 分解为如下的实空间优化:

$$\min T_{\text{dir}}(r_c, \beta_0), \quad (3.4)$$

$$\text{s.t. } \mathcal{E}_{\text{dir}}(r_c, \beta_0) \leq \mathcal{E}_{\text{dir}}^* \quad (3.5)$$

和对偶空间优化问题:

$$\min T_{\text{rec}}(n, K_1, K_2, K_3, \beta_0), \quad (3.6)$$

$$\text{s.t. } \mathcal{E}_{\text{rec}}(n, K_1, K_2, K_3, \beta_0) \leq \mathcal{E}_{\text{rec}}^*, \quad (3.7)$$

其中  $\beta_0$  是一个事先选取的定值. 一般来说, 我们并不知道如何选取  $\mathcal{E}_{\text{dir}}^*$  和  $\mathcal{E}_{\text{rec}}^*$  能够使得问题 (3.4)–(3.7) 的解与原问题 (3.2) 和 (3.3) 的解一样. 但是, 由于算法整体误差总是在实空间误差大致等于对偶空间误差时达到极小, 我们不妨选取  $\mathcal{E}_{\text{dir}}^* = \mathcal{E}_{\text{rec}}^* = \frac{1}{2}\mathcal{E}^*$ , 实际数值实验证明这样的选取能够达到令人满意的效果. 由于在问题 (3.4)–(3.7) 中, 误差是参数  $r_c, n, K_1, K_2$  和  $K_3$  的单调递减函数, 计算开销是这些参数的单调递增函数, 因此, 我们可以取约束 (3.5) 和 (3.7) 中的不等号为等号, 这时, 由 (3.5) 可以直接解出  $r_c$ . 另外, 对问题 (3.6) 和 (3.7), 如果  $|\mathbf{a}_\alpha|$  是模拟区域在  $\alpha$  方向的长度, 我们取  $|\mathbf{a}_\alpha|/K_\alpha$  在各个方向基本相同, 即网格点在各个方向的密度相同. 这种取法是由于 B 样条插值的误差取决于网格点密度, 我们希望这个误差在各个方向基本相同. 另外, 文献 [28] 建议对 ik- 求导,  $n$  取 2, 4, 6 或 8. 对分析求导  $n$  取 4, 6 或 8. 因此, 在 (3.7) 中固定  $n$ , 分别解出  $K_\alpha$ , 再取使得  $T_{\text{rec}}$  最小的那个  $n$  和  $K_\alpha$  组合. 这时, 当取定  $\beta_0$ , 我们通过求解 (3.4)–(3.7) 能够得到  $r_c, n, K_1, K_2$  和  $K_3$ , 即建立了从  $\beta$  到这些参数的一个映射关系. 这样, 我们只需要再求解一个参数  $\beta$  的一维无约束优化问题:

$$\min T(r_c(\beta), n(\beta), K_1(\beta), K_2(\beta), K_3(\beta), \beta), \quad (3.8)$$

即可获得原问题 (3.2) 和 (3.3) 的近似解. 由于从  $\beta$  到  $r_c, n, K_1, K_2$  和  $K_3$  的映射并不光滑, 我们可以使用 0.618 法求解 (3.8).

#### 4 非均匀以及有相关性的体系中非成键相互作用计算的误差估计

在实际问题中, 很少有体系完全满足第 3 节中误差估计的先决假设, 即体系是均匀的, 以及原子之间不存在相关性. 下面的定理介绍了非均匀且有相关性的体系的误差估计结果<sup>[29]</sup>. 注意此时误差为位置  $\mathbf{r}$  的函数, 定义为在位置  $\mathbf{r}$  插入一个测试原子, 这个原子受力的误差.

**定理 1** 一个周期性体系中有  $N$  个带电粒子, 其位置和带电分别为  $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$  和  $q_1, \dots, q_N$ . 如果一个带电为  $q$  测试原子的误差力可以写为如下形式:

$$\Delta \mathbf{F}(\mathbf{r}) = q \sum_{j=1}^N q_j \mathbf{K}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j), \quad (4.1)$$

则误差力的系综平均为

$$\langle \Delta \mathbf{F}(\mathbf{r}) \rangle = q \int_{\mathbb{R}^3} \mathbf{K}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho_q(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'. \quad (4.2)$$

力的误差可估计为

$$\begin{aligned} \mathcal{E}^2(\mathbf{r}) &= q^2 \int_{\mathbb{R}^3} |\mathbf{K}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|^2 \rho_{q^2}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' + q^2 \left[ \int_{\mathbb{R}^3} \mathbf{K}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho_q(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right]^2 \\ &+ q^2 \int_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \mathbf{K}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \mathbf{K}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') C_{q^2}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'', \end{aligned} \quad (4.3)$$

其中

$$\rho_q(\mathbf{r}) = \left\langle \sum_{j=1}^N q_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \right\rangle, \quad (4.4)$$

$$\rho_{q^2}(\mathbf{r}) = \left\langle \sum_{j=1}^N q_j^2 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \right\rangle, \quad (4.5)$$

$$C(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left\langle \sum_{j \neq k} q_j q_k \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_k) \right\rangle - \rho_q(\mathbf{r}) \rho_q(\mathbf{r}'). \quad (4.6)$$

这个定理告诉我们, 非均匀和有相关性体系的误差有 3 部分贡献, 根据其来源不同分别称为均匀误差、非均匀误差和相关误差. 因此, 我们将 (4.3) 简单写为

$$\mathcal{E}^2(\mathbf{r}) = \mathcal{E}_{\text{homo}}^2(\mathbf{r}) + \mathcal{E}_{\text{inhomo}}^2(\mathbf{r}) + \mathcal{E}_{\text{correlation}}(\mathbf{r}). \quad (4.7)$$

值得注意的是, 这里称“均匀误差”并不是说误差在空间中是均匀的, 而是在一个均匀无相关性的体系中, 只有均匀误差这一项贡献. 当体系非均匀且无相关性, 非均匀误差有贡献而相关误差为 0. 进一步, 如果体系有相关性, 则相关误差非 0. 相关误差估计中的  $C(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  即是体系的相关函数. 值得注意的是, 非均匀误差即为误差力系综平均的平方. 这个定理还指出, 获得这三项误差估计的关键是写出误差力核函数  $\mathbf{K}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ . 当核函数具有如下性质:

$$\mathbf{K}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \mathbf{K}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (4.8)$$

误差估计 (4.3) 具有卷积形式, 可以使用快速 Fourier 变换加速计算<sup>[14]</sup>, 这时, 均匀和非均匀误差计算量为  $\mathcal{O}(N \log N)$ , 相关误差计算量为  $\mathcal{O}(N^2 \log N)$ . 下面分别对短程相互作用的截断算法和长程相互作用的 SPME 方法和 StME 方法做误差估计.

#### 4.1 截断方法的误差估计

对于短程相互作用的截断算法, 我们可以写出误差力核函数为

$$\mathbf{K}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \begin{cases} 0, & |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \leq r_c, \\ \mathbf{F}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), & |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| > r_c. \end{cases} \quad (4.9)$$

在定理 1 中令  $q_i = 1$ , 即可以轻易得到误差估计. 由于误差力核函数具有性质 (4.8), 因此, 误差估计可以使用快速 Fourier 变换加速计算.

作为一个数值算例, 我们考察处于气液平衡状态的 Lennard-Jones 单原子分子体系. 在本小节中, 我们使用 Lennard-Jones 体系的长度单位  $\sigma$ 、能量单位  $\epsilon$  和原子质量  $m$ , 对所有物理量进行约化. 约化后的物理量在上角标上加“\*”. 周期性模拟区域大小为  $150 \times 21 \times 21$ , 其中有 16000 个相同的原子. 在温度为  $T^* = 0.85$  时体系气液相分离达到平衡态, 见图 2(a) 上的小图. 图 2(a) 下大图中画出了体系的实际误差 (绿色方点)、估计误差 (蓝色实线) 和数密度分布 (红色实线), 这里估计误差仅包括均匀和非均匀贡献, 暂不考虑相关误差. 图 2(a) 中均匀误差估计由蓝色虚线画出, 非均匀误差部分由蓝色点状线画出. 从图 2(a) 中可以看出, 体系的误差在气液分界面附近达到极值, 比气相和液相内部误差大一个多数量级. 在气液分界面附近, 非均匀误差占优; 在气相和液相内部均匀误差占优. 在气相和液相内部, 估计误差和实际误差的差距来源于相关误差贡献. 在这个体系中, 相关误差相比均匀和非均匀误差可以合理地忽略. 为了减小界面附近的误差, 最简单的办法是增加截断半径, 以提高相互作用计算精度. 为了考察多大的截断半径是足够的, 不妨考察体系中物理量随截断半径收敛的情形. 由于篇幅限制, 本文仅展示液相密度. 气相密度和气液界面张力等物理量可以参见文献 [14]. 图 2(b) 中的红色点 (考虑了统计误差, 大小基本小于数据点的半径) 画出了体系液相密度随截断半径增大的收敛情形: 可以看到密度直到截断半径取 10 左右才真正收敛. 在实际分子动力学模拟中, 截断半径一般取 2.5 到 4, 取 10 的计算量为 2.5 时的约 64 倍, 为 4 时的约 15 倍, 是非常难以接受的.

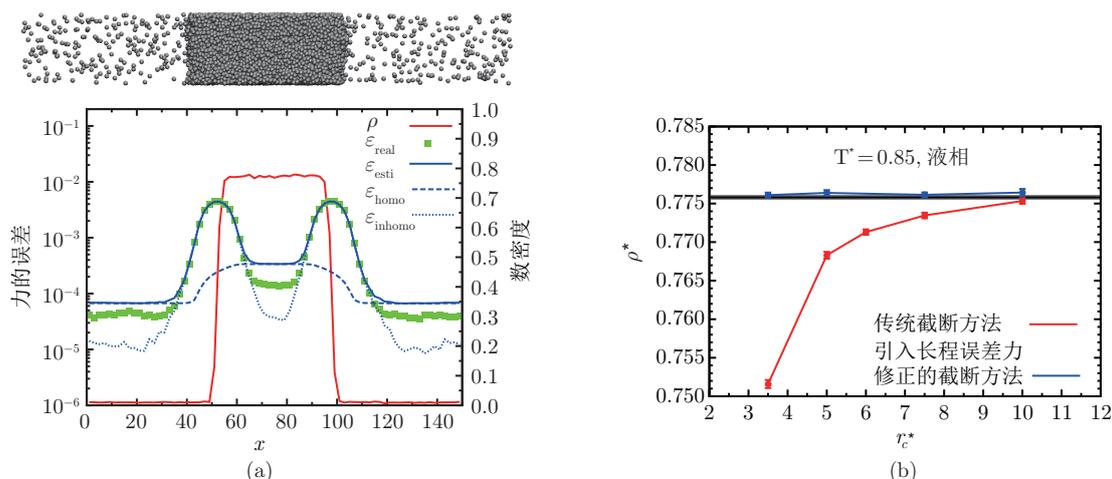


图 2 非均匀 Lennard-Jones 气液平衡体系的误差估计和修正. (a) 气液平衡体系的误差估计, 上面的小图是体系一个可能的构型. (b) 体系液相部分密度随截断半径收敛情形

由于可以计算误差力的系综平均 (4.2), 可以把这个平均值作为修正项加入相互作用计算, 即长程误差力修正 (简称 LFC. 由于历史原因, 这里“长程”指截断半径之外的力的贡献, 而非指长程相互作用):  $\mathbf{F}_{\text{corr}} = \tilde{\mathbf{F}}(\mathbf{r}) + \langle \Delta \mathbf{F}(\mathbf{r}) \rangle$ , 其中  $\tilde{\mathbf{F}}(\mathbf{r})$  为原始截断算法计算的相互作用. 可以证明修正后的相互作用非均匀误差为 0, 这样就不存在界面附近误差增高的情形. 由于我们总可以假设体系密度分布  $\rho(\mathbf{r})$  随时间的变化要比每个原子的运动慢很多, 因此, 修正力  $\langle \Delta \mathbf{F}(\mathbf{r}) \rangle$  不用每个时间步都计算, 而是每 40 个时间步计算一次. 这样, 额外计算开销不到原始截断算法计算开销的 10%. 图 2(b) 中的蓝线为长程误差力修正的结果. 显然, 液相密度计算精度相比原始截断算法有本质性的提高, 即使截断半径小到 3.5, 仍然能很好的收敛. 相比原始截断算法在截断半径取 10 时的模拟, 计算量节省了 17 倍<sup>[14]</sup>.

#### 4.2 SPME 方法的误差估计

SPME 方法的实空间部分的误差核函数由截断方法的误差核函数 (4.9) 给出. 对于对偶空间部分, 我们忽略推导过程给出核函数的结果. 对于 ik- 求导有

$$\mathbf{K}_{\text{rec}}^{\text{ik}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{\substack{|m_\alpha| < K_\alpha/2 \\ m \neq 0}} \mathbf{g}(\mathbf{m}) [A(\mathbf{m}, \mathbf{r}) + A(\mathbf{m}, -\mathbf{r}')] e^{2\pi i \mathbf{m} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}. \quad (4.10)$$

对分析求导有

$$\mathbf{K}_{\text{rec}}^{\text{ana}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \mathbf{K}_{\text{rec}}^{\text{ik}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \sum_{\substack{|m_\alpha| < K_\alpha/2 \\ m \neq 0}} -2f(\mathbf{m}) \mathbf{B}(\mathbf{m}, \mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{m} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}. \quad (4.11)$$

值得注意的是, 分析求导实际的误差力为

$$\Delta \mathbf{F}_{\text{rec}}^{\text{ana}}(\mathbf{r}) = q \sum_{j=1}^N q_j \mathbf{K}_{\text{rec}}^{\text{ana}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j) + q^2 \sum_{\substack{|m_\alpha| < K_\alpha/2 \\ m \neq 0}} -2f(\mathbf{m}) \mathbf{B}(\mathbf{m}, \mathbf{r}), \quad (4.12)$$

等号右边第二项为自作用项<sup>[26,27,31]</sup>, 它并不依赖体系中带电原子的位置. 因此, 可以在模拟之前提前算出, 并从分析求导中除去. 本文中总是假设自作用项已经除去, 因此, 分析求导误差力仍然满足 (4.1).

核函数 (4.10) 和 (4.11) 中各项定义为

$$f(\mathbf{m}) = \frac{\exp(-\pi^2 \mathbf{m}^2 / \beta^2)}{2\pi V \mathbf{m}^2}, \quad (4.13)$$

$$\mathbf{g}(\mathbf{m}) = -4\pi \mathbf{m} i f(\mathbf{m}), \quad (4.14)$$

$$A(\mathbf{m}, \mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{l \neq 0} Z_{\alpha,l}(\mathbf{m}) (e^{2\pi i l K_{\alpha} \mathbf{a}_{\alpha}^* \cdot \mathbf{r}} - 1), \quad (4.15)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{m}, \mathbf{r}) = \nabla_{\mathbf{r}} A(\mathbf{m}, \mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{l \neq 0} Z_{\alpha,l}(\mathbf{m}) 2\pi i l K_{\alpha} \mathbf{a}_{\alpha}^* e^{2\pi i l K_{\alpha} \mathbf{a}_{\alpha}^* \cdot \mathbf{r}}, \quad (4.16)$$

$$Z_{\alpha,l}(\mathbf{m}) = \left[ \left( \frac{2\pi m_{\alpha}}{K_{\alpha}} + 2\pi l \right)^{-n} \right] / \left[ \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \left( \frac{2\pi m_{\alpha}}{K_{\alpha}} + 2\pi l \right)^{-n} \right]. \quad (4.17)$$

遗憾的是, 无论是 ik- 求导还是分析求导的核函数, 都不满足性质 (4.8). 但是, 仍然可以在适当的近似下, 把误差估计写为卷积的形式. 由于篇幅限制, 我们不在此列出公式, 读者可参见文献 [29]. 在短程相互作用体系中, 我们指出非均匀误差在界面附近占优, 并对体系物理性质产生本质性影响 (见 4.1 小节中的讨论). 对于静电相互作用, 如果体系是局部电中性的 (即有  $\rho_q(\mathbf{r}) = 0$ ), 非均匀误差为 0. 由于绝大多数自然界中的体系是局部电中性的, 我们并不担心非均匀误差对体系性质的影响. 当体系中正负电荷有相分离时, 我们仍然可以在界面附近观察到非均匀误差在体系中占优的现象 [29].

### 4.3 StME 方法的的误差估计

对于 StME 方法, 在使用 ik- 求导时, 我们可以写出如下误差力核函数:

$$\mathbf{K}_{\text{rec}}^{\text{ik,st}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \approx \sum_{\alpha} \sum_{l \neq 0} \sum_{\substack{|\mathbf{m}_{\alpha}| < K_{\alpha}/2 \\ \mathbf{m} \neq 0}} -2\mathbf{g}(\mathbf{m}) Z_{\alpha,l}(\mathbf{m}) e^{2\pi i \mathbf{m} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}. \quad (4.18)$$

显然, 这个核函数满足性质 (4.8), 因此, 我们可以对均匀和非均匀误差直接建立计算量为  $\mathcal{O}(N \log N)$  的误差估计. 在分析求导下使用 StME 方法时, 我们可以证明其误差力核函数与使用 ik- 求导时近似相同, 即

$$\mathbf{K}_{\text{rec}}^{\text{ana,st}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \approx \mathbf{K}_{\text{rec}}^{\text{ik,st}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (4.19)$$

注意到, 分析求导使用快速 Fourier 变换的次数是 ik- 求导的一半 [28], 因此, 在大型并行计算机上运行时, 分析求导的效率会高于 ik- 求导. 交错网格的另一个好处是, 它能正好消除分析求导中的自作用项, 因此, 我们不必对其额外计算. (4.18) 和 (4.19) 中 “ $\approx$ ” 意味着使用了 “最高阶近似”, 通过数值实验可以说明, 这个近似在绝大多数情形下都足够好, 使得估计误差和实际误差没有明显区别. 通过对比误差估计结果, 我们还可以从理论上说明, StME 方法总是比 SPME 方法精确. 但是考虑到 StME 方法要在两套网格上计算对偶空间贡献, 因此, 哪种方法更好还有待于在实际中检验.

### 4.4 对于相关误差的讨论

对于短程相互作用体系, 数值结果显示相关误差在整体误差中并不占优, 因此可以合理忽略. 在有静电相互作用的体系中, 相关误差会有本质性的贡献. 由于水是自然界中最常见的溶剂, 在分子动力

学模拟中占有非常重要的地位, 我们在本文中以广泛使用的 TIP3P 水分子模型<sup>[32]</sup> 为例讨论体系中的相关误差. 在 TIP3P 模型中, 水被建模为三个质点, 分别表示两个氢原子和一个氧原子. 氢原子带电荷  $+0.417e$ , 氧原子带电荷  $-0.834e$ . 氢原子和氧原子间的成键和氢 - 氧 - 氢键角都是刚性的. 这种成键就带来了误差估计时必须考虑的原子相关性 (参见图 3(a) 的示意图, 以及图片标题中的解释). 作为数值结果, 我们考虑一个水的气液平衡体系, 使用 StME 方法, 结果在图 3(b) 中展示. 图 3(b) 的蓝色虚线表示不包括相关误差的误差估计 (仅有均匀和非均匀误差贡献), 蓝色 “x” 和绿色 “+” 分别是分析和 ik- 求导的实际误差. 对比估计误差和实际误差, 我们发现, 当不考虑相关性时, 体系的估计误差比实际误差大了将近一个数量级之多. 这说明, 相关误差对体系的误差有本质的贡献. 如果不考虑这方面贡献, 误差估计的质量是很差的, 将不具有实用价值.

虽然相关误差估计已经由 (4.3) 等号右边最后一项给出, 但不幸的是, 即使误差力核函数满足性质 (4.8), 相关误差估计开销仍然有  $O(N^2 \log N)$ , 对于大规模模拟是不可接受的. 分子动力学模拟中, 原子的相关性大致可以分为两类: 成键相关性和非成键相关性. 成键相关性由分子中的化学键带来. 非成键相关性由水分子之间的氢键与 van der Waals 相互作用带来. 我们对这两种相关性带来的误差分别考虑. 如果只估计成键相关性引起的误差, 我们能够给出开销为  $O(N \log N)$  的相关误差估计. 以 TIP3P 水分子为例,

$$\mathcal{E}_{\text{correlation}}(\mathbf{r}) = q^2[\mathbf{K} \cdot (\hat{T}_O \hat{\mathbf{K}})^\vee] * \rho_O + q^2[\mathbf{K} \cdot (\hat{T}_H \hat{\mathbf{K}})^\vee] * \rho_H, \quad (4.20)$$

其中 “ $\wedge$ ” 和 “ $\vee$ ” 分别表示正向和反向 Fourier 变换, “ $*$ ” 表示卷积,  $\rho_O$  和  $\rho_H$  分别表示氧原子和氢原子数密度, 这里  $\hat{T}_O(\mathbf{m})$  和  $\hat{T}_H(\mathbf{m})$  是只与水分子中成键方式, 以及水分子指向有关的结构因子, 定义为

$$\hat{T}_O(\mathbf{m}) = 2\langle q_H e^{-2\pi i \mathbf{m} \cdot \mathbf{s}_O} \rangle, \quad (4.21)$$

$$\hat{T}_H(\mathbf{m}) = \langle q_O e^{2\pi i \mathbf{m} \cdot \mathbf{s}_O} + q_H e^{-2\pi i \mathbf{m} \cdot \mathbf{s}_H} \rangle, \quad (4.22)$$

其中  $\mathbf{s}_O$  是从氧原子指向氢原子的向量,  $\mathbf{s}_H$  是连接两个氢原子的向量, 它们包含了水分子中的成键信

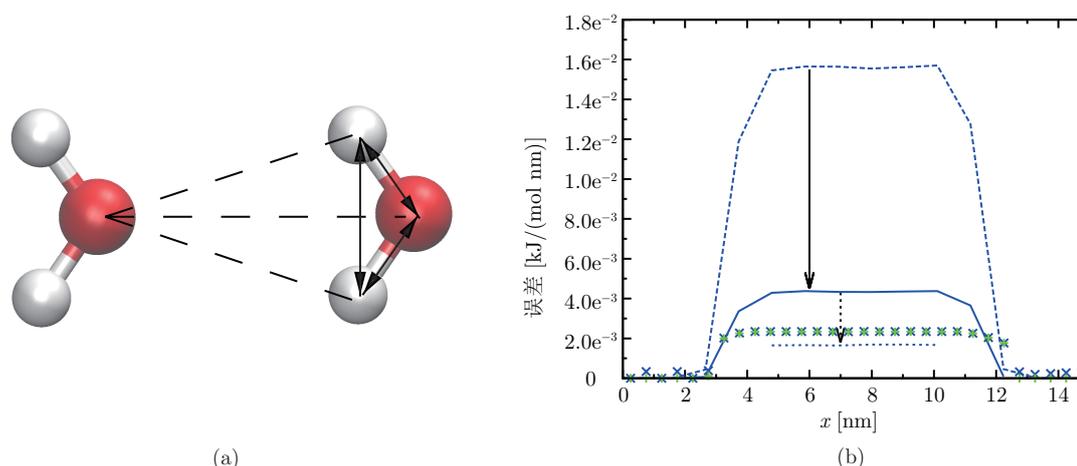


图 3 TIP3P 水分子体系中, 静电相互作用计算的相关误差. (a) 成键原子相关性示意图: 有箭头的实线标志着由于成键而产生相关性的三个原子; 三条虚线意味着当计算左侧氧原子和右侧水分子相互作用时, 需要计算的三个成对相互作用; 在估计这三个相互作用的计算误差时, 需要考虑右侧三个原子的成键相关性. (b) 考察与图 2 类似的气液平衡体系, 使用 StME 方法计算静电相互作用的误差分布

息. 注意, 在这个误差估计中, 我们隐含假设空间中所有水分子指向的分布都是一致的. 对于水分子指向在空间中不同区域不一致的情形, 可以考虑分区域给出误差估计. 图 3(b) 中的实线是考虑了成键相关性的误差估计结果. 可以看到, 相比不考虑相关性的误差估计, 结果有了本质性的改善. 此时, 虽然估计误差仍然比实际误差大了一倍左右, 但是已经具有实用价值.

如果要考虑非成键相关性, 对一般的非均匀体系几乎不可能再减少误差估计的计算量了. 但是如果体系是均匀的, 非成键相关性能够由径向分布函数表示, 结构因子  $\hat{T}_O$  和  $\hat{T}_H$  可以表示为

$$\hat{T}_O(\mathbf{m}) = \int_0^{R_g} [q_H \rho_H \tilde{g}_{OH}(r) + q_O \rho_O \tilde{g}_{OO}(r)] \frac{\sin(2\pi m r)}{2\pi m r} 4\pi r^2 dr, \quad (4.23)$$

$$\hat{T}_H(\mathbf{m}) = \int_0^{R_g} [q_H \rho_H \tilde{g}_{HH}(r) + q_O \rho_O \tilde{g}_{OH}(r)] \frac{\sin(2\pi m r)}{2\pi m r} 4\pi r^2 dr, \quad (4.24)$$

其中径向分布函数  $g$  的下角标 HH, OH 和 OO 分别表示氢氢、氧氢和氧氧径向分布函数; “ $\sim$ ” 表示对经典的径向分布函数值减 1, 即  $\tilde{g}$  在无穷远处收敛到 0 而非 1. 在水的气液平衡体系中, 误差在液相区域达到最大. 这时, 我们不妨只对液相的相关误差做估计, 结果由图 3(b) 中的蓝色点状线表示. 可见, 相比只考虑成键相关的情形, 加入非成键相关进一步改进了误差估计的精度. 估计误差和实际误差剩下的距离可能来源于体系中的三体相关性, 这已经超出了本文的讨论范围, 不在此详述.

## 5 结论

本文系统的介绍了分子动力学模拟中, 非成键相互作用算法的误差估计和参数优化. 本文首先回顾了作者博士论文中对 SPME 方法的误差估计, 指出误差估计对于提高算法精度, 减小计算量有重要意义. 在此基础上给出了一个实用的参数优化方法, 能够在控制精度的前提下使计算效率达到近似最优. 之后本文回顾了误差估计的最新进展: 首先给出了一个无论对短程还是长程相互作用都有效的误差估计框架 (定理 1), 在此框架下能够将之前的误差估计工作推广到非均匀和有相关性的体系. 接着本文分别对短程相互作用的截断算法、长程静电相互作用的 SPME 方法和 StME 方法给出误差估计. 本文指出, 对于仅含短程相互作用的气液平衡体系, 非均匀误差在界面附近达到最大, 并对体系物理性质有本质性的不良影响. 本文介绍的修正算法能够有效去除界面非均匀误差, 使得计算效率和精度大大提升. 对于气液平衡的水分子体系, 本文考察了静电相互作用的相关误差在整个误差估计中的重要作用, 提出了针对成键和非成键相关性的高效误差估计算法, 有效提高了误差估计质量. 本文介绍的均匀体系 SPME 算法的误差估计已经在分子动力学模拟软件 Gromacs 4.5<sup>[33,34]</sup> 中实现. 未来我们会在更多实际模拟中应用非成键相互作用的误差估计, 以检验其实际效果.

**致谢** 衷心感谢博士学位指导教师张平文教授的精心培养. 感谢 Christof Schütte 教授、Christian Holm 教授和 Florian Dommert 博士, 本文介绍的主要结果是在和他们的合作中完成的.

## 参考文献

- 1 Petrenko V E, Dubova M L, Kessler Y M, et al. Water in computer experiment: Contradiction in parameterization of potentials. *Russian J Phys Chem*, 2001, 74: 1777–1781
- 2 Jones J E. On the determination of molecular fields, II: From the equation of state of a gas. *P Roy Soc Lond A*, 1924, 106: 463–477
- 3 Weeks J D, Chandler D, Andersen H C. Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids. *J Chem Phys*, 1971, 54: 5237–5247

- 4 Born M, Mayer J E. Zur gittertheorie der ionenkristalle. *Z Phys A-Hadron Nucl*, 1932, 75: 1–18
- 5 Gay J G, Berne B J. Modification of the overlap potential to mimic a linear site–site potential. *J Chem Phys*, 1981, 74: 3316–3319
- 6 王涵. 分子动力学模拟的高效算法及其应用. 博士学位论文. 北京: 北京大学, 2011
- 7 Frenkel D, Smit B. *Understanding Molecular Simulation*, 2nd ed. San Diego: Academic Press, 2001
- 8 Rapaport D C. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2004
- 9 Smit B. Phase diagrams of Lennard-Jones fluids. *J Chem Phys*, 1992, 96: 8639–8640
- 10 Baidakov C G, Chernykh G G, Protsenko S P. Effect of the cut-off radius of the intermolecular potential on phase equilibrium and surface tension in Lennard-Jones systems. *Chem Phys Lett*, 2000, 321: 315–320
- 11 Ou-Yang W Z, Lu Z Y, Shi T F, et al. A molecular-dynamics simulation study on the dependence of Lennard-Jones gas-liquid phase diagram on the long-range part of the interactions. *J Chem Phys*, 2005, 123: 234502
- 12 Panagiotopoulos A Z. Molecular simulation of phase coexistence: Finite-size effects and determination of critical parameters for two- and three-dimensional Lennard-Jones fluids. *Int J Thermophys*, 1994, 15: 1057–1072
- 13 Mecke M, Winkelmann J, Fischer J. Molecular dynamics simulation of the liquid–vapor interface: The Lennard-Jones fluid. *J Chem Phys*, 1997, 107: 9264–9270
- 14 Wang H, Schütte C, Zhang P. Error estimate of short-range force calculation in inhomogeneous molecular systems. *Phys Rev E* (3), 2012, 86: 026704
- 15 Míguez J M, Piñeiro M M, Blas F J. Influence of the long-range corrections on the interfacial properties of molecular models using monte carlo simulation. *J Chem Phys*, 2013, 138: 034707
- 16 Trokhymchuk A, Alejandre J. Computer simulations of liquid/vapor interface in Lennard-Jones fluids: Some questions and answers. *J Chem Phys*, 1999, 111: 8510–8523
- 17 Shen V K, Mountain R D, Errington J R. Comparative study of the effect of tail corrections on surface tension determined by molecular simulation. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 6198–6207
- 18 Zubillaga R A, Labastida A, Cruz B, et al. Surface tension of organic liquids using the OPLS/AA force field. *J Chem Theory Comput*, 2013, 9: 1611–1615
- 19 Allen M P, Tildesley D J. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford: Clarendon Press, 1987
- 20 Ewald P P. Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale. *Ann Phys* (8), 1921, 369: 253–287
- 21 Perram J W, Petersen H G, De Leeuw S W. An algorithm for the simulation of condensed matter which grows as the  $3/2$  power of the number of particles. *Mol Phys*, 1988, 65: 875–893
- 22 Hockney R W, Eastwood J W. *Computer Simulation Using Particles*. Bristol: Taylor & Francis, 1988
- 23 Deserno M, Holm C. How to mesh up Ewald sums, I: A theoretical and numerical comparison of various particle mesh routines. *J Chem Phys*, 1998, 109: 7678–7693
- 24 Darden T, York D, Pedersen L. Particle mesh Ewald: An  $N \log(N)$  method for Ewald sums in large systems. *J Chem Phys*, 1993, 98: 10089–10092
- 25 Essmann U, Perera L, Berkowitz M L, et al. A smooth particle mesh Ewald method. *J Chem Phys*, 1995, 103: 8577–8593
- 26 Cerutti D S, Duke R E, Darden T A, et al. Staggered mesh ewald: An extension of the smooth particle-mesh ewald method adding great versatility. *J Chem Theory Comput*, 2009, 5: 2322–2338
- 27 Neelov A, Holm C. Interlaced P3M algorithm with analytical and ik-differentiation. *J Chem Phys*, 2010, 132: 234103
- 28 Wang H, Dommert F, Holm C. Optimizing working parameters of the smooth particle mesh Ewald algorithm in terms of accuracy and efficiency. *J Chem Phys*, 2010, 133: 034117
- 29 Wang H, Zhang P, Schütte C. On the numerical accuracy of ewald, smooth particle mesh ewald, and staggered mesh ewald methods for correlated molecular systems. *J Chem Theory Comput*, 2012, 8: 3243–3256
- 30 Kolafa J, Perram J W. Cutoff errors in the Ewald summation formulae for point charge systems. *Mol Simulat*, 1992, 9: 351–368
- 31 Ballenegger V, Cerdà J J, Holm C. Removal of spurious self-interactions in particle-mesh methods. *Comput Phys Commun*, 2011, 182: 1919–1923
- 32 Jorgensen W L, Chandrasekhar J, Madura J D, et al. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *J Chem Phys*, 1983, 79: 926–935
- 33 Hess B, Kutzner C, van der Spoel D, et al. Gromacs 4: Algorithms for highly efficient, load-balanced, and scalable molecular simulation. *J Chem Theory Comput*, 2008, 4: 435–447
- 34 Pronk S, Páll S, Schulz R, et al. Gromacs 4.5: A high-throughput and highly parallel open source molecular simulation toolkit. *Bioinformatics*, 2013, 29: 845

## Error estimates for calculating the non-bonded interactions in molecular dynamics simulations

WANG Han

**Abstract** The error estimates play a central role in the high-performance molecular dynamics simulations. In this paper, we review the error estimates of the cut-off methods, the smooth particle mesh Ewald (SPME) method and the staggered mesh Ewald (StME) method under a unified theoretical frame work. Comparing with the previous error estimates that assume the uniformity and uncorrelatedness of the system, our error estimates can be extended to the inhomogeneous and correlated systems. We present examples that demonstrate why the homogeneity and correlation are important to the error estimates. An efficient way that corrects the inhomogeneity error is proved to increase the computational accuracy greatly. We also present a practical parameter optimization algorithm for the SPME method, by which the computational cost is minimized with a controlled accuracy.

**Keywords** molecular dynamics simulation, non-bonded interactions, error estimate, parameter optimization

**MSC(2010)** 65P10, 65Z05

**doi:** 10.1360/012013-142