arXiv:2305.02979v2 [physics.chem-ph] 7 Jul 2023

现代统计学中的分子模拟：连续时间、连续空间、精确

Philipp H¨ollmer，[1] A. C. Maggs，[2] Werner Krauth[3*]

[1]波恩大学物理研究所与 Bethe 理论物理中心，德国波恩 Nussallee 12，邮编 53115[2]法国国家科学研究中心 UMR7083，巴黎高等工业物理化学学院，巴黎文理研究大学，Vauquelin 街 10 号，75005 巴黎，法国[3]巴黎高等师范学院物理实验室，巴黎高等师范学院，巴黎文理研究大学，法国国家科学研究中心，索邦大学，巴黎西岱大学，巴黎，法国

*通信请联系：电子邮箱：werner.krauth@ens.fr。

在一个由原子构成的世界里，对分子系统（例如水中的蛋白质）进行计算机模拟，在科学研究中发挥着巨大作用。用于执行这些计算的软件包已经开发了数十年。在分子模拟中，牛顿运动方程经过离散化处理，长程势则通过截断或空间离散化来处理；这些方法都会引入近似和伪影，必须通过算法加以控制。在此，我们提出一种基于现代统计学理念的分子模拟范式，从严格意义上说，它不涉及离散化、近似或截断。我们的演示软件在高精度下达到了与传统分子模拟的盈亏平衡点。我们强调，这一范式有望成为关键应用的黄金标准，并成为未来具有竞争力的分子模拟方法。

一句话概述：我们针对经典的长程相互作用水体系，对一种精确的不可逆马尔可夫过程严格范式进行了基准测试。

物质由原子构成这一事实，被誉为科学最伟大的洞见（*1*）。由此得出的结论是，可以通过追踪原子的运动，在计算机上对物质建模；这也奠定了分子模拟的基本范式。分子模拟追踪复杂分子系统的动力学过程，并探索其热力学平衡。例如，模拟由数万个原子组成、处于显式水溶液中的肽，其中所有原子都通过经典经验势相互作用（*2*）。分子模拟对众多领域都极为重要，涵盖生物学、物理学和工程学等（*3,4*）。数十年来，人们开发出了功能强大的计算软件包（*5, 6, 7,8, 9*）。这些软件包在离散的时间步长上计算所有原子所受的力，然后更新原子位置和速度，以积分分子动力学的经典运动方程。大量文献致力于分析和控制时间离散化误差 [参见例如文献（*10*）]。恒温器被视为“必要之恶”（*11*），它们模拟耦合热库的影响，并以一种治标不治本的方式掩盖累积误差。分子动力学的瓶颈在于力的计算。通常会在一定距离之外截断 Lennard-琼斯相互作用，因此对任意给定原子施力的只有少数邻近原子。必须保留库仑势的长程特性，通常通过快速基于网格的埃瓦尔德方法（*12,13, 14, 15,16*）处理，这类方法在离散空间中求解泊松方程。恒温器、截断以及长程相互作用中固有的离散化都会引入近似和伪影（*11,17*），复杂算法旨在将其控制在可接受范围内。

我们在此提出一种基于现代统计学概念的分子模拟替代范式。该方法从一开始便严格精确，而且从构造上就能在没有恒温器的情况下严格模拟正则系综。原子在连续蒙特卡罗时间中的直线轨迹会被

事件打断。这种非可逆的分段确定性马尔可夫过程（*18*）违反了通常与热平衡相关的详细平衡条件，但仍能对玻尔兹曼分布进行采样。它的应用使统计物理中的局部马尔可夫链获得了惊人的加速（*19*）。短程势和长程势均可在不使用任何截断或离散化的情况下处理；正如本文所示，其效率也具有竞争力。玻尔兹曼权重 $\pi = \exp(-\beta U)$（其中 β 为逆温度， U 为势能）可表示为统计独立因子 M的因子化乘积 $\pi = \prod_M \exp(-\beta U_M)$，其中因子势 U_M 对应的 $\sum_M U_M = U$ 各自仅依赖于一小部分原子的子系综（*20*）。每个因子都会随机生成一个时间点，届时必须中断分段确定性运动。这些时间中的最小值将触发一个事件，并决定下一段运动的初始条件。总势能 U 及相应的力始终无需计算，但稳态严格服从玻尔兹曼分布。

我们在演示软件中实现了事件驱动范式，用于模拟 N 柔性 SPC/Fw 水分子（*21*），这些分子相互作用服从长程库仑势。作为基准，我们重点研究电极化（*22*）（即总电偶极矩），它衡量单个水分子的旋转能力，并决定水的介电性质。我们发现，一种特定的非可逆马尔可夫过程能够大幅缩短自相关时间，并克服可逆蒙特卡罗算法中缓慢的扩散动力学；与分子动力学相比，因子分解不会对动力学造成性能损失。极化的去相关所需计算机时间随 $N \log N$增长，这与分子动力学中基于网格的 Ewald 方法（*13*）类似，但不会受到其精度相关的发散前因子的影响。我们的代码在远低于机器精度的水平上，就达到了相对于标准分子动力学代码的盈亏平衡点；我们还指出，该方法具有巨大的改进潜力。

SPC/Fw 水的现代统计学范式

在具有长程相互作用的分子系统中，一个原子所受的力取决于其他所有原子的位置，因此计算起来十分繁琐，除非引入截断或对空间进行离散化。相比之下，我们通过事件链蒙特卡罗算法实现分段确定性马尔可夫过程，使任意时刻都只有一个原子在运动（*20,23,24*）。该原子的确定性运动会被一个事件打断：事件使其停止，并触发一个新原子进行类似的运动。SPC/Fw 水模型中的因子 M 描述 O–H 键、H–O–H键角的弯曲、O–O 分子间 Lennard-琼斯相互作用，以及两个水分子之间的库仑相互作用。每个因子都会独立提出一个候选事件时间。所有候选事件时间中的最小值决定下一个事件，并将运动转移给另一个对 U_M有贡献的原子。这一连串事件以转移取代拒绝，从而使我们的方案有别于常见的 Metropolis 蒙特卡罗算法（*25*）。

原子的位置和速度定义了物理系统的全局状态 。为确保物理系统的一致性，全局状态只能通过中央中介器 (*26*)访问；它会将候选事件的物理独立计算分派给事件处理器。调度器 筛选候选事件，并确定唯一一个能够引发后续运动转移的事件，从而更新全局状态（见图 1）。中介器架构中的事件处理器体现了构成物理系统的各个因子的统计独立性。这使我们能够以透明且相互独立的方式组合复杂的相互作用。针对事件链蒙特卡罗中活动粒子的更新，已有多种彼此不同的方案(*27,28*)。速度更新(*23,29, 30,31*)以及并行化(*32,33*)也具有类似的灵活性。本文以效率显著更高的牛顿事件链蒙特卡罗(*29,31*)取代原始的直线变体。该方法无需精细调参，并且同样能够精确采样正则玻尔兹曼

分布。在无近似、非可逆马尔可夫链框架下，现代统计学为事件管理、因子选择以及分段确定性轨迹提供了更多选择，这些方法很可能适用于分子模拟。

SPC/Fw 水的实现：单元排除法——斐波那契球面

在我们方法的事件驱动实现中（见图 1），一个原子在其他原子和分子之间移动，因此 $\mathcal{O}(N)$ 个因子会随时间变化，原则上会产生彼此独立、需要排序和管理的事件。现代统计学允许我们将大多数此类因子打包处理；在 SPC/Fw 水模型中，中介器仅与 ~ 50 个事件处理器交互，这些处理器会向调度器提出候选事件时间（见图 2A）。这种打包处理方式使每个事件都能在恒定的计算机时间内处理（对于较大的 N），同时无需近似即可处理长程相互作用。

在我们用于打包的单元否决算法（*34*）中，库仑势相互作用的分子对的事件率，由预先计算的时间无关界限进行上界约束；这些界限适用于位于某对单元中任意位置的这些分子（见图 2B）。这些单元界构成的完整集合，对应于长程相互作用中打包因子的集合。Walker 别名法（*35*）将单元界存储在*Walker* 表中。对于运动原子速度的多个方向，我们分别构建此类表，这些方向对应于单位球面上的斐波那契向量（见图 2C）。模拟过程中，运动原子的实际速度会映射到最近的斐波那契向量。相应表中的单元界集合为整组打包因子提供一个候选事件时间，而 Walker 法以恒定的算法复杂度抽取一个相关的单元界，进而抽取一个相关因子。单元界对事件率的高估，通过一种类似于对非齐次泊松过程进行稀疏化（*36*）的步骤加以修正：确认事件中运动的转移（见图 2D）。这种稀疏化使用

原子的实际位置，从而精确处理长程相互作用，且不受单元界集合和空间离散化的影响。

SPC/Fw 水的基准测试

在基准测试中，我们使用 JELLYFYSH (*32*) 对周期性盒子中处于标准密度和温度下的 SPC/Fw 水分子的构型进行采样。我们使用 Walker 表实现长程分子库仑因子，并将其用于 Lennard-琼斯相互作用。我们发现，对于较大的 N，牛顿事件链蒙特卡罗每个事件所需的计算机时间保持恒定（见图 3A）。大量未确认事件源于被高估的单元界限；例如，这些界限没有考虑分子的相对取向。尽管每个事件的计算时间恒定，但对于库仑因子，每 ˚Angstr¨om 的事件数（即单位蒙特卡罗时间内的事件数）呈对数增长（见图 3B），这与理论预测一致（*28*）。总之，我们的方法所需的计算机时间按 N log N 的比例增长，便可使 N 个水分子前进固定距离。这与基于网格的 Ewald 方法（*13*）的复杂度相当，但不会像后者那样随着精度提高而变慢。

具体而言，我们比较了采用默认参数和 1 fs 时间步长、在单个处理器上运行的 JELLYFYSH 与 LAMMPS 软件中极化的去相关情况。为了使这一局部量去相关，LAMMPS 和 JELLYFYSH 都必须将任意水分子的原子移动一个特征距离，这提供了效率的第一个衡量指标（见图 3C）。我们方法的不同变体在效率上有所不同，而近期开发的牛顿事件链蒙特卡罗比直线变体快一个数量级。采用单原子移动的可逆 Metropolis 算法 [也实现了 $N \log N$ 标度（*37*），这是通过使用快速多极子方法的一种近期变体（*38*）], 并由 DL MONTE 软件包实现的（*39*）；与我们的不可逆方法相比，它显然处于劣势。

LAMMPS 中实现的基于网格的 Ewald 方法具有一个目标精度

该精度基于针对特定电荷分布得出的解析误差估计（*40,15,41*）。原子（位于连续空间中）的电荷通过插值方案映射到网格上。网格越精细、插值阶数越高，目标精度也越高。我们通过改变网格间距来估算所需的计算机时间，并采用 LAMMPS 的默认设置（见图 4A）。JELLYFYSH 使用在连续空间中通过传统 Ewald 求和计算的双原子库仑相互作用。我们将其调校至机器精度，且不对全局电荷分布作任何假设。尽管 JELLYFYSH 目前仅是演示软件，但它在远低于机器精度时便达到了与 LAMMPS 的盈亏平衡点（见图 4B）。

讨论

本文以标准 SPC/Fw 水模型为例，对一种用于分子模拟的现代统计学范式的实现进行了基准测试。相应马尔可夫过程的时间演化不同于物理动力学，却能在可能比自然过程更快的时间尺度上精确趋近热平衡。其显著的效率（我们将其表示为使局部可观测量——极化——去相关所需的 $N \log N$ 计算机时间）根植于三个悖论。首先，马尔可夫过程是非可逆的（也就是说，实际上处于非平衡状态），但其稳态与平衡玻尔兹曼分布一致。与满足细致平衡条件、只能进行扩散运动的标准蒙特卡罗算法不同，该过程具有有限的概率流，因此能够进行弹道式运动。这已使物理学、统计学和机器学习等多个领域取得了显著加速 [例如，参见文献（*24,42,43,44*）]。非局域可观测量，例如大尺度流体动力学模态、宏观构象和序参量，是否也能在化学物理中同样受益于非可逆性，仍有待观察。第二个悖论是，在我们的方法中，玻尔兹曼分布 $\exp(-\beta U)$ 的采样

无需任何近似，却能保持很高的效率，因为从不计算势能 U（或其导数，即力）。这避开了能量和力的有限精度计算所带来的所有问题。第三个悖论是，将 $\mathcal{O}(N)$ 个相互独立的中断直线轨迹的决策，组合成一个可在恒定时间内计算的表达式。Walker 表将长程库仑因子汇聚为单个候选事件，使我们能够通过几次运算处理一个复杂决策（由 $\mathcal{O}(N)$ 个针对相互独立因子势 U_M 的逐因子决策构成的合取），即使在 $N \to \infty$ 极限下也不例外。

我们的演示软件已公开提供，且功能完备。如前所述，在内在精度较高时，它的性能将可与传统分子动力学代码相媲美。我们的方法从一开始就是精确的，未来的研究将能够集中于从大量单元界限、因子分解、斐波那契向量以及分段确定性马尔可夫过程的各种变体中，筛选出效率最高的方案。显然，进一步开展从统计学到计算化学的跨学科研究，将有助于明确这一方法能否为实用分子模拟提供足够坚实的基础，从而成为一种替代方案。

由于能够保证对玻尔兹曼分布进行无偏采样，我们的范式或可成为分子模拟领域的黄金标准，能够识别通过分子动力学中治标式算法方法可能尚未彻底消除的伪影和近似。此外，鉴于马尔可夫链方法在算法上的自由度高于分子动力学，它实际上可能比分子动力学更快。重新设计我们的软件，当然可以将算法速度提升几个数量级，从而使其能够处理水中肽的基准问题（*2*）；这一问题在过去十年中产生了重大影响。我们的方法极为简洁，且目前已在 JELLYFYSH 软件中实现，这很可能有助于进一步发展。

参考文献

1. R.Feynman, R. Leighton, M. Sands, 《费曼物理学讲义》第一卷：主要讲力学、辐射和热，《费曼物理学讲义》（Addison-Wesley 出版公司，1963 年）。

2. D. E. Shaw，等，蛋白质结构动力学的原子级表征，《科学》**330**，341（2010）。

3. T. Schlick，《分子建模与模拟：跨学科指南》（Springer-Verlag，2002）。

4. M. Karplus，复杂化学系统多尺度模型的发展：从 $H+H_2$ 到生物分子（诺贝尔讲座），《德国应用化学》国际版**53**，9992（2014）。

5. D. A. Case，等，*Amber* 生物分子模拟程序，《计算化学杂志》**26**，1668（2005）。

6. B. R. Brooks，等，*CHARMM*：生物分子模拟程序，《计算化学杂志》**30**，1545（2009）。

7. H. Berendsen, D. van der Spoel, R. van Drunen, *GROMACS*：一种基于消息传递的并行分子动力学实现，《计算物理通讯》**91**，43（1995）。

8. A. P. Thompson, 等，*LAMMPS*——一种灵活的模拟工具，用于原子、介观和连续介质尺度的基于粒子的材料建模，《计算物理通讯》 **271**，108171（2022）。

9. J. C. Phillips，等，使用 *NAMD* 在中央处理器和图形处理器架构上实现可扩展的分子动力学，《化学物理学杂志》**153**，044130（2020年）。

10. K. D. Hammonds、D. M. Heyes，经典 *NVE* 分子动力学模拟中的影子哈密顿量：实现长期稳定性的一条途径，《化学物理学杂志》**152**，024114（2020年）。

11. J. Wong-ekkabut, M. Karttunen，软物质模拟中的优劣与用户，*Biochim. Biophys. Acta - Biomembr.***1858**，2529（2016年）。

12. R. W. Hockney，J. W. Eastwood，使用粒子的计算机模拟（CRC出版社，1988年）。

13. T. Darden, D. York, L. Pedersen, 粒子网格 *Ewald*：一种用于大型系统中 *Ewald* 求和的 $N \cdot \log(N)$ 方法，《化学物理学杂志》**98**，10089（1993）。

14. U. Essmann，等，一种平滑粒子网格 *Ewald* 方法，《化学物理学杂志》**103**，8577（1995）。

15. H. G. Petersen，粒子网格 *Ewald* 方法的准确性和效率，*J. Chem.Phys.***103**，3668（1995）。

16. B. Kohnke, C. Kutzner, H. Grubm¨uller, 用于 *GROMACS* 的图形处理器加速快速多极子方法：性能与精度, *J. Chem. Theory Comput.***16**, 6938（2020年）。

17. C.L. Wennberg, T. Murtola, B.Hess, E. Lindahl, 双层膜模拟中 *Lennard-Jones* 晶格求和对表面张力和脂质性质具有关键影响,《化学理论与计算杂志》**9**, 3527 (2013).

18. M. H. A. Davis，分段确定性马尔可夫过程：一类非扩散随机模型，《皇家统计学会杂志 *B*辑：统计方法学》**46**，353（1984）。

19. E. P. Bernard, W. Krauth, 二维中的两步熔化：一级液体—六角相变,《物理评论快报》**107**, 155704（2011）。

20. M. Michel, S. C.Kapfer, W.Krauth, 广义事件链蒙特卡罗：从无穷小步长构建无拒绝全局平衡算法，《化学物理学杂志》**140**, 054116 (2014)。

21. Y. Wu, H. L. Tepper, G. A. Voth，具有改进液态性质的灵活简单点电荷水模型，《化学物理学杂志》**124**，024503（2006年）。

22. S. W. de Leeuw, J. W. Perram, E. R. Smith，周期性边界条件下静电系统的模拟。*I.* 晶格求和与介电常数，*Proc. R. Soc. A* **373**，27（1980年）。

23. E. P. Bernard, W. Krauth, D. B. Wilson，硬球系统的事件链蒙特卡洛算法，*Phys. Rev. E* **80**，056704（2009年）。

24. W. Krauth，事件链蒙特卡罗：基础、应用与展望，*Front. Phys.***9**，229（2021年）。

25. N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller，《style id='1'>状态方程的快速计算机计算，《style id='3'>《化学物理学杂志》**21**，1087（1953年）。

26. E. Gamma、R. Helm、R. Johnson、J. M. Vlissides，《设计模式：可复用面向对象软件的基础》（Addison-Wesley Professional，1994）。

27. J.Harland, M. Michel, T. A.Kampmann, J. Kierfeld, 三粒子及多粒子相互作用的事件链蒙特卡罗算法,《欧洲物理快报》 **117**, 30001（2017）。

28. M. F. Faulkner、L. Qin、A. C. Maggs、W. Krauth，利用不可逆马尔可夫链进行全原子计算，《化学物理学杂志》**149**，064113（2018）。

29. M.Klement, M. Engel，采用牛顿事件链实现硬球的高效平衡化，《化学物理学杂志》**150**，174108（2019）。

30. M. Michel, A.Durmus, S. S´en´ecal, 前向事件链蒙特卡罗：通过随机性控制在不可逆马尔可夫链中快速采样, 计算与图形统计学杂志 **29**, 689 (2020年).

31. P. H¨ollmer, A.C. Maggs, W.Krauth, 硬盘偶极子和非可逆马尔可夫链,《化学物理学杂志》**156**, 084108（2022）。

32. P. H¨ollmer, L. Qin, M. F. Faulkner, A. Maggs, W. Krauth, *J eLLyFysh-Version1.0*——用于全原子事件链蒙特卡罗的 *Python* 应用程序，《计算物理通讯》**253**，107168（2020年）。

33. B. Li, S. Todo, A. Maggs, W. Krauth, 带局部时间的多线程事件链蒙特卡罗,《计算物理通讯》**261**, 107702（2021年）。

34. S. C. Kapfer, W. Krauth, 长程系统的单元格否决蒙特卡罗算法，*Phys. Rev. E* **94**, 031302 (2016年).

35. A. J. Walker，一种生成一般分布离散随机变量的高效方法，*ACM*数学软件汇刊**3**, 253（1977）。

36. P. A. W. Lewis，G. S. Shedler，通过稀疏化模拟非齐次泊松过程，海军研究后勤季刊**26**，403（1979）。

37. W. R. Saunders，J. Grant，E. H. M¨uller，一种用于带电粒子蒙特卡罗模拟中静电相互作用的新算法，计算物理学杂志 **430**，110099（2021年）。

38. L. Greengard，V. Rokhlin，一种用于粒子模拟的快速算法，计算物理学杂志 **73**, 325（1987）。

39. J. Purton, J. Crabtree, S. Parker，*DL MONTE*：用于并行蒙特卡罗模拟的通用程序，*Mol. Simul.***39**，1240（2013）。

40. J. Kolafa, J. W. Perram，点电荷系统中 *Ewald* 求和公式的截断误差，*Mol. Simul.* **9**，351（1992）。

41. M. Deserno, C. Holm, 如何对 *Ewald* 求和进行网格化。*II.* 粒子-粒子-粒子-网格算法的精确误差估计，《化学物理学杂志》**109**，7694（1998）。

42. P. Vanetti, A. Bouchard-Cˆot´e, G. Deligiannidis, A. Doucet, 分段确定性马尔可夫链蒙特卡罗，*arXiv: 1707.05296 [stat.ME]*（2018）。

43. P. Fearnhead, J. Bierkens, M.Pollock, G.O.Roberts, 用于连续时间蒙特卡罗的分段确定性马尔可夫过程，*Statist. Sci.***33**，386（2018）。

44. J. Bierkens, S. Grazzi, K. Kamatani, G. Roberts, 第*37*届国际机器学习会议论文集, H. Daum´e III, A. Singh, 编（PMLR，2020年），《机器学习研究论文集》第119卷，第908–918页。

45. S. Plimpton, A. Thompson, S. Moore, A. Kohlmeyer, R. Berger, *LAMMPS，2023*年*2*月*8*日功能发布，https://www.lammps.org（2023年）。最后访问日期：2023年5月31日。

46. W.Shinoda, M. Shiga, M. Mikami, 在恒应力下通过分子动力学模拟快速估算弹性常数，*Phys. Rev. B***69**，134103（2004年）。

47. M. E. Tuckerman, J. Alejandre, R.L´opez-Rend´on, A.L.Jochim, G.J. Martyna, 一种用于等温等压系综中分子动力学模拟的、由 *Liouville* 算子导出的保测度积分器，*J. Phys. A: Math. Gen.***39**，5629（2006年）。

48. A. Brukhno, 等，*DL MONTE*，版本 *2.07*，https://gitlab.com/dl_monte/user-hub/-/wikis/home（2020年）。最后访问日期：2023年5月31日。

49. A. V. Brukhno，等人，*DL MONTE*：用于蒙特卡罗模拟的多用途代码，《分子模拟》**47**，131（2021年）。

50. P. P. Ewald，光学和静电晶格势的计算，《物理年鉴》**369**，253（1921）。

51. P. H¨ollmer、A. C. Maggs、W. Krauth，*JeLLyFysh，2.0* 版，https://github.com/jellyfysh/JeLLyFysh（2023）。最后访问日期：2023 年 6 月 1 日。

52. L. Qin，在现实长程系统中应用不可逆蒙特卡洛，博士论文，巴黎文理研究大学´（2020年）。

53. P. H¨ollmer、N. Noirault、B. Li、A. C. Maggs、W. Krauth，稀疏硬圆盘堆积与局部马尔可夫链，《统计物理学杂志》**187**（2022 年）。

54. C. R. A. Abreu，*Playmol*，提交版本 `67eb56c` 发布于*2019*年*11*月*26*日，http:// atoms.peq.coppe.ufrj.br/playmol/index.html（2019年）。最后访问日期：2023年6月1日。

55. A. Monemvassitis, A. Guillin, M.Michel, 面向粒子系统的事件链蒙特卡洛算法的分段确定性马尔可夫过程表征，《统计物理学杂志》**190**，66（2023）。

56. F. Chen, L. Lov´asz, I. Pak, 通过马尔可夫链提升加快混合，第十七届 *ACM* 计算理论年度研讨会，第275页（1999）。

57. P. Diaconis, S. Holmes, R. M.Neal, 非可逆马尔可夫链采样器的分析，《应用概率年刊》**10**，726（2000）。

58. L. Qin, P. H¨ollmer, W. Krauth, 方向扫描马尔可夫链，《物理学 *A*：数学与理论》**55**，105003（2022）。

59. E. A. J. F. Peters, G. de With, 用于一般势的无拒绝蒙特卡洛采样，*Phys. Rev. E* **85**,026703 (2012).

60. M. Roberts, 如何比经典的斐波那契格点更有效地将点均匀分布在球面上, https://web.archive.org/web/20230527141637/http://extremelearning.com.au/how-to-evenly-distribute-points-on-a-sphere-more-effectively-than-the-c

（2020年）。最后访问时间：2023年5月30日。

61. Y. Feng，一种针对以表面三角网格表示并经过自动简化的球谐粒子的有效能量守恒接触建模策略，《计算方法与应用力学工程》**379**，113750（2021年）。

62. D. P. Hardin、T. J. Michaels、E. B. Saff，常见点配置的比较$\mathbb{S}^2$，*arXiv: 1607.04590 [math.NA]*（2016年）。

63. B. Keinert、M. Innmann、M. S¨anger、M. Stamminger，球面斐波那契映射，《*ACM*图形学汇刊》**34**，193（2015年）。

致谢

我们感谢 L. Qin 提供的宝贵讨论。

资助： P.H. 感谢德国人民学术基金会和菲利普·迈耶研究所提供的支持。W.K. 感谢亚历山大·冯·洪堡基金会提供的支持。

作者贡献：

概念化：PH、ACM、WK 形式分析：PH 调查：PH、ACM 方法学：PH、ACM、WK 项目管理：ACM、WK

软件：PH 监督：ACM、WK 验证：
PH、ACM、WK 可视化：PH 撰写——
初稿：PH、WK 撰写——审阅与编辑：
PH、ACM、WK

利益冲突：作者声明不存在任何利益冲突。

数据和材料可用性：JELLYFYSH 软件采用 GNU GPLv3 许可证发布，可在 https://github.com/jellyfysh 获取。本文模拟所用的所有配置文件均属于 JELLYFYSH。

补充材料

材料与方法 补充文
本 图 S1 参考文献
（45–63）

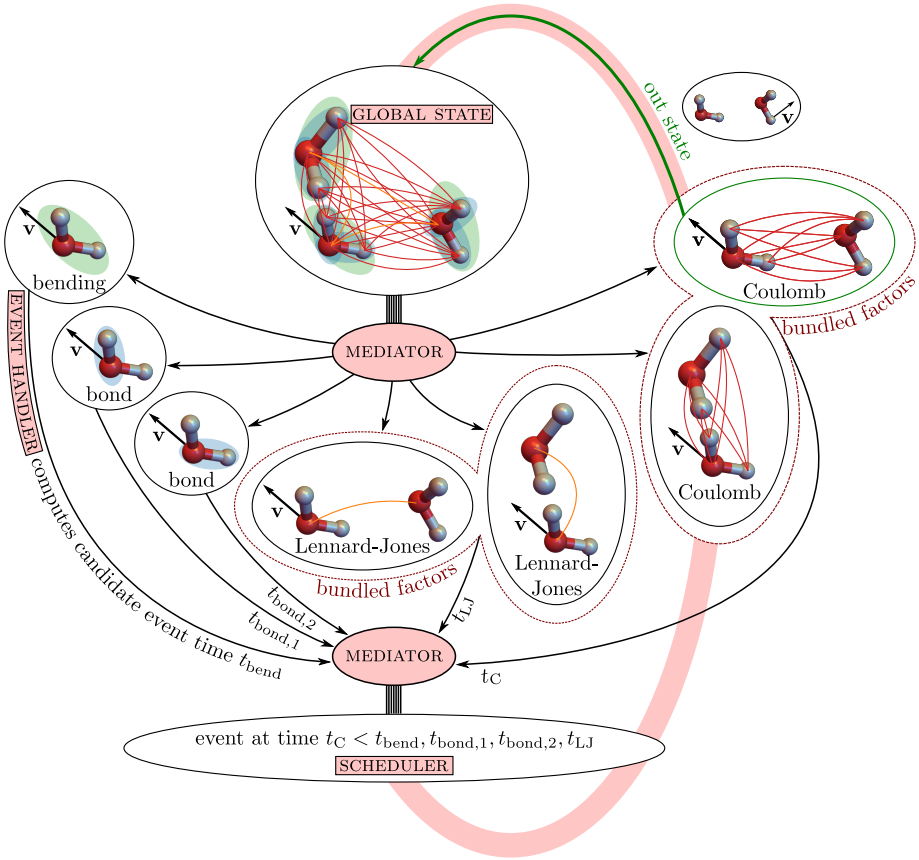


图 1：**JELLYFYSH** 我们马尔可夫链范式的实现。中介器将全局状态拆分为统计独立因子。各因子独立地传递候选事件时间，其中最早的时间决定下一个事件。长程相互作用的因子会被捆绑在一起，从而限制事件处理器的数量。中介器收集候选事件时间，再由调度器处理。触发事件的因子随后通过经由 中介器更新全局状态。

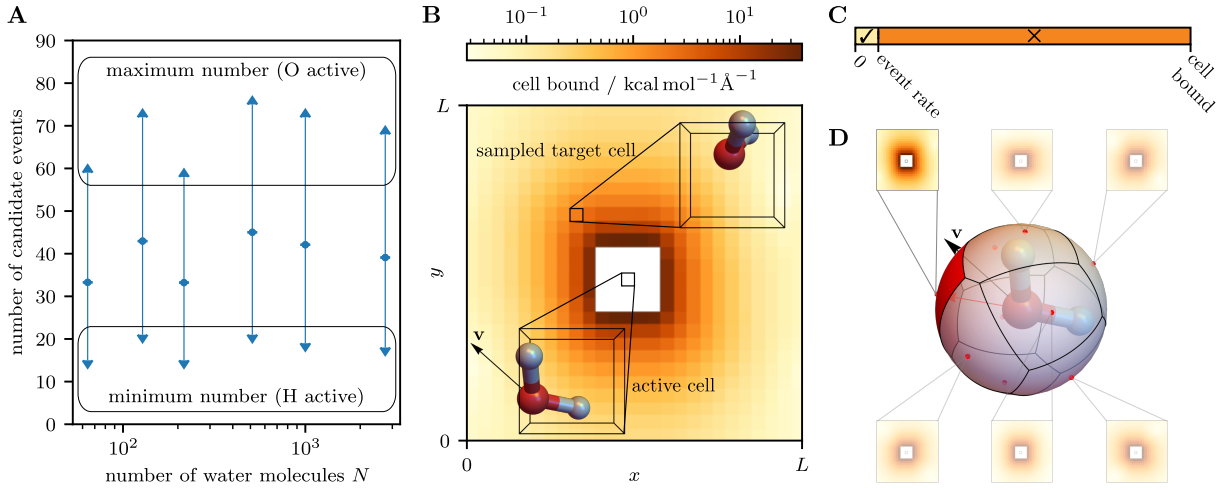


图 2：**每个事件的计算时间恒定的长程相互作用。(A)** 随着系统规模增大，候选事件（事件处理器）的数量保持不变。**(B)** Walker 表：根据目标单元相对于包含运动原子的活动单元的单元界限，对目标单元进行采样。**(C)** 单位球面上斐波那契向量对应的不同 Walker 表。活动原子根据最近向量获取单元界限。**(D)** 稀疏化过程根据活动单元和目标单元中分子的实际事件率，确认（√）或拒绝（×）该事件。

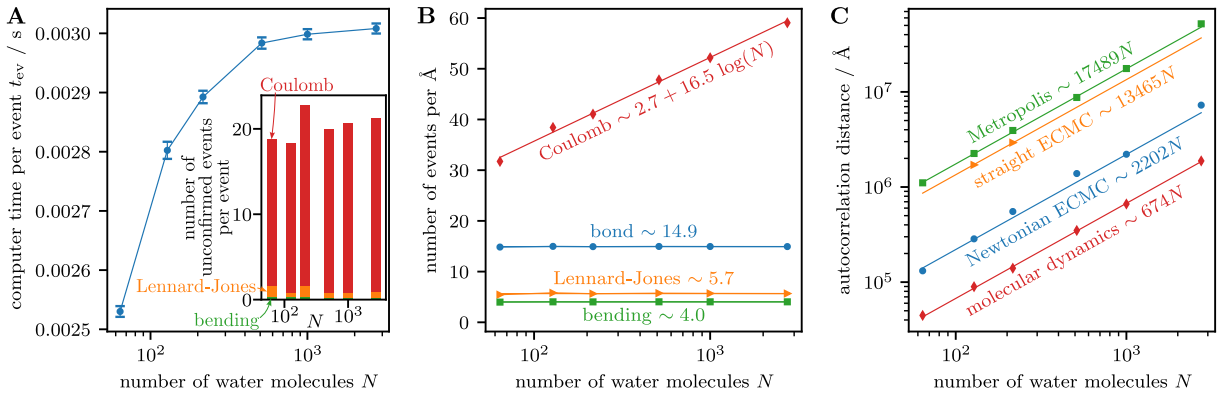


图 3：**SPC/Fw 水模型中的事件率和去相关。(A)** JELLYFYSH 中每个事件的计算时间。插图：不同因子类型下每个事件对应的未确认事件数量。**(B)** JELLYFYSH 中不同因子类型的事件率。**(C)** 不同采样算法下极化去相关所需的距离（对于分子动力学：每个时间步对所有原子的平均位移求和）。

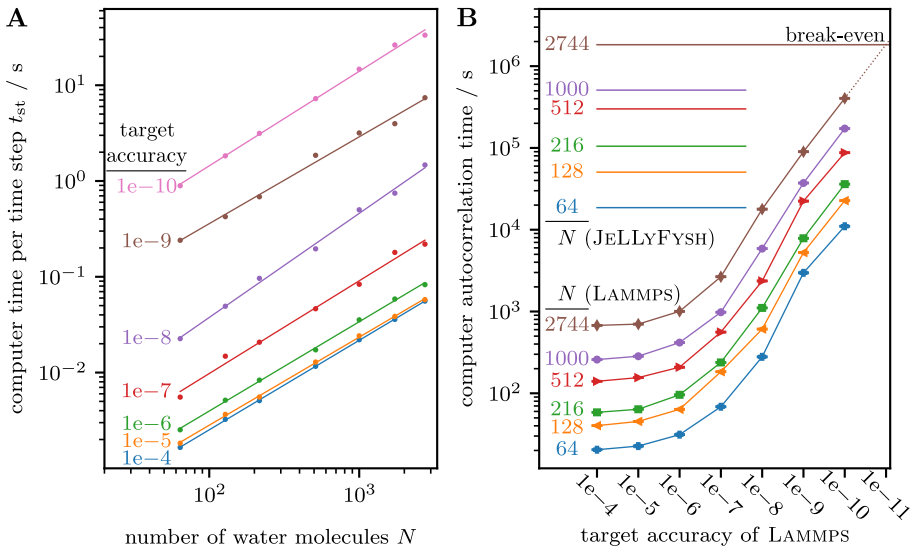


图 4：**LAMMPS–JELLYFYSH** 针对 SPC/Fw 水模型的基准测试。**(A)** LAMMPS 在其粒子-粒子-粒子网格求解器采用不同目标精度时，每步所需的计算机时间。**(B)** LAMMPS 用于使极化去相关的计算机时间取决于目标精度和水分子数量 N。JELLYFYSH 的精度可达机器精度。图中标出了盈亏平衡精度。

arXiv:2305.02979v2 [physics.chem-ph] 7 Jul 2023

补充材料：基于现代统计学的分子模拟：连续时间、连续空间、精确

Philipp H¨ollmer, A. C. Maggs, Werner Krauth*

*通信请联系；电子邮件：werner.krauth@ens.f r.

PDF 文件包含：

材料与方法

补充文本

图 S1

材料与方法

本节介绍本文研究的 SPC/Fw 水模型，并进一步说明不同采样算法所采用的模拟方案。最后，我们报告了对电极化时间序列的分析流程。

SPC/Fw 水模型

原子级柔性简单点电荷水模型 SPC/Fw 将水分子定义为由三个带电相互作用位点组成，分别代表氧原子和氢原子（*21*）。我们考虑立方盒中的正则系综，并施加周期性边界条件，即在给定温度$T \sim 300\,\mathrm{K}$下，边长为 L 的立方盒中包含 N 个水分子和 $N_a = 3N$ 个原子。在任意一个水分子 $i \in \{1, \ldots, N\}$内，分子内相互作用的

SPC/Fw模型由两个谐键势 $U^{i,\,1\text{键}}$ 和 $U^{i,\,2\text{键}}$ 组成，使O–H键长围绕其平衡键长发生波动。同样，谐弯曲势 U^{i}_{bend} 使H–O–H键角围绕平衡值波动。两个不同水分子 i 与 j 之间的分子间相互作用包括两个氧原子之间的 Lennard-Jones 势 $U^{ij}{}_{\text{LJ}}$，以及全部九对带电原子之间的库仑势 $U^{ij}{}_{\text{C}}$。分子间势明确包含所涉及的两个水分子的所有周期镜像之间的相互作用。全原子构型$\mathbf{x}$ 的总势能 U 是这些因子势之和:

$$U(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{N} \left[U^{i,1}_{\text{bond}}(\mathbf{x}) + U^{i,2}_{\text{bond}}(\mathbf{x}) + U^{i}_{\text{bend}}(\mathbf{x}) \right] + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{i-1} \left[U^{ij}_{\text{LJ}}(\mathbf{x}) + U^{ij}_{\text{C}}(\mathbf{x}) \right]. \tag{1}$$

键和 Lennard-Jones 因子势取决于两个原子位置；弯曲和库仑因子势分别取决于三个和六个原子位置 [另见参考文献（*28, Section V A*）]。SPC/Fw 水模型中不同势的经验参数列于参考文献（*21*）。

模拟方案——分子动力学

本文采用 LAMMPS（*45, 8*）2023年2月8日发布的功能版本，对 SPC/Fw 水模型进行分子动力学模拟。Lennard-Jones势采用球形截断。库仑势通过粒子-粒子粒子-网格求解器（*12*）处理。除非另有明确说明（例如图 4B），求解器的目标精度为 10^{-6}。库仑相互作用部分在离散倒易空间中处理，网格尺寸则根据特定全局电荷分布的解析误差估计（*40, 15, 41*）选取，以满足目标精度。通过使用时间可逆保测度Verlet积分器（*47*）积分正则系综的 Nos´e–Hoover 链运动方程（*46*）实现恒温。时间步长为 1 fs，温度在约 300 个时间步的时间跨度内弛豫。本文采用的这一 LAMMPS 分子

动力学模拟方案通过比较本文所有采样方法对 $N = 2$ SPC/Fw 水分子的数值结果进行了验证（见图 S1）。

模拟方案—Metropolis算法

我们使用 DL MONTE 软件包（。07 版）（*48, 39, 49*），结合可逆 Metropolis 算法（*25*）对 SPC/Fw 水模型的正则系综进行采样，并对软件仅作了少量修改，以输出电极化。Lennard-Jones势采用球形截断。库仑相互作用通过 Ewald 求和（*50*）处理，目标精度容差为 10^{-6}。本文中使用事件链蒙特卡罗算法进行的模拟每次只移动一个原子。为了直接比较可逆 Metropolis 算法与非可逆事件链蒙特卡罗算法的动力学（见图 3C），每次试探都会在一个以随机原子原位置为中心的提议立方体内，为该原子提出一个新位置。根据能量变化，按照通常的 Metropolis 准则接受新位置。模拟过程中，针对氢原子和氧原子分别调整提议立方体的大小，以达到 37% 的目标接受率。通过比较本文所有采样方法对 $N = 2$ 个 SPC/Fw 水分子的数值结果（见图 S1），验证了 DL MONTE 中这一 Metropolis 算法模拟方案。

模拟方案——事件链蒙特卡罗

我们在本文中开发了 JELLYFYSH（.0 版）*51, 32*，用于 SPC/Fw 水模型的事件链蒙特卡罗模拟。除了在 < 2.0 版本中实现的直线变体外，2.0 版还实现了广义牛顿事件链蒙特卡罗变体（详见补充文本）。我们采用公式（1）中的因子分解。具体而言，我们将两个水分子之间所有的电荷–电荷库仑相互作用归入单个因子中。理论随后预测，这些分子库仑因子所对应的事件数量将呈对数增长

（*28*）（这一点已在图 3B 中通过数值计算得到确认）。

直线事件链蒙特卡罗（用于图 3C）会定期将活动原子的单位速度$|\mathbf{v}_a| = 1$与坐标轴对齐。经过链时间 $\tau_{\text{chain}} = 0.2N$ (*52*) 后，我们会改变速度。在由因子 M触发的事件中，速度会转移给属于 M的另一个原子。对于包含两个以上原子的因子，会根据比例提升方案选择下一个活动原子（*27, 28*）。

牛顿事件链蒙特卡罗为每个原子分配一个速度标签，但每次只移动一个原子。初始化速度时，使活动原子在模拟期间的平均速率约为一：$\langle|\mathbf{v}_a|\rangle \approx 1$（详情见补充文本）。这之所以可行，是因为这些速度不像分子动力学中的速度那样具有运动学意义。物理温度只会重新缩放事件率 [（见补充文本中的公式 (5)）]。速度每隔较长的时间间隔 $\tau_{\text{chain}} = 10\,000N$重新采样一次。这是因为牛顿事件链蒙特卡罗在 $\tau_{\text{chain}} \to \infty$极限下最有效地旋转偶极子，而有限的 τ_{chain} 值则可确保不可约性（*53, 31*）。尽管我们的广义牛顿事件链蒙特卡罗可以在事件中考虑原子的一般质量矩阵，但我们将所有原子的质量设为相等。此时，涉及两个原子的因子 M 所触发的事件可以用确定性方式处理：两个相关原子的速度以及活动原子总是会改变。对于涉及两个以上原子的因子 M，我们采用一种随机方案，该方案对应于广义比例提升方案（见补充文本中的牛顿粒子对方案和牛顿广义方案）。

键因子的事件会被精确计算 [参见补充文本中的公式（6）]，而弯曲因子则采用分段线性界定势处理，随后进行泊松稀疏化过程 [参见（*32*，第 *4.4.5* 节）]。单元否决算法（*34*）将大多数分子库仑因子进行汇总，并依赖于跟踪分子质心的单元占据系统 [我们通常采用参考文献（*32*，第 *5.3.4* 节）中所述的设置]。非常接近

的分子对或单元占据系统中的多余分子采用分段线性界定势单独处理。10 个不同斐波那契向量的单元界（详见补充文本）通过改变一个单元中原子的位置以及另一个单元中偶极的位置进行估计。在此，偶极沿电荷–偶极库仑相互作用梯度的方向排列。事件率最大值乘以经验前因子即得到单元界。在模拟过程中，Walker 表中的单元界会根据活动原子的实际速度和电荷进行重新缩放。单元否决算法产生的事件通过泊松稀疏化过程进行确认，该过程将两个分子之间库仑相互作用的实际事件率与采样得到的单元界进行比较。为计算实际事件率，我们使用经过调节以达到机器精度的 Ewald 求和（*50*）来计算 9 对带电原子之间库仑势的梯度 [另见补充文本中的公式（5）]，且不对全局电荷分布作任何假设。我们还使用单元否决算法处理大多数 Lennard-琼斯因子，不过为与其他采样算法保持一致，会在最近邻镜像之外截断相互作用。我们仔细检查了另一种球形截断不会改变本文结果。用于 Lennard-琼斯相互作用的单元否决算法依赖于跟踪氧的单元占据系统。非常接近或多余的氧对直接处理 [参见补充文本中的公式（6）]。10 个不同斐波那契向量的单元界通过在两个单元中均匀改变氧的位置，并再次加入经验前因子进行估计。单元占据系统的参数，例如单元大小以及从单元否决算法中排除的邻近单元数量，经过调节以尽量减少计算机时间。经验法则是，选择不会产生任何多余水分子的最大可能单元，并排除两层单元，通常是一个不错的选择。

通过比较本文所有 $N = 2$ SPC/Fw 水分子的采样方法所得的数值结果，验证了 JELLY- FYSH 中直线型和牛顿事件链蒙特卡罗的这些模拟方案

（见图 S1）。

模拟方案——初始构型的创建

我们使用软件包 PLAYMOL (*54*)（2019 年 11 月 26 日的提交版本 67eb56c），在密度为 $\rho = 0.97\text{g cm}^{-3}$ 的条件下，创建数量从 $N = 64$ 到 $N = 2744$ 个 SPC/Fw 水分子的初始构型，其中氢的质量为 $m_H = 1.0079\,\text{Da}$，氧的质量为 $m_O = 15.999\,400\,1\,\text{Da}$。使用 LAMMPS，在压力为 $P = 1\text{atm}$ 的等温等压系综中进行分子动力学模拟，使初始构型达到平衡。与温控类似，压控通过 Verlet 积分器（*46, 47*）积分相应的 Nos´e–Hoover 链运动方程实现，时间步长为 1fs。由此得到用于正则系综模拟的初始构型；采用不同采样算法时，不同 N 的密度略有差异。我们确认，这些微小的密度变化不会影响本文的结果。

电极化分析

我们使用不同的采样算法对 SPC/Fw 水系统的电极化$\mathbf{P}$（或总电偶极矩$\mathbf{P} = \sum_{i=1}^{N}\mathbf{p}_i$，其中$\mathbf{p}_i$ 是水分子的分子偶极矩 i）进行采样。生成的“时间”序列$\mathbf{P}(t)$（其中，“时间” t 只有在分子动力学中才具有物理意义）给出了归一化自相关函数

$$\Phi_{\mathbf{P}}(\tau) = \frac{\langle \mathbf{P}(t)\cdot\mathbf{P}(t+\tau)\rangle_t}{\langle \mathbf{P}(t)\cdot\mathbf{P}(t)\rangle_t}, \tag{2}$$

其中，我们明确假设，对于 $t \to \infty$，$\langle\mathbf{P}\rangle = 0$。在正则系综中，每条轨迹的初始部分均不计入平衡平均值。我们在所有采样算法中均观察到指数衰减，并通过拟合指数函数 $\sim \exp(-\tau/\tau_\Phi)$ 来提取时间常数 τ_Φ 及其标准误差 [，另见参考文献（*21*）]。我们采用一种简单直接的并行化方法，将 Metropolis 算法和事件链蒙特卡洛算法分别运行 20 至 50 次独立模拟（其中 .....

运行次数随 N 增加）。对于每个 τ，我们随后计算中位数自相关函数 $\Phi_{\mathbf{P}}(\tau)$，并使用自助法估计其误差。然后在最小二乘拟合中考虑这些误差。

不同采样算法的自相关时间 τ_Φ 的单位分别为：分子动力学中的物理时间、Metropolis算法中的蒙特卡洛试验次数，以及事件链蒙特卡洛算法中的连续蒙特卡洛时间。作为衡量不同动力学效率的初步指标，我们比较自相关距离 d_Φ （见图3C）。它表示在每种采样方案中，原子移动的平均累积距离。由于在我们的事件链蒙特卡洛算法实现中，每次只有一个原子移动，因此可得 $d_\Phi^{\text{ECMC}} = \langle|\mathbf{v}_a|\rangle^{\text{ECMC}}\,\tau_\Phi^{\text{ECMC}}$，其中 $\langle|\mathbf{v}_a|\rangle^{\text{ECMC}}$ 是模拟过程中活动原子的平均速度。对于分子动力学，我们可以利用麦克斯韦–玻尔兹曼分布计算氢原子和氧原子的平均速度 $t \in \{\text{H},\text{O}\}$：

$$\langle|\mathbf{v}_t|\rangle^{\text{MD}} = \sqrt{\frac{8k_\text{B}T}{\pi m_t}}, \tag{3}$$

由此得到 $d_\Phi^{\text{MD}} = N(2\langle|\mathbf{v}_\text{H}|\rangle^{\text{MD}} + \langle|\mathbf{v}_\text{O}|\rangle^{\text{MD}})\;\tau_{\text{MD}\Phi}$。在 Metropolis算法中，每次试验都会为一个随机原子采样一个随机位移向量 $\mathbf{d}_t = [\text{ran}(-\delta_t,\delta_t),\text{ran}(-\delta_t,\delta_t),\text{ran}(-\delta_t,\delta_t)]^T$，其中 δ_t 针对氧原子和氢原子 $t \in \{\text{H},\text{O}\}$分别独立调节，以便以概率 $p \approx 0.37$接受该位移。我们可以计算采样位移向量的平均长度$\langle|\mathbf{d}_t|\rangle^{\text{Met}}$，即

$$\langle|\mathbf{d}_t|\rangle^{\text{Met}} = \frac{1}{8\delta_t^3}\int_{-\delta_t}^{\delta_t}\mathrm{d}x\int_{-\delta_t}^{\delta_t}\mathrm{d}y\int_{-\delta_t}^{\delta_t}\mathrm{d}z\,\sqrt{x^2+y^2+z^2} \approx 0.961\,\delta_t. \tag{4}$$

对于这项效率度量，忽略拒绝概率与位移之间的相关性，可得 $d_\Phi^{\text{Met}} = p\,(2\langle|\mathbf{d}_\text{H}|\rangle^{\text{Met}}/3 + \langle|\mathbf{d}_\text{O}|\rangle^{\text{Met}}/3)\;\tau_\Phi^{\text{Met}}$。

最后，我们将自相关距离（见图 3C）、事件率（见图 3B）以及 JELLYFYSH 中每个事件的计算时间（见图 3A）结合起来，得出了广义牛顿事件链蒙特卡罗算法的计算机自相关时间（见图 4B）。

同样地，对于粒子-粒子-粒子网格求解器的不同目标精度，我们测量了 LAMMPS 中分子动力学每个时间步长的计算机时间（见图 4A）。随后，将其与以时间步长数计的自相关时间相结合。

补充文本

在这篇补充文本中，我们将牛顿事件链蒙特卡罗推广到依赖任意数量原子的光滑因子势。我们进一步证明，该算法满足必要的全局平衡条件。最后，我们报告了在单位球面上生成斐波那契向量的方法。

广义牛顿事件链蒙特卡罗

牛顿事件链蒙特卡罗最初是针对硬球模型提出的，该模型包含特殊的、逐步变化的二体因子势（*29*）。在各种事件链蒙特卡罗变体中，研究表明，它能更快地摆脱稀疏硬圆盘堆积（*53*），并能在系留硬圆盘偶极子中产生良好的旋转动力学（*31*）。本文证实了它在 SPC/Fw 水分子的旋转动力学模拟中的优越性，但这需要将其推广到依赖任意数量原子位置的光滑因子势。

我们遵循最初将非可逆事件链蒙特卡罗介绍为提升连续时间马尔可夫过程 (20) [另见参考文献 (55) 中作为分段确定性马尔可夫过程的表述]。对于 N_a 三维原子的牛顿事件链蒙特卡罗，提升框架 (56, 57) [另见参考文献 (24) 和 (58, 附录 A)]将物理全原子构型 $\mathbf{x}$ 扩展为 $(\mathbf{x}, \mathbf{v}\ i)$，其中辅助提升变量分别表示全原子速度 $\mathbf{v}$ 和活动标签 i。因此，物理样本空间 $\mathbf{x} \in \Omega$ 扩展为提升样本空间 $(\mathbf{x}, \mathbf{v}\ i) \in \widehat{\Omega} = \Omega \times \mathcal{V}^{3N_a}(E_{\text{kin}}) \times \mathcal{N}$，其中 $\mathcal{N} = \{1 \dots N_a\}$原子索引集合，且 $\mathcal{V}^{3N_a}(E_{\text{kin}}) = \{\mathbf{v} \in \mathbb{R}^{3N_a} : \mathbf{v}^T \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{v} = 2E_{\text{kin}}\}$，其中 $\mathbf{M}$ 为正定对称质量矩阵，总动能为 E_{kin}。该马尔可夫过程以...为目标

提升的平稳分布 $\hat{\pi}(\mathbf{x},\ \mathbf{v}\ i) = \pi(\mathbf{x}) \times \mu_{\mathcal{V}}(\mathbf{v}) \times \mu_{\mathcal{N}}(i)$，其分解为因子化的玻尔兹曼分布 $\pi(\mathbf{x}) \propto \exp[-\beta U(\mathbf{x})] = \prod_M \exp[-\beta U_M(\mathbf{x})]$, 以及均匀分布 $\mu_{\mathcal{V}}(\mathbf{v})$（定义在 $\mathcal{V}^{3N_a}$ 上）和 $\mu_{\mathcal{N}}(i)$（定义在 $\mathcal{N}$ 上）。

给定时刻 t_0 的一个提升构型（$\mathbf{x}(t_0)$,$\mathbf{v}(t_0)$ i），牛顿事件链蒙特卡罗以恒定速度 $\mathbf{v}_i = \mathbf{v}_i(t_0)$，从活动原子 i 的位置 $\mathbf{x}_i(t_0)$ 出发，使其持续运动，直至时刻 $t_{\text{ev}} > t_0$ 发生一个事件并中断运动：$\mathbf{x}_i(t) = \mathbf{x}_i(t_0) + \mathbf{v}_i(t - t_0)$，适用于 $t_0 <= t < t_{\text{ev}}$。此时，全原子速度 $\mathbf{v}$ 中所有其他原子 $j \neq i$ 的速度 $\mathbf{v}^j$ 仅是假设性的，也就是说，只是标签。依赖时间的事件率$\lambda(t)$，即中断活动原子 i 的分段确定性运动的概率密度，由各因子的事件率之和 $\lambda_M(t)$ 给出：

$$\lambda(t) = \sum_M \lambda_M(t) = \sum_M \beta \max\left[0, \boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}_i} U_M\left(\mathbf{x}(t)\right) \cdot \mathbf{v}_i\right]. \tag{5}$$

每个因子 M 都可以视为在统计上相互独立。每个因子都会根据其因子事件率 $\lambda_M(t)$ 随机生成一个候选事件时间 $t_{\text{ev},M}$，该过程为非齐次泊松过程（即只有当活动原子的运动实际改变因子势 U_M 时，事件率才非零）：

$$\text{ran}_M(0,1) = \exp\left[-\int_{t_0}^{t_{\text{ev},M}} \lambda_M(t)\,\mathrm{d}t\right]. \tag{6}$$

这里，$\text{ran}_M(0,\ 1)$ 是从 0 到 1 之间抽取的均匀分布随机数，每个因子 M 都分别抽取一个。在式（6）中，活动原子以其速度$\mathbf{v}_i$ 自 t_0 运动时，因子势 U_M的累积增量在时刻 $t_{\text{ev},\ M}$等于一个均值为 $1/\beta$ 的指数分布随机数。如果根据式（6）计算 $t_{\text{ev},\ M}$ 很繁琐甚至不可能，泊松稀疏化过程或许可以生成候选事件时间（*36*）。

在事件时间 $t_{\text{ev}} = \min_M t_{\text{ev},\ M}$，活动原子 i 的运动在提升构型 $(\mathbf{x} = \mathbf{x}(t_{\text{ev}}),\ \mathbf{v}\ i)$ 处中断。事件会改变提升变量，并设定初始

提升构型 $(\mathbf{x},\ \mathbf{v}',\ j)$，作为分段确定性马尔可夫过程中的下一段的初始构型。该事件由唯一的事件因子 $M_{\text{ev}} = \arg\min_M t_{\text{ev},\ M}$ 实现。广义牛顿事件链蒙特卡罗在时间 t_{ev} 通过沿事件因子势能梯度方向施加力踢，提出对全原子速度 $\mathbf{v} \to \mathbf{v}'$ 的更新：

$$\mathbf{v}' = \mathbf{v} - 2\,\frac{\mathbf{v}^T \cdot \boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}} U_{M_{\text{ev}}}}{(\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}} U_{M_{\text{ev}}})^T \cdot \mathbf{M}^{-1} \cdot \boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}} U_{M_{\text{ev}}}}\,\mathbf{M}^{-1} \cdot \boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}} U_{M_{\text{ev}}}. \tag{7}$$

这次力踢保持动能 $2E_{\text{kin}} = \mathbf{v}^T \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{v}$ 不变，连续施加两次则会得到原始$\mathbf{v}$ (*59*)。事件因子势能仅作用于一小部分原子子系综 $k \in M_{\text{ev}}$，因此只有这些参与原子的速度 $\mathbf{v}_k$ 可能发生改变。若采用单位质量矩阵$\mathbf{M} = \mathbf{I}$这一简单选择，式（7）可写为

$$\mathbf{v}'_k = \mathbf{v}_k - 2\,\frac{\sum_{j \in M_{\text{ev}}} \mathbf{v}_j^T \cdot \boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}_j} U_{M_{\text{ev}}}}{\sum_{j \in M_{\text{ev}}} \left|\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}_j} U_{M_{\text{ev}}}\right|^2}\,\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}_k} U_{M_{\text{ev}}}. \tag{8}$$

在牛顿事件链蒙特卡罗中，任意时刻只有一个活动原子以其速度运动。发生事件时，它必须从事件因子中选择下一个活动原子 $k \in M_{\text{ev}}$。它还需选择根据式（7）改变所有参与原子的速度$\mathbf{v} \to \mathbf{v}'$，或保持全原子速度不变$\mathbf{v} \to \mathbf{v}$。广义牛顿事件链蒙特卡罗提供了两种处理事件的方案。牛顿通用 方案适用于一般质量矩阵 $\mathbf{M}$ 以及依赖任意数量原子的因子。牛顿成对方案则仅适用于距离依赖的成对势和单位质量矩阵$\mathbf{M} = \mathbf{I}$。

在牛顿广义方案中，提升变量的每种可能取值（k，$\mathbf{v}'$）或（k，$\mathbf{v}$）的概率分别为 $\max[0, -\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}_k} U_{M_{\text{ev}}} \cdot \mathbf{v}'_k]/C$ 和 $\max[0, -\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}_k} U_{M_{\text{ev}}} \cdot \mathbf{v}_k]/C$。这里，$C$ 是一个共同的归一化因子。如果不施加力踢，且$\mathbf{v}$保持不变，那么活动原子总会改变，因为在事件发生时，因子事件率为正 [见公式（5）和（6）]。同样，如果事件因子势能仅取决于单个原子（如外势），则总会施加力踢。

对于两个原子 a和 b之间的距离依赖成对势 $U_{M_{\text{ev}}} = U_{M_{\text{ev}}}(|\mathbf{x}_a - \mathbf{x}_b|)$，在牛顿成对方案中，若质量矩阵为单位质量矩阵 $\mathbf{M} = \mathbf{I}$，我们也可以利用其固有的平移不变性，以确定性方式处理该事件。我们总是施加公式（8）中的力踢，同时修改$\mathbf{v}_a$ 和 $\mathbf{v}_b$，并且总是改变事件因子中的活动原子。在这种情况下，公式（8）等价于两个等质量粒子之间的一次弹性牛顿碰撞；这一替代方案恢复了硬球模型下牛顿事件链蒙特卡罗的原始表述（*29*）。

全原子构型 $\mathbf{x}$ 的样本可用于计算可观测量，并按周期性时间间隔采集（*29*）。此外，牛顿事件链蒙特卡罗需要按周期性时间间隔 τ_{chain}重新采样全原子速度 $\mathbf{v}$ 和活动原子 i，以确保其不可约（*31*）。我们分别从各自的平稳分布$\mu_{\mathcal{V}}$（$\mathbf{v}$）和 $\mu_{\mathcal{N}}$（i）中采样 $\mathbf{v}$ 和 i。对于 $\mathbf{v}$，这等价于从均值为 $\boldsymbol{\mu} = \mathbf{0}$、协方差矩阵为 $\boldsymbol{\Sigma} = \mathbf{M}^{-1}$ 的多元高斯分布中采样，然后对总速度$\mathbf{1}^T \cdot \mathbf{v} \to 0$ 和 $\mathbf{v}^T \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{v} \to 2E_{\text{kin}}$进行修正。活动标签 i 从集合$\mathcal{N} = \{1 \dots N_a\}$中均匀采样。

广义牛顿事件链蒙特卡罗的正确性证明 为了证明牛顿事件链蒙特卡罗算法对于一般光滑相互作用的正确性，我们必须证明全局平衡条件得到满足。流入任意提升构型（$\mathbf{x}$，$\mathbf{v}$ i） $\in \Omega$ 的总概率流由物理流$\mathcal{F}_{\text{phys}}$（$\mathbf{x}$，$\mathbf{v}$ i）和提升流 $\mathcal{F}^{\text{lift}}$（$\mathbf{x}$，$\mathbf{v}$ i）组成，并且必须等于其统计权重 $\hat{}\pi$（$\mathbf{x}$，$\mathbf{v}$ i）：

$$\hat{\pi}(\mathbf{x}, \mathbf{v}, i) = \mathcal{F}^{\text{phys}}(\mathbf{x}, \mathbf{v}, i) + \mathcal{F}^{\text{lift}}(\mathbf{x}, \mathbf{v}, i). \tag{9}$$

流入（$\mathbf{x}$，$\mathbf{v}$ i）的物理流，源自活动原子 i的连续运动；该运动未被事件中断，事件率由式 (5) 给出。令 $\mathbf{x}' = (\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i -$

$\mathbf{v}_i \mathrm{d}t, \ldots, \mathbf{x}_{N_a})$，我们得到

$$\begin{aligned}\mathcal{F}^{\text{phys}}(\mathbf{x},\mathbf{v},i) &= \hat{\pi}(\mathbf{x}',\mathbf{v},i)\left\{1-\beta\sum_M \max\left[0,\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}_i'}U_M\cdot\mathbf{v}_i\right]\right\}\\ &= \hat{\pi}(\mathbf{x},\mathbf{v},i)\left\{1-\beta\sum_M \max\left[0,-\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}_i}U_M\cdot\mathbf{v}_i\right]\right\}\\ &=: \hat{\pi}(\mathbf{x},\mathbf{v},i)+\sum_M \mathcal{F}_M^{\text{phys}}(\mathbf{x},\mathbf{v},i),\end{aligned} \tag{10}$$

其中，第二行利用了因子化 Metropolis 筛选器的细致平衡性质，该性质给出了式 (5) 中的事件率，并使所有因子可以视为统计独立的（*20*）。流入 $(\mathbf{x},\mathbf{v}\ i)$ 的提升流，源自具有不同提升变量$\mathbf{v}'$ 和 j、但构型相同$\mathbf{x}$的提升构型 $(\mathbf{x},\mathbf{v}',j)$ 的运动被中断：

$$\begin{aligned}\mathcal{F}^{\text{lift}}(\mathbf{x},\mathbf{v},i) &= \beta\sum_M\sum_{j\in\mathcal{N}}\int_{\mathcal{V}^{3N_a}(E_{\text{kin}})}\mathrm{d}^{3N_a}\mathbf{v}'\,\hat{\pi}(\mathbf{x},\mathbf{v}',j)\max\left[0,\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}_j}U_M\cdot\mathbf{v}_j'\right]p^M_{(\mathbf{v}',j),(\mathbf{v},i)}\\ &=: \sum_M \mathcal{F}_M^{\text{lift}}(\mathbf{x},\mathbf{v},i).\end{aligned} \tag{11}$$

这里，$p_{(\mathbf{v}',j),(\mathbf{v}\ i)}$ 表示将提升变量 $(\mathbf{v}',j)$ 改变为 $(\mathbf{v}\ \ i)$ 的概率。对于每个因子M，式 (11) 中的提升流 $\mathcal{F}_M^{\text{lift}}(\mathbf{x},\mathbf{v}\ \ i)$ 恰好抵消式 (10) 中的物理流 $\mathcal{F}_M^{\text{phys}}(\mathbf{x},\mathbf{v}\ \ i)$，从而满足式 (9) 中的全局平衡条件。一种简单但效率低下的解法，是在事件发生时仅反转活动原子 i 的速度，同时保持其活动状态：$p^M_{(\mathbf{v}',j),(\mathbf{v}\ i)} = \delta_{ij}\,\delta^{(3)}(\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_i')$。

我们介绍了两种用于广义牛顿事件链蒙特卡罗中事件内提升变量更新的方案。第一种随机牛顿一般方案适用于事件因子上具有任意数量原子的情况。第二种确定性牛顿成对方案则利用了距离依赖的成对势的平移不变性。对于牛顿——

一般方案中，我们得到

$$
\begin{aligned}
p^{M}_{(\mathbf{v}',j),(\mathbf{v},i)} =& \frac{\max\left[0, -\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}_i} U_M \cdot \mathbf{v}_i\right]}{C} \Bigg[\\
& \delta^{(3N_a)} \left(\mathbf{v} - \mathbf{v}' + 2 \, \frac{(\mathbf{v}')^T \cdot \boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}} U_M}{(\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}} U_M)^T \cdot \mathbf{M}^{-1} \cdot \boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}} U_M} \, \mathbf{M}^{-1} \cdot \boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}} U_M \right) \\
& + \delta^{(3N_a)} \left(\mathbf{v} - \mathbf{v}' \right) \Bigg] \\
=& \frac{\max\left[0, -\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}_i} U_M \cdot \mathbf{v}_i\right]}{C} \Bigg[\\
& \delta^{(3N_a)} \left(\mathbf{v}' - \mathbf{v} + 2 \, \frac{\mathbf{v}^T \cdot \boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}} U_M}{(\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}} U_M)^T \cdot \mathbf{M}^{-1} \cdot \boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}} U_M} \, \mathbf{M}^{-1} \cdot \boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}} U_M \right) \\
& + \delta^{(3N_a)} \left(\mathbf{v}' - \mathbf{v} \right) \Bigg],
\end{aligned}
\tag{12}
$$

其中第一项施加力踢，而第二项不施加。根据必要条件

$$
1 = \sum_{k \in \mathcal{N}} \int_{\mathcal{V}^{3N_a}(E_{\text{kin}})} \mathrm{d}^{3N_a}\mathbf{v} \, p^{M}_{(\mathbf{v}',j),(\mathbf{v},k)},
\tag{13}
$$

可得

$$
\begin{aligned}
C =& \sum_{k \in \mathcal{N}} \Bigg\{ \max\left[0, -\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}_k} U_M \cdot \left(\mathbf{v}'_k - 2 \frac{(\mathbf{v}')^T \cdot \boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}} U_M}{(\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}} U_M)^T \cdot \mathbf{M}^{-1} \cdot \boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}} U_M} \left(\mathbf{M}^{-1} \cdot \boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}} U_M \right)_k \right) \right] \\
& + \max\left[0, -\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}_k} U_M \cdot \mathbf{v}'_k\right] \Bigg\} \\
=& \sum_{k \in \mathcal{N}} \Bigg\{ \max\left[0, \boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}_k} U_M \cdot \left(\mathbf{v}'_k - 2 \frac{(\mathbf{v}')^T \cdot \boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}} U_M}{(\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}} U_M)^T \cdot \mathbf{M}^{-1} \cdot \boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}} U_M} \left(\mathbf{M}^{-1} \cdot \boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}} U_M \right)_k \right) \right] \\
& + \max\left[0, \boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}_k} U_M \cdot \mathbf{v}'_k\right] \Bigg\}.
\end{aligned}
\tag{14}
$$

这里，第二种改写是通过将平凡等式表示为

$$
\mathbf{v}^T \cdot \boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}} U_M + \left(\mathbf{v} - 2 \frac{\mathbf{v}^T \cdot \boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}} U_M}{(\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}} U_M)^T \cdot \mathbf{M}^{-1} \cdot \boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}} U_M} \mathbf{M}^{-1} \cdot \boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}} U_M \right)^T \cdot \boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}} U_M = 0
\tag{15}
$$

表示为对 $k \in \mathcal{N}$ 求和，并将正项和负项分别分组。在$p^{M}_{(\mathbf{v}',j),\ (\mathbf{v}\ i)}$ 中的归一化因子 C 对于每个可能的下一个活动原子 i都相同。因为

由于式（12）中的 $\delta^{(3N_a)}$函数，归一化因子 C 也可以通过将式（14）中的$\mathbf{v}' \to \mathbf{v}$ 替换为力踢后的速度$\mathbf{v}$ 来表示。这得到

$$\begin{aligned}
\mathcal{F}_M^{\text{lift}}(\mathbf{x},\mathbf{v},i) &= \beta\,\hat{\pi}(\mathbf{x},\mathbf{v},i)\max\left[0,-\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}_i}U_M\cdot\mathbf{v}_i\right]\frac{1}{C}\sum_{j\in\mathcal{N}}\Bigg\{ \\
&\qquad \max\left[0,\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}_j}U_M\cdot\left(\mathbf{v}_j-2\frac{\mathbf{v}^T\cdot\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}}U_M}{(\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}}U_M)^T\cdot\mathbf{M}^{-1}\cdot\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}}U_M}\left(\mathbf{M}^{-1}\cdot\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}}U_M\right)_j\right)\right] \\
&\qquad +\max\left[0,\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}_j}U_M\cdot\mathbf{v}_j\right]\Bigg\} \\
&= \beta\,\hat{\pi}(\mathbf{x},\mathbf{v},i)\max\left[0,-\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}_i}U_M\cdot\mathbf{v}_i\right] \\
&= -\mathcal{F}_M^{\text{phys}}(\mathbf{x},\mathbf{v},i),
\end{aligned} \tag{16}$$

其中我们利用了速度 $\mathbf{v}$ 和活动标签 i 分别在各自的样本空间 $\mathcal{V}^{3N_a}(E_{\text{kin}})$ 和 $\mathcal{N}$ 上均匀分布这一事实。式（16）证明了，本文提出的用于在事件中通过一般因子势更新提升变量的牛顿广义方案满足式（9）的全局平衡条件。反射式（*23*）和前向式（*30*）事件链蒙特卡罗变体同样可以推广到依赖任意数量原子的因子势。

对于距离依赖的成对势和单位质量矩阵$\mathbf{M}=\mathbf{I}$的牛顿成对方案，我们得到

$$\begin{aligned}
p^M_{(\mathbf{v}',j),(\mathbf{v},i)} &= \begin{cases}\delta^{(3N_a)}\left(\mathbf{v}-\mathbf{v}'+2\,\frac{(\mathbf{v}')^T\cdot\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}}U_M}{(\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}}U_M)^T\cdot\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}}U_M}\,\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}}U_M\right) & \text{if } i,j\in M \text{ and } i\neq j,\\ 0 & \text{otherwise,}\end{cases} \\
&= \begin{cases}\delta^{(3N_a)}\left(\mathbf{v}'-\mathbf{v}+2\,\frac{\mathbf{v}^T\cdot\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}}U_M}{(\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}}U_M)^T\cdot\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}}U_M}\,\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}}U_M\right) & \text{if } i,j\in M \text{ and } i\neq j,\\ 0 & \text{otherwise.}\end{cases}
\end{aligned} \tag{17}$$

借助 $i,\ j \in M$ 和 $i \neq j$，这将产生

$$\begin{aligned}\mathcal{F}_M^{\text{lift}}(\mathbf{x},\mathbf{v},i) &= \beta\,\hat{\pi}(\mathbf{x},\mathbf{v},i)\max\left[0, \boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}_j}U_M\cdot\left(\mathbf{v}_j - 2\frac{\mathbf{v}^T\cdot\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}}U_M}{(\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}}U_M)^T\cdot\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}}U_M}\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}_j}U_M\right)\right]\\ &= \beta\,\hat{\pi}(\mathbf{x},\mathbf{v},i)\max\left[0, \boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}_j}U_M\cdot\mathbf{v}_j - 2\frac{\mathbf{v}_i^T\cdot\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}_i}U_M + \mathbf{v}_j^T\cdot\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}_j}U_M}{\left|\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}_i}U_M\right|^2+\left|\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}_j}U_M\right|^2}\left|\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}_j}U_M\right|^2\right]\\ &= \beta\,\hat{\pi}(\mathbf{x},\mathbf{v},i)\max\left[0, -\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}_i}U_M\cdot\mathbf{v}_i\right]\\ &= -\mathcal{F}_M^{\text{phys}}(\mathbf{x},\mathbf{v},i).\end{aligned} \tag{18}$$

这里，我们再次使用了$\mathbf{v}$ 和 i 的均匀分布以及平移不变性 $\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}_i}U_M = -\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}_j}U_M$。因此，牛顿成对方案也满足公式（9）的全局平衡条件。我们注意到，它始终应用力踢。

斐波那契向量

此前，单元否决算法仅用于事件链蒙特卡罗的直线变体（*34, 28, 32*）。单个活动原子的有限个可能速度 $\mathcal{D}$ 允许为每个速度$\mathbf{v}_a \in \mathcal{D}$建立一个 Walker 表。例如，对于活动原子 a 与位于 $\mathbf{x}_a$ 和 $\mathbf{x}_b$处的另一个原子 b 之间的因子对势能，$U_M(\mathbf{x}) = U_M(\mathbf{x}_a, \mathbf{x}_b)$，Walker 表中单元对 $\mathcal{C}_a$ 和 $\mathcal{C}_b$ 的每个单元界限 $q_M^{\text{cell}}(\mathcal{C}_a, \mathcal{C}_b, \mathbf{v}_a)$ 都可以写成

$$q_M^{\text{cell}}(\mathcal{C}_a,\mathcal{C}_b,\mathbf{v}_a) = \max_{\mathbf{x}_a\in\mathcal{C}_a,\mathbf{x}_b\in\mathcal{C}_b}\beta\max\left[0,\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}_a}U_M(\mathbf{x}_a,\mathbf{x}_b)\cdot\mathbf{v}_a\right]. \tag{19}$$

原则上，必须为每一种速度$\mathbf{v}_a \in \mathcal{D}$ 以及活动原子可能所在的每个单元 $\mathcal{C}_a$ 预先计算一张 Walker 表。平移不变性等对称性（例如因子势的平移不变性）可以大幅减少所需的 Walker 表数量（*28*）。在直线事件链蒙特卡罗模拟过程中，根据当前活动原子所在的单元及其速度确定相应的 Walker 表。将式（19）推广到更复杂的因子十分直接。例如，为了处理 SPC/Fw 水模型中两个水分子之间的库仑相互作用，可以改变包含活动原子的水分子的位置和取向

，而另一分子的位置和取向则在 $\mathcal{C}_a$ 中改变。从实际角度来看，单元界 $q_M^{\text{cell}}(\mathcal{C}_a, \mathcal{C}_b)$ 通常不会精确计算，而是采用近似值，例如考虑有限组位置$\mathbf{x}_a \in \mathcal{C}_a$ 和 $\mathbf{x}_b \in \mathcal{C}_b$，并加入一个修正乘法因子（*32*）。只要近似的单元界限满足 $\tilde{q}_M^{\text{cell}}(\mathcal{C}_a, \mathcal{C}_b, \mathbf{v}_a) \geq q_M^{\text{cell}}(\mathcal{C}_a, \mathcal{C}_b, \mathbf{v}_a)$，泊松稀疏化过程（*36*）就能修正任何 高估。不过， $\tilde{q}_M^{\text{cell}}(\mathcal{C}_a, \mathcal{C}_b, \mathbf{v}_a)$ 的质量会影响性能，因为在单元否决算法中，较高的单元界限会导致单位距离内出现更多事件，而这些事件都必须通过计算实际事件率来确认。

式（19）中连续空间固有的离散化可以转换为连续速度空间，例如，这种形式便出现在牛顿事件链蒙特卡罗方法中。考虑二维单位球面上的有限个单位向量 $\hat{\mathbf{v}}_d$ ，并设 $\mathcal{V}_d$ 为在某个距离函数下与之对应的沃罗诺伊单元。随后，我们可以形式化地计算每个沃罗诺伊单元的单元界，得到如下结果：

$$q_M^{\text{cell}}(\mathcal{C}_a, \mathcal{C}_b, \mathcal{V}_a) = \max_{\mathbf{x}_a \in \mathcal{C}_a, \mathbf{x}_b \in \mathcal{C}_b, \mathbf{v}_a \in \mathcal{V}_a} \beta \max\left[0, \boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{x}_a} U_M(\mathbf{x}_a, \mathbf{x}_b) \cdot \mathbf{v}_a\right]. \tag{20}$$

这些结果用于预先计算每个 Voronoi 单元 $\mathcal{V}_a$ 以及每个单元 $\mathcal{C}_a$的 Walker 表，其中对称性可能再次大幅减少实际所需的表的数量。在牛顿事件链蒙特卡罗模拟过程中，通过确定当前活动原子所在的单元以及其归一化速度$\mathbf{v}_a/|\mathbf{v}_a|$所对应的 Voronoi 单元，来确定相关的 Walker 表。随后，我们可以通过将相关 Walker 表中的所有单元界限乘以 $|\mathbf{v}_a|$，将其修正为活动原子的实际速度。

在本文中，作为概念验证，我们通过兰伯特圆柱等积投影将广义斐波那契格映射到二维单位球面上，以生成 D 单位向量$\hat{\mathbf{v}}_d^{\text{fib}}$：

$$\hat{\mathbf{v}}_d^{\text{fib}} = \left(\cos\phi_d \sin\theta_d, \sin\phi_d \sin\theta_d, \cos\theta_d\right)^T, \tag{21}$$

其中 $0 \le d < D$ 且

$$\begin{aligned} \phi_d &= \frac{2\pi d}{\varphi}, \\ \theta_d &= \arccos\left(1 - \frac{2(d+\varepsilon)}{D-1+2\varepsilon}\right), \end{aligned} \tag{22}$$

采用黄金比例 $\varphi = (1+\sqrt{5})/2$ (*60, 61, 62*)。参数$\varepsilon = 0.36$ 的经验选取可优化斐波那契向量 $\hat{\mathbf{v}}_d$的平均最近邻距离。为构造沃罗诺伊单元 $\mathcal{V}_d$，我们使用计算速度较快的余弦距离函数。公式（21）和（22）能够高效生成任意数量、分布近似均匀的斐波那契向量。然而，对于一般速度 $\mathbf{v}_a$ ，不存在从其到最近斐波那契向量 $\hat{\mathbf{v}}_d$的高效逆映射。这在本文中并不是问题，因为我们选择的 $D = 10$ 较小。此时，可以通过穷举法找到 $\hat{\mathbf{v}}_d$。如果必须使用大得多的 D，则可以考虑二维单位球面上的其他点配置（*62, 63*）。对于本文中的均匀 SPC/Fw 水系统，Walker 表并不强烈依赖于相应的斐波那契向量。然而，对速度空间进行适当离散化会影响牛顿事件链蒙特卡罗在非均匀系统中的性能。

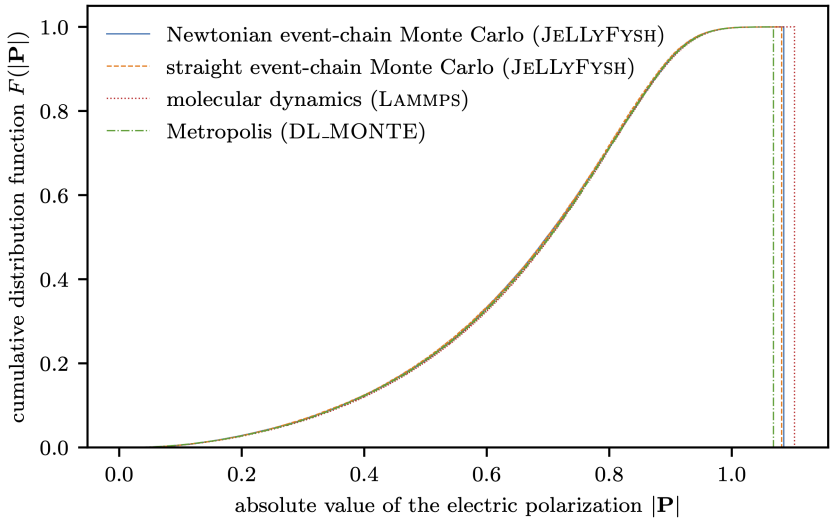


图 S1：**SPC/Fw 水模型的验证**。边长为 $L = 20$ ˚A 的立方盒中 $N = 2$ 个 SPC/Fw 水分子电极化绝对值的累积分布函数。不同采样方法的模拟方案详见材料与方法。