半经验影子分子动力学：PyTorch 实现

作者
Maksim Kulichenko,[1]* Kipton Barros,[1,2] Nicholas Lubbers,[3] Nikita Fedik,[1,2] Guoqing Zhou,[4] Sergei Tretiak,[1,2,5] Benjamin Nebgen,[1] Anders M. N. Niklasson[1]*

[1]洛斯阿拉莫斯国家实验室理论部，美国新墨西哥州洛斯阿拉莫斯，邮编 87545

[2]洛斯阿拉莫斯国家实验室非线性研究中心，美国新墨西哥州洛斯阿拉莫斯，邮编 87545

[3]洛斯阿拉莫斯国家实验室计算机、计算与统计科学部，美国新墨西哥州洛斯阿拉莫斯，邮编 87545

[4]英伟达公司

[5]集成纳米技术中心，洛斯阿拉莫斯国家实验室，洛斯阿拉莫斯，新墨西哥州 87545，美国

* 通讯作者：maxim@lanl.gov, amn@lanl.gov

摘要

最新版本的扩展拉格朗日玻恩-奥本海默分子动力学（XL-BOMD）影子势能方法已在基于 PyTorch 的半经验软件 PySeQM 中实现。该实现包含有限电子温度、正则密度矩阵微扰理论，以及一种用于在 XL-BOMD 方法中积分电子运动方程的自适应 Krylov 子空间近似（KSA-XL-BOMD）。PyTorch 实现利用图形处理器和机器学习硬件加速器进行模拟。新的 XL-BOMD公式能够研究更具挑战性的化学体系，包括存在电荷不稳定性和低电子能隙的体系。PySeQM 当前的公开版本延续了我们在模块化架构方面的开发工作，旨在支持采用半经验量子力学处理的大规模模拟。对于含有 840 个碳原子的分子动力学模拟，使用单个 NVIDIA RTX A6000 图形处理器执行一个积分时间步长需 4 秒。

引言

原子尺度模拟在研究化学过程方面发挥着关键作用。高阶量子力学（QM）方法，例如密度泛函理论[1] (DFT)和耦合簇，[2] 能够提供化学精度，但其计算成本会随系统规模 N 按 $O(N^3)$-$O(N^7)$ 的范围增长。实际上，采用完整量子力学力进行的分子动力学（MD）模拟通常仅限于包含数百个原子或更少的系统。作为替代方案，半经验量子

力学（SEQM）方法被广泛用于模拟大型原子系统并进行长时间模拟。[3,4] SEQM 方法的核心是降阶哈密顿量，其中一些元素被替换为通过实验或从头算数据拟合得到的经验参数。降阶量子力学模型的设计显著降低了计算负担，但引入静态参数也会削弱准确性和通用性。

新近推出的 PySeQM[5] 软件包支持多种半经验哈密顿量，例如 AM1,[6] MNDO、[7] 和 PM3[8] 模型。PySeQM 基于 PyTorch[9] 编写，可通过自动微分计算原子间作用力，并支持批处理模式，从而能够在图形处理器（GPU）上高效地并行模拟多个大型分子的半经验哈密顿量。后一项功能在传播轨迹系综时尤为有用，因为这是分子动力学建模中经常需要执行的任务。借助自动微分和批处理，PySeQM 还可以高效计算海森矩阵，用于正则模和红外光谱分析。多个研究团队已表明，用从局部环境中推断出的、由机器学习（ML）获得的动态响应参数取代降阶哈密顿量中的静态参数，可以大幅提高降阶模型的准确性。[10,11] 这一方法尤其有助于使 PySeQM 中半经验方法的精度接近密度泛函理论（DFT）水平。[12.]

尽管如此，即使采用 SEQM 方法，直接 Born–Oppenheimer 分子动力学（BOMD）中的密度矩阵（DM）迭代自洽场（SCF）优化仍是一个重要瓶颈。除非在每个时间步都使电子基态充分收敛，否则力就不是保守力，这往往会导致较大的能量漂移，使结果在物理上无效。为解决这一问题并进一步加速半经验分子动力学模拟，PySeQM 支持扩展拉格朗日玻恩-奥本海默分子动力学（XL-BOMD），以加速分子动力学模拟并避免使用计算开销高昂的自洽场算法。[13,14] 该方法通过引入额外的扩展电子自由度来实现，其理念与 Car-Parrinello 分子动力学相似；[15]这些自由度与核运动一起传播。这项技术保留了时间反演对称性，并避免了分子动力学模拟中总能量系统性漂移的问题。这种方法解决了常规直接 BOMD 模拟中的一个常见问题：难以实现充分的自洽场收敛。尽管原始 XL-BOMD 形式带来了显著优势，但仍有改进空间：XL-BOMD 每个时间步仍可能需要进行几次 SCF 迭代，尤其是在 HOMO-LUMO 能隙较小或为零的化学体系模拟中。此外，传统 XL-BOMD 模拟所用的 Verlet 积分时间步长可能略短于相应经典分子动力学模拟的时间步长。

本文的主要目标是针对使用半经验高性能 PySeQM 软件包进行的模拟，对 XL-BOMD 最新的影子势公式进行改造、实现和演示。在当前实现中，XL-BOMD 将单粒子密度矩阵用作动力学张量变量，以传播电子自由度。[16] 该公式结合了 Krylov 子空间近似，用于积分 XL-BOMB 中的电子运动方程（KSA-XL-BOMD）[14,16,17]，，现已在 PySeQM 代码中实现。该积分方案基于可调的四阶核的低秩近似。后者决定了度量张量，该张量用于拉格朗日量中的扩展谐振子，以产生电子自由度的动力学。新方法能够高度精确地近似直接BOMD的势能面（PES），同时速度显著更快。无需进行迭代自洽场 $\mathcal{K}$ $\mathcal{T} \equiv \mathcal{K}^T \mathcal{K}$

优化即可进行力计算，与常规直接BOMD相比可显著加速；对于电荷敏感体系和低能隙体系的模拟，这尤其具有优势。此外，与原始 XL-BOMD 相比，KSA-XL-BOMD 的另一项优势是其对分子动力学时间步长大小的稳定性更高，长期稳定性也有所改善。新方案还能够处理 HOMO-LUMO 能隙较小、更具挑战性的体系，而只需付出适度增加的计算开销。

本文结构如下。第 2 节讨论在 PySeQM 中与半经验模型相结合的 KSA-XL-BOMD 理论细节。第 3 节介绍使用 PySeQM 分子动力学和图形处理器上的电子结构引擎所进行的分子动力学模拟结果。我们通过对最多包含 840 个原子的分子测试这些方法，比较 BOMD/XL-BOMD/KSA-XL-BOMD 的性能和耗时；这些分子包括双质子化的环十肽短杆菌肽 S 和带电富勒烯。最后，我们在第 4 节总结结果。

方法

方法部分分为 6 个小节。首先，我们在小节 1 中简要概述直接BOMD方法。接着，在小节 2 中回顾 XL-BOMD 形式体系，随后在小节 3 中介绍密度矩阵的变分优化相关说明，并在小节 4 中介绍 XL-BOMD 中的运动方程。小节 5 讨论核自由度与电子自由度的积分。小节 6 介绍通过 Krylov 子空间近似（KSA）对电子自由度进行积分。

1. 直接BOMD

考虑基于自旋限制Hartree–Fock近似的直接BOMD[18,19]，该近似已推广至涵盖分数占据数以及有限电子温度下的电子自由能。[20] 势能面 U(R) 可通过对自由能的非线性密度矩阵表达式进行约束最小化来定义，其中

$$U(\mathbf{R}) = \min_{\mathbf{D}} \left\{ 2\mathrm{Tr}\left[\mathbf{hD}\right] + \mathrm{Tr}\left[\mathbf{DG}\left(\mathbf{D}\right)\right] - 2T_e\mathcal{S}(\mathbf{f}) \right\} + V_{nn}(\mathbf{R}) \tag{1}$$

在以下约束条件下

$$\begin{aligned} \mathbf{D} &= \sum_i f_i \mathbf{C}_i \mathbf{C}_i^T \\ \mathbf{C}_i^T \mathbf{S} \mathbf{C}_j &= \delta_{i,j} \\ \sum_i f_i &= N_{\mathrm{occ}} \end{aligned} \tag{2}$$

这里，R = {R_I}表示核坐标；D 是单粒子密度矩阵；S 是原子基组重叠矩阵；h 是单电子哈密顿矩阵；N_{occ} 是占据态的数量（为简便起见，我们假设双重占据，这代表常见的闭壳层情况）；f_i ∈ [0, 1] 是分数占据数；{C_i}是一组对应于

占据分子轨道的系数；V_{nn} 是离子–离子排斥项；而**G(D)**是电子间相互作用矩阵，

$$\mathbf{G}(\mathbf{D}) = 2\mathbf{J}(\mathbf{D}) - \mathbf{K}(\mathbf{D}) \tag{3}$$

其中，J(D) 和 K(D) 分别为库仑矩阵和交换矩阵。T
e 为电子温度，S(f) 为电子熵贡献，

$$\mathcal{S}(\mathbf{f}) = -k_B \sum_i \left(f_i \ln(f_i) + (1 - f_i) \ln(1 - f_i)\right) \tag{4}$$

其中，k_B 是玻尔兹曼常数。基态密度矩阵 D_{min} 定义了方程 1 中的 Born–Oppenheimer 势能面 U(R)，可通过平均场近似下广义非线性代数特征值方程的自洽解计算得到，

$$\mathbf{F}(\mathbf{D})\mathbf{C}_i = \mathbf{S}\mathbf{C}_i\epsilon_i \tag{5}$$

其中，F(D) 是福克矩阵，其定义为

$$\mathbf{F}(\mathbf{D}) = \mathbf{h} + \mathbf{G}(\mathbf{D}) \tag{6}$$

MNDO、AM1 和 PM3 半经验方法基于双原子微分重叠忽略（NDDO）近似，即 S=I。不过，为了保持表述的一般性，我们在公式中保留 S。密度矩阵 D 定义为特征向量（方程 2）的加权外积与费米占据因子（分数占据数）的乘积

$$f_i = \left(e^{\beta(\epsilon_i - \mu_0)} + 1\right)^{-1} \tag{7}$$

这里，$\beta = 1/(k_B T_e)$ 是逆温度。化学势 μ_0 的取值满足

$$\sum_i f_i = N_{\mathrm{occ}} \tag{8}$$

方程 1 中受约束的非线性变分形式下 D_{min} 的解由方程 5–8 给出，可通过迭代自洽场优化过程求得。这种迭代优化通常计算开销很大，而且在实际中从来无法做到完全精确。

一旦获得了充分收敛的基态密度矩阵 D_{min}，便可利用 Hellmann–Feynman 定理计算原子间作用力。随后，通过积分牛顿运动方程即可生成分子**轨迹，**

$$M_I \ddot{R}_I = -\frac{\partial U(\mathbf{R})}{\partial R_I} \tag{9}$$

其中 M_I 表示原子质量。通常，解析梯度技术能够高效地计算梯度（作用力）。例如，PySe QM 中的原子间作用力通过反向模式自动微分进行计算，[9] 该方法能够高效地计算某个量相对于所有参数的梯度。

最后，运动常数由玻恩–奥本海默哈密顿量定义，

$$\mathcal{H}_{\mathrm{BO}} = \frac{1}{2}\sum_I M_I \dot{R}_I^2 + U(\mathbf{R}) \tag{10}$$

2. 扩展拉格朗日量玻恩–奥本海默分子动力学

通过外推前几个时间步长的基态密度矩阵，可以减少式 1 中迭代基态优化所需的计算开销。然而，由于变分基态优化只是近似的，且永远无法完全收敛（即，∂U (R)/∂D ≈ 0），使用海尔曼–费曼定理计算出的力永远不是严格保守力。这会导致总能量出现系统性漂移，因为电子自由度的虚假传播破坏了时间反演对称性。[21–23] 另一种方法是在每个时间步长都从相互重叠的原子密度出发，重新进行基态优化。这种方法能够保持时间反演对称性，避免系统性能量漂移，但要使自洽场达到极高精度，计算代价很大。扩展拉格朗日量玻恩–奥本海默分子动力学（XL-BOMD）[13,14,16,24,25] 是一种旨在克服这些缺陷的框架。

XL-BOMD 最新影子势公式背后的关键思想，基于后向误差分析或影子哈密顿量方法。[14,26] 与其通过耗时的迭代基态优化来计算“精确的”Born–Oppenheimer 势能面（PES）的近似力，不如反其道而行。也就是说，我们可以快速且无需自洽场（SCF）地计算精确力，但所针对的是近似影子势能面。这样既能降低计算成本，又能恢复所计算的力与其对应影子势之间的一致性。

基于密度矩阵的 XL-BOMD 通过扩展拉格朗日动力学表述给出，并采用了四种近似：(1) 对式 1 中进行最小化的非线性密度矩阵能量表达式，在某个近似密度矩阵 P 附近进行线性化；假设 P 接近精确基态 D_{min}。对这一线性化能量表达式进行约束变分优化，可得到依赖于 P 的基态密度矩阵 $D_0[P]$,以及影子势能面 $\mathcal{U}(\mathbf{R},\mathbf{P})$，无需进行近似的迭代基态优化，只需执行一次无自洽场步骤即可确定。(2) 将进行线性化所围绕的近似密度矩阵 P 纳入为虚拟电子自由度的扩展动力学张量变量，该变量通过一个以当前可获得的最优精确基态密度矩阵近似 D_{min}为中心的谐振子演化。这样，P 将保持接近优化后的基态密度。(3) 以基态密度矩阵当前可获得的最优近似为中心的谐势，由残差矩阵函数 $D_0[P] – P$ 的广义平方范数给出，并使用度量张量 $\mathcal{T} \equiv \mathcal{K}^T\mathcal{K}$，其中 $\mathcal{K}$ 是残差矩阵函数 $D_0[P] –$ 的逆雅可比矩阵

P。(4) 随后在绝热极限下推导欧拉–拉格朗日运动方程；在该极限下，假设谐振子扩展的频率远高于核自由度的最高频率，且虚拟电子质量参数趋于零。这一经典绝热极限对应于扩展经典电子自由度的类 Born–奥本海默近似，并导出一组耦合方程，描述核自由度和电子自由度的运动。类似的“质量-零”极限也可以通过拉格朗日乘子施加于 Car–Parrinello分子动力学的运动方程。[27,28]

包含有限电子温度下分数占据数的自旋限制热 Hartree–Fock 理论的扩展拉格朗日量定义为

$$\mathcal{L}(\mathbf{R},\dot{\mathbf{R}},\mathbf{X},\dot{\mathbf{X}}) = \frac{1}{2}\sum_I M_I \dot{R}_I^2 - \mathcal{U}(\mathbf{R},\mathbf{X}) + \frac{\mu}{2}\mathrm{Tr}\left[|\dot{\mathbf{X}}|^2\right] - \frac{\mu\omega^2}{2}\mathrm{Tr}\left[(\mathbf{D_0}[\mathbf{X}]\mathbf{S}-\mathbf{X})^T\,\mathcal{T}\,(\mathbf{D_0}[\mathbf{X}]\mathbf{S}-\mathbf{X})\right] \tag{11}$$

动力学矩阵变量 X 表示扩展电子自由度。是在某一电子温度下电子自由能的影子势，它近似于相应的精确 Born–Oppenheimer 自由能面；是度量张量；μ 是一个虚拟电子质量参数；而 ω 是谐振子扩展的频率。$\mathbf{D_0}[\mathbf{X}]$ 是依赖于 X 的密度矩阵，由电子能的线性化密度矩阵函数的约束变分最小化给出，

$$\mathbf{D_0}[\mathbf{X}] = \arg\min_{\mathbf{D}} \left\{ 2\mathrm{Tr}\left[\mathbf{hD}\right] + \mathrm{Tr}\left[\left(2\mathbf{D}-\mathbf{X}\mathbf{S}^{-1}\right)\mathbf{G}\left(\mathbf{X}\mathbf{S}^{-1}\right)\right] - 2T_e\mathcal{S}(\mathbf{f}) \right\} \tag{12}$$

其中假定 $\mathbf{P} \equiv \mathbf{X}\mathbf{S}^{-1} \approx \mathbf{D_0}[\mathbf{X}]$ 是一个近似的基态密度矩阵。由于线性化，该最小化可在单一步骤中精确完成，无需任何迭代自洽场优化。这既提高了准确性，也降低了成本。于是，式 11 中的影子势能面 $\mathcal{U}(\mathbf{R},\mathbf{X})$, 给出为

$$\mathcal{U}(\mathbf{R},\mathbf{X}) = 2\ \mathrm{Tr}[\mathbf{h}\mathbf{D_0}[\mathbf{X}]] + \mathrm{Tr}\left[(2\mathbf{D_0}[\mathbf{X}]-\mathbf{X}\mathbf{S}^{-1})\,\mathbf{G}\,(\mathbf{X}\mathbf{S}^{-1})\right] - T_e\mathcal{S}(\mathbf{f}) + V_{nn}(\mathbf{R}) \tag{13}$$

当残差矩阵函数 $\mathbf{D_0}[\mathbf{X}]\mathbf{S} - \mathbf{X}$ 的大小较小时（例如，可通过 Frobenius 范数估算），它与完全弛豫的基态 Born–Oppenheimer 势能面非常接近。

谐振子扩展中的度量张量经过选择，使得扩展电子自由度的动力学密度矩阵变量 P 围绕一个与精确 Born–Oppenheimer 基态更为接近的近似值振荡；相比之下，线性化能量泛函 $\mathbf{D_0}[\mathbf{P}]$ 的变分优化解与精确基态的差距更大。这提高了核自由度与电子自由度之间的稳定性和绝热解耦。

所提出的公式需要一个四阶度量张量 $\mathcal{T} = \mathcal{K}^T\mathcal{K}$，用于在矩阵之间进行映射。与先前的 XL-BOMD 密度矩阵公式一样，[16,29] 我们将采用扩展电子自由度的一般原子轨道表示，并使用动力学密度矩阵变量 $\mathbf{X} = \mathbf{PS}$，而非常规密度矩阵 $\mathbf{P} = \mathbf{X}\mathbf{S}^{-1}$ 或其正交化形式 $\mathbf{P}^{\perp}$。

由于 PySeQM 实现的半经验方法将重叠矩阵近似为单位矩阵（**S=I)**，因此关系式 **X** = **P** 成立。不过，为了保持一般性，我们仍将使用 **X** 这一记法。

式 11 中扩展拉格朗日量的谐振子的表达式包含一个度量张量，

$$\mathcal{T} \equiv \mathcal{K}^T\mathcal{K} \tag{14}$$

其中 是一个核，作为四阶张量对矩阵进行映射。该核 由残差矩阵函数 的雅可比矩阵 的逆定义，其中

$$\mathcal{J}_{ij,kl} = \frac{\partial(\{\mathbf{D_0}[\mathbf{X}]\mathbf{S}\}_{ij} - X_{ij})}{\partial X_{kl}} \tag{15}$$

and

$$\mathcal{K} = \mathcal{J}^{-1} \tag{16}$$

我们只考虑作用于残差矩阵函数的低秩近似。低秩近似对于避免巨大的计算开销是必要的。

3. 密度矩阵的变分优化

XL-BOMD 的主要计算成本在于对式 12 中的密度矩阵 D 进行约束变分优化。不过，与式 1 中直接波恩–奥本海默分子动力学所需的非线性极小化相比，其计算成本大幅降低。

如果 ap 非正交原子轨道表示下的近似福克矩阵为

$$\mathbf{F} \equiv \mathbf{F}(\mathbf{X}) = \mathbf{h} + \mathbf{G}(\mathbf{X}\mathbf{S}^{-1}) \tag{17}$$

采用正交化矩阵表示，

$$\mathbf{F}_0^{\perp} = \mathbf{Z}^T\mathbf{F}\mathbf{Z} \tag{18}$$

约束 的密度矩阵极小化（式 12）可通过首先计算

$$\mathbf{D_0}^{\perp}[\mathbf{X}] = \left(e^{\beta(\mathbf{F}_0^{\perp} - \mu_0\mathbf{I})} + \mathbf{I}\right)^{-1} \tag{19}$$

其中 μ_0 是化学势，其设定使得 $\mathrm{Tr}[\mathbf{D_0}^{\perp}[\mathbf{X}]] = N_{occ}$，然后变换回非正交原子轨道表示，其中

$$\mathbf{D_0}[\mathbf{X}] = \mathbf{Z}\mathbf{D_0}^{\perp}[\mathbf{X}]\mathbf{Z}^T \tag{20}$$

这里，Z 是一个矩阵；在对称情形下，它对应于 Löwdin正交化，其中 $Z=S^{-½}$。在一般情形下，我们可以使用任何满足以下条件的矩阵 Z

$$\mathbf{Z}^T\mathbf{S}\mathbf{Z} = \mathbf{I} \tag{21}$$

因此，式 12 中基态解 $\mathbf{D_0[X]}$ 的约束优化无需进行任何迭代自洽场优化，因为式 12 中的矩阵泛函关于 D 是线性的。这样一来，常规 Born–Oppenheimer 分子动力学中需要通过迭代求解的、计算开销巨大的非线性自洽场问题便得以消除。与精确的 D_{min} 是式 1 中常规 Born–Oppenheimer 势能面 U(R) 的变分驻定解的情形相同，$D_0[X]$ 是式 13 中影子势能面 $\mathcal{U}(\mathbf{R},\mathbf{X})$ 的精确变分驻定解。这简化了与影子势能面相一致的原子间作用力的计算，并且我们可以避免包含 $\partial D_0[X]/\partial R_I$ 的项所带来的贡献，因为

$$\frac{\partial \mathcal{U}(\mathbf{R},\mathbf{X})}{\partial \mathbf{D_0}[\mathbf{X}]}\,\frac{\partial \mathbf{D_0}[\mathbf{X}]}{\partial R_I}\bigg|_{\mathbf{D_0}} = 0 \tag{22}$$

只要 XS^{-1} 是精确自洽基态密度 D_{min}的合理近似，也就是说，只要残差矩阵函数 $D_0[X]S - X$ 足够小，式 13 中的影子势能面 $\mathcal{U}(\mathbf{R},\mathbf{X})$ 就接近精确的 Born–Oppenheimer 势 U(R)。[30]这可以从影子势与常规 BO 势之间的差异与密度矩阵残差的平方成正比这一事实来理解：[14] 即

$$\mathcal{U}(\mathbf{R},\mathbf{X}) = U(\mathbf{R}) + \mathcal{O}(||\mathbf{D_0}[\mathbf{X}]\mathbf{S} - \mathbf{X}||_F^2) \tag{23}$$

4. 运动方程

从式 11 中扩展拉格朗日量的 Euler–Lagrange 方程推导运动方程时，我们采用绝热近似，将核自由度与扩展电子自由度的运动分离。这与原始 Born-Oppenheimer 近似相一致，也是其直接的经典类比；原始 Born-Oppenheimer 近似用于分离慢速核自由度与快速电子自由度的运动。在我们的经典绝热近似中，我们假设 ω（它决定扩展电子自由度 X(t) 和 $\dot{\mathbf{X}}$(t) 的频率）远大于核自由度 R(t) 和 $\dot{\mathbf{R}}$(t) 的某个最高频率 Ω。更多详情请参见参考文献[16]。在此绝热零质量极限下，XL-BOMD 的运动方程为

$$M_I\ddot{R}_I = \frac{\partial \mathcal{U}(\mathbf{R},\mathbf{X})}{\partial R_I}\bigg|_{\mathbf{X}} \tag{24}$$

对于核自由度以及

$$\ddot{\mathbf{X}} = -\omega^2\mathcal{K}\left(\mathbf{D_0}[\mathbf{X}]\mathbf{S} - \mathbf{X}\right) \tag{25}$$

对于电子自由度。式 24 中的偏导数是相对于一个常数 X 计算的，因为 X 是一个动力学变量。这样便恢复了类似于常规直接BOMD中力的简洁性

项，其中常规直接BOMD采用完全优化的精确基态解 $\mathbf{D_{min}}$ ，即使 $\mathbf{X}$ 并非精确的基态解。相应的运动常数为：

$$\mathcal{H}_{\mathrm{XL-BOMD}} = \frac{1}{2}\sum_I M_I \dot{R}_I^2 + \mathcal{U}(\mathbf{R}, \mathbf{X})$$
$$= \frac{1}{2}\sum_I M_I \dot{R}_I^2 + 2\mathrm{Tr}\left[\mathbf{h}\mathbf{D_0}[\mathbf{X}]\right] + \mathrm{Tr}\left[\left(2\mathbf{D_0}[\mathbf{X}] - \mathbf{X}\mathbf{S}^{-1}\right)\mathbf{G}\left(\mathbf{X}\mathbf{S}^{-1}\right)\right] - T_e\mathcal{S}(\mathbf{f}) + V_{nn}(\mathbf{R}) \quad (26)$$

方程 24 和 25，以及方程 26 中的运动常数，是支配热 Hartree–Fock 理论下 XL-BOMD 动力学的三个核心方程。

5. 使用带阻尼的修正 Verlet 格式进行 XL-BOMD 积分

对于方程 24 和 25 中核运动与电子自由度的联合积分，我们采用修正蛙跳速度 Verlet 格式[24,31,32] ，并在扩展电子自由度的积分中加入额外的耗散项。该项会使时间反演对称性在积分时间步长 δt 的某个选定高阶奇数阶上被打破，从而抑制数值噪声的累积；否则，这些噪声可能导致完全可逆的积分过程出现不稳定。这样一来，电子自由度的演化便与核运动的动力学保持同步。用于核运动和电子自由度积分的修正蛙跳速度 Verlet 积分格式如下：

$$\dot{\mathbf{R}}(t + \frac{\delta t}{2}) = \dot{\mathbf{R}}(t) + \frac{\delta t}{2}\ddot{\mathbf{R}}(t) \quad (27)$$

$$\mathbf{R}(t + \delta t) = \mathbf{R}(t) + \delta t\dot{\mathbf{R}}(t + \frac{\delta t}{2}) \quad (28)$$

$$\mathbf{X}(t + \delta t) = 2\mathbf{X}(t) - \mathbf{X}(t - \delta t) + \kappa\ddot{\mathbf{X}}(t) + \alpha\sum_{k=0}^{k_{\max}} c_k\mathbf{X}(t - k\delta t) \quad (29)$$

$$\dot{\mathbf{R}}(t + \delta t) = \dot{\mathbf{R}}(t + \frac{\delta t}{2}) + \frac{\delta t}{2}\ddot{\mathbf{R}}(t + \delta t) \quad (30)$$

X(t) 积分式中的最后一项是附加阻尼项，其中系数 α和 $\{c_k\}_{k=0}^{k_{max}}$，以及无量纲常数 $\kappa = \delta t^2\omega^2$，已针对 k_{max} 的不同取值进行了优化，详见参考文献 [24]。这里我们使用 kmax=6 ，但研究表明，3 到 9 之间的任何取值都能得到良好结果。[32] 在初始时间步中，$X(t_0 - k\delta t)$ 对于 k = 0、1、……、k_{max} ，均设为完全收敛的常规波恩–奥本海默基态密度 D_{min}乘以重叠矩阵 S（在 PySeQM 中，S 近似为单位矩阵）；也就是说，在 t_0 时，对于 k = 0、1、……、k_{max}，我们设定 $X(t_0 - k\delta t) = D_{min}S$。由方程 25 给出，并将在下一小节中详细讨论。因此，需要进行相当充分收敛的迭代自洽场优化，但仅在第一个初始时间步进行。修改后的 Verlet 积分格式的工作方式与……类似

X

朗之万动力学，但其随机项由系统固有的数值噪声产生，而非来自外部随机数生成器；其耗散则由高阶时间导数项给出，而非一阶速度驱动摩擦项。一般而言，在与基于量子的波恩–奥本海默分子动力学相关的时间尺度内，这种求解方法表现良好，运动常数不会出现显著漂移。关于 XL-BOMD 中时间尺度和能量漂移的详细讨论，参见文献 [14]。Teresa Head-Gordon 及其同事还提出了其他一些积分方法，并将其应用于柔性电荷模型。[33–35]

6. 逆雅可比核的克雷洛夫子空间近似

在式 29 中对电子自由度进行积分，需要计算 X(t) 关于时间的二阶导数，该导数由式 25 中的电子运动方程给出。根据式 15 和 16，该方程包含残差矩阵函数 (D[X]S-X) 的逆雅可比矩阵所给出的核。已有一种技术，可对 XL-BOMD 中电子自由度积分所需的核进行可调且自适应的近似，[17] 但该技术针对的是残差函数 f(n)=(q[n]-n)。该方法基于 f(n) 的雅可比矩阵表达式推导而来，该表达式建立在一组通用方向导数的基础上，

$$\mathbf{f}_{\mathbf{v}_i} = \left.\frac{\partial \mathbf{f}(\mathbf{n} + \lambda \mathbf{v}_i)}{\partial \lambda}\right|_{\lambda=0} \tag{31}$$

沿方向 $\mathbf{v}_i$ 而非对 n 的各个分量求偏导数，$\partial f(n)/\partial n_i$。在这种情况下，雅可比矩阵 J 可近似为一个秩为 m 的表达式，

$$\mathbf{J} \approx \sum_{i,j=1}^{m} \mathbf{f}_{\mathbf{v}_i} L_{ij} \mathbf{v}_j^T \tag{32}$$

其中 $L = O^{-1}$，它是矩阵元为 $O_{ij} = \mathbf{v}_i^T \mathbf{v}_j$ 的逆重叠矩阵。方向导数通过量子微扰理论计算，方向 $\{\mathbf{v}_i\}_{i=1}^{m}$ 则选自 Krylov 子空间近似。[17] 随后，通过低秩雅可比矩阵的伪逆确定核。结合预条件处理，这种方法在积分电子自由度时，可对核进行快速收敛的低秩近似。

在这里，我们将先前对雅可比矩阵及其伪逆的近似方法应用于残差矩阵函数 ($\mathbf{D_0}[\mathbf{X}]\mathbf{S} - \mathbf{X}$)。首先，我们使用预条件子 将式 25 改写为一种更一般但等价的形式，即：

$$\ddot{\mathbf{X}} = -\omega^2 (\mathcal{K}_0 \mathcal{J})^{-1} \mathcal{K}_0 \left(\mathbf{D_0}[\mathbf{X}]\mathbf{S} - \mathbf{X}\right) \tag{33}$$

在理想情况下，我们假设 ，其中 是四阶单位张量。接下来，我们将尝试寻找低秩近似，以描述预条件核 如何作用于修正后的残差 。对于二阶核，可以在初始时间步长直接对核进行完整计算，从而构造高效的预条件子 后者

随后可在分子动力学模拟过程中将其作为恒定预条件子。这种预条件技术可生成快速收敛的核低秩近似。对于四阶核，除非分子系统非常小，否则无法再采用这种直接方法。因此，我们在此不再探讨预条件子的使用，尽管可以通过不同形式构造预条件子。为保持一般性，我们仍将在讨论中保留一个 $\mathcal{K}_0$。多个示例将证明，即使不使用预条件子，也能获得准确的低秩近似；也就是说，此时将单位矩阵用作预条件子，且 $\mathcal{K}_0 = \mathcal{I}$。与原始的 Krylov 子空间近似相比，另一个区别是必须修改内积的度量。我们将使用矩阵推广 $\langle \mathbf{v}_i, \mathbf{v}_j \rangle = \mathbf{v}_i^T \mathbf{v}_j$，而不是向量点积 $\langle \mathbf{V}_i, \mathbf{V}_j \rangle = \mathrm{Tr}[\mathbf{V}_i^T \mathbf{V}_j]$。此时，矩阵范数 $\|\mathbf{V}_i\| = \sqrt{\langle \mathbf{V}_i, \mathbf{V}_i \rangle} = \sqrt{\mathrm{Tr}[\mathbf{V}_i^T \mathbf{V}_i]}$ 对应于 Frobenius 范数。这样便可保留原始公式的一般原则。采用文献[17]中方法的这种矩阵推广后，秩为 m 的 Krylov 子空间近似描述预条件核作用于修正后的矩阵残差函数，其表达式为

$$(\mathcal{K}_0 \mathcal{J})^{-1} \mathcal{K}_0 \left(\mathbf{D_0}[\mathbf{X}]\mathbf{S} - \mathbf{X} \right) \approx \sum_{i,j=1}^{m} \mathbf{V}_i M_{ij} \langle \mathbf{W}_j, \mathbf{W}_0 \rangle \tag{34}$$

生成矩阵的算法 $\mathbf{V_i}$、$\mathbf{M}$和 $\mathbf{W_i}$详见参考文献[16]，其中 $\mathbf{W_0} = \mathbf{K}_0(\mathbf{D}[\mathbf{X}]\mathbf{S} - \mathbf{X})$。这是一种自适应方案，秩为 *m* 的秩-*m* 近似的阶数可通过所选容差水平进行调整。采用这种可调的秩-*m* XL-BOMD 中的 Krylov 子空间近似（KSA-XL-BOMD）框架后，我们便可按如下方式积分方程 29 中的电子自由度：

$$\mathbf{X}(t+\delta t) = 2\mathbf{X}(t) - \mathbf{X}(t-\delta t) - \delta t^2 \omega^2 \sum_{i,j=1}^{m} \mathbf{V}_i M_{i,j} \langle \mathbf{W}_j, \mathbf{W}_0 \rangle + \alpha \sum_{k=0}^{k_{\max}} c_k \mathbf{X}(t - k\delta t) \tag{35}$$

计算 W_m 需要密度矩阵的方向导数

$$\partial_\lambda \mathbf{D}[\mathbf{F}_0(\mathbf{X}) + \lambda \mathbf{F}_1(\mathbf{V}_m)]|_{\lambda=0} = \mathbf{Z} \left(\frac{\partial}{\partial \lambda} \mathbf{D}^\perp [\mathbf{F}_0^\perp + \lambda \mathbf{F}_1^\perp(\mathbf{V}_m)] \Big|_{\lambda=0} \right) \mathbf{Z}^T \tag{36}$$

这通过热 Hartreeck 形式体系中的正则密度矩阵微扰理论来完成。详情及伪代码请参见参考文献[16]。

最后，力计算基于

$$\frac{\partial \mathcal{U}(\mathbf{R}, \mathbf{X})}{\partial R_I} = 2\mathrm{Tr}[\mathbf{h}_{R_I} \mathbf{D}] + \mathrm{Tr}[(2\mathbf{D} - \mathbf{P})\mathbf{G}_{R_I}] + \partial V_{nn}/\partial R_I - 2\mathrm{Tr}[\mathbf{Z}\mathbf{Z}^T \mathbf{F}\mathbf{D}\mathbf{S}_{R_I}] \tag{37}$$

并包含如下项

$$\mathbf{h}_{R_I} = \frac{\partial \mathbf{h}}{\partial R_I} \tag{38}$$

$$\mathbf{S}_{R_I} = \frac{\partial \mathbf{S}}{\partial R_I} \tag{39}$$

$$\mathbf{G}_{R_I} = \frac{\partial \mathbf{G}(\mathbf{R}, \mathbf{P})}{\partial R_I} \Big|_{\mathbf{P}} \tag{40}$$

$$f_{\text{Pulay}} = -2\text{Tr}[\mathbf{Z}\mathbf{Z}^T\mathbf{F}\mathbf{D}\mathbf{S}_{R_I}] \quad (41)$$

在 PySeQM 中，方程 37 中的不同力项 通过反向自动微分自动计算。由于我们将重叠矩阵 **S** 近似为单位矩阵，Pulay 力项[36] f_{Pulay} 消失；同样，**P=X**。

结果与讨论

对于下文所述的测试体系，我们采用 AM1 哈密顿量，并将电子温度 T_e 固定为 1500K。该值足够小，因此分数占据对模拟的影响可以忽略；同时又足够大，能够在通过 Krylov 子空间近似积分电子运动方程时启用热 Hartree-Fock 形式。总体而言，下文讨论的测试案例对这一参数并不十分敏感：温度在 100 - 4000K 范围内时，表现相似。

我们以 AM1 理论水平进行 BOMD，并采用 10^{-6} 电子伏特的收敛标准作为基准。尽管 AM1 哈密顿量并非现代半经验方法中最先进的，[10, 12, 37-40] 但它是一种成熟的半经验近似。AM1 的广泛应用使其成为本研究的理想选择；我们的主要目标是介绍、展示并分析适用于半经验量子化学理论的一般 KSA-XL-BOMD 方法。我们还将着重比较 KSA-XL-BOMD 与传统 BOMD 的相对计算性能。这种比较不太受半经验哈密顿量具体选择的影响。

甲醇红外光谱

甲醇具有简单的电子结构，是测试本文提出的半经验影子分子动力学的良好起点。评估密度矩阵传播总体质量的一种有效方法，是通过对分子动力学轨迹中的偶极矩自相关函数进行傅里叶变换，计算红外吸收光谱，因为偶极矩与密度矩阵直接相关。与简单的正常模分析相比，基于分子动力学得到的红外光谱总体优势在于，它能呈现类似实验的展宽和相对强度，且不受谐近似的限制。它还提供了宽频率范围内动力学的平均图景。

我们使用 PySeQM 中实现的最速下降优化器对初始结构进行了优化。以优化后的结构为起点并随机分配速度后，我们进一步使用朗之万恒温器进行分子动力学模拟，共运行 350,000 步，时间步长为 0.4 fs，离子温度为 300K。这里，我们比较直接BOMD、XL-BOMD 和秩-3 KSA-XL-BOMD 的性能。在直接BOMD 方法中，每个时间步都从重叠的原子密度重新初始化密度矩阵，以避免系统性能量漂移。

图 1 展示了甲醇分子的红外光谱，该光谱由偶极矩自相关函数的傅里叶变换计算得出。我们还提供了通过正规模分析得到的光谱，该分析采用半数值方法进行。具体而言，利用自动微分以批处理模式计算 18 个结构（甲醇分子的自由度数）的力，这些结构中的原子均发生了位移（正向和反向位移）。然后，

通过有限差分方法得到海森矩阵。相对强度的计算方式为沿振动坐标方向位移时偶极矩变化量的平方，其数值通过计算得出，而振动坐标定义为

$$I = \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)^2 \tag{42}$$

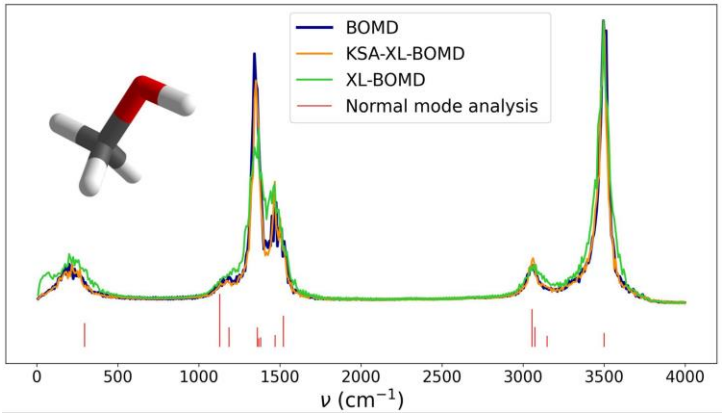

图 1. 通过对 BOMD（蓝色）、秩-3 KSA-XL-BOMD（橙色）和 XL-BOMD（绿色）分子动力学模拟的偶极矩自相关函数进行傅里叶变换，计算得到的甲醇分子（气相近似）归一化红外光谱。红线表示正常模分析得到的缩放后红外峰（以偏移方式绘制）。

如图 1 所示，在整个光谱范围内，KSA-XL-BOMD模拟得到的光谱形状与参考的充分收敛直接BOMD模拟结果几乎完全一致。与此同时，XL-BOMD得到的光谱存在较小但仍明显的偏差。在 0-500 cm^{-1} 区域，与 BOMD 和 KSA-XL-BOMD 相比，XL-BOMD 光谱中的噪声明显更多。在 1000-1500 cm^{-1} 区域，BOMD 和 KSA-XL-BOMD 均呈现三个清晰的峰。相比之下，在 XL-BOMD 模拟中，由于展宽过大，~1100 处的小峰几乎与主谱带合并。在 3000-3600 cm^{-1} 区域，BOMD 和 KSA-XL-BOMD 几乎完全一致。XL-BOMD 与直接BOMD的结果也较为吻合，但展宽略大。

整个归一化 BOMD 和 XL-BOMD 光谱之间的均方根误差为 0.048，而 KSA-XL-BOMD 的均方根误差为 0.026。因此，甲醇分子的示例表明，引入有限电子温度、正则密度矩阵微扰理论，以及用于积分电子运动方程的自适应克雷洛夫子空间近似，即使对于相当简单的分子体系，也能改善密度矩阵动力学。

由于甲醇是一个由六个原子组成的小分子，很难利用如此小的密度矩阵，准确估算图形处理器上自洽场过程和密度矩阵传播的计算开销。在接下来的章节中，我们将分析更大的分子，并估算 BOMD/XL-BOMD/KSA-XL-BOMD 的相对耗时。

短杆菌肽 S 分子动力学

下一个测试案例聚焦于相对较大且具有重要生物学意义的分子短杆菌肽 S（图 2.a）。[41] 短杆菌肽 S 是一种环十肽抗生素，对某些革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌以及某些真菌有效。在此，我们对双质子化短杆菌肽S 进行分子动力学模拟，$[GS + 2H]^{2+}$，这是一个含 176 个原子的体系[42–44]，分子式为 $C_{60}N_{12}O_{10}H_{94}$，，处于 NVE 系综中。体系初始温度为 300K，模拟过程中统计温度保持在接近 150K 的水平。

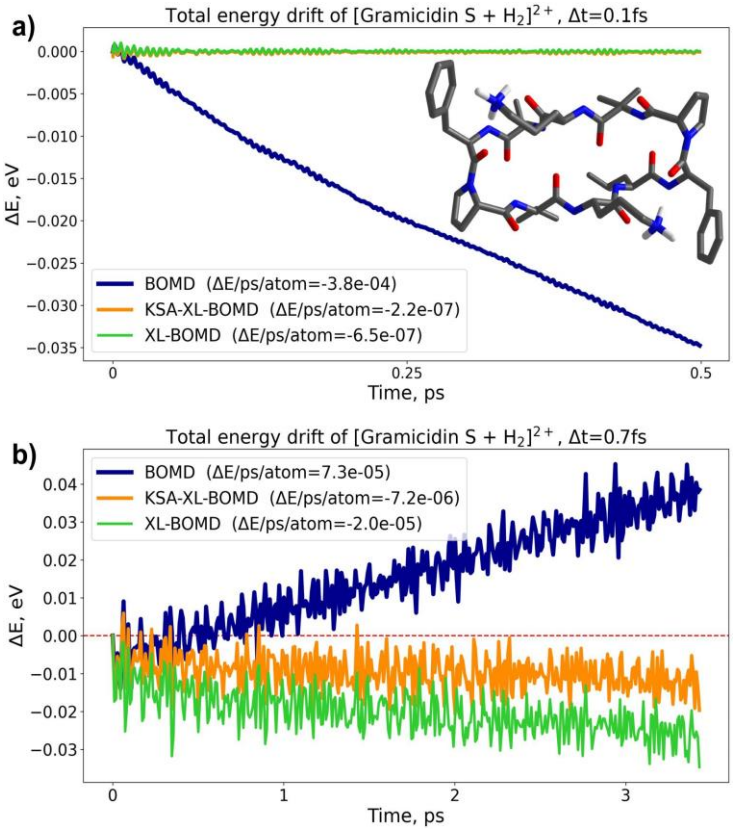

图 2. $[GS + 2H]^{2+}$ 体系在 a) dt=0.1 fs 和 b) dt=0.7 fs 条件下分子动力学轨迹的总能量。NVE 系综。$[GS + 2H]^{2+}$ 插图中，碳原子为灰色，氧为红色，氮为蓝色，氢为白色。除与质子化氮原子成键的氢原子外，其余氢原子均隐藏。统计温度在 150K 附近波动。

对于在 NVE 系综中进行的长时间模拟而言，基于量子力学的分子动力学模拟能否守恒总能量至关重要。由于自洽场收敛有限，加上初始猜测是根据前几个分子动力学时间步外推得到的，大多数 BOMD 模拟在分子动力学轨迹中都会出现系统性的总能量漂移。例如，图 2.a（蓝线）显示了一个时间步长为 0.1 fs 的 BOMD 模拟，其中每个时间步都使用前一步的密度矩阵作为初始猜测；当电子能的变化不超过 10^{-6} eV 时，即认为自洽场基态已收敛。由此导致总能量出现系统性漂移，速率为 -3.8×10^{-4}eV/ps/atom。XL-BOMD（图 2.a，绿线）以及 KSA-XL-BOMD（橙线）成功解决了这一问题，其漂移在统计意义上可忽略不计。

图 2.b 展示了 KSA-XL-BOMD 相较于原始 XL-BOMD 的一项重要改进：新方法对较大的时间步长具有更强的鲁棒性。当时间步长为 0.7 fs 时，BOMD 和 XL-BOMD 的能量漂移值分别为 7.3×10^{-5} 和 -2.0×10^{-5} 电子伏特/ps/atom。

尽管 KSA-XL-BOMD 在此时间步长下也开始出现漂移，但其能量漂移速度比 XL-BOMD 慢 2.8 倍，后者为 -7。2×10^{-6} 电子伏特/ps/atom。

图3.a展示了使用朗之万恒温器进行的40 ps分子动力学模拟中的总能量，时间步长为0.2 fs，离子温度为300K。 请注意，对于此NVT模拟，运动常数不会守恒。每次模拟均使用相同的随机种子来分配速度。不过，如图3.a所示，到模拟结束时，BOMD与XL-BOMD方法的总能量之间出现了明显差异，这也导致了HOMO-LUMO低估（图3.b）。与此同时，在直接BOMD和KSA-XL-BOMD模拟中，总能量一直保持相关，直至轨迹结束。这一差异表明，XL-BOMD中的电子自由度具有更大的噪声，因此到模拟结束时会更快地与BOMD基准失去相关性。此外，直接BOMD和KSA-XL-BOMD模拟最终也会失去相关性，因为系统具有混沌性–只是需要更长时间。

图 3.c 展示了采用与甲醇部分相同的方法，从这三种朗之万恒温器模拟中得到的红外光谱。直接BOMD与KSA-XL-BOMD和XL-BOMD均吻合良好，但后者在零吸收区域表现出更多噪声。归一化后完整BOMD光谱与XL-BOMD光谱之间的均方根误差为 0.046，而KSA-XL-BOMD为 0.026。

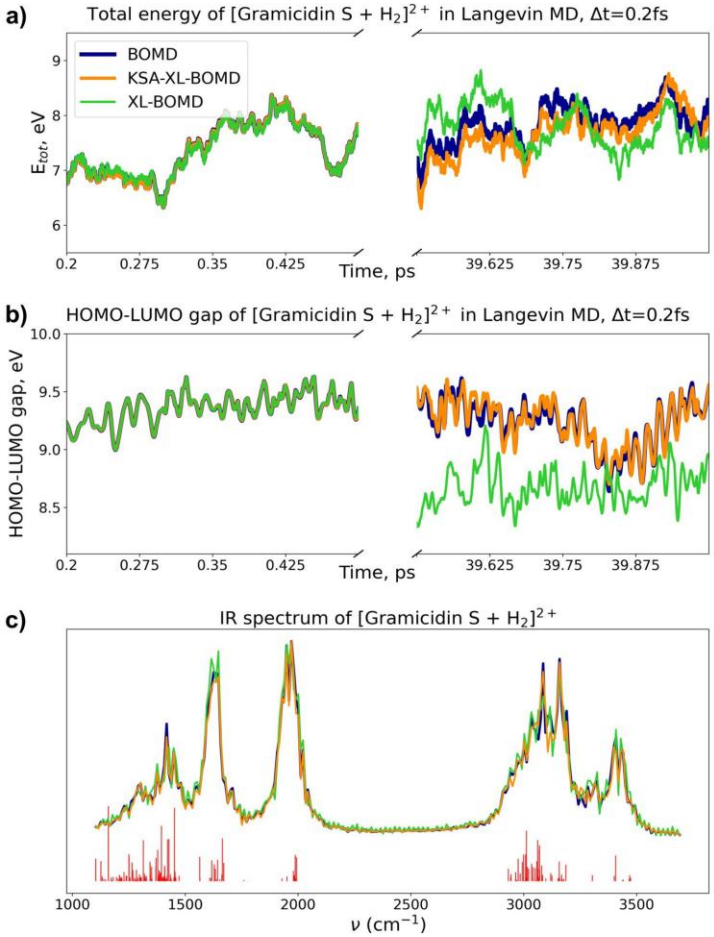

图 3. a) $[GS + 2H]^{2+}$ 的朗之万分子动力学轨迹中的总能量；b) HOMO-LUMO 能隙。c) $[GS+ 2H]^{2+}$ 的红外光谱（气相近似），通过对偶极矩自相关函数进行傅里叶变换计算得到（朗之万分子动力学）。

各方法每个分子动力学步的耗时如下：直接BOMD为 0.65 秒/步，每个分子动力学步复用密度矩阵的BOMD为 0.45 秒/步，XL-BOMD为 0.28 秒/步，KSA-XL-BOMD为 0.29 秒/步。因此，与XL-BOMD相比，KSA-XL-BOMD仅增加少量计算开销，便能在176原子十肽模拟中使电子动力学保持接近直接BOMD基准。这些结果汇总于表1。

表1。双质子化物质的运行时间、计算加速比、能量漂移和红外光谱均方根误差
短杆菌肽 S 在直接BOMD、从前一步初始化密度矩阵（复用密度矩阵）的BOMD、KSA-XL-BOMD 和 XL-BOMD 模拟。

方法	秒/步	加速比（相对于直接 BOMD)	能量漂移（电子伏特）时间步长=0.1 飞秒	能量漂移（电子伏特）时间步长=0.7 飞秒	红外光谱均方根误差（相对于直接BOMD）
BOMD（直接）	0.65	--	--	--	--
BOMD（复用密度矩阵）	0.45	30.8%	-3.8×10^{-4}	7.3×10^{-5}	--
二阶KSA-XL-BOMD	0.29	55.4%	-2.2×10^{-7}	-7.2×10^{-6}	0.026
XL-BOMD	0.28	56.9%	-6.5×10^{-7}	-2.0×10^{-5}	0.046

计算加速比和均方根误差值均相对于直接 BOMD 模拟给出

富勒烯测试集

此前，Zhou 等人已指出，PySeQM 的真正优势在于能够在图形处理器上处理大型分子。[12] 由于图形处理器在处理相当大的数据数组时性能最佳，因此下文的计时测试聚焦于一组富勒烯，其中相对较大的 C_{70}分子是该组中最小的体系。作为同核全碳分子，富勒烯是测试 PySeQM 中各分子动力学方法时间尺度扩展的良好体系。在此，我们对一组中性富勒烯 C_{70}, C_{180}, C_{240}, C_{320}, C_{540}, C_{720},C_{840} （图4.a）进行分子动力学模拟，并比较在图形处理器（NVIDIA RTX A6000）上运行的 BOMD（在每个时间步重新初始化（标记为 reinit）和重复使用（标记为 reuse）密度矩阵）、XL-BOMD 以及 KSA-XL-BOMD（秩为 2、3、4）的计时表现。首先使用最速下降优化器弛豫这些分子的几何结构。随后，我们使用朗之万恒温器，以 0.4 fs 的积分时间步长和 300 K 的温度进行 1000 步分子动力学模拟。每次模拟中，均使用随机数生成器的同一随机种子随机分配速度。

图4.a显示了BOMD、XL-BOMD和KSA-XL-BOMD中每个分子动力学步的平均耗时。正如预期的那样，每一步都重新初始化DM的BOMD是最耗时的方法。重复使用前一步的DM有助于降低耗时。不过，对于C_{840} （所研究的最大体系），其耗时仍比XL-BOMD高~1000%，比二阶KSA-XL-BOMD模拟高~700%。

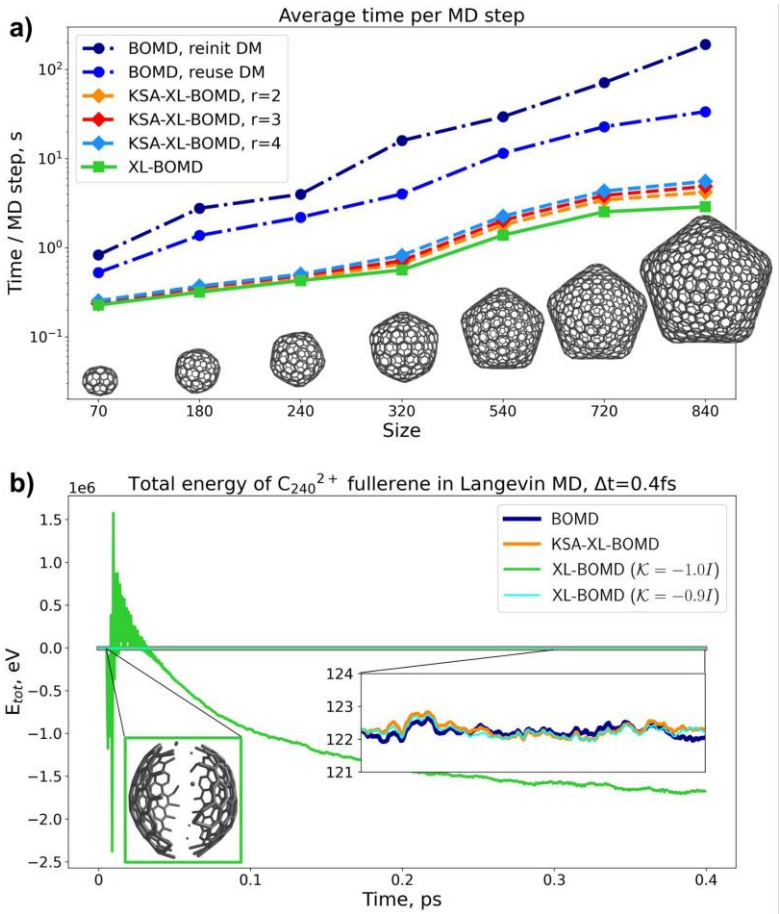

图4。a）七种中性富勒烯（C_{70}, C_{180}, C_{240}, C_{320}, C_{540}, C_{720}, C_{840}）每个分子动力学步的平均耗时。b）朗之万分子动力学中 C_{240}^{2+} 富勒烯的总能量。左侧插图：XL-BOMD模拟中第 20th 个分子动力学步时 C_{240}^{2+} 的结构。右侧插图：BOMD、二阶KSA-XL-BOMD 以及采用修正核的 XL-BOMD模拟中的总能量局部放大图。

由于计算核带来了额外的计算开销，KSA-XL-BOMD每个分子动力学步所需的时间比原始XL-BOMD更长，因此对于最大的体系，二阶KSA-XL-BOMD模拟的耗时比XL-BOMD高45%。对于所研究的最小体系C70，开销仅约为3%。

最大 C_{840} 的每个分子动力学步耗时如下：直接BOMD并进行 DM重新初始化时为 190.7 秒/步，从前一步初始化 DM 的 BOMD 为 33.5 秒/步，XL-BOMD 为 2.6 秒/步，二阶KSA-XL-BOMD 为 4.1 秒/步。

总体而言，秩增加对 KSA-XL-BOMD 耗时的影响较为适中。对于 C_{840}，三阶和四阶相比二阶的耗时分别增加了 16% 和 33%。然而，对于本文讨论的所有体系，将秩从 2 增加到 3 或 4 时，我们均未观察到精度提升。

与标准 DFT广义梯度近似相比，AM1 通常会给出更大的 HOMO-LUMO 能隙。例如，对于中性 C_{240}，密度泛函理论和 AM1（PySeQM）计算得到的 HOMO-LUMO 能隙分别为 ~1.1 电子伏特和 ~5.2 电子伏特。为了测试这些方法在 HOMO-LUMO 能隙较小的体系中的性能，我们以带电富勒烯 C_{240}^{2+} 为研究对象，并从其对应的中性分子的几何构型出发，考察三种分子动力学方法。

富勒烯阳离子的 HOMO-LUMO 能隙在 AM1-PySeQM 理论水平下，分别为带电体系和中性体系优化几何结构下的 2.4 电子伏特和 1.6 电子伏特。

图4.b展示了 C_{240}^{2+} 沿 Langevin 分子动力学轨迹的总能量。如我们所见，XL-BOMD 表现出高度不稳定的动力学，系统立即发生爆炸（见图4.b中的绿线和左侧插图），统计温度升至 10^6 K。在 PySeQM 最初的 XL-BOMD 实现中，核被选为缩放δ函数，定义为 -cI，其中 I 是单位矩阵，常数 c 设为 1。此处，我们手动调整了 c，以提高动力学稳定性。选取较小的常数 c=0.9 有助于实现稳定性（见图4.b中的青色线）。

与此同时，二阶KSA-XL-BOMD轨迹在整个模拟过程中始终接近直接BOMD，且无需对任何参数进行额外优化。此测试案例展示了 KSA-XL-BOMD 相较于原始 XL-BOMD 方法的一项关键改进：对于 HOMO-LUMO 能隙较小且可能出现不稳定电荷振荡的电子结构，其稳定性得到了提升。

自洽场优化

最后，我们说明低秩KSA方法（固定秩、无预条件子）在半经验体系中的应用，用于寻找电子基态密度，并将其与通过线性混合进行的成熟自洽场优化方法进行比较。所有测试均使用相同的初始猜测密度矩阵 – 对角单位矩阵–。我们采用电子能量变化ΔE 作为收敛判据，该值应小于 10^{-7} 电子伏特。图 5.a 描绘了带电富勒烯 C_{380}^{2+} 的自洽场迭代次数与电子能量变化之间的关系。在线性混合方案中，我们采用固定的 10% 混合系数（即 10% 的旧密度矩阵和 90% 的新密度矩阵），该系数针对最快的自洽场收敛进行了优化。对于这一特定分子，自适应混合以及结合 Pulay混合的自适应混合需要更多迭代次数。线性混合需要 139 次自洽场迭代才能达到 10^{-7} 电子伏特收敛，速度为 0.39 秒/迭代，在 NVIDIA RTX A6000 上的总耗时为 54.21 秒。同时，在秩-2 KSA方案中，密度矩阵经过 79 次迭代即可达到收敛判据，速度为 0.51 秒/迭代，整个自洽场循环的总耗时为 40.29 秒。秩-3 KSA 在 36 次迭代后即可得到收敛的密度矩阵，速度为 0.59 秒/迭代，整个自洽场循环耗时 21.24 秒。尽管每次自洽场迭代都需要对核进行低秩更新并产生额外开销，但更快的收敛速率使 KSA 方法对 C_{380}^{2+} 更加高效。这一计时优势或许可以归因于这种无法扩展的[45] 富勒烯具有非平凡的电子结构、额外电荷、四面体顶点处的高应变以及未弛豫几何结构。

例如，中性 C_{840} 富勒烯在优化几何结构下（图5.b），采用线性混合优化（混合系数为 5%）时，仅需 51 次 SCF 迭代，计算速度为 1.80 秒/迭代，总耗时为 91.8 秒。尽管 KSA 二阶和三阶方法达到 10^{-7} 电子伏特收敛所需的迭代次数较少，但它们每次迭代所需的计算时间也显著更长：二阶方法迭代 39 次，每次需 3.20 秒；三阶方法迭代 39 次，每次需 3.89 秒。因此，DM优化时间分别为 124.8 秒和 151.71 秒。

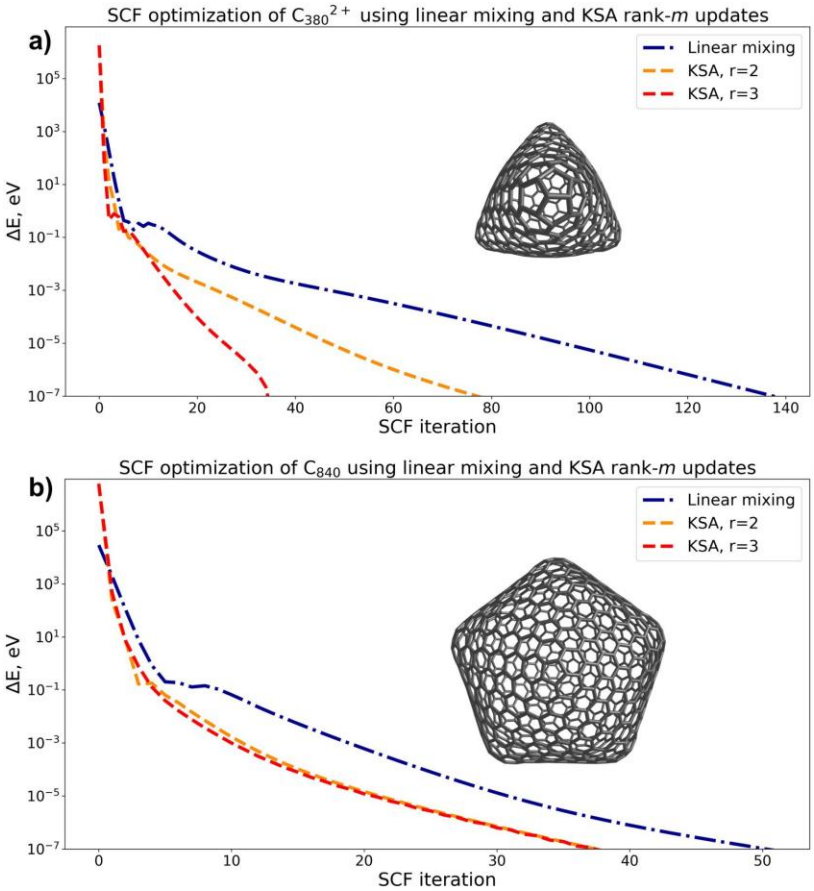

图 5. 使用线性混合和核的低秩 Krylov 子空间近似（KSA）对 a) 未弛豫的 C_{380}^{2+} 和 b) 弛豫的 C_{840} 富勒烯进行自洽场（SCF）优化。秩在图例中以 r 表示。以**能量变化**，ΔE，10^{-7} 电子伏特作为收敛判据。

由此可见，通过低秩 KSA 进行自洽场优化所带来的计时优势并非总是存在。对于收敛良好的电子结构，尽管线性混合需要更多迭代，但自洽场优化速度更快。因此，低秩 KSA 方法并非旨在应对一般问题，与Broyden'类优化方法竞争，而是可作为一种补充工具，用于通过既有方案难以实现自洽场收敛的系统。关于在自洽电荷密度泛函紧束缚理论中采用低秩 KSA 优化的进一步讨论，请参见参考文献[17]。

结论

在本研究中，我们介绍了适用于半经验量子化学的扩展拉格朗日玻恩-奥本海默分子动力学的克雷洛夫子空间近似（KSA-XL-BOMD）的公式，并将其与半经验量子力学哈密顿量集成到经图形处理器加速的 PySeQM 软件包中。该新方法采用有限温度哈特里-福克形式、正则密度矩阵微扰理论，以及用于积分电子运动方程的自适应克雷洛夫子空间近似。引入低秩

四阶核近似应用于 KSA-XL-BOMD 后，改善了密度矩阵的动力学特性，并通过避免代价高昂的自洽场算法，加速了分子动力学模拟。

通过将甲醇和短杆菌肽S十肽的红外光谱计算为偶极矩自相关函数的傅里叶变换，我们展示了与原始 XL-BOMD 相比，KSA-XL-BOMD 中密度矩阵动力学的改进。KSA-XL-BOMD 模拟得到的红外光谱与直接BOMD 得到的光谱几乎无法区分。由于偶极矩与密度矩阵直接相关，这些结果表明，KSA-XL-BOMD 提供的势能面与耗时的直接BOMD 所提供的势能面几乎完全相同。

对短杆菌肽 S 分子动力学轨迹中总能量漂移的分析表明，KSA-XL-BOMD 在采用较大时间步长时具有更高的稳定性。带电富勒烯 C_{240}^{2+} 这一测试案例突显了 KSA-XL-BOMD 应用于 HOMO-LUMO 能隙较小的系统时的稳定性。此外，使用朗之万恒温器分析短杆菌肽 S 和 C_{240}^{2+} 富勒烯分子动力学轨迹中的总能量和 HOMO-LUMO 能隙，为 KSA-XL-BOMD 能使电子动力学尽可能接近直接BOMD 提供了一些证据。

对一组大型富勒烯进行的计时测试表明，在当前的PySeQM实现中，KSA-XL-BOMD能够快速且准确地对大型分子进行模拟。对于最大的C_{840}，每个分子动力学步的耗时如下：采用DM重新初始化的直接BOMD为190.7秒/步，从前一步初始化DM的BOMD为33.5秒/步，XL-BOMD为2.6秒/步，而二阶KSA-XL-BOMD为4.1秒/步。因此，与原始XL-BOMD公式相比，计算开销适度增加。这一增加与四阶核的低秩近似计算有关。然而，KSA-XL-BOMD仍比直接BOMD快一到两个数量级。

$\mathcal{K}$

除分子动力学模拟外，我们还展示了低秩克雷洛夫子空间近似执行密度矩阵自洽场优化的能力。尽管所提出的方案预计无法在一般问题上与Pulay或Anderson混合等传统方法竞争，但对于使用既有方法尤其难以收敛的体系，它可作为一种补充方法。

总的来说，当前 PySeQM 实现中的 KSA-XL-BOMD 可处理包含数千个原子、元素范围从氢到氯的体系，涵盖了所有有机分子。PySeQM 还支持碘之前的类金属和非金属。当前版本的 PySeQM 只能处理闭壳层体系，并支持 s和p轨道；未来的开发将为该软件包增添其他半经验模型，例如 PM6 和 OMx哈密顿量，从而支持 d轨道并显式处理轨道重叠 S。其他潜在的改进包括支持开壳层体系、激发态计算器，以及超越玻恩-奥本海默近似的激发态动力学，从而实现多种模拟，包括光物理和催化建模。正如先前所示，通过机器学习（ML）拟合哈密顿量参数，PySeQM 中的半经验方法可以显著提升精度，达到从头算DFT精度。[12] 将 KSA-XL-BOMD 与 ML 结合也是未来研究的一个方向。

本文讨论的 PySeQM 源代码、示例脚本以及结构的笛卡尔坐标可在 https://github.com/kulichenko- LANL/PYSEQM_dev/tree/main 免费获取。

致谢

M.K. 和 N.F. 感谢洛斯阿拉莫斯国家实验室（LANL）的定向研究与开发（LDRD）经费支持，以及 LANL 主任博士后奖学金提供的资助。K.B.、S.T. 和 B.N. 感谢美国能源部科学办公室基础能源科学办公室化学科学、地球科学与生物科学部的支持，该支持依据 Triad National Security, LLC（“Triad”）合同 Grant 89233218CNA000001（FWP：LANLE3F2）。

A.N. 感谢美国能源部基础能源科学办公室化学科学、地球科学和生物科学部（FWP：LANLE8AN“下一代基于量子的分子动力学”）的支持。

本研究部分工作在非线性研究中心（CNLS）和综合纳米技术中心（CINT）开展；后者是美国能源部（DOE）基础能源科学办公室的用户设施。本研究使用了洛斯阿拉莫斯国家实验室机构计算计划提供的资源，该计划由美国能源部国家核安全管理局根据合同 89233218CNA000001 提供支持。我们还感谢 LANL 的 CCS-7 Darwin集群提供额外的计算资源。

参考文献

(1) Kohn, W.; Sham, L. J. 包含交换与关联效应的自洽方程。《物理评论》1965年，140 (4A), A1133–A1138。https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133. (2) Purvis, G. D.; Bartlett, R. J. 完整的耦合簇单激发与双激发模型：纳入非连通三激发。《化学物理杂志》1982年，76 (4), 1910–1918。https://doi.org/10.1063/1.443164. (3) Thiel, W. 半经验量子–化学方法。WIREs 计算与分子科学 2014年，4 (2)，145–157。https://doi.org/10.1002/wcms.1161. (4) Bikadi, Z.; Hazai, E. 将 PM6半经验方法用于蛋白质建模可提高 AutoDock 的对接精度。《化学信息学杂志》2009年，1 (1)，15。https://doi.org/10.1186/1758-2946-1-15. (5) Zhou, G.; Nebgen, B.; Lubbers, N.; Malone, W.; Niklasson, A. M. N.; Tretiak, S. 使用 PyTorch 实现图形处理器加速的半经验玻恩–奥本海默分子动力学。《化学理论与计算杂志》2020年，16 (8)，4951–4962。https://doi.org/10.1021/acs.jctc.0c00243. (6) Dewar, M. J. S.; Zoebisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P. 量子力学分子模型的开发与应用。76. AM1：一种新型通用量子力学分子模型。《美国化学会志》1985年，107 (13)，3902–3909。https://doi.org/10.1021/ja00299a024. (7) Dewar, M. J. S.; Thiel, W. 分子基态。38. MNDO方法：近似与参数。《美国化学会志》1977年，99 (15)，4899–4907。https://doi.org/10.1021/ja00457a004. (8) Stewart, J. J. P. 半经验方法的参数优化 I：方法。《计算化学杂志》1989年，10 (2)，209–220。https://doi.org/10.1002/jcc.540100208. (9) Paszke, A.; Gross, S.; Chintala, S.; Chanan, G.; Yang, E.; DeVito, Z.; Lin, Z.; Desmaison, A.; Antiga, L.; Lerer, A. PyTorch 中的自动微分。2017年。

(10) Dral, P. O.; von Lilienfeld, O. A.; Thiel, W. 用机器学习确定参数，以实现准确的半经验量子化学计算。《化学理论与计算杂志》2015年，11 (5)，2120–2125。https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00141. (11) Zheng, P.; Zubatyuk, R.; Wu, W.; Isayev, O.; Dral, P. O. 具有广泛适用性的人工智能增强量子化学方法。《自然通讯》2021年，12 (1)，7022。https://doi.org/10.1038/s41467-021-27340-2. (12) Zhou, G.; Lubbers, N.; Barros, K.; Tretiak, S.; Nebgen, B. 利用半经验量子力学深度学习动态响应化学哈密顿量。《美国国家科学院院刊》2022年，119 (27)，e2120333119。https://doi.org/10.1073/pnas.2120333119. (13) Niklasson, A. M. N. 扩展玻恩–奥本海默分子动力学。《物理评论快报》2008年，100 (12)，123004。https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.123004. (14) Niklasson, A. M. N. 扩展拉格朗日 Born–Oppenheimer 分子动力学：从密度泛函理论到电荷弛豫模型。《欧洲物理学杂志 B》2021年，94 (8)，164。https://doi.org/10.1140/epjb/s10051-021-00151-6. (15) Car, R.; Parrinello, M. 分子动力学与密度泛函理论的统一方法。《物理评论快报》1985年，55 (22)，2471–2474。https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.55.2471. (16) Niklasson, A. M. N. 基于密度矩阵的扩展拉格朗日玻恩–奥本海默分子动力学。《化学理论与计算杂志》2020年，16 (6)，3628–3640。https://doi.org/10.1021/acs.jctc.0c00264. (17) Niklasson, A. M. N. 使用 Krylov 子空间近似的扩展拉格朗日玻恩–奥本海默分子动力学。《化学物理杂志》2020年，152 (10)，104103。https://doi.org/10.1063/1.5143270. (18) Roothaan, C. C. J. 分子轨道理论的新进展。《现代物理评论》1951年，23 (2)，69–89。https://doi.org/10.1103/RevModPhys.23.69. (19) McWeeny, R. 密度矩阵理论的若干最新进展。《现代物理评论》1960年，32 (2)，335–369。https://doi.org/10.1103/RevModPhys.32.335. (20) Mermin, N. D. 热哈特里–福克近似的稳定性。《物理年鉴》1963年，21 (1)，99–121。https://doi.org/10.1016/0003-4916(63)90226-4. (21) Pulay, P.; Fogarasi, G. 福克矩阵动力学。《化学物理快报》2004年，386 (4)，272– 278。https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.01.069. (22) Remler, D. K.; Madden, P. A. 无需有效势的分子动力学：Car–Parrinello方法。《分子物理学》1990年，70 (6)，921–966。https://doi.org/10.1080/00268979000101451. (23) Niklasson, A. M. N.; Tymczak, C. J.; Challacombe, M. 时间可逆从头算分子动力学。《化学物理杂志》2007年，126 (14)，144103。https://doi.org/10.1063/1.2715556. (24) Niklasson, A. M. N.; Steneteg, P.; Odell, A.; Bock, N.; Challacombe, M.; Tymczak, C. J.; Holmström, E.; Zheng, G.; Weber, V. 含耗散的扩展拉格朗日 Born–Oppenheimer 分子动力学。《化学物理杂志》2009年，130 (21)，214109。https://doi.org/10.1063/1.3148075. (25) Bjorgaard, J. A.; Sheppard, D.; Tretiak, S.; Niklasson, A. M. N. 扩展拉格朗日激发态分子动力学。《化学理论与计算杂志》2018年，14 (2)，799–806。https://doi.org/10.1021/acs.jctc.7b00857. (26) Toxvaerd, S. 离散动力学的哈密顿量。《物理评论 E》1994年，50 (3)，2271。https://doi.org/10.1103/PhysRevE.50.2271. (27) Coretti, A.; Bonella, S.; Ciccotti, G. 通讯：可极化模型的约束分子动力学。《化学物理杂志》2018年，149 (19)，191102。https://doi.org/10.1063/1.5055704.

(28) Bonella, S.; Coretti, A.; Vuilleumier, R.; Ciccotti. 通过零质量约束动力学研究绝热运动与统计力学。《物理化学化学物理》2020, 22 (19), 10775–10785. https://doi.org/10.1039/D0CP00163E. (29) Arita, M.; Bowler, D. R.; Miyazaki, T. 面向10000+原子的稳定高效线性标度第一性原理分子动力学。《化学理论与计算杂志》2014, 10 (12), 5419–5425. https://doi.org/10.1021/ct500847y. (30) Niklasson, A. M. N. 新一代扩展拉格朗日第一性原理分子动力学。《化学物理杂志》2017, 147 (5), 054103. https://doi.org/10.1063/1.4985893. (31) Steneteg, P.; Abrikosov, I. A.; Weber, V.; Niklasson, A. M. N. 波函数扩展拉格朗日 Born–Oppenheimer 分子动力学。《物理评论B辑》2010, 82 (7), 075110. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.075110. (32) Zheng, G.; Niklasson, A. M. N.; Karplus, M. 使用密度泛函紧束缚方法对玻恩–奥本海默分子动力学进行含耗散的拉格朗日表述。《化学物理杂志》2011, 135 (4), 044122. https://doi.org/10.1063/1.3605303. (33) Albaugh, A.; Niklasson, A. M. N.; Head-Gordon, T. 无需自洽场迭代即可精确求解经典极化。《物理化学快报》2017, 8 (8), 1714–1723. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.7b00450. (34) Albaugh, A.; Head-Gordon, T.; Niklasson, A. M. N. 用于经典可极化模型的高阶扩展拉格朗日 Born–Oppenheimer 分子动力学。《化学理论与计算杂志》2018, 14 (2), 499–511. https://doi.org/10.1021/acs.jctc.7b01041. (35) Leven, I.; Head-Gordon, T. 求解电荷平衡模型的惯性扩展拉格朗日方案。《物理化学化学物理》2019, 21 (34), 18652–18659. https://doi.org/10.1039/C9CP02979F. (36) Pulay, P. 多原子分子的力常数和平衡几何结构的从头计算。《分子物理学》1969, 17 (2), 197–204. https://doi.org/10.1080/00268976900100941. (37) Christensen, A. S.; Kubař, T.; Cui, Q.; Elstner, M. 用于化学和生物化学应用的非共价相互作用半经验量子力学方法。《化学评论》2016, 116 (9), 5301–5337. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00584. (38) Zhang, Q.; Khetan, A.; Er, S. 用于发现基于醌的电活性储能化合物的计算化学方法比较。《科学报告》2020, 10 (1), 22149. https://doi.org/10.1038/s41598-020-79153-w. (39) Bannwarth, C.; Caldeweyher, E.; Ehlert, S.; Hansen, A.; Pracht, P.; Seibert, J.; Spicher, S.; Grimme S. 扩展紧束缚量子化学方法。WIREs 计算与分子科学 2021; 11 (2), e1493. https://doi.org/10.1002/wcms.1493. (40) Hourahine, B.; Aradi, B.; Blum, V.; Bonafé, F.; Buccheri, A.; Camacho, C.; Cevallos, C.; Deshaye, M.Y.; Dumitrică, T.; Dominguez, A.; 等。DFTB+：用于高效近似密度泛函理论原子模拟的软件包。《化学物理杂志》2020, 152 (12), 124101. https://doi.org/10.1063/1.5143190. (41) Gause, G. F.; Brazhnikova, M. G. 短杆菌肽S及其在感染性伤口治疗中的应用。《自然》1944, 154 (3918), 703–703. https://doi.org/10.1038/154703a0. (42) Nagornova, N. S.; Rizzo, T. R.; Boyarkin, O. V. 气相短杆菌肽S的高分辨光谱：肽结构计算的基准。《美国化学会志》2010, 132 (12), 4040–4041. https://doi.org/10.1021/ja910118j. (43) Kupser, P.; Pagel, K.; Oomens, J.; Polfer, N.; Koksch, B.; Meijer, G.; von Helden, G. 气相环状β折叠模型肽短杆菌肽S的酰胺I和II振动。《美国化学会志》2010, 132 (6), 2085–2093. https://doi.org/10.1021/ja909842j. (44) Joshi, K.; Semrouni, D.; Ohanessian, G.; Clavaguéra, C. 短杆菌肽S肽的结构与红外光谱：探索低能构象。《物理化学杂志B辑》2012, 116 (1), 483–490. https://doi.org/10.1021/jp207102v.

(45) Schwerdtfeger, P.; Wirz, L. N.; Avery, J. 富勒烯的拓扑。《WIREs 计算与分子科学》2015, 5 (1), 96–145. https://doi.org/10.1002/wcms.1207. (46) Broyden, C. G. 求解非线性联立方程的一类方法。《数学与计算》1965, 19 (92), 577–593. https://doi.org/10.1090/S0025-5718-1965-0198670-6. (47) Anderson, D. G. 非线性积分方程的迭代过程。《ACM杂志》1965, 12 (4), 547–560. https://doi.org/10.1145/321296.321305. (48) Pulay, P. 迭代序列的收敛加速：自洽场迭代的情形。《化学物理快报》1980, 73 (2), 393–398. https://doi.org/10.1016/0009-2614(80)80396-4. (49) Srivastava, G. P. 用于自洽场收敛加速的Broyden方法。《物理数学通用杂志》1984, 17 (6), L317. https://doi.org/10.1088/0305-4470/17/6/002. (50) Kerker, G. P. 自洽赝势计算的高效迭代方案。《物理评论B辑》1981, 23 (6), 3082–3084. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.3082. (51) Johnson, D. D. 用于加速自洽计算收敛的修正Broyden方法。《物理评论B辑》1988, 38 (18), 12807–12813. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.12807.