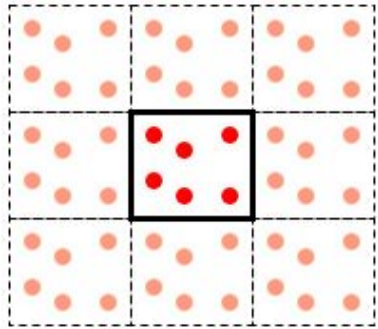


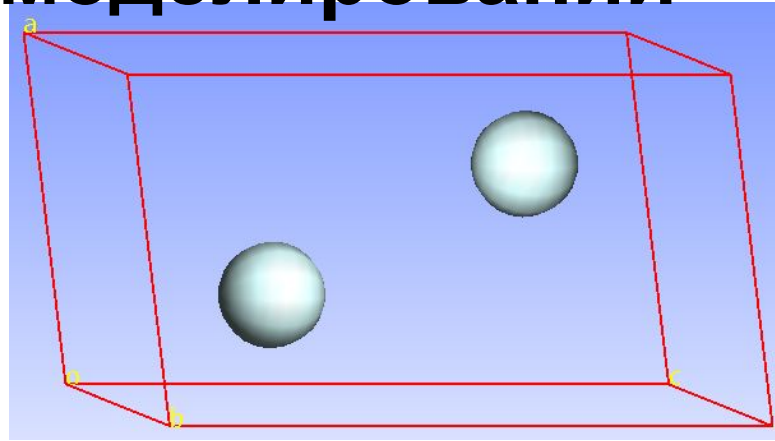
# **Понятие о расчетной ячейке при МД моделировании. Граничные условия.**

---

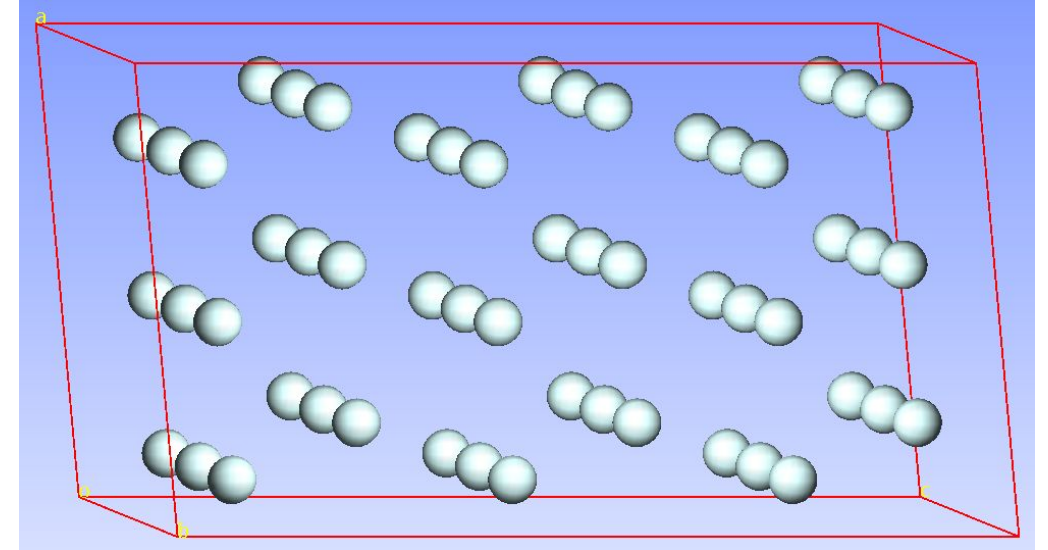
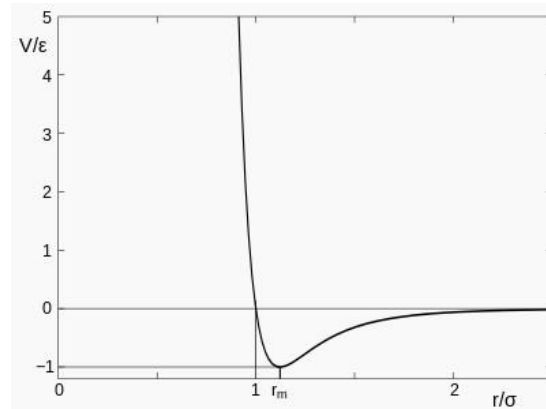
# Расчетная ячейка при МД моделировании



Вид сверху



Элементарная ячейка для атомов аргона



Расчетная ячейка для атомов аргона с периодикой 3x3x3 (54 атома)

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

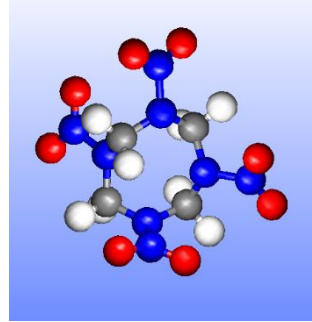
# Создание расчетной ячейки (на примере октогена)

Создание  
геометрии  
молекулы  
(код  
SageMD2)

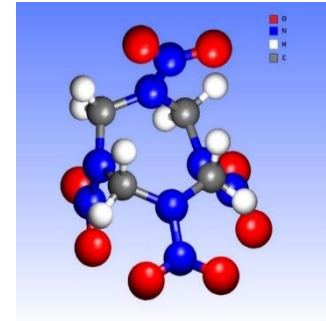
Оптимизация  
геометрии  
молекулы (код  
NWCHEM)

Создание  
элементарной  
ячейки  
молекулы (код  
SageMD2)

Наложение  
трансляционной  
симметрии и  
выбор супер-  
ячейки



1. Геометрия молекулы октогена



2. Оптимизированная геометрия молекулы октогена

Space Groups | Cell | Asymmetric Cell | Cell Vectors | Unit Cell | Super Cell | Space Groups | Cell | Asymmetric Cell | Cell Vectors | Unit Cell | Super Cell

Space Groups Data

|              |                    |                       |
|--------------|--------------------|-----------------------|
| Group number | Select space group | Select groups to show |
| 14           | P21/n11            | Monoclinic            |

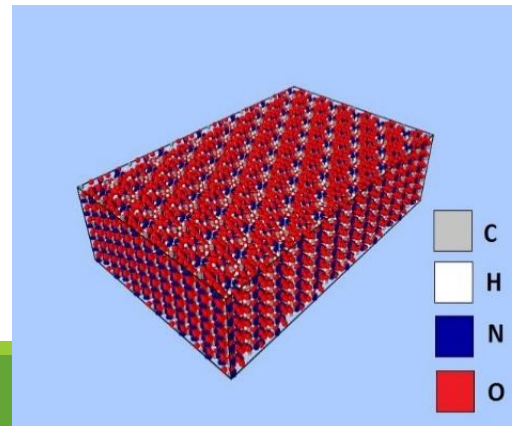
Extensions: a2 | Other names: P21/c

Cell data

|        |         |        |               |
|--------|---------|--------|---------------|
| a      | b       | c      | ( Angstroms ) |
| 6.5347 | 11.0296 | 7.3549 |               |
| alpha  | beta    | gamma  | ( Degrees )   |
| 90     | 102.69  | 90     |               |

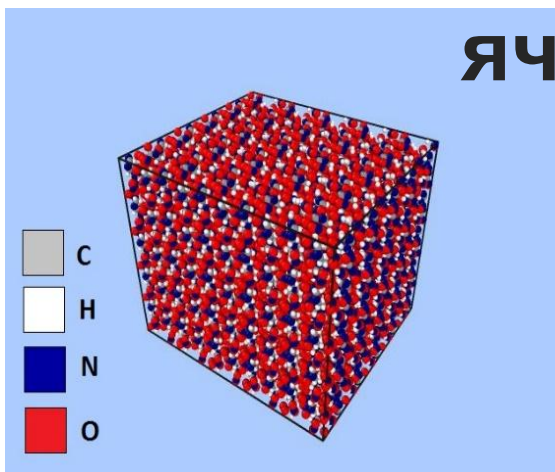
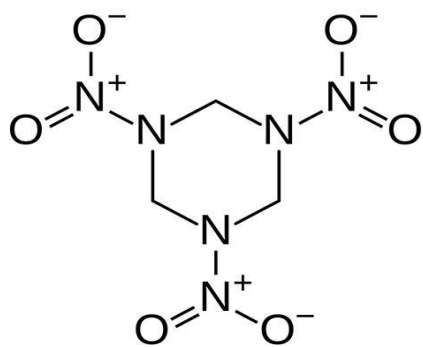
Crystal system: Monoclinic

3. Параметры элементарной ячейки молекулы октогена

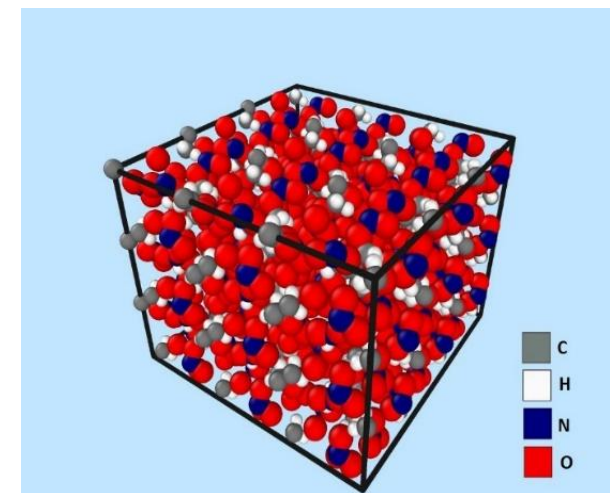
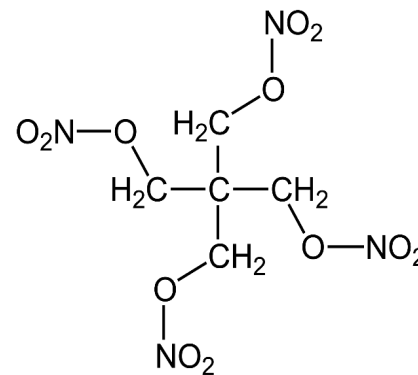


4. Расчетная супер-ячейка октогена

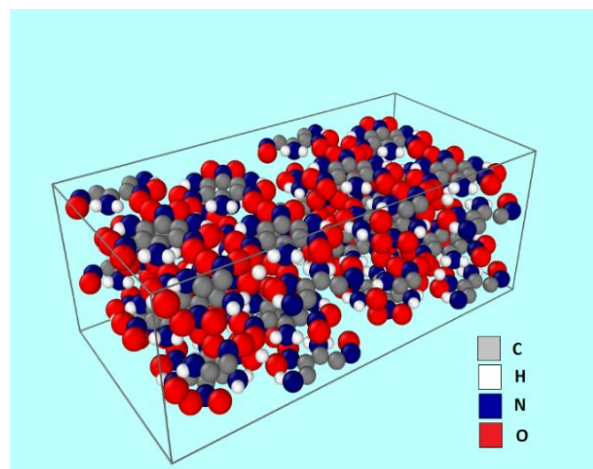
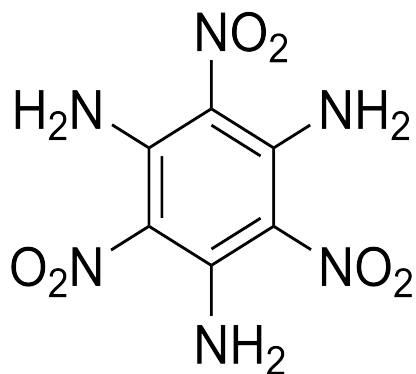
# Созданные супер-ячейки



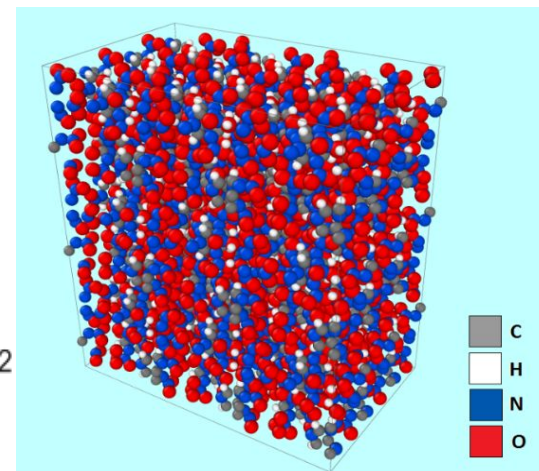
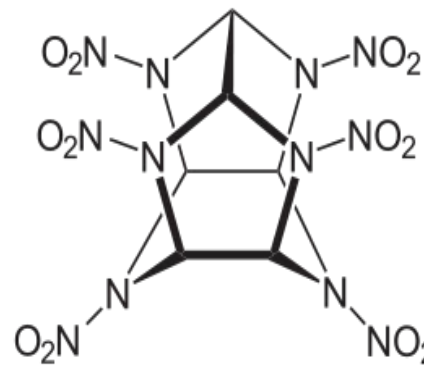
Гексоген. Расчетная супер-ячейка с периодикой 5x5x5 (21000 атомов)



ТЭН. Расчетная супер-ячейка с периодикой 3x3x3 (1566 атомов)

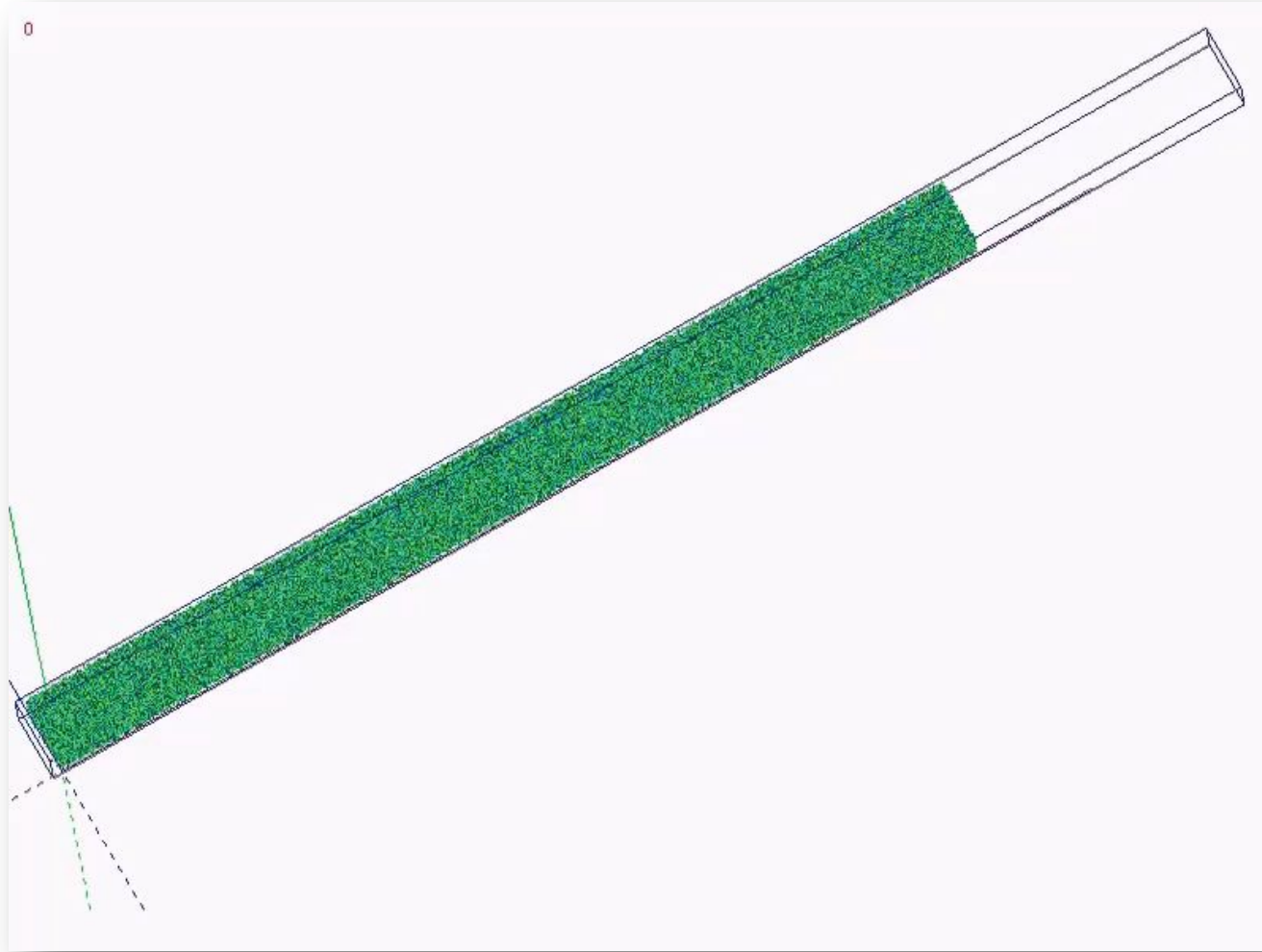


ТАТБ. Расчетная супер-ячейка с периодикой 2x2x2 (768 атомов)



CL-20. Расчетная супер-ячейка с периодикой 3x3x3 (3888 атомов)

# Расчетная ячейка для MD моделирования распространения ударной волны в кристаллической решетке гексогена



Число атомов – 483840

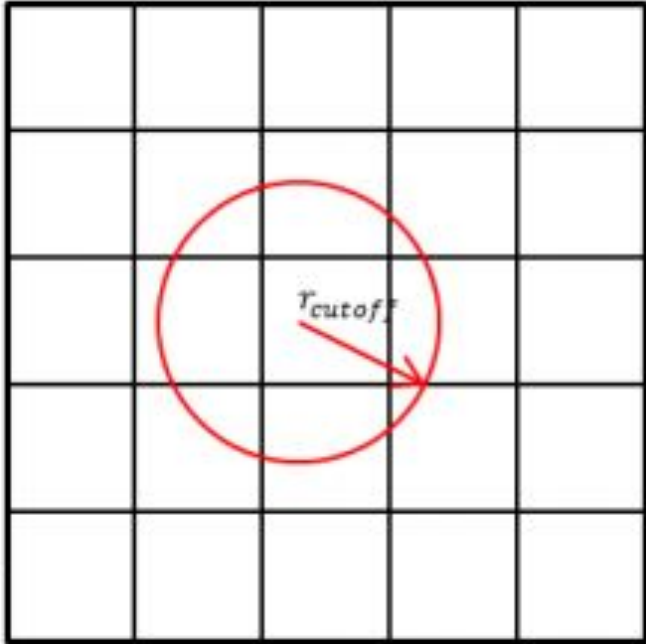
Число молекул - 23040

Супер ячейка 80x6x6

Параметры ячейки:

$a = 1344 \text{ \AA}$ ,  $b = 71 \text{ \AA}$ ,  $c = 66 \text{ \AA}$

# Обрезание потенциала, коррекция дальнего диапазона



$R_c$  – радиус  
обрезания

$$V(r) = \begin{cases} \phi_{LJ}(r) - \phi(R_c) & \text{если } r \leq R_c, \\ 0 & \text{если } r > R_c. \end{cases}$$

Для потенциала Леннарда-Джонса радиусы обрезания:  $2.5\sigma$  или  $3.2\sigma$

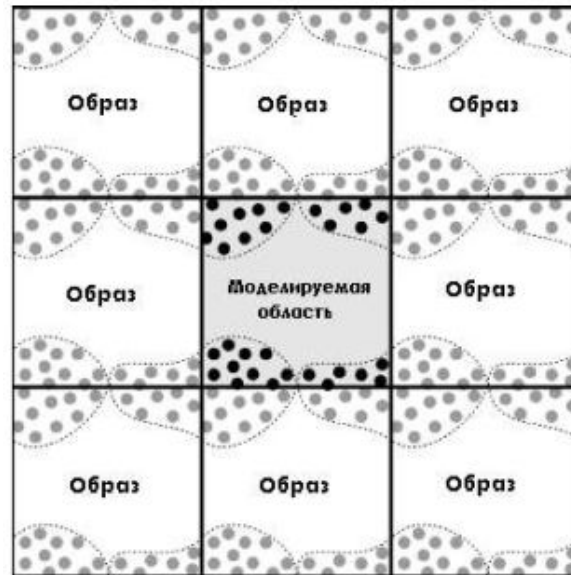
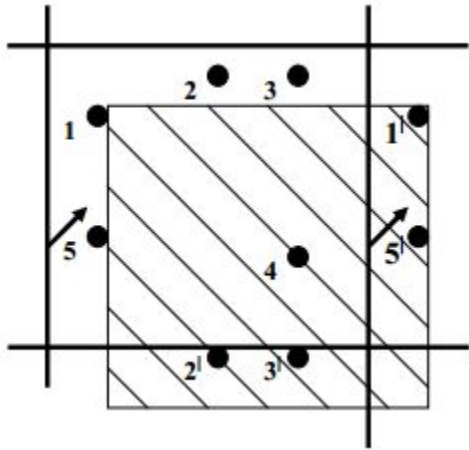
# Периодические граничные условия

$$\mathbf{r}_c + l\mathbf{a} + m\mathbf{b} + n\mathbf{c}, \quad (l, m, n = -\infty, \infty)$$

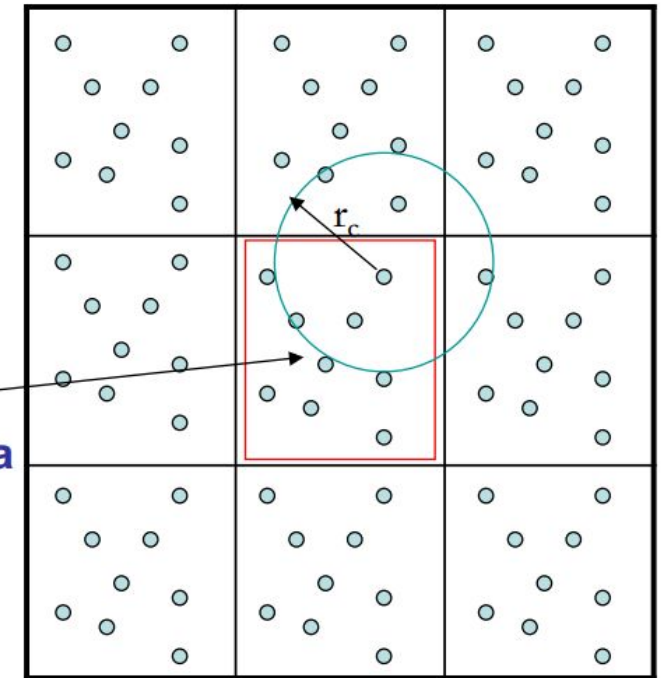
$\mathbf{r}_c$  – координата атома в боксе

$l, m, n$  – целые числа,

$\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  – векторы, соответствующие граням бокса



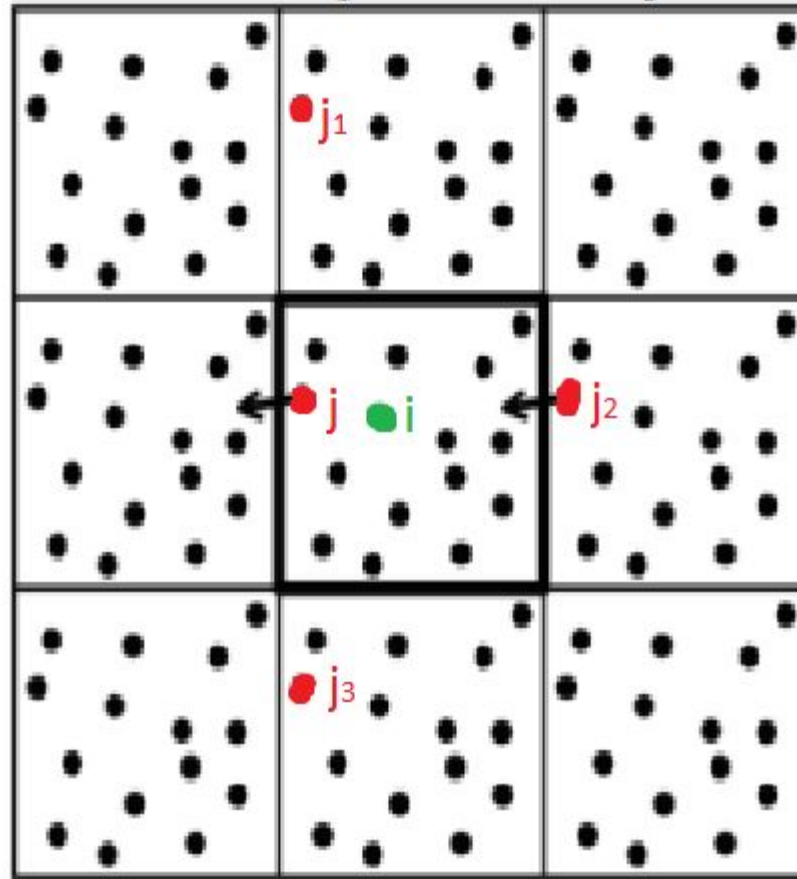
Центральная ячейка



# Критерий минимального образа

$R_c$  - радиуса обрезания

$2R_c$  - размер бокса по  
каждому направлению





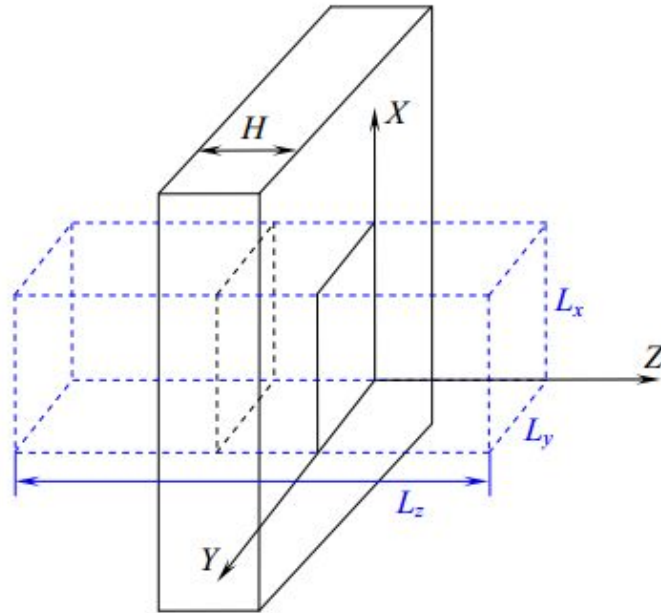
# Непериодические граничные условия

Типы непериодических граничных условий:

- fixed ;
- shrink-wrapped;
- shrink-wrapped with a minimum value.

Используются, когда необходимо  
читать поверхностные эффекты:

- модель пластины;
- модель замороженного слоя;
- проволочная модель.



**для ансамблей  
частиц с постоянной  
температурой и  
постоянным  
давлением**

---

# Статистические ансамбли

| Статистический ансамбль     | Обозначение | Предопределенные параметры   | Характеристическая функция                    |
|-----------------------------|-------------|--|---|
| микроканонический           | $NVE$       | число частиц ( $N$ ), объем ( $V$ ), энергия ( $E$ )               | Энтропия<br>$S(N, V, E)$                      |
| канонический                | $NVT$       | число частиц ( $N$ ), объем ( $V$ ), температура ( $T$ )           | Свободная энергия Гельмгольца<br>$F(N, V, T)$ |
| большой канонический        | $\mu VT$    | объем ( $V$ ), температура ( $T$ ), химический потенциал ( $\mu$ ) | Функция Массье<br>$J(\mu, V, T)$              |
| изобарически-изотермический | $NPT$       | число частиц ( $N$ ), давление ( $P$ ), температура ( $T$ )        | Свободная энергия Гиббса<br>$G(N, P, T)$      |

# Поддержание постоянной термодинамической величины

Различают 4 основных способа поддержания постоянной термодинамической величины:

1. *Дифференциальный*, когда величина имеет строго фиксированное значение, и флуктуации около среднего отсутствуют.
2. *Пропорциональный*, когда величины, связанные с термодинамической величиной  $f$ , корректируются на каждом шаге интегрирования с использованием поправочного коэффициента, устанавливающего заданное значение  $f$ . Поправочный коэффициент определяет величину флуктуаций вокруг  $\langle f \rangle$ .
3. *Интегральный*, когда гамильтониан системы расширяется путем включения новых независимых величин, которые отражают эффект внешней среды, фиксирующей состояние желаемого ансамбля. Эволюция во времени этих величин описывается уравнениями движения, полученными из расширенного гамильтониана.
4. *Стохастический*, когда значения величин, связанных с термодинамической величиной  $f$ , присваиваются в соответствии с модифицированными уравнениями движения, в которых некоторые степени свободы дополнительно изменяются стохастически, чтобы придать желаемое среднее значение величине  $f$ .

# Термостатирование

## 1. Термостат Берендсена

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_0 - T}{\tau_T}$$

где  $T$  – текущее значение температуры (в момент времени  $t$ ),

$T_0$  – температура термостата,

$\tau_T$  – характерное время взаимодействия с резервуаром.

$$\lambda = \sqrt{1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left( \frac{T_0}{T} - 1 \right)}$$

$\lambda$  – коэффициент пересчета скоростей

# Термостатирование

## 2. Термостат

### Андерсена

$P(t) = \exp(-t/\tau)$  - Вероятность для каждого атома системы

$P(t) = \exp(-(t - t_2)/\tau)$  - Вероятность следующей итерации для каждого атома системы

$$\ddot{\vec{r}}_i = m_i^{-1} \vec{F}_i(t) + \sum_{n=1}^{\infty} \delta(t - \sum_{m=1}^n \tau_{i,m}) [\dot{\vec{r}}_{i,n}^* - \dot{\vec{r}}_i(t)]$$

$\tau_{i,m}$  - времена между виртуальными «столкновениями» для i-ого атома,

$\dot{\vec{r}}_{i,n}^*$  - полученный, с помощью генератора случайных чисел n-ый набор скоростей для соответствующего атома

# Термостатирование

## 3. Термостат

### Ланжевена

$\vec{F}_r \sim N(0; \sigma_l^2)$  - Случайная сила, вызывающая нагрев частиц

$$\sigma_l^2 = \frac{2k_b T_t m}{\tau_t \Delta t} \quad \text{- Дисперсия}$$

$$\vec{F}_f = -\frac{m(\vec{v} - \vec{v}_f)}{\tau_t} \quad \text{- Сила трения для компенсации температур}$$

# Термостатирование

## 4. Термостат Нозе-Хувера

$$\frac{d\bar{q}_i}{dt} = \exp(\eta) \frac{d\bar{q}'_i}{dt_v} = \frac{\bar{p}'_i}{m_i \exp(\eta)} = \frac{\bar{p}_i}{m_i}$$

$$\frac{d\bar{p}_i}{dt} = \exp(\eta) \frac{d}{dt_v} (\bar{p}'_i / \exp(\eta)) = -\frac{\partial U}{\partial \bar{q}_i} - \frac{d\eta}{dt} \bar{p}_i$$

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{ds'}{dt_v} = \frac{p_\eta}{Q}$$

$$\frac{dp_\eta}{dt} = \exp(\eta) \frac{dp'_s}{dt_v} = \sum_i^N \frac{\bar{p}_i^2}{2m_i} - gkT.$$



# Баростатирование

## 1. Баростат Берендсена

$$\frac{dP}{dt} = \frac{P_0 - P}{\tau_P}$$

$P_0$  - заданное давление,  $\tau_P$  - временная постоянная баростата

$$\mathbf{P} = \frac{2}{V}(\mathbf{K} - \Sigma)$$

$V$  - объем системы;

$\mathbf{K}$  - тензор кинетической энергии;

$\Sigma$  - вириал сил.

## 2. Баростат Парринелло-Рамана

$$\frac{db^2}{dt^2} = VW^{-1}b'^{-1}(P - P_0)$$

$V$  - объем ячейки;

$W_{ij}^{-1} = 4\pi\beta_{ij} / 3\tau_P L$  - матрица, определяющая скорость баростатирования и возможную деформацию расчетной ячейки;

матрицы  $\mathbf{P}$  и  $\mathbf{P}_0$  - это текущее и заданное значения давления, соответственно.

$\beta_{ij}$  есть

- изотермическая сжимаемость (которая в общем случае может быть  $\tau_P$  изотропной);

- временная постоянная баростата;

$L$  - наибольший размер ячейки моделирования.