

材料模拟软件
与方法简介
(III)

材料模拟软件与方法简介 (III)

北京市计算中心 云平台事业部 姜骏

E-mail: jiangjun@bcc.ac.cn

北京科技大学

2024.04.18

Outline

材料模拟软件
与方法简介
(III)

计算示
例: VASP 计
算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计算

NEB 方法与反应过渡态搜索

Pt (111) 表面催化计算

Si 的声子计算

分子动力学基础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet 算法

平衡态统计基础

采样与模拟

1 计算示例: VASP 计算

- VASP 的输入与输出文件
- 面心立方 Pt 晶胞计算
- 收敛测试
- Pt 超晶胞计算
- Pt (111) 表面的计算
- NEB 方法与反应过渡态搜索
- Pt (111) 表面催化计算
- Si 的声子计算

2 分子动力学基础

- 经典分子动力学提要
- 分子动力学的力场
- 分子动力学 Verlet 算法
- 平衡态统计基础

Outline (cont.)

材料模拟软件
与方法简介
(III)

计算示
例: VASP 计
算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计
算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计
算

NEB 方法与反应过
渡态搜索

Pt (111) 表面催化
计算

Si 的声子计算

分子动力学基
础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet
算法

平衡态统计基础

采样与模拟

- 采样与模拟
- 数据分析

3 LAMMPS 的基本计算

- 能量最小化
- 状态方程
- 拉伸与压力下的形变模拟
- 模拟晶界的形成
- 拉伸晶界直至断裂
- 铁的对称倾转晶界断裂的原子模拟
- 长链聚合物行为模拟

4 模型算例

- 金纳米线的断裂模拟
- 纳米水粒滴被石墨烯纳米带的自发包裹
- 碳纳米管的拉伸

Outline (cont.)

材料模拟软件
与方法简介
(III)

计算示
例: VASP 计
算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计算

NEB 方法与反应过渡态搜索

Pt (111) 表面催化计算

Si 的声子计算

分子动力学基
础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet 算法

平衡态统计基础

采样与模拟

- 硅柱的拉伸裂纹
- 硅-碳纳米管复合材料的拉伸
- $\text{ZrO}_2\text{-8-Y}_2\text{O}_3$ 的均方位移

输入文件

VASP 要求所有的计算都在指定的计算目录下进行

- 准备计算所必需的四个输入文件: 文件名必须是 INCAR、KPOINTS、POSCAR 和 POTCAR
- INCAR 是 VASP 计算的核心控制文件

对于 Pt 的计算, INCAR 的设置:

```
Pt-atom      # title
ISMEAR = 0   # Gaussian smearing
SIGMA = 0.1  # broadening of Fermi level, 0.1~0.2
              # for transition metals (eV)
ISPIN = 2    # spin-polarized run for a single atom
ISYM = 0     # symmetry off
```

Fig.: VASP 计算的主要输入控制文件 INCAR.

对于原子/分子计算, 只需要确定少量参数, 其余的参数都采用软件推荐的默认值。

INCAR 参数

计算设置的参数，说明如下：

- *ISMEAR*: 设定 Fermi 能级的展宽方法

引入展宽为的是加速收敛。展宽值由参数 *SIGMA* 确定

- *ISPIN*: 因为 Pt 原子的价电子态是 $5d^96s^1$ ，含有未成对电子，因此计算需要考虑自旋极化

相比于非自旋极化的计算量加倍，即两种自旋 (spin-up/spin-down) 下的电荷密度都要计算

- *ISYM*: 控制对称性的计算参数

KPOINTS 参数

KPOINTS 是描述不可约 Brillouin 区 (Irreducible Brillouin Zone, IBZ) 的 \vec{k} -点分布的文件

```
k-points # title, make sure no empty line between entities
0       # automatic k-point mesh generation
G       # Γ (gamma)-point centered
1 1 1   # only a single k-point is needed for atoms, molecules, and clusters
0 0 0   # shift
```

Fig.: VASP 计算的 IBZ 中的 \vec{k} 点分布文件 KPOINTS.

因为计算的是单原子体系，无需考虑 Bloch 定理的影响，因此只需取一个 \vec{k} 点 (Γ 点)

POSCAR 参数

材料模拟软件
与方法简介
(III)

计算示
例: VASP 计
算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计
算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计
算

NEB 方法与反应过
渡态搜索

Pt (111) 表面催化
计算

Si 的声子计算

分子动力学基
础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet
算法

平衡态统计基础

采样与模拟

POSCAR 是描述计算对象结构的文件

```
Pt-atom          # title, make sure no empty line between entities
10             # lattice parameter (A) of a supercell
1.000000 0.000000 0.000000  # unit lattice vector
0.000000 1.000000 0.000000  # unit lattice vector
0.000000 0.000000 1.000000  # unit lattice vector
1               # number of atoms
Direct          # direct coordinates considering each side of supercell as 1
0.500000 0.500000 0.500000  # atom positions
```

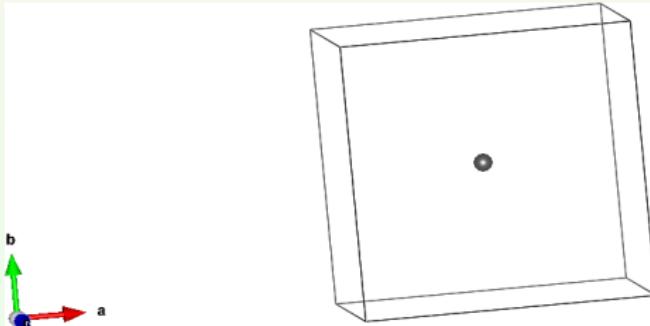


Fig.: VASP 计算对象的结构文件 POSCAR.

VASP 中所有的计算对象必须是周期体系，因此对于单原子体系，可以将原子置于一个大的超晶胞 ($10 \times 10 \times 10$) 中心，以此确保原子间相互作用足够小。

POTCAR 参数

材料模拟软件
与方法简介
(III)

计算示
例: VASP 计
算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计
算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计
算

NEB 方法与反应过
渡态搜索

Pt (111) 表面催化
计算

SI 的声子计算

分子动力学基
础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet
算法

平衡态统计基础

采样与模拟

```
PAW_PBE Pt 04Feb2005
10.00000000000000
parameters from PSCTR are:
VRHFIN =Pt: s1d9
LEXCH = PE
EATOM = 729.1176 eV, 53.5886 Ry

TITEL = PAW_PBE Pt 04Feb2005
LULTRA = F use ultrasoft PP ?
IUNSCR = 1 unscreen: 0-lin 1-nonlin 2-no
RPACOR = 2.330 partial core radius
POMASS = 195.080; ZVAL = 10.000 mass and valenz
RCORE = 2.600 outmost cutoff radius
RWIGS = 2.750; RWIGS = 1.455 wigner-seitz radius (au A)
ENMAX = 230.283; ENMIN = 172.712 eV
ICORE = 3 local potential
LCOR = T correct aug charges
LPAW = T paw PP
EAUG = 358.966
DEXC = 0.000
RMAX = 2.658 core radius for proj-oper
RAUG = 1.300 factor for augmentation sphere
RDEP = 2.761 radius for radial grids
RDEPT = 2.203 core radius for aug-charge
.....
End of Dataset
```

输出文件

正常结束的 VASP 计算, 会产生 13 个输出文件

CHG	CONTCAR	EIGENVAL	INCAR	OSZICAR	PCDAT	POTCAR	vasprun.xml	XDATCAR
CHGCAR	DOSCAR	IBZKPT	KPOINTS	OUTCAR	POSCAR	REPORT	WAVECAR	

Fig.: VASP 运行结束后的文件.

OSZICAR 文件存储的是 VASP 迭代循环过程中的能量变化情况

```
.....
DAV: 30   -0.569376921477E+00   -0.64970E-03   -0.32911E-04   40   0.868E-02   0.307E-01
DAV: 31   -0.569004261813E+00   0.37266E-03   -0.22420E-04   32   0.633E-02   0.276E-01
DAV: 32   -0.570740125272E+00   -0.17359E-02   -0.18450E-04   40   0.593E-02   0.303E-01
DAV: 33   -0.571821205041E+00   -0.10811E-02   -0.28996E-04   40   0.694E-02   0.328E-01
DAV: 34   -0.566621131231E+00   0.52001E-02   -0.35254E-04   40   0.103E-01   0.268E-01
DAV: 35   -0.571369499090E+00   -0.47484E-02   -0.48064E-04   40   0.999E-02   0.319E-01
DAV: 36   -0.568647750100E+00   0.27217E-02   -0.18874E-04   32   0.818E-02   0.286E-01
DAV: 37   -0.570753470299E+00   -0.21057E-02   -0.12252E-04   32   0.501E-02   0.313E-01
DAV: 38   -0.568695751451E+00   0.20577E-02   -0.75556E-05   32   0.480E-02   0.292E-01
DAV: 39   -0.569850401153E+00   -0.11546E-02   -0.91838E-05   32   0.339E-02   0.304E-01
DAV: 40   -0.566922774824E+00   0.29276E-02   -0.23934E-04   40   0.655E-02   0.270E-01
DAV: 41   -0.569851604976E+00   -0.29288E-02   -0.10344E-04   32   0.741E-02   0.285E-01
DAV: 42   -0.569861168080E+00   -0.95631E-05   -0.50304E-05   24   0.214E-02
1 F= -.56986117E+00 E0= -.52177331E+00 d E =-.961757E-01 mag= 1.9986
```

Fig.: VASP 的输出文件 OSZICAR(部分).

各列参数的含义

- 第一列 : 表示矩阵迭代化的方法
- 第二列 N: 统计两个离子步计算间的电子步迭代次数
- 第三列 E: 当前的基态总能
- 第三列 dE: 两次电子步迭代之间的基态总能变化
- 第四列 d eps: 两次电子步迭代的能量本征值的改变
- 第五列 ncg: 完成一次迭代时, Hamiltonian 算符 **H** 作用于轨道的次数
- 第六列 rms: 每次迭代开始时全部占据轨道的初始残矢
(residual vector)—— $\mathbf{R} = (\mathbf{H} - \varepsilon)\mathbf{S}|\phi\rangle$ ——之和
该值表明轨道的收敛情形的优劣
- 第七列 rms(c): 一次迭代前后的电荷密度差

OSZICAR

材料模拟软件
与方法简介
(III)

计算示
例: VASP 计
算
VASP 的输入与输出文件
面心立方 Pt 晶胞计
算
收敛测试
Pt 超晶胞计算
Pt (111) 表面的计
算
NEB 方法与反应过
渡态搜索
Pt (111) 表面催化
计算
Si 的声子计算

分子动力学基
础
经典分子动力学提要
分子动力学的力场
分子动力学 Verlet
算法
平衡态统计基础
采样与模拟

Pt 的原子构型为 ($[Xe]4f^4 5d^9 6s^1$)

最后一行 E_0 的值 (-0.522eV) 就是当前参数设置下，单个 Pt 原子在真空中的基态能量

- E_0 不是原子的绝对能量，而是 Pt 原子相对于 PAW 势的能量
- mag 的值 ($1.9986\mu_B$) 表示自旋极化计算的原子磁矩
- 磁矩来自原子中两个未成对电子:

$$mag = \mu_B [\rho_\uparrow - \rho_\downarrow]$$

OUTCAR

材料模拟软件
与方法简介
(III)

计算示
例: VASP 计
算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计
算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计
算

NEB 方法与反应过
渡态搜索

Pt (111) 表面催化
计算

Si 的声子计算

分子动力学基
础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet
算法

平衡态统计基础

采样与模拟

OUTCAR 文件是 VASP 运行过程中最重要的输出文件

文件不仅包括输入文件的既有信息，还有计算体系的对称性分析， \vec{k} 空间布点和具体位置，平面波基信息和最近邻原子的距离等基本信息；此外记录了每一步离子弛豫和电子弛豫的计算信息

OUTCAR 的文件结构为：

- VASP 版本和基本计算环境和计算资源信息
- 读入 INCAR、POTCAR、POSCAR
- 最近邻原子和对称性分析信息
- 关于计算过程的详尽的控制参数信息（含默认值）
- 晶格正空间和 \vec{k} -空间信息与原子坐标
- 平面波基信息（截断能和平面波数目）
- 非局域赝势信息
- 每个电子步计算的信息

OUTCAR

■ 每个电子步迭代的时间和能量信息

```

POTLOK: cpu time    0.0479: real time    0.2115
SETDIJ: cpu time    0.0012: real time    0.0050
EDDAV:  cpu time    0.0251: real time    0.1079
DOS:    cpu time    0.0003: real time    0.0013
-----
LOOP:   cpu time    0.0750: real time    0.3262

eigenvalue-minimisations : 16
total energy-change (2. order) : 0.3844697E+02 (-0.9672571E+02)
number of electron      6.0000000 magnetization
augmentation part       6.0000000 magnetization

Free energy of the ion-electron system (eV)
-----
alpha Z      PSCENC =      0.27135287
Ewald energy  TEWEN =     -91.92708002
-Hartree energ DENC =     -281.84385691
-exchange     EXHF =      0.00000000
-V(xc)+E(xc) XCENC =     26.11948841
PAW double counting =    245.99840262 -247.84808825
entropy T*S   EENTRO =    -0.08636665
eigenvalues   EBANDS =    -44.50008162
atomic energy  EATOM =    432.26319604
Solvation Ediel_sol =    0.00000000
-----
free energy   TOTEN =    38.44696648 eV
energy without entropy = 38.53333313 energy(sigma->0) = 38.49014980

```



OUTCAR

■ 能量本征值信息

```
E-fermi : -8.8431      XC(G=0): -0.8043      alpha+bet : -0.1463

k-point      1 :      0.0000      0.0000      0.0000
band No. band energies      occupation
          1      -23.8439      2.00000
          2      -8.9040      1.33333
          3      -8.9040      1.33333
          4      -8.9040      1.33333
          5      -0.4676      0.00000
          6      1.8633      0.00000
          7      1.8633      0.00000
          8      1.8633      0.00000
```

Fig.: VASP 的输出文件 OUTCAR 电子步迭代完成能量本征值信息示例.

OUTCAR

材料模拟软件
与方法简介
(III)

计算示例: VASP 计算
VASP 的输入与输出文件
面心立方 Pt 晶胞计算
收敛测试
Pt 超晶胞计算
Pt (111) 表面的计算
NEB 方法与反应过渡态搜索
Pt (111) 表面催化计算
SI 的声子计算

分子动力学基础
经典分子动力学提要
分子动力学的力场
分子动力学 Verlet 算法
平衡态统计基础
采样与模拟

■ 原子的受力与应力张量和晶胞信息

```

FORCE on cell ==STRESS in cart. coord. units (eV):
Direction   XX      YY      ZZ      XY      YZ      ZX
-----
Alpha Z     0.27135   0.27135   0.27135
Ewald       -30.64236  -30.64236  -30.64236  0.00000   0.00000   0.00000
Hartree      93.90244   93.90244   93.90244  -0.00000  -0.00000  -0.00000
E(xc)        -27.93035  -27.93035  -27.93035  0.00000   0.00000   0.00000
Local        -147.86211  -147.86211  -147.86211  0.00000  -0.00000  -0.00000
n-local      -20.54942   20.54942   -20.54942  -0.00000  -0.00000  -0.00000
augment      5.55366    5.55366    5.55366  -0.00000  -0.00000   0.00000
Kinetic      126.50998  126.50998  126.50997  -0.00000   0.00000  -0.00000
Fock         0.00000    0.00000    0.00000   0.00000   0.00000   0.00000
-----
Total        -0.74681   -0.74681   -0.74681  0.00000  -0.00000   0.00000
in kB        -2.33695   -2.33695   -2.33695  0.00000  -0.00000   0.00000
external pressure = -2.34 kB  Pulley stress = 0.00 kB
-----
```

VOLUME and BASIS-vectors are now :

```

energy-cutoff : 400.00
volume of cell : 512.00
    direct lattice vectors          reciprocal lattice vectors
    8.000000000  0.000000000  0.000000000  0.125000000  0.000000000  0.000000000
    0.000000000  8.000000000  0.000000000  0.000000000  0.125000000  0.000000000
    0.000000000  0.000000000  8.000000000  0.000000000  0.000000000  0.125000000
-----
```

length of vectors

```

8.000000000  8.000000000  8.000000000  0.125000000  0.125000000  0.125000000
-----
```



OUTCAR



■ 体系基态总能和自由能信息

```
FREE ENERGIE OF THE ION-ELECTRON SYSTEM (eV)
-----
free energy TOTEN = -0.31463722 eV

energy without entropy= -0.00611258 energy(sigma->0) = -0.16037490
```

Fig.: VASP 的输出文件 OUTCAR 基态总能和自由能信息。

文件末尾记录的全部计算过程运行时间和计算资源使用情况

Total CPU time used (sec):	46.453
User time (sec):	45.365
System time (sec):	1.088
Elapsed time (sec):	47.978
Maximum memory used (kb):	183676.
Average memory used (kb):	0.
Minor page faults:	439356
Major page faults:	164
Voluntary context switches:	178

Fig. VASP 的输出文件 OUTCAR 最后部分

其余数据文件

材料模拟软件
与方法简介
(III)

计算示
例: VASP 计
算
VASP 的输入与输出
文件
面心立方 Pt 超晶胞计
算
收敛测试

Pt 超晶胞计算
Pt (111) 表面的计
算
NEB 方法与反应过
渡态搜索
Pt (111) 表面催化
计算
Si 的声子计算

分子动力学基
础

经典分子动力学提要
分子动力学的力场
分子动力学 Verlet
算法
平衡态统计基础
采样与模拟

除 OSZICAR 和 OUTCAR 外，还有三个重要的输出文件：

- CHGCAR: 存储体系的电荷密度
- CONTCAR: 存储体系经结构弛豫后得到的原子位置和晶胞参数
- WAVECAR: 存储体系最终的波函数文件 (非格式输出的二进制文件)

断点续算

材料模拟软件
与方法简介
(III)

计算示
例: VASP 计
算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计
算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计
算

NEB 方法与反应过
渡态搜索

Pt (111) 表面催化
计算

Si 的声子计算

分子动力学基
础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet
算法

平衡态统计基础

采样与模拟

VASP 计算因故结束后，可以从中断计算位置继续完成计算，从而
计算时间

执行断点续算的时候，除了需要将 CONTCAR 的内容复制到
POSCAR 中，还要对 INCAR 文件作必要的修改并增添如下内容：

```
Pt-atom      # title
ISMEAR = 0   # Gaussian smearing
SIGMA = 0.1  # broadening of Fermi level, 0.1~0.2 for transition metals (eV)
ISPIN = 2    # spin-polarized run for a single atom
ISYM = 0     # symmetry off
##### ADDED FOR CONTINUOUS RUN #####
ISTART = 1   # 0: new run, 1: continuous run
ICHARG = 1   # 1: use CHGCAR file, 2: use atomic charge density from PP
```

Fig.: VASP 断点续算的输入控制文件 INCAR.

再次运行 VASP，程序除了读取原来四个输入文件的内容，还将读
取 CHGCAR 和 WAVECAR 的内容

面心立方晶胞的结构

面心立方 (Face-centered Cubic, FCC) 结构的 Pt 晶体，晶胞参数为 $a_0 = 3.975 \text{ \AA}$ 。每个面心立方中含有 4 个 Pt 原子

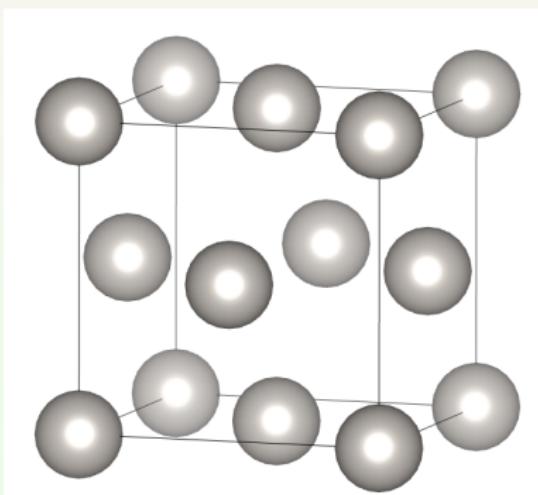


Fig.: FCC-Pt 的空间结构.

面心立方晶胞的 POSCAR

```

Pt-FCC
3.975                                     # FCC lattice parameter (A) with unit lattice
1.000000 0.000000 0.000000                 # vectors in x, y, z
0.000000 1.000000 0.000000
0.000000 0.000000 1.000000

4                                         # no. of atoms
Selective dynamics                      # atoms are allowed to relax selectively
Direct                                      # direct lattice with atom
0.000000 0.000000 0.000000 F F F          # positions in x, y, z
0.510000 0.500000 0.000000 T T T          # F: false (fixed)
0.500000 0.000000 0.500000 T T T          # T: true (free to move)
0.000000 0.500000 0.500000 T T T

```

Fig.: 用于 VASP 计算的 FCC-Pt 的结构文件 POSCAR.

本算例中，晶胞中第一个 Pt 原子位置固定，其余三个原子允许在各个维度方向自由移动

注意到第二个 Pt 原子在 x 方向上偏移面心立方位置 0.01 结构弛豫时，如要求保持面心立方对称性，可以预见，经过结构弛豫后，晶胞将回到正常的面心立方位置

INCAR

材料模拟软件
与方法简介
(III)

计算示
例: VASP 计
算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计
算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计
算

NEB 方法与反应过
渡态搜索

Pt (111) 表面催化
计算

Si 的声子计算

分子动力学基
础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet
算法

平衡态统计基础

采样与模拟

```
Pt-FCC      # title
# Electronic Relaxation:
ENCUT = 400      # sets PW cutoff (eV)
PREC = normal    # default, NGX=1.5G cut , NGXF=2NGX
EDIFF = 1E-04    # energy-stopping criterion for electronic minimization (eV)
ALGO = Fast      # 5 initial steps of blocked Davidson followed by RMM-DIIS algorithms
# DOS related values:
ISMEAR = 1       # smearing by Methfessel/Paxton method for metals
SIGMA = 0.10     # broadening parameter (eV)
# ISPIN = 2       # spin-polarization switched off
# Ionic Relaxation:
NSW = 100        # max number of steps for structural relaxation
IBRION = 1        # ionic relaxation using quasi-Newton method
EDIFFG = -0.02   # stopping criterion by force on atoms (eV/A)
ISIF = 1          # moves ions at fixed shape and volume of lattice, calculate forces only
ISYM = 0          # no symmetry, 1 (on) is default for PAW
POTIM = 0.2       # scaling constant for the forces
```

Fig.: FCC-Pt 的输入控制文件 INCAR.

对含有偶数个相同原子的晶格，自旋电子密度趋于相同，忽略自旋部分贡献

KPOINTS

\vec{k} 空间布点数为 $9 \times 9 \times 9$, 布点方案由 Monkhorst-Pack 方法生成,
这是对于金属和导体非常适用的布点方法

k-points

```
0          # auto mesh
M          # Monkhorst-Pack method
9 9 9      # for a single FCC cell
0 0 0      # shift
```

Fig.: VASP 计算 FCC-Pt 的输入文件 KPOINTS.

结构弛豫: CONCAR

CONTCAR 文件记录的是结构弛豫完成时晶体中原子的位置

```

Pt
4
Selective dynamics
Direct
 0.0000000000000000  0.0000000000000000  0.0000000000000000  F  F  F
 0.5012413344969424  0.4999999925572596 -0.000000118733580  T  T  T
 0.5007909494376451 -0.0000000777832089  0.4999999758077994  T  T  T
 0.0015146705113391  0.4999999412841963  0.499999945079462  T  T  T

 0.00000000E+00  0.00000000E+00  0.00000000E+00
 0.00000000E+00  0.00000000E+00  0.00000000E+00
 0.00000000E+00  0.00000000E+00  0.00000000E+00
 0.00000000E+00  0.00000000E+00  0.00000000E+00

```

Fig.: VASP 计算中记录 FCC-Pt 弛豫后结构的文件 CONTCAR.

显然, 结构弛豫后, 第二个原子由起始位置 (0.510000, 0.500000, 0.000000) 弛豫到 FCC 结构要求的原子位置 (存在一定的数值误差)

从 OUTCAR 中提取信息

离子步弛豫过程中体系总能量收敛情况

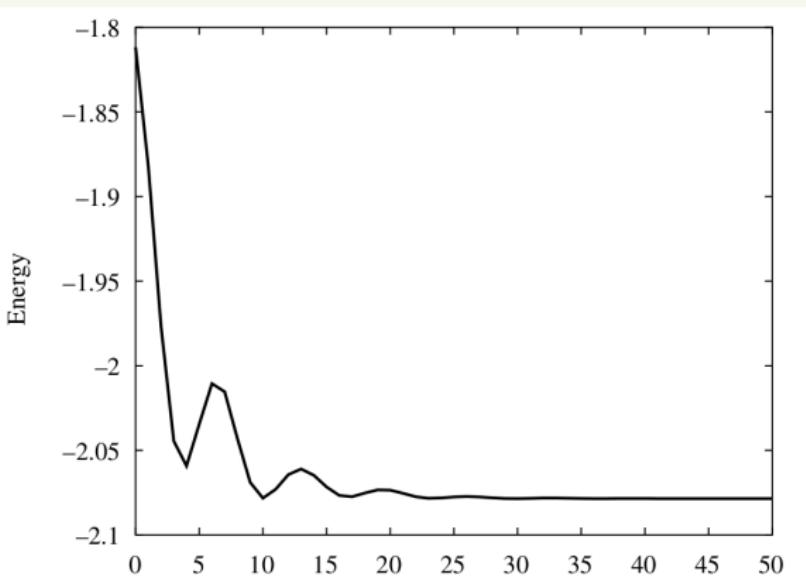
```
.....
energy without entropy = -24.38663387 energy(sigma->0) = -24.38645813
energy without entropy = -24.38665479 energy(sigma->0) = -24.38647906
energy without entropy = -24.38667682 energy(sigma->0) = -24.38649936
energy without entropy = -24.38669068 energy(sigma->0) = -24.38651322
energy without entropy = -24.38673443 energy(sigma->0) = -24.38655505
energy without entropy = -24.38674270 energy(sigma->0) = -24.38656332
```

Fig.: VASP 计算 FCC-Pt 的弛豫过程的基态总能收敛情况.

离子步迭代收敛时的基态能量 E_0 的值为 -24.387 eV , 换言之, 当面心立方的晶胞参数为 3.975 \AA 时, 体系中 Pt 原子的基态能量为 $-24.387/4 = -6.097 \text{ eV/atom}$, 比孤立原子 Pt 的基态能量要低

能量收敛测试

对 DFT 迭代计算过程，随着迭代次数递增，体系总能（或自由能）会快速下降，随后进到逐渐平稳变化的区域，并伴随小的振荡，最终达到基态能量，这个过程称为收敛。



截断能收敛测试

材料模拟软件与方法简介 (III)

计算示例:
例: VASP 计算

VASP 的输入与输出文件
面心立方 Pt 晶胞计算
收敛测试

Pt 超晶胞计算
Pt (111) 表面的计算

NEB 方法与反应过渡态搜索

Pt (111) 表面催化计算

Si 的声子计算

分子动力学基础

经典分子力学提要
分子动力学的力场
分子动力学 Verlet 算法

平衡态统计基础
采样与模拟

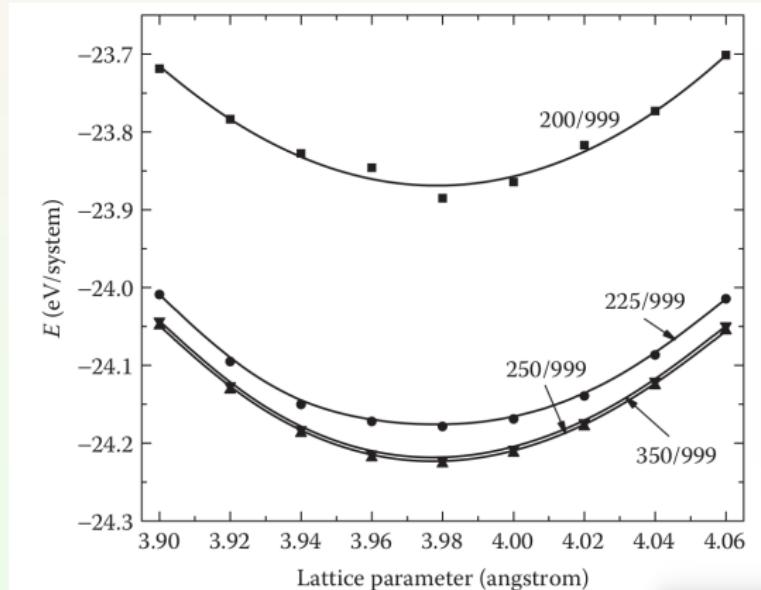


Fig.: FCC-Pt 截断能收敛测试: 不同截断能下的基态总能曲线 (\vec{k} -点数目 $9 \times 9 \times 9$).

不难预见, 随着截断能的增加, 计算时长将会增加 (\vec{k} 点增加的情形类似)

\vec{k} 点收敛测试

材料模拟软件与方法简介 (III)

计算示例: VASP 计算
 VASP 的输入与输出文件
 面心立方 Pt 晶胞计算
 收敛测试
 Pt 超晶胞计算
 Pt (111) 表面的计算
 NEB 方法与反应过渡态搜索
 Pt (111) 表面催化计算
 Si 的声子计算

分子动力学基础
 经典分子动力学提要
 分子力学的力场
 分子力学 Verlet 算法
 平衡态统计基础
 采样与模拟

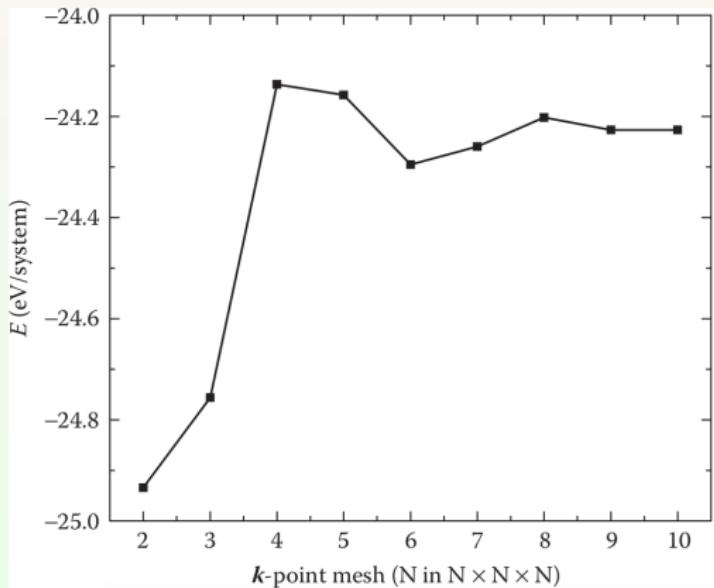


Fig.: FCC-Pt 截断能收敛测试: 基态总能随 \vec{k} -点变化的曲线 (截断能 ENCUT=250 eV).

Pt 超晶胞内聚能计算: 输入文件

计算中不再要求输出电荷密度和波函数到 CHGCAR 和 WAVECAR, 设置控制参数 **ISYM=1**

```
.....
LCHARG =.FALSE.
LWAVE =.FALSE.

.....
ISYM = 1                      # use symmetry
.....
```

Fig.: 计算 Pt 超晶胞时 INCAR 文件的修改部分.

k-points	
0	
M	
5 5 5	#IBZKPT = 10
0 0 0	

Fig.: 计算 Pt 超晶胞时的 KPOINTS 文件.

Pt 超晶胞内聚能计算: 输入文件

```
Pt-bulk-100-222
3.977000000000000
2.000000000000000 0.000000000000000 0.000000000000000
0.000000000000000 2.000000000000000 0.000000000000000
0.000000000000000 0.000000000000000 2.000000000000000
32
Selective dynamics
Direct
0.000000000000000 0.000000000000000 0.000000000000000 F F F
0.000000000000000 0.500000000000000 0.000000000000000 T T T
0.250000000000000 0.250000000000000 0.000000000000000 T T T
.....
0.750000000000000 0.000000000000000 0.750000000000000 T T T
0.750000000000000 0.500000000000000 0.750000000000000 T T T
```

Fig.: 计算 Pt 超晶胞时的 POSCAR 文件 (部分).

Pt 超晶胞内聚能计算: 运算输出

材料模拟软件
与方法简介
(III)

计算示
例: VASP 计
算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计
算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计
算

NEB 方法与反应过
渡态搜索

Pt (111) 表面催化
计算

Si 的声子计算

分子动力学基
础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet
算法

平衡态统计基础

采样与模拟

```
.....
reading WAVECAR
entering main loop
      N      E          de      d eps      ncg      rms      rms(c)
DAV:  1    0.357949543295E+04    0.35795E+04   -0.12273E+05  3864  0.138E+03
DAV:  2    0.564646554651E+02   -0.35230E+04   -0.33960E+04  3840  0.534E+02
.....
RMM: 11    -0.193850977941E+03    0.12127E-02   -0.52223E-03  3840  0.300E-01  0.609E-03
RMM: 12    -0.193851010836E+03   -0.32895E-04   -0.45700E-04  2670  0.308E-02
1 F= -.19385101E+03 E0= -.19385695E+03 d E =-.193851E+03
```

Fig.: 计算 Pt 超晶胞时的迭代输出 OSZICAR 文件 (局部).

VASP 程序为快速收敛, 设定完成前五次电子步迭代后, 才开始电荷密度的迭代, 所以最初 5 次电子步迭代时, 没有 rms(c) 输出

根据同一行的 E_0 值 (0K 时 $\sigma \rightarrow 0$), 可以算出超晶胞中的单个原子 Pt 的能量为
 $-193.8569/32 = -6.058 \text{ eV/atom}$

不难看出, 该值比晶格参数为 3.975\AA 时计算的 FCC-Pt 的原子能量 -6.056eV/atom 仅有微小变化

内聚能计算

材料模拟软件
与方法简介
(III)

计算示
例: VASP 计
算
VASP 的输入与输出文件
面心立方 Pt 晶胞计
算
收敛测试
Pt 超晶胞计算
Pt (111) 表面的计算
NEB 方法与反应过
渡态搜索
Pt (111) 表面催化
计算
Si 的声子计算

分子动力学基
础
经典分子动力学提要
分子动力学的力场
分子动力学 Verlet
算法
平衡态统计基础
采样与模拟

内聚能 (Cohesive energy) E_{coh} :

体相的平均原子能量和自由原子能量 E_{atom} 的能量差

内聚能是衡量原子构成固体时原子间相互作用强弱的参数

内聚能可通过固体原子在平衡态附近的极小值扣除自由原子能量得到:

$$E_{bulk} = -193.85695/32 = -6.058 \text{ eV/atom}$$

$$E_{coh} = E_{atom} - E_{bulk} = (-0.528) - (-6.058) = 5.53 \text{ eV/atom}$$

该值与文献记载的计算值 5.53 eV/atom^[1] 一致, 与实验值 5.45 eV/atom^[2] 的数值吻合

Pt 的空位生成能计算: 模型设计

材料模拟软件
与方法简介
(III)

计算示
例: VASP 计
算
VASP 的输入与输出文件
面心立方 Pt 晶胞计
算
收敛测试

Pt 超晶胞计算
Pt (111) 表面的计算
NEB 方法与反应过
渡态搜索
Pt (111) 表面催化
计算
SI 的声子计算

分子动力学基
础
经典分子动力学提要
分子动力学的力场
分子动力学 Verlet
算法
平衡态统计基础
采样与模拟

室温条件下，金属体相内空位浓度约为 10^{-6} 量级

显然不可能为了模拟一个空位，就用 10^6 量级的超晶胞。合理的做法应该是选择合适尺度的超晶胞并设计原子空位，要求超晶胞间空位相互作用可以忽略，由此计算晶格中的空位能

POSCAR 文件将总的原子扣除位于 (0.5, 0.5, 0.5) 处的 Pt 原子，产生空位

```
Pt-bulk-1v
.....
31
.....
(0.5000000000000000 0.5000000000000000 0.5000000000000000 T T T)
.....
```

Fig.: 模拟 FCC-Pt 超晶胞中含有一个空位时 POSCAR 文件的修改部分.

Pt 的空位生成能计算

材料模拟软件与方法简介 (III)

```
Pt-bulk-1v
.....
LCHARG =.TRUE.
LWAVE =.FALSE.
.....
ISYM = 0           # use no symmetry
.....
```

Fig.: FCC-Pt 超晶胞计算的 INCAR 文件修改部分.

与 Pt 超晶胞计算类似, 由 OSZICAR 文件可知, 含有 31 个 Pt 原子和一个空位的超晶胞基态能量是 $-186.95325 \text{ eV/atom}$

计算示例:
例: VASP 计算
VASP 的输入与输出文件
面心立方 Pt 晶胞计算
收敛测试

Pt 超晶胞计算
Pt (111) 表面的计算
NEB 方法与反应过渡态搜索
Pt (111) 表面催化计算
Si 的声子计算

分子动力学基础
经典分子动力学提要
分子动力学的力场
分子动力学 Verlet 算法
平衡态统计基础
采样与模拟

Pt 的空位生成能计算

材料模拟软件
与方法简介
(III)

计算示
例: VASP 计
算
VASP 的输入与输出文件
面心立方 Pt 晶胞计
算
收敛测试

Pt 超晶胞计算
Pt (111) 表面的计算
NEB 方法与反应过
渡态搜索
Pt (111) 表面催化
计算
Si 的声子计算
分子动力学基
础

经典分子动力学提要
分子动力学的力场
分子动力学 Verlet
算法
平衡态统计基础
采样与模拟

根据空位形成能 E_v^f 的定义可以有:

$$\begin{aligned}E_v^f &= E_v - \frac{N-1}{N} \times E_{\text{bulk}} \\&= -186.95325 - \frac{31}{32}(-193.85695) \\&= 0.846 \text{eV/atom}\end{aligned}$$

E_v 是含有一个空位的超晶胞基态总能, N 是理想超晶胞的原子个数, E_{bulk} 是理想晶体的总能 (算例中值是 -193.85695 eV)

计算结果与其他计算值 0.68 eV/vacancy 或通过正电子子湮灭测量的值 $1.35 \text{ eV/vacancy}^{[3]}$ 有不小的差别¹
由 CONTCAR 文件中可以看到空位附近原子的弛豫情况

¹ Mattsson 等发现, 只要引入体系的表面误差校正, 就能改善 Pt 的空位形成能, 结果为 $1.18 \text{ eV/vacancy}^{[4]}$ 。对于其他的材料, 比如 W^[5] 或 SiC^[6], 用 DFT 计算的缺陷形成能与实验值吻合得比较好 ↗ ↘

CHGCAR 图示

VASP 将电荷密度写到 CHG 和 CHGCAR 文件，这两个文件的内容基本相同

```
unknown system          # CHGCAR-Pt-bulk-1v.txt
3.977000000000000
2.000000 0.000000 0.000000
0.000000 2.000000 0.000000
0.000000 0.000000 2.000000
31
Direct
0.000000 0.000000 0.000000
.....
80 80 80
0.19260317493E+04 0.18748881333E+04 .....
0.12059793082E+04 0.10387811087E+04 .....
.....
```

Fig.: 计算 FCC-Pt 超晶胞出现空位时的 CHGCAR 文件 (部分).

CHGCAR 图示

用开源软件如 [VASPview](#) 或 [VESTA](#) 可将 CHGCAR 文件的电荷密度可视化

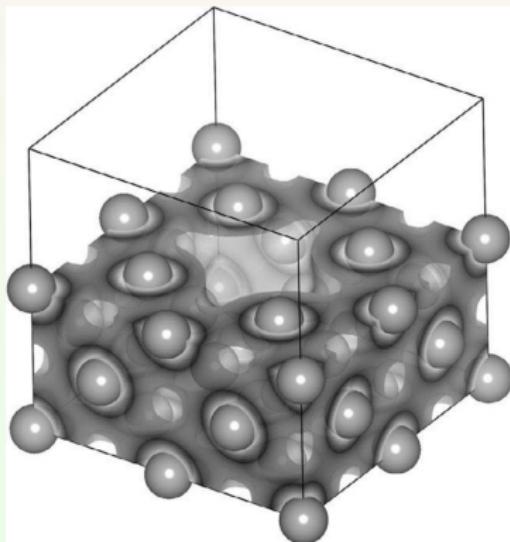


Fig.: 计算 FCC-Pt 超晶胞出现空位时的图像.

注意: 图中空位附近的空白区域 (图中只显示了超晶胞的下半区域) 和每个原子附近近乎均匀分布的电子分布

其它超晶胞-缺陷性质计算

类似地, 间隙形成能 (the formation energies of an interstitial) E_{inter}^f 定义为

$$E_{\text{inter}}^f = E_{\text{inter}}^{\text{bulk}} - E_{\text{inter}}^{\text{bulk}} - nE^{\text{atom}}$$

这里 $E_{\text{inter}}^{\text{bulk}}$ 和 E^{bulk} 是带有间隙的超晶胞和理想超晶胞的总能, n 是间隙处的原子数目, E^{atom} 是孤立原子的能量

进一步推广, 如果存在两个固相 A 和 B, 它们可以形成 AB 相, 则三个体相的能量能量差

$$\Delta H_{\text{AB}} = E_{\text{AB}}^{\text{bulk}} - E_{\text{A}}^{\text{bulk}} - E_{\text{B}}^{\text{bulk}}$$

定义为固体生成焓 (the formation enthalpy)

各种缺陷的形成能都可用简化模型来模拟

用户在构造包含缺陷的超晶胞时, 必须切记, 超晶胞要设计得足够大, 确保缺陷间的相互作用
足够小

材料表面属性

体相材料的表面有很多基本性质，如

- 表面能 (surface energy)
- 功函数 (work function)
- 吸附能 (adsorption energy)
- 吸附原子迁移势垒 (barrier energy for transport of the adatom)

实际应用中，材料的表面性质具有特殊的重要性

- 表面能是表面形貌学研究 (向外/向内弛豫、重构、屈服分析) 和裂纹扩散到断裂研究的重要因素
- 功函数、吸附能/解吸能和势垒能量是研究表面氧化、薄膜表面和纳米结构的生长和稳定、腐蚀、钝化和催化反应的决定因素

Pt (111) 面 Slab: 输入文件

材料模拟软件与方法简介 (III)

计算示例: VASP 计算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计算

NEB 方法与反应过渡态搜索

Pt (111) 表面催化计算

Si 的声子计算

分子动力学基础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet 算法

平衡态统计基础

采样与模拟

构建 Pt (111) 面 slab 并计算其基态总能、弛豫能和表面能的计算方案

```
# Starting parameters
NWRITE = 2                      # default, write-flag
ISTART = 0                        # 0-new, 1-cont
ICHARG = 2                        # charge density from: 0-wave, 1-file, 2-atom, >10 const
INIWAV = 1                         # default, fills wave-function arrays with random numbers

# Electronic Relaxation:
ENCUT = 400.0                     # default, or set as accurate for higher accuracy
PREC = Normal
NELM = 100
EDIFF = 1E-04
LREAL = Auto
ALGO = Fast

# Ionic Relaxation:
NSW = 50                          # max number of geometry steps
IBRION = 1                         # ionic relax: 0-MD, 1-quasi-Newton, 2-CG, 3-Damped MD
EDIFFG = -0.02                      # force (eV/A)-stopping criterion for geometry steps
ISIF = 1
ISYM = 0
POTIM = 0.20

# DOS related values:
ISMEAR = 1
SIGMA = 0.1
```

Fig.: 计算 Pt 表面时 INCAR 文件.

```
K-points for Pt-336 (Pt5layers+v7layers)-3.977
0
G
4 4 1          # IBZKPT = 10 including K-point
0 0 0
```

Fig.: 计算 Pt 表面时 KPOINTS 文件.

Pt (111) 面 Slab: 模型设计

Pt (111) 面 slab 的确定:

- 根据 FCC 立方晶格参数 a 与六方晶格 HCP 参数的关系:

$$a_{\text{HCP}} = \frac{a_{\text{FCC}}}{\sqrt{2}} = \frac{3.977}{\sqrt{2}} = 2.812\text{\AA}$$

确定 Pt 原子的最近邻原子间距离

- 在 FCC-Pt 体相划出沿 (111) 的重复单元

$$(a, 0, 0), \left(\frac{a}{2}, \frac{\sqrt{3}a}{2}, 0 \right), (0, 0, c)$$

的 Pt 原子密堆积单胞, 这里 $a = 2.812\text{\AA}$, $c = \sqrt{8/3}a = 1.633a$

用 $3 \times 3 \times 6$ (含真空层) 的单胞堆积得到模拟 Pt (111) 表面的超晶胞, 构成模拟 FCC 中 (111) 表面的最小重复单元

为稳定 slab 模型, 最底层 (九个原子) 完全固定, 而紧邻底层 (九个原子) 则只在 x 和 y 方向固定。其余三层则允许在各方向弛豫

Pt (111) 面 Slab: 模型设计

材料模拟软件与方法简介 (III)

计算示例: 例: VASP 计算

VASP 的输入与输出文件
面心立方 Pt 晶胞计算
收敛测试

Pt 超晶胞计算
Pt (111) 表面的计算
NEB 方法与反应过渡态搜索
Pt (111) 表面催化计算
SI 的声子计算

分子动力学基础

经典分子动力学提要
分子动力学的力场
分子动力学 Verlet 算法
平衡态统计基础
采样与模拟

```
Pt(111)-336 (PtSlayers+v7layers)-3.977A
2.812
 3.0000000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000
 1.5000000000000000 2.5980762110000000 0.0000000000000000
 0.0000000000000000 0.0000000000000000 9.7979589711327009
45
Selective dynamics # F: false, T: true
Direct
 0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000 F F F
 0.3333333333333333 0.0000000000000000 0.0000000000000000 F F F
 0.6666666666666667 0.0000000000000000 0.0000000000000000 F F F
 0.0000000000000000 0.3333333333333333 0.0000000000000000 F F F
 0.3333333333333333 0.3333333333333333 0.0000000000000000 F F F
 0.6666666666666667 0.3333333333333333 0.0000000000000000 F F F
 0.0000000000000000 0.6666666666666667 0.0000000000000000 F F F
 0.3333333333333333 0.6666666666666667 0.0000000000000000 F F F
 0.6666666666666667 0.6666666666666667 0.0000000000000000 F F F
 0.1111111111111111 0.1111111111111111 0.0833333333333333 F F T
 0.4444444444444444 0.1111111111111111 0.0833333333333333 F F T
 0.7777777777777778 0.1111111111111111 0.0833333333333333 F F T
 0.1111111111111111 0.4444444444444444 0.0833333333333333 F F T
 0.4444444444444444 0.4444444444444444 0.0833333333333333 F F T
 0.7777777777777778 0.4444444444444444 0.0833333333333333 F F T
 0.1111111111111111 0.7777777777777778 0.0833333333333333 F F T
 0.4444444444444444 0.7777777777777778 0.0833333333333333 F F T
 0.7777777777777778 0.7777777777777778 0.0833333333333333 F F T
 0.2222222222222222 0.2222222222222222 0.1666666666666667 T T T
 0.5555555555555556 0.2222222222222222 0.1666666666666667 T T T
 0.8888888888888889 0.2222222222222222 0.1666666666666667 T T T
.....
 0.1111111111111111 0.7777777777777778 0.3333333333333333 T T T
 0.4444444444444444 0.7777777777777778 0.3333333333333333 T T T
 0.7777777777777778 0.7777777777777778 0.3333333333333333 T T T
```

Fig.: 模拟 Pt (111) 表面时使用的 POSCAR 文件.

Pt (111) 表面是 FCC 结构下最密堆积的表面，比 (001) 表面的原子密度要高约 15%

Pt (111) 面 Slab: 模型设计

材料模拟软件与方法简介 (III)

计算示例: VASP 计算
VASP 的输入与输出文件
面心立方 Pt 晶胞计算
收敛测试
Pt 超晶胞计算
Pt (111) 表面的计算
NEB 方法与反应过渡态搜索
Pt (111) 表面催化计算
Si 的声子计算

分子动力学基础

经典分子动力学提要
分子动力学的力场
分子动力学 Verlet 算法
平衡态统计基础
采样与模拟

表面计算用 slab 和外加真空层来代表表面

注意, 在 Pt (111) 表面层, 要考虑 Pt 原子发生重排问题, 比如会形成六方密堆积 (Hexagonal closed-packing, HCP) 构型

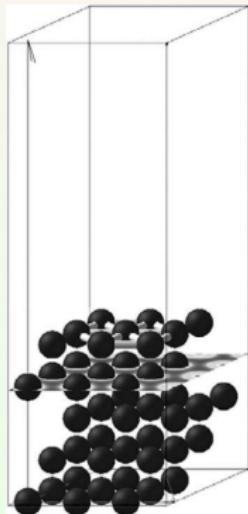


Fig.: 计算 Pt slab 的表面与重排.

两个收敛测试: slab 厚度和真空厚度选择的测试

表面能的计算

材料模拟软件
与方法简介
(III)

计算示
例: VASP 计
算

VASP 的输入与输出文件
面心立方 Pt 晶胞计
算
收敛测试
Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计
算

NEB 方法与反应过
渡态搜索

Pt (111) 表面催化
计算
Si 的声子计算

分子动力学基
础

经典分子动力学提要
分子动力学的力场
分子动力学 Verlet
算法
平衡态统计基础
采样与模拟

```

1 F= -.26108942E+03 E0= -.26109064E+03 d E =-.261089E+03
2 F= -.26111143E+03 E0= -.26111299E+03 d E =-.220102E-01
.....
6 F= -.26114066E+03 E0= -.26114366E+03 d E =-.160715E-02
7 F= -.26114082E+03 E0= -.26114380E+03 d E =-.160699E-03

```

Fig.: Pt (111) 表面计算弛豫过程中的体系能量变化 (部分).

未弛豫表面能 (the unrelaxed surface energy), γ_{unrel} 可由下式确定:

$$\begin{aligned}\gamma_{\text{s}}^{\text{unrel}} &= \frac{1}{2} (E_{\text{slab}}^{\text{unrel}} - N E_{\text{atom}}^{\text{bulk}}) \\ &= \frac{1}{2} [-261.0906 - 45(-6.058)] = 5.76 \text{ eV/system}\end{aligned}$$

表面弛豫能 (the surface relaxation energy) 可由体系完全弛豫的能量与初始能量 (未经弛豫) 差计算, 也就是 OSZICAR 的最后一行与第一行的 E_0 差:

$$\gamma_{\text{s}}^{\text{rel}} = E_{\text{last}} - E_{\text{1st}} = -261.1438 - (-261.0906) = -0.053 \text{ eV/system}$$

表面能的计算 (cont.)

注意表面弛豫能 (也称为表面重构能) 一般都比较非常小 (约 <1% 的表面能), 而考虑底层固定的弛豫表面能 (the relaxed surface energy) 为:

$$5.76 - 0.053 = 5.707 \text{ eV/system} (\text{即 } 0.09 \text{ eV}/\text{\AA}^2)$$

该弛豫表面能与 Getman 等的高精度计算结果 $0.09 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ 完全一致²

FCC 晶体中不同截面的原子堆垛方式不同, 一般表面能按以下顺序递增:

$$\gamma_{111} < \gamma_{100} < \gamma_{110}$$

对比 POSCAR 和 CONTCAR 文件的晶胞参数变化, 不难发现, 表面层的膨胀 $\sim 1\%$

在体系表面, 波函数随着真空层出现, 将快速衰减为零, 所以表面模拟的平面基数目会比普通体相计算大得多, 相应的计算时长也增加得比较多 (本算例中, 45 个原子的 slab 体系耗时 6344 秒), 一般比体相计算的计算量大 1-2 倍

对于两种固体构成的表面, 如金属-金属、金属-氧化物表面, 也可按类似方式处理

²另一种计算表面能的方法是固定中间层而弛豫上下表面

吸附能的计算

材料模拟软件与方法简介 (III)

计算示例: VASP 计算

VASP 的输入与输出文件
面心立方 Pt 晶胞计算
收敛测试

Pt 超晶胞计算
Pt (111) 表面的计算

NEB 方法与反应过渡态搜索

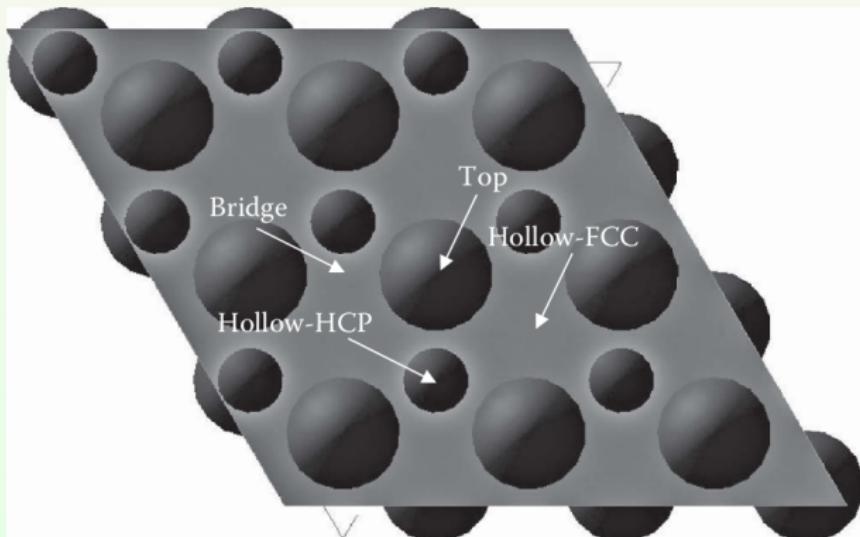
Pt (111) 表面催化计算

Si 的声子计算

分子动力学基础

经典分子动力学提要
分子动力学的力场
分子动力学 Verlet 算法
平衡态统计基础
采样与模拟

- 与表面有关的反应过程, 如异相催化和化学气相沉积等, 很大程度上与吸附表面的表面能有关
- 对于金属材料, 吸附能的大小可以视为描述吸附原子轨道与金属原子的 s -、 p -和 d -电子轨道的相互作用强弱的物理量
- 吸附能对于确定表面化学反应的反应机理至关重要



表面吸附建模

材料模拟软件
与方法简介
(III)

计算示
例: VASP 计
算

VASP 的输入与输出文件
面心立方 Pt 晶胞计
算
收敛测试

Pt 超晶胞计算
Pt (111) 表面的计
算

NEB 方法与反应过
渡态搜索

Pt (111) 表面催化
计算

Si 的声子计算

分子动力学基
础

经典分子动力学提要
分子动力学的力场
分子动力学 Verlet
算法
平衡态统计基础
采样与模拟

```

Pt(111)-slab-O-FCC      # 3x3x6 (Pt5layers+v7layers)-3.977
2.812000000000000
3.000000000000000 0.000000000000000 0.000000000000000
1.500000000000000 2.598076211000000 0.000000000000000
0.000000000000000 0.000000000000000 9.7979589711327009
45 1                      # 45 Pt atoms and 1 O atom
Selective dynamics
Direct
0.000000000000000 0.000000000000000 0.000000000000000 F F F
0.3333333333333357 0.000000000000000 0.000000000000000 F F F
0.6666666666666643 0.000000000000000 0.000000000000000 F F F
.....
0.4444408607027651 0.7777756518831712 0.3330202267634754 T T T
0.7777780929586635 0.7777789561346763 0.3330216995261164 T T T
0.55555 0.55555 0.37593 T T T

```

Fig.: Pt (111) 表面吸附 O 的结构模型.

O 原子坐标 (0.55555, 0.55555, 0.37593) , 这是 FCC 结构的间隙位, 在空间中与三个 Pt 原子近邻。O 原子的 z-轴坐标根据文献报道的 Pt-O 距离确定的
KPOINTS 文件与之前 Pt (111) 表面计算相同。

表面吸附的计算

材料模拟软件
与方法简介
(III)

计算示
例: VASP 计
算

VASP 的输入与输出文件
面心立方 Pt 晶胞计算
收敛测试

Pt 超晶胞计算
Pt (111) 表面的计算
NEB 方法与反应过渡态搜索
Pt (111) 表面催化计算

SI 的声子计算
分子动力学基础

经典分子动力学提要
分子动力学的力场
分子动力学 Verlet 算法
平衡态统计基础
采样与模拟

结构弛豫后的基态能量

	N	E	dE	d eps	ncg	rms	rms(c)
DAV:	1	-0.267250456678E+03	-0.33352E-03	-0.31530E-01	5648	0.911E-01	0.660E-02
RMM:	2	-0.267251312313E+03	-0.85563E-03	-0.44161E-03	5605	0.160E-01	0.182E-01
RMM:	3	-0.267251212787E+03	0.99526E-04	-0.45461E-04	4201	0.503E-02	
	10	F = -0.26725121E+03	E0 = -0.26724876E+03	d E = -.112243E-02			
						

Fig.: Pt (111) 表面吸附 O 原子后的基态能量 (部分).

间隙位的 O 原子轻度弛豫后的原子位置

0.4384792872038999	0.7897073127914218	0.3345598713973848	T T T
0.7798623700003264	0.7798623896068256	0.3323143963849072	T T T
0.5555539368725361	0.5555528288191630	0.3759815738986362	T T T
.....			

Fig.: Pt (111) 表面吸附 O 原子弛豫后的 O 原子位置.

孤立 O 原子能量

DAV:	8	-0.158978423065E+01	-0.13379E-03	-0.49997E-05	32	0.412E-02	0.295E-02
DAV:	9	-0.158988686021E+01	-0.10263E-03	-0.47842E-06	32	0.235E-02	0.190E-02
DAV:	10	-0.158991610704E+01	-0.29247E-04	-0.35940E-06	32	0.126E-02	
	1	F = -0.15899161E+01	E0 = -0.15513507E+01	d E = -.771308E-01	mag = 2.0000		
		writing wavefunctions					

表面吸附的计算

吸附能 E_{abs} 可以通过 slab 吸附 O 原子的基态能量和洁净的 slab 与孤立原子能量差来计算:

$$\begin{aligned} E_{\text{ads}} &= \frac{1}{N_O^{\text{atom}}} (E_{\text{O/Pt (111)}}^{\text{slab}} - E_{\text{Pt (111)}}^{\text{slab}} - N_O^{\text{atom}} E_{\text{O}}^{\text{atom}}) \\ &= -267.2488 - (-261.1438) - (-1.5514) \\ &= -4.55 \text{ eV} \end{aligned}$$

习惯将吸附能只取其绝对值³

原子在其他的吸附位, 如 HCP 的间隙位、桥接位和紧邻缺陷位, 或者别的物质可能的吸附, 都可以这样计算

³很多时候“氧的吸附能”, 也会通过自由的气态 O₂分子的吸附给出。在这种情况下, 需要考虑 O₂成键能减半, 因此计算式中的吸附能会减小至 -1.42 eV, 也就是 -3.13 eV/O^[7]

功函数与偶极校正

- 功函数的定义是将一个电子从固体表面的 Fermi 能级移到无穷远处(真空中)所做的功
- 垂直于表面 z -轴方向的偶极, U_{dipole} , 定义为:

$$U_{\text{dipole}}(z) = \frac{1}{A} \iint U_{\text{dipole}}(\vec{r}) dx dy$$

经偶极校正后的功函数为 $-E_F + U_{\text{dipole}}$, 和表面的几何结构和特性密切相关

功函数的计算: 输入文件

材料模拟软件
与方法简介
(III)

计算示
例: VASP 计
算
VASP 的输入与输出文件
面心立方 Pt 晶胞计算
收敛测试

Pt 超晶胞计算
Pt (111) 表面的计算
NEB 方法与反应过渡态搜索
Pt (111) 表面催化计算
Si 的声子计算

分子动力学基
础
经典分子动力学提要
分子动力学的力场
分子动力学 Verlet 算法
平衡态统计基础
采样与模拟

为了计算功函数, INCAR 文件中规定模型中 slab 中心的坐标位置

```
Pt(111)-O-hollow(FCC)
.....
# Correction for dipole
IDIPOL = 3
LDIPOL = .TRUE.          # activate dipole correction
LVTOT = .TRUE.           # write averaged local-electrostatic-potential in 3D in LOCOTP
DIPOL = 0.5 0.5 0.188    # locate the center of slab
LORBIT = 1
....
```

Fig.: 计算 Pt 表面功函数时 INCAR 文件增加的内容。

KPOINTS、POSCAR 和 POTCAR 与表面吸附算例 Pt (111)-O 中相同。

功函数的计算: 计算结果

OUTCAR 中的 Fermi 能级的数值:

```
.....  
E-fermi: -0.317 XC(G=0): -6.2420 alpha+bet : -5.3412
```

Fig.: 计算 Pt 表面功函数时 Fermi 能级的数值.

输出文件 LOCPOF 与 CHGCAR 文件格式相同

内容是三维空间中的表面平均化的局域静电势 (the planar-averaged local-electrostatic potential), 但不包含交换-相关势

```
unknown system  
2.812000000000000  
3.000000 0.000000 0.000000  
1.500000 2.598076 0.000000  
0.000000 0.000000 9.797959  
45 1  
Direct  
0.000000 0.000000 0.000000  
0.333333 0.000000 0.000000  
.....  
84 84 280  
-.51269861567E+02 -.50785172546E+02 -.49338757533E+02....  
-.39054609779E+02 -.33762614598E+02 -.27842051812E+02....
```

功函数的计算

材料模拟软件与方法简介 (III)

计算示例: VASP 计算
 VASP 的输入与输出文件
 面心立方 Pt 晶胞计算
 收敛测试
 Pt 超晶胞计算
 Pt (111) 表面的计算
 NEB 方法与反应过渡态搜索
 Pt (111) 表面催化计算
 Si 的声子计算

分子动力学基础
 经典分子动力学提要
 分子力学的力场
 分子力学 Verlet 算法
 平衡态统计基础
 采样与模拟

为了确定 z -方向的势函数的数值分布, 应用脚本^[8] 处理 LOCOTP 的数据

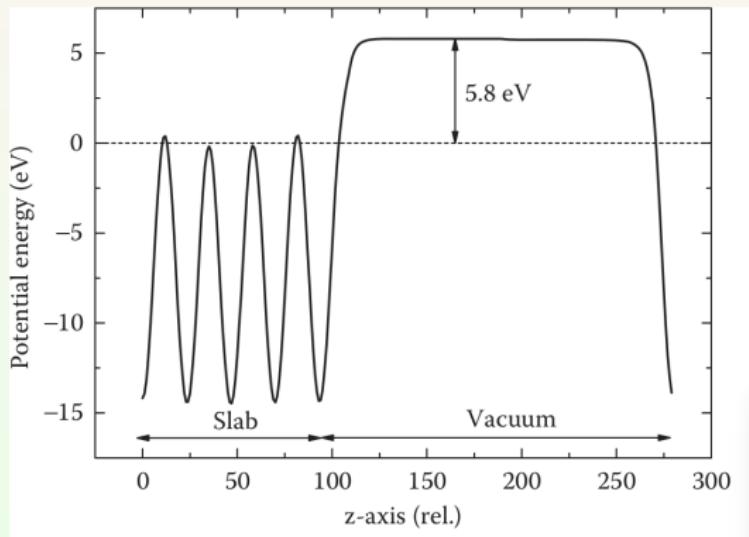


Fig.: 计算 Pt (111) 表面吸附 O 原子后的势函数和功函数, Fermi 能已经置零.

功函数图表明, Pt (111) 层沿 z -轴相对 Fermi 能级位置, 功函数为 5.8 eV

NEB 方法基本原理

材料学研究中的一个基本问题是，体系如何从一个稳定态变化到另一个稳定态，也就是确定变化动力学过程的最小能量路径 (the minimum energy path, MEP)

VASP 中采用 NEB (Nudged elastic band) 方法来确定最小能量路径的计算过程，并确定相应的反应势垒

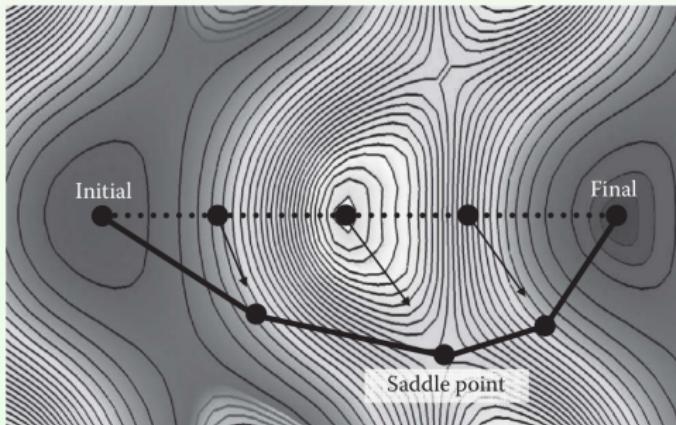


Fig.: NEB 方法的基本原理: 起始时将三个假想态用直线能量路径 (虚线) 串联, 然后向最小能带路径 (实线) 微动, 该最小能量路径将通过各势垒的鞍点。

最小能量路径与假想态

最小能量路径是始态向终态变化的某一条能量路线 (化学上习惯称反应通道)

- 首先用直线能量路径把两个态连接起来, 以此作为尝试的能量路线, 在能量路线上等距离地选择一些点 (作为假想态, images)
注意每个假想态表示的是反应过程中的一个特定的中间构型, 假想态的数目则依赖于能量路线的复杂性
- 要求初始能量路线 (直线) 中的各原子构型一点点地朝原子受力为零的构型方向轻微移动
为控制能量路线的移动, 对能量路线上的等间距分布的假想态施加沿特定方向的弹性应力, 确保能量路线连续地朝最小能量路径方向过渡
- 反应通道搜索过程, 就是反应势能面上各原子构型落到局部极小处的过程, 即每个假想态都达到最小受力构型

NEB 方法

NEB 方法采用受力投影 (不是能量投影):

目的是确保假想态的连线能通过鞍点 (the saddle points), 达到最小能量路线

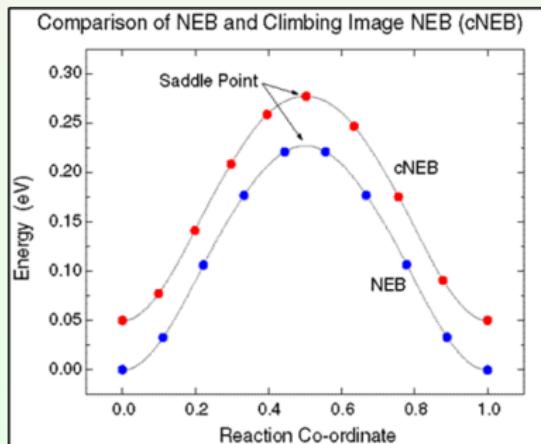
- 初始能量连线上的每个假想态的原子受力移动的力是弹性回复力和原子间力的合力
为了将初始能量路线直接推向最小能量路线, 只考虑沿能量路线 (该点切线) 的弹性回复力投影和垂直能量路线 (法线) 的原子间作用力投影, 而忽略其余力的贡献
- 通过 DFT 计算, 得到每个微动过程中的原子构型的电子态极小值, 并计算每个原子上的受力以确定减小受力的微动方向
初始能量路线将会向最小能量路线移动
- 重复上述过程, 直到每个原子上的受力都小于预设的接近零的小值, 得到的能量路线就认为是最小能量路线

由于上述微动是根据受力推测的, 因此在计算过程中, 原子构型的结构弛豫算法采用 damped MD 算法 (*IBRION*=3)。

CI-NEB 方法

CI-NEB 方法是对 NEB 方法的修正

- 最高能量的假想态位于鞍点，经过几次沿能量路线切线的微动后，不再受到弹性回复力作用
 法线方向受力将被反向（例如在原来受力方向的反向加两倍的力）
- 出现爬坡的假想态
 搜索沿能量路线上的极大值，同时又是垂直能量路线方向的极小值（即鞍点）
- 图像收敛时，将位于确切的鞍点



Pt (111)-O-NEB

材料模拟软件与方法简介 (III)

计算示例: VASP 计算
 VASP 的输入与输出文件
 面心立方 Pt 晶胞计算
 收敛测试
 Pt 超晶胞计算
 Pt (111) 表面的计算
 NEB 方法与反应过渡态搜索
 Pt (111) 表面催化计算
 Si 的声子计算

分子动力学基础
 经典分子动力学提要
 分子动力学的场方程
 分子动力学 Verlet 算法
 平衡态统计基础
 采样与模拟

用 NEB 方法确定 Pt (111) 面上吸附的 O 原子由 HCP 间隙位扩散到近邻的 FCC 间隙位的表面扩散势垒能量

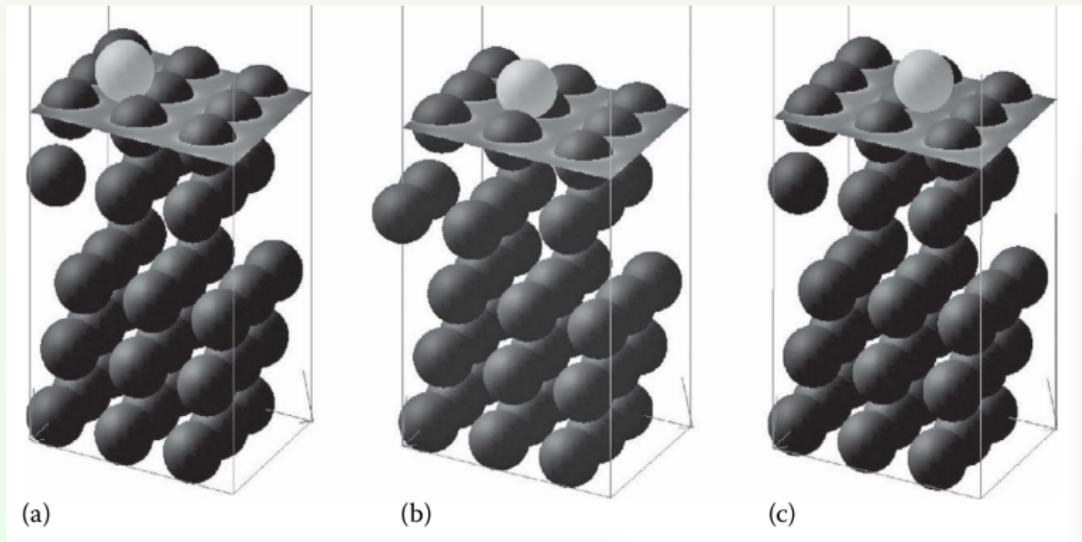


Fig.: O 原子 (浅灰色球) 在 Pt (111) 的 HCP 间隙位 (a) 经过中间态 (b) 扩散到最近临的 FCC 间隙位 (c) 时的原子构型变化。

Pt (111)-slab-O-HCP



NEB 方法与反应过渡态搜索

```

Pt(j11)-slab-0-HCP 3x3x6 (Pt5layers+V7layers)-3.977
2.812
3.0000000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000
1.5000000000000000 2.5987672110000000 0.0000000000000000
0.0000000000000000 0.0000000000000000 9.797598711327069

45 1
Selective dynamics # F: false, T: true
direct
0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000 F F F
0.3333333333333333 0.0000000000000000 0.0000000000000000 F F F
0.6666666666666667 0.0000000000000000 0.0000000000000000 F F F
0.0000000000000000 0.3333333333333333 0.0000000000000000 F F F
0.3333333333333333 0.3333333333333333 0.0000000000000000 F F F
0.6666666666666667 0.3333333333333333 0.0000000000000000 F F F
0.0000000000000000 0.6666666666666667 0.0000000000000000 F F F
0.3333333333333333 0.6666666666666667 0.0000000000000000 F F F
0.6666666666666667 0.6666666666666667 0.0000000000000000 F F F
0.1111111111111111 0.1111111111111111 0.0833333333333333 F F T
0.4444444444444444 0.1111111111111111 0.0833333333333333 F F T
0.7777777777777778 0.1111111111111111 0.0833333333333333 F F T
0.1111111111111111 0.4444444444444444 0.0833333333333333 F F T
0.4444444444444444 0.4444444444444444 0.0833333333333333 F F T
0.7777777777777778 0.4444444444444444 0.0833333333333333 F F T
0.1111111111111111 0.7777777777777778 0.0833333333333333 F F T
0.4444444444444444 0.7777777777777778 0.0833333333333333 F F T
0.7777777777777778 0.7777777777777778 0.0833333333333333 F F T
0.2222222222222222 0.2222222222222222 1.0666666666666667 T T T
0.5555555555555556 0.2222222222222222 1.0666666666666667 T T T
0.8888888888888889 0.2222222222222222 1.0666666666666667 T T T
.....
0.1111111111111111 0.7777777777777778 0.3333333333333333 T T T
0.4444444444444444 0.7777777777777778 0.3333333333333333 T T T
0.7777777777777778 0.7777777777777778 0.3333333333333333 T T T
0.666667 0.33333 0.37598 T T T

```

Fig.: Pt (111) 表面 HCP 间隙位吸附 O 原子时的 POSCAR 结构文件.

计算收敛的基态能量是 $-266.87 \text{ eV/system}$, NEB 计算需要的输出文件, 如 CONTCAR 和 OUTCAR, 可以确定始态能量极小值时的构型和原子位置。

VTST 与 NEB 计算

VTST 脚本是开源软件，提供有 VASP 的接口，支持 VASP 完成 NEB 计算

```
.....
IMAGES = 1      # no. of images excluding two endpoints, set a NEB run
                # no. of nodes, must be dividable by no. of images.
                # each group of nodes works on one image.
SPRING = -5.0   # spring force (eV/A2) between images
LCLIMB = .TRUE. # turn on the climbing image algorithm
....
IBRION = 3      # ionic relaxation by Damped MD, best choice for a stable NEB run
EDIFFG = -0.05  # force (eV/ $\text{\AA}$ )-stopping criterion for geometry steps
                # normally, start with -0.01
POTIM = 0.30    # initial timestep for geo-opt. of each iteration
.....
```

Fig.: VASP 计算 NEB 计算时需要新增的 INCAR 选项.

注意假想态的数目要与 CPU 的数目匹配，每个假想态要均衡地分配到 CPU 上去计算

VTST 与 NEB 计算

VTST 脚本会产生三个目录, 分别为 00(始态), 01(中间假想态), 02(终态)
当每个假想态上的原子受力低于力标准 (本算例为 $< 0.05\text{eV}/\text{\AA}$), 即达到收敛

```
$ ~/vtstscripts/nebef.pl > neb19.dat
$ cat neb19.dat
0 0.01344100 -266.86959100 0.00000000
1 0.09466700 -266.71675300 0.15283800
2 0.01829400 -267.24876300 -0.37917200
$ ~/vtstscripts/nebef.pl > neb30.dat
$ cat neb30.dat
0 0.01344100 -266.86959100 0.00000000
1 0.04742900 -266.71405400 0.15553700
2 0.01829400 -267.24876300 -0.37917200
```

Fig.: 经过 19 次和 30 次离子弛豫后的数据.

这里所有数据按假想态的顺序排列, 分别是力, 基态总能以及基态总能与起始态的能量差一个 VTST 计算得到稳定的鞍点假想态, 需要比较长的时间, 因为这个假想态是亚稳态, 非常不稳定

Pt (111)-slab-O-扩散曲线

原子从 Pt (111) 的 HCP 的间隙位移动到 FCC 间隙位时, 原子构型对相应基态总能差的曲线数据 (即反应通道)

```
$ ~/vtstscripts/nebbarrier.pl
$ cat neb.dat
  0   0.000000   0.000000   0.001418   0
  1   0.613746   0.155537   0.046151   1
  2   1.738097  -0.379172  -0.002640   2
```

Fig.: NEB 计算的反应坐标数据.

该反应路径中正向扩散势垒为 0.155eV, 反向扩散, 即从 FCC 间隙位扩散到 HCP 间隙位, 其势垒则为 0.53eV, 这和计算值 (0.5eV) 吻合得很好, 与实验值 (0.43eV) 也比较一致

结果表明, 中等强度的热扰动就可以将吸附在 Pt (111) 面上 HCP 间隙位的 O 原子扩散到 FCC 间隙位上

Pt (111)-slab-O-扩散曲线

材料模拟软件与方法简介 (III)

计算示例:
例: VASP 计算

VASP 的输入与输出文件
面心立方 Pt 晶胞计算
收敛测试

Pt 超晶胞计算
Pt (111) 表面的计算

NEB 方法与反应过渡态搜索

Pt (111) 表面催化计算

Si 的声子计算

分子动力学基础

经典分子动力学提要
分子动力学的力场
分子动力学 Verlet 算法

平衡态统计基础
采样与模拟

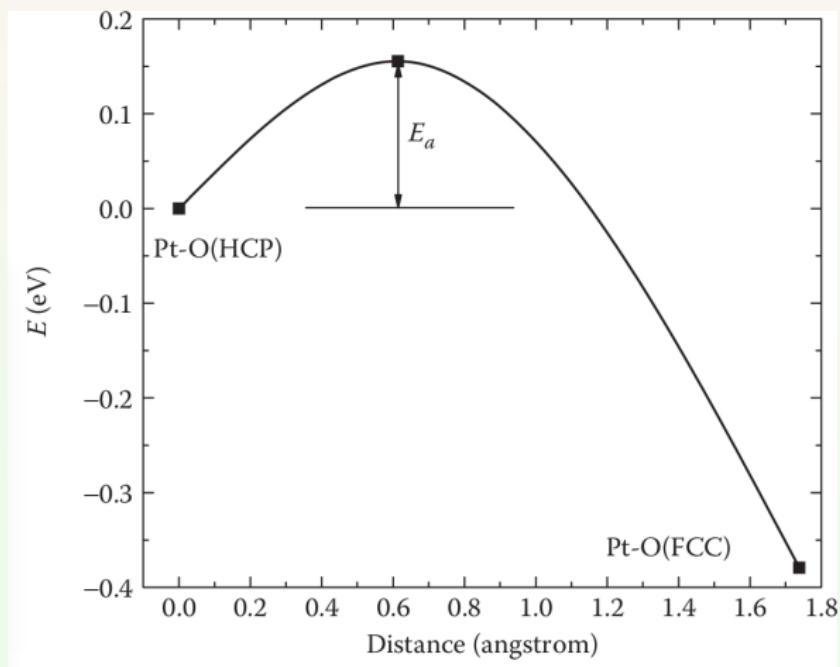


Fig.: CI-NEB 方法计算的反应势垒.

催化剂与催化反应

材料模拟软件
与方法简介
(III)

计算示
例: VASP 计
算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计
算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计
算

NEB 方法与反应过
渡态搜索

Pt (111) 表面催化
计算

Si 的声子计算

分子动力学基
础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet
算法

平衡态统计基础

采样与模拟

催化剂: 能够改变化学反应进程 (一般是加速反应完成, 也有少数催化剂是减缓反应过程), 但在反应前、后不改变物质组分的物质
对于一个给定化学反应, 由于催化剂的存在, 降低了活化能, 为反应过程提供了新的反应通道, 但反应的自由能 (ΔG) 不变

催化剂的存在, 虽然改变了化学反应的动力学过程, 但不改变化学反应的热力学过程

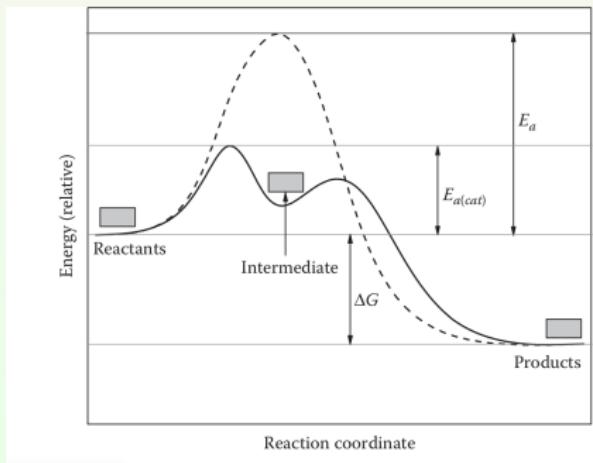


Fig.: 催化剂的存在对反应通道的能量影响 (反应通道) 的示意图.

催化剂与态密度 DOS

催化剂表面与吸附介质相互作用的细节对于深入认知催化反应过程
非常关键

研究中通过态密度来表征催化表面的电子结构的改变

```
ISTART = 1      # continuous run
ICHARG = 11     # keeps the charge fixed
INIWAV = 1      # electr: 0-lowe 1-rand 2-diag
LORBIT = 11      # writes DOSCAR and lm-decomposed PROCAR for PAW
LCHARG = .TRUE.
.....
NEDOS = 1000    # no. of data points
```

Fig.: 静态计算最主要的任务之一: DOS 计算时的 INCAR 设置。

态密度的投影可以分为针对轨道、原子、元素或 slab 的层等等多
种投影，称为投影态密度 (或分波态密度)

Pt (111) 表面催化计算: 态密度

- DOSCAR: 给出体系的态密度和积分态密度 (the integrated DOS)
- PROCAR: 给出每个能带的轨道按轨道分量 s -, p -, d -, f - 投影的情况

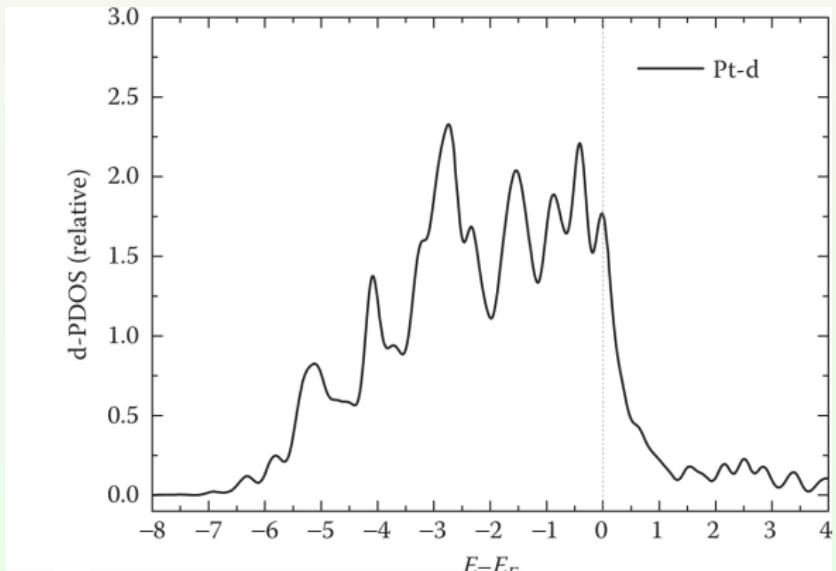


Fig. 1 Pt(111) 中的 Pt 的 d 轨道对 DOS 的贡献

Pt (111) 表面催化计算: 投影态密度

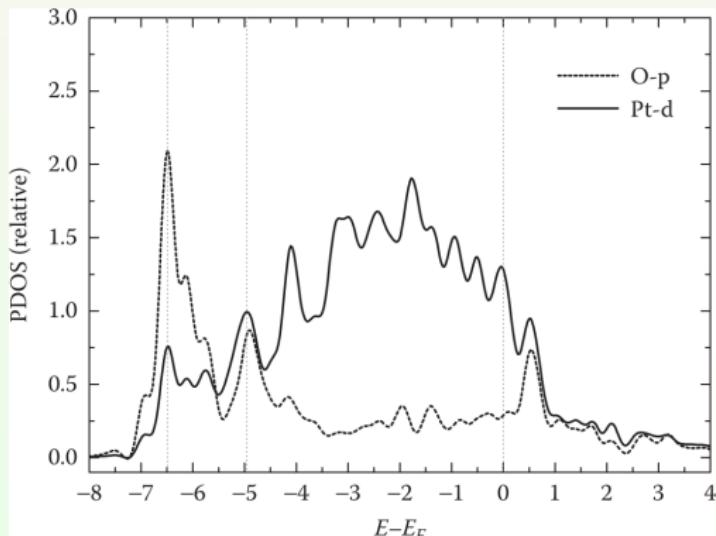


Fig.: Pt(111)-O 体系的 PDOS 贡献: 来自 Pt-5d 和 O-2p 轨道.

Si 的声子计算: 初基原胞

声子描述的固体晶格振动, 其特征频率 $\omega(\vec{q})$ 是量子化的

```
Bulk Si
5.466198843774785
 0.0000000000000000 0.5000000000000000 0.5000000000000000
 0.5000000000000000 0.0000000000000000 0.5000000000000000
 0.5000000000000000 0.5000000000000000 0.0000000000000000
2
Direct
 0.8750000000000000 0.8750000000000000 0.8750000000000000
 0.1250000000000000 0.1250000000000000 0.1250000000000000
```

Fig.: 用于声子计算的 Si 的初基原胞的 POSCAR 文件.

声子计算除了 VASP 软件, 还要用到开源声子计算程序 phonopy^[9]:

通过 phonopy 程序生成若干超晶胞 (如 $2 \times 2 \times 2$ 超晶胞), 将产生三组文件, 包括 SPOSCAR, DISP 和 POSCAR-{number}

其中 SPOSCAR 保存理想超晶胞结构, DISP 记录各方向的原子偏离信息, 而 POSCAR-{number} 是超晶胞中原子发生偏离后的位置

将初基原胞 POSCAR 重命名为 POSCAR1, 而 SPOSCAR 重命名为 POSCAR

Si 的声子计算: 输入文件

材料模拟软件
与方法简介
(III)

计算示
例: VASP 计
算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计
算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计
算

NEB 方法与反应过
渡态搜索

Pt (111) 表面催化
计算

Si 的声子计算

分子动力学基
础

经典分子动力学提要
分子动力学的力场
分子动力学 Verlet
算法

平衡态统计基础
采样与模拟

准备 VASP 计算需要的输入文件, 开启静态计算

```
NSW=1
IBRION=8          # Only available in VASP 5.2 and higher version
ISMEAR=0
SIGMA=0.01
LWAVE=F
LCHARG=F
```

Fig.: 用于声子计算的 Si 的输入参数控制 INCAR 文件.

```
k-points
Automatic mesh
0
Gamma
3 3 3
0.00 0.00 0.00
```

Fig.: 用于声子计算的 Si 的 \vec{k} 空间布点 KPOINTS 文件.

VASP 计算结束, 将会产生 DYNMAT 文件

Si 的声子计算: Phonopy 处理

1 提取出力常数数据:

`phonopy -fc vasprun.xml`

会生成`FORCE_CONSTANTS`文件

2 准备 Phonopy 控制文件INPHON

```
ATOM_NAME=Si
NDIM= 2 2 2           # dimensions of the supercell used with respect to the unit cell
FORCE_CONSTANTS = READ

ND=5
NPOINTS = 101
QI = 0.00 0.00 0.00 0.00 0.50 0.50 0.25 0.50 0.75 0.375 0.375 0.75 0.00 0.00 0.00 0.00
QF = 0.00 0.50 0.50 0.25 0.50 0.75 0.375 0.375 0.75 0.00 0.00 0.00 0.50 0.50 0.50
```

Fig.: 用于声子计算的 Si 的控制 INPHON 文件.

3 将 POSCAR 重命名为 POSCAR2 × 2 × 2, POSCAR1 重命名为 POSCAR

4 执行声子计算:

`phonopy -p`

会产生绘制声子色散关系图所需的文件: `band.yaml`

5 绘制声子色散关系图, 执行以下命令:

`bandplot band.yaml`

Si 的声子谱

材料模拟软件
与方法简介
(III)

计算示
例: VASP 计
算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计
算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计
算

NEB 方法与反应过
渡态搜索

Pt (111) 表面催化
计算

Si 的声子计算

分子动力学基
础

经典分子动力学提要

分子动力学的场

分子动力学 Verlet
算法

平衡态统计基础

采样与模拟

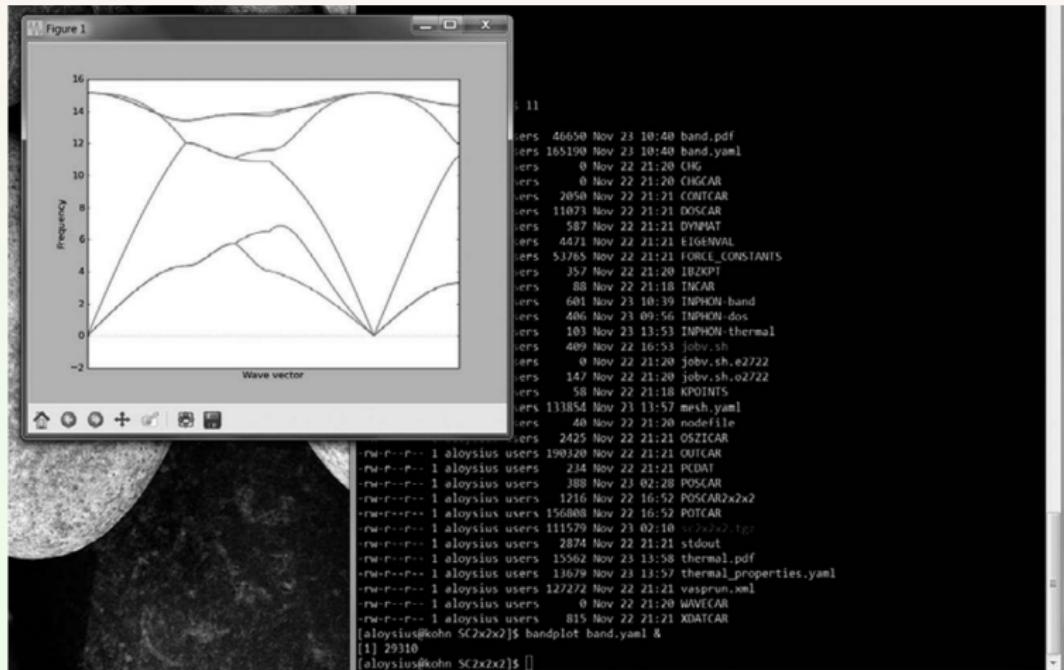


Fig.: 运行 bandplot 时的弹出界面。

Si 的声子谱

材料模拟软件与方法简介 (III)

计算示例:
例: VASP 计算

VASP 的输入与输出文件
面心立方 Pt 晶胞计算
收敛测试

Pt 超晶胞计算
Pt (111) 表面的计算

NEB 方法与反应过渡态搜索

Pt (111) 表面催化计算

Si 的声子计算

分子动力学基础

经典分子动力学提要
分子动力学的力场
分子动力学 Verlet 算法

平衡态统计基础
采样与模拟

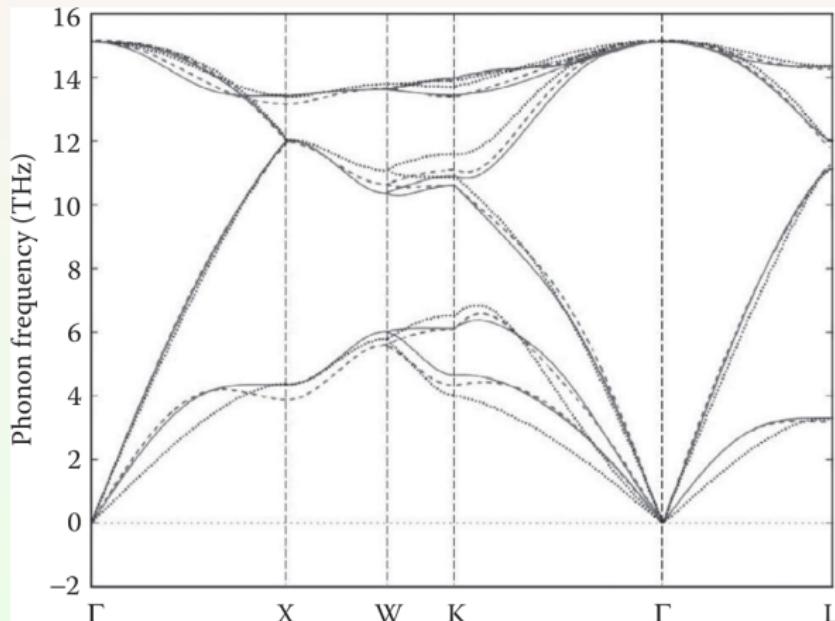


Fig.: 不同的超晶胞计算的 Si 的声子谱曲线.

有了声子谱的基本数据，就可以估计晶体的熵、自由能和热膨胀等热力学数据

主要参考文献

材料模拟软件与方法简介
(III)

计算示例:
例: VASP 计算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计算

NEB 方法与反应过渡态搜索

Pt (111) 表面催化计算

Si 的声子计算

分子动力学基础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet 算法

平衡态统计基础

采样与模拟

- [1] H. Bentmann and A. A. Demkov and R. Gregory and S. Zollner. *Phys. Rev. B* **78** (2008), 205302
- [2] Landolt-Börnstein, *Structure Data of Elements and Intermetallic Phase*, Springer Inc., (1991)
- [3] H. E. Schäfer. *Phys. Status Solidi A* **102** (1987), 47
- [4] T. R. Mattson and A. E. Mattson. *Phys. Rev. B* **66** (2002), 214110
- [5] S.-C. Lee, J.-H. Choi and J. G. Lee. *J. Nuclear Mat.* **383** (2009), 244
- [6] J. H. Kim, Y. D. Kwon, P. Yonathan, I. Hidayat, J. G. Lee, J.-H. Choi and S.-C. Lee. *J. Matt. Sci.* **44** (2009), 1828
- [7] M. C. Lischka, C Mosch and A. Groβ. *Electrochim. Acta.* **52** (2007), 2219
- [8] <https://gist.github.com/Ionizing/1ac92f98e8b00a1cf6f16bd57694ff03>
- [9] <http://phonopy.sourceforge.net/>
- [10] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov and J. Zaanen., *Phys. Rev. B*, **52** (1995), R5467
- [11] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys and A. P. Sutton., *Phys. Rev. B*, **57** (1998), 1505

主要参考文献 (cont.)

材料模拟软件
与方法简介
(III)

计算示
例: VASP 计
算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计
算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计
算

NEB 方法与反应过
渡态搜索

Pt (111) 表面催化
计算

Si 的声子计算

分子动力学基
础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet
算法

平衡态统计基础

采样与模拟

- [12] M. Gajdoš, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmüller and F. Bechstedt. *Phys. Rev. B*, **73** (2006), 045112
- [13] VASP 的算例可参考文献:
J.-G. Lee, *Computational Materials Science: an introduction* (2nd Edition), CPC Press, (2017)
- [14] VASP 官网教程中的算例:
<https://www.vasp.at/wiki/index.php/Category:Examples>

分子模拟

材料模拟软件
与方法简介
(III)

计算示例: VASP 计算
VASP 的输入与输出文件
面心立方 Pt 晶胞计算
收敛测试
Pt 超晶胞计算
Pt (111) 表面的计算
NEB 方法与反应过渡态搜索
Pt (111) 表面催化计算
Si 的声子计算

分子动力学基础
经典分子动力学提要
分子动力学的力场
分子动力学 Verlet 算法
平衡态统计基础
采样与模拟

分子模拟: 研究原子分子层次的物性

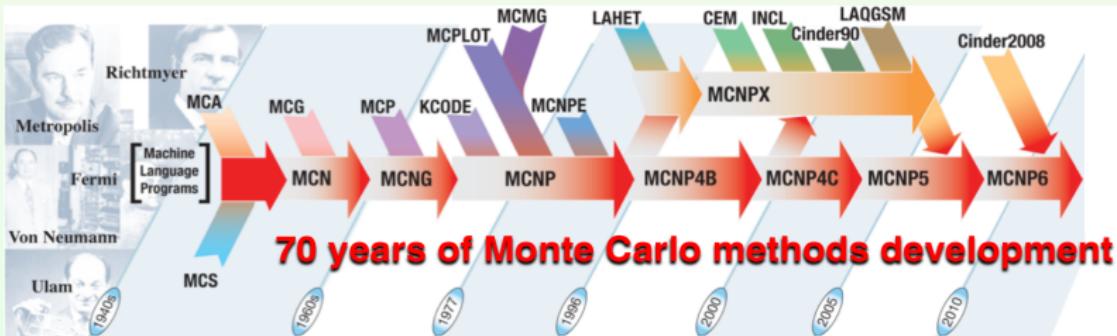
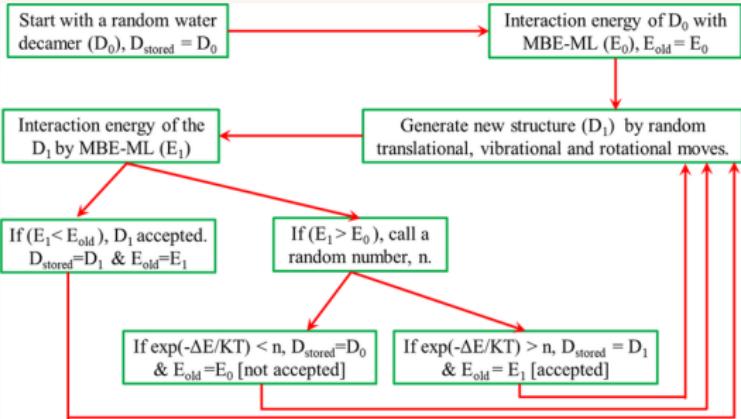
- 分子模拟方法分为 Monte Carlo (MC) 和 Molecular Dynamics (MD) 两大类
- 统计物理是理论基础: Boltzmann 分布的重要性采样
- 量子效应只有在粒子波长 λ 与原子间距离 (1-3 Å) 相当时才变得重要: 一般原子/分子的运动, 用经典力学足以精确描述
尽管第一性原理方法在功能材料, 特别是光电磁相关研究领域中独树一帜, 但是大多数与原子/分子运动相关的材料——典型的如结构材料——研究, 主要应用经典力学预测
- 自 1950 年代, Alder 和 Wainwright 通过密堆积球出发, 成功模拟液-固相变开始, 标志着分子动力学方法成功应用到材料学模拟中

分子模拟: 计算材料研究领域最重要的理论工具之一

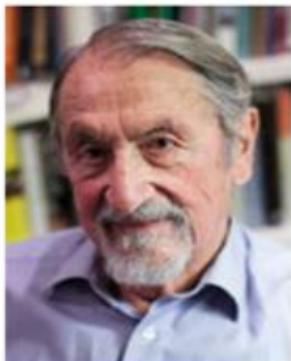
Monte Carlo 模拟

材料模拟软件与方法简介 (III)

- 基于 Boltzmann 分布，只能模拟平衡态体系
- 只计算势能（状态函数），不用计算力（瞬时作用）
- 模拟步长可以比较大



The Nobel Prize in Chemistry 2013



© Harvard University
Martin Karplus



Photo: © S. Fisch
Michael Levitt



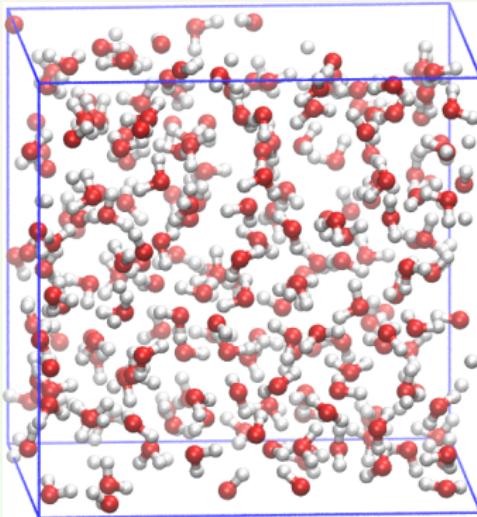
Photo: Wikimedia Commons
Arieh Warshel

The Nobel Prize in Chemistry 2013 was awarded jointly to Martin Karplus, Michael Levitt and Arieh Warshel "for the development of multiscale models for complex chemical systems".

经典分子动力学



经典力学与动力学简史



- 应用数值方法解析多粒子体系
(原子、离子、……)运动
 - 粒子间相互作用可用简洁的解析函数或数值描述
 - 广泛应用于材料科学、物理化学和生物科学的相关研究
 - 模拟体系的粒子数规模:
 $100 \sim 10^6$
 - 模拟体系的时间范围:
 $10 \text{ ps} \sim 1\mu\text{s}$ (一般是 ns 范围)

- 分子动力学模拟可以包括温度和压力效应
 - 分子动力学可以模拟相对大的体系和相对长的时间
 - 分子动力学可以得到分子尺度的结构和动力学信息

经典分子动力学

分子动力学方法的**优点**:

- 可以模拟大规模分子系统，原则上能计算系统的微观、宏观物理量，增补实验数据的空缺
- 与 Monte Carlo 方法相比，具备更高的准确度，可以提供更多微观粒子的运动细节
- 可以模拟非平衡态的体系以及体系在极端条件下复杂情况下的物理性质和物理状态

分子动力学方法的**缺点**:

- 只能描述原子(核)的运动，但无法反映电子的运动，难以准确模拟化学键
- 数值模拟依赖经验力场，化学环境复杂的体系，如化学键断裂，电子结构将由稳态电子结构过渡到过渡态，无法用简单的解析力场描述

经典力学 Classical Mechanics

材料模拟软件与方法简介 (III)

计算示例:
例: VASP 计算

VASP 的输入与输出文件
面心立方 Pt 晶胞计算
收敛测试

Pt 超晶胞计算
Pt (111) 表面的计算

NEB 方法与反应过渡态搜索

Pt (111) 表面催化计算

SI 的声子计算

分子动力学基础

经典分子动力学提要
分子动力学的力场
分子动力学 Verlet 算法

平衡态统计基础
采样与模拟



Library of Congress

Newton, Sir Isaac, PRS, (1643 – 1727), English physicist and mathematician

$$\vec{F} = m \frac{d^2 \vec{x}}{dt^2}$$

$$\vec{F} = -G \frac{m_1 m_2}{|\vec{x} - \vec{x'}|^3} (\vec{x} - \vec{x'})$$

$$G = 6.6726 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$g = 9.8067 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$$

$$\frac{\partial L}{\partial q} = \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \right)$$

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \{f, H\}$$

$$H(q, p; t) = \sum_i p_i \dot{q}_i - L(q, \dot{q}; t)$$

$$p = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}}$$



Library of Congress

$$\delta S = 0$$



Euler, Leonhard (1707 – 1783), Swiss mathematician.

Lagrange, Joseph Louis (1736 – 1813), Italian-French mathematician, astronomer and physicist.

Hamilton, William Rowan (1805 – 1865), Irish mathematician and astronomer.

■ Newtonian Mechanics

牛顿运动定律体系是以力、加速度、动量这些矢量为基本量来描述力学系统在欧氏空间的运动 (用几何方程表述约束)

■ Lagrangian Mechanics

拉格朗日力学是关于研究对象在其对应的约束系统下的运动形式, 大大压缩牛顿方程描述需要的约束个数。不需要在另外设未知数目

■ Hamiltonian Mechanics

哈密顿力学由拉格朗日力学演变而来, 把位置和动量彻底分开, 成为两种独立变量, 由此诞生相空间。把广义动量和广义坐标放在等同的位置上 (正则配对, 方程降阶)

拉格朗日力学和哈密顿力学的基本量是系统的能量等标量, 通过变分原理建立系统的动力学方程, 所以拉格朗日力学和哈密顿力学合称分析力学

相空间和时间平均

分子动力学模拟一般在相空间完成

相空间(Phase Space) 是表示系统所有可能所处状态的空间

系统中每个可能的状态在相空间中都存在一个确定的对应点

相空间是一个六维假想空间, 其中动量和空间各占三维

对于包含 N 个粒子的体系, 构成 $6N$ 维相空间 (Γ_N): 包括 $3N$ 个空间 (\vec{r}) 自由度, $3N$ 个动量 (\vec{p}) 自由度

如果描述体系性质的状态函数 A 可以用空间和动量坐标表示 $A(\Gamma)$ (如体系的总能或瞬时压力), 其时间平均值为

$$A_{\text{obs}} = \langle A \rangle_{\text{time}} = \langle A(\Gamma(t)) \rangle_{\text{time}} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_{t=0}^{\tau} A(\Gamma(t)) dt$$

各态遍历假设(ergodic hypothesis)

只要演化时间足够长, 孤立体系会等概率地遍历每个可能的微观状态
换言之, 体系足够长时间平均等价于体系许可的大量系综的系综平均

分子动力学基本思想

- 分子动力学模拟过程中产生的具体数据是
粒子在相空间中随时间演化的一系列点
- 分子动力学模拟的直接结果是
体系中全部粒子随时间变化的径迹 (trajectory)
- 体系的时间平均和其它物理性质都可以通过粒子径迹计算
- 约化单位 (reduced unit)
数值模拟中使用的是内部单位, 需要通过换算才能得到实际体系的真实物理单位 (国际单位制, Système International d'Unités, SI)

1 四个基本物理量单位:

长度 L、质量 M、时间 t, 电荷电量 Q

2 其它物理量:

$$\text{能量 } E = M \cdot L^2 / t^2 \quad \text{温度 } T = E / k_B \quad \text{压力 } P = E / L^3$$

$$\text{质量密度 } \rho = M / L^3 \quad \text{数量密度 } n = 1 / L^3 \quad \text{介电常数 } \epsilon = \frac{N_A \cdot Q^2}{L \cdot E}$$

这里 k_B 是 Boltzmann 常数, N_A 是 Avogadro 常数

分子动力学基本思想

材料模拟软件
与方法简介
(III)

计算示例: VASP 计算
VASP 的输入与输出文件
面心立方 Pt 晶胞计算
收敛测试
Pt 超晶胞计算
Pt (111) 表面的计算
NEB 方法与反应过渡态搜索
Pt (111) 表面催化计算
Si 的声子计算

分子动力学基础

经典分子动力学提要
分子动力学的力场
分子动力学 Verlet 算法
平衡态统计基础
采样与模拟

在相空间中, 体系中粒子的运动由 Hamiltonian 方程描述

$$\begin{aligned}\dot{\vec{r}}_i &= \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \vec{p}_i} = \frac{\vec{p}_i}{m_i} \\ \dot{\vec{p}}_i &= - \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \vec{r}_i} = \vec{f}_i\end{aligned}$$

Hamiltonian \mathbf{H} 的定义为

$$\mathbf{H}(\vec{r}, \vec{p}) = \mathbf{K}(\vec{p}) + V(\vec{r})$$

$$\mathbf{K}(\vec{p}) = \sum_i^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i}$$

由此可得粒子运动遵守的 Newton 方程为

$$\dot{\vec{x}} = \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \vec{p}_x} = \frac{\vec{p}_x}{m} = \vec{v}_x$$

$$\dot{\vec{p}}_x = - \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \vec{x}} = - \frac{\partial V(\vec{x})}{\partial \vec{x}} = \vec{F} = m\vec{a}_x$$

分子动力学模拟流程

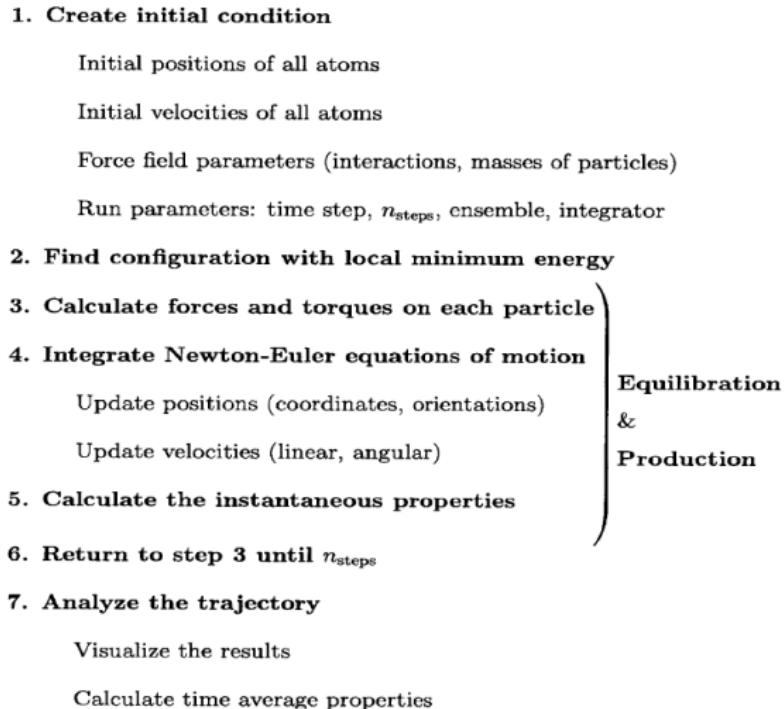


Fig.: The steps in performing a molecular dynamics simulation.

力场

分子动力学中，粒子间相互作用用**力场**(Force Field)，也就是“**相互作用势**”，描述，力场的形式有很多种，一般将势函数分解为粒子间相互作用，包括双体相互作用、三体相互作用、…

$$V(\vec{r}) = \sum_{ij} V_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + V_{ijk}(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + V_{ijkl}(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k, \vec{r}_l) + \dots$$

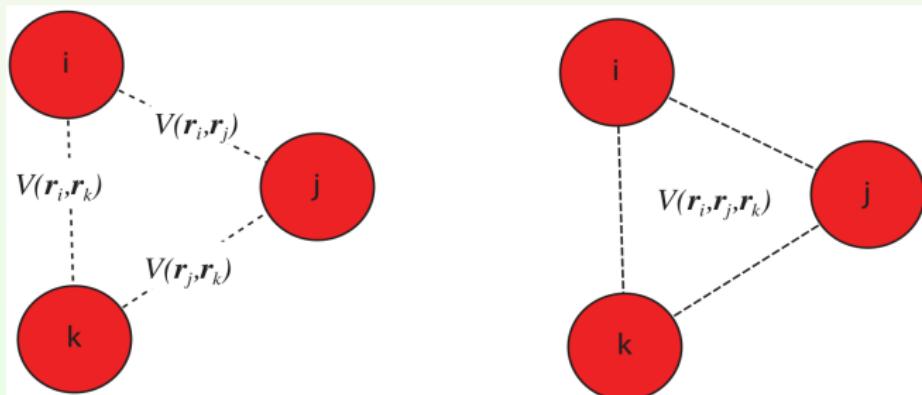


Fig.: The Schematic representation of the interactions between pairs, triplets of particles.

力场 (cont.)

- 一般说, 力场中最主要来自双体相互作用(也称为“对势”), 因此可将力场展开函数中的多体相互作用截断, 仅保留双体相互作用的贡献

$$V(\vec{r}) = \sum_{ij} V_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$$

- 真实模拟中, 为了更好地表示考虑粒子间相互作用的多体效应, 双体相互作用用的是“有效对势”, 有效对势包含了一部分粒子间的多体相互作用

$$V(\vec{r}) = \sum_{ij} V_{ij}^{\text{eff}}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$$

- 具体计算使用的力场都是参数化的, 这些参数主要通过对实验数据和结果的拟合确定

力场 (cont.)

典型力场的有

- Lennard-Jones 对势和受力

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

$$\vec{F}(r) = -\nabla V(r) = 24\frac{\epsilon}{r} \left[2\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \hat{r}$$

这里 ϵ 和 σ 是和原子有关的参数

- $\frac{1}{r^6}$ 项: 描述中性原子间的 Vander-der-Waals 的相互吸引作用 (包含偶极-偶极相互作用)
- $\frac{1}{r^{12}}$ 项: 描述电子云重叠引起的短程排斥作用
- L-J 势能的最低点在 $r_{\min} = 2^{(1/6)}\sigma \approx 1.122\sigma$
 $r < r_{\min}$ 时为排斥力, $r > r_{\min}$ 时为吸引力

力场 (cont.)

材料模拟软件与方法简介
(III)

计算示例:
例: VASP 计算
VASP 的输入与输出文件
面心立方 Pt 晶胞计算
收敛测试
Pt 超晶胞计算
Pt (111) 表面的计算
NEB 方法与反应过渡态搜索
Pt (111) 表面催化计算
Si 的声子计算

分子动力学基础
经典分子力学提要
分子力学的力场
分子力学 Verlet 算法
平衡态统计基础
采样与模拟

惰性气体的原子间相互作用仅用 L-J 基本可以完全描述

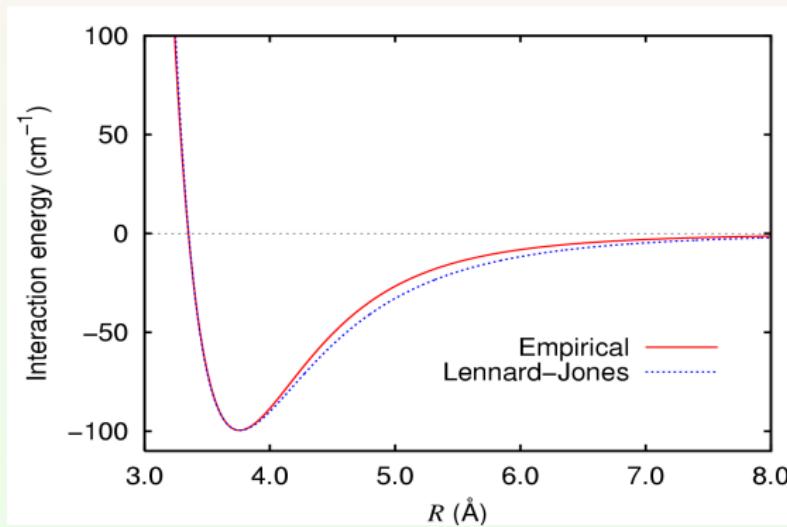


Fig.: The Lennard-Jones potential for argon dimer.

力场 (cont.)

■ Morse 势

$$U(r) = -D_e + D_e \left(1 - e^{-a(r-r_e)}\right)^2$$

这里 D_e 是 Morse 势的势阱深, 参数 a 确定势阱宽度, r_e 是原子处于平衡位置的平衡键长

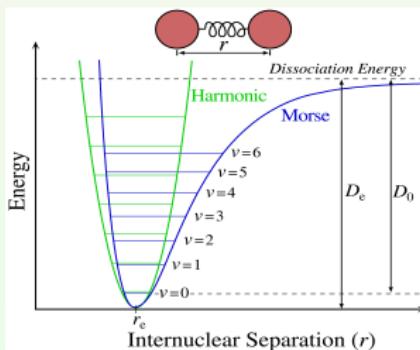


Fig.: The Morse potential (blue) and harmonic oscillator potential (green).

力场 (cont.)

■ EAM 势

对于金属晶体，内能虽可以表示为对相互作用之和，但拟合原子受力非常困难⁴：

从物理上说金属原子处于电子海洋中，电子密度来自多个原子的贡献，这是自由电子气带来的多体效应

EAM 将金属中原子的势能表示为二体势和多体势之和

$$E_i = F_\alpha \left(\sum_{j \neq i} \rho_\beta(r_{ij}) \right) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi_{\alpha\beta}(\vec{r}_{ij})$$

α 和 β 分别为位置 i 、 j 处的原子类型

ϕ 是二体势，是原子 α 和 β 和原子间距 r_{ij} 的函数

F 是多体势，是其余原子在位置 i 处的电荷密度与位置 i 处原子 α 的相互作用能，由原子类型 α 和位置 i 处的电子密度确定

位置 j 原子在位置 i 处产生的电荷密度 ρ 只与位置 j 处原子类型 β 和原子间距 r_{ij} 有关, 与方向无关

各类 EAM 势中, $\phi(r)$ 、 $\rho(r)$ 和 $F(\rho)$ 都不是解析的, 以数值形式存储

4 应用一体势计算金属弹性常数时必须涉及对体积很敏感的能量项，因为涉及缺陷，表面的体积很难确定。

复杂研究对象中的力场

材料模拟软件与方法简介 (III)

计算示例:
例: VASP 计算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计算

NEB 方法与反应过渡态搜索

Pt (111) 表面催化计算

Si 的声子计算

分子动力学基础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet 算法

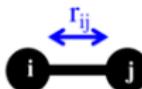
平衡态统计基础

采样与模拟

Bonded interactions

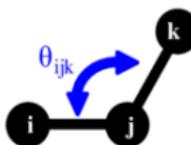
Bond potential

$$V_{bond} = \sum_{bonds} \frac{1}{2} k_{ij} (r_{ij} - r_0)^2$$

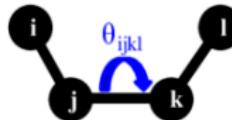


Angle bending potential

$$V_{angle} = \sum_{angles} \frac{1}{2} k_{ijk} (\theta_{ijk} - \theta_0)^2$$



Torsion potential



$$V_{dihedral} = \sum_{dihedrals} \frac{1}{2} V_n [1 + \cos(n\theta_{ijkl} - \delta)]$$

Non bonded interactions

Coulomb potential



$$V_{coulomb} = \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

Lennard-Jones potential



$$V_{vdw} = \sum_{ij} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

Fig.: Bonded and non-bonded forces considered in MD simulations.

复杂研究对象中的力场

材料模拟软件
与方法简介
(III)

计算示
例: VASP 计
算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计
算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计
算

NEB 方法与反应过
渡态搜索

Pt (111) 表面催化
计算

Si 的声子计算

分子动力学基
础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet
算法

平衡态统计基础

采样与模拟

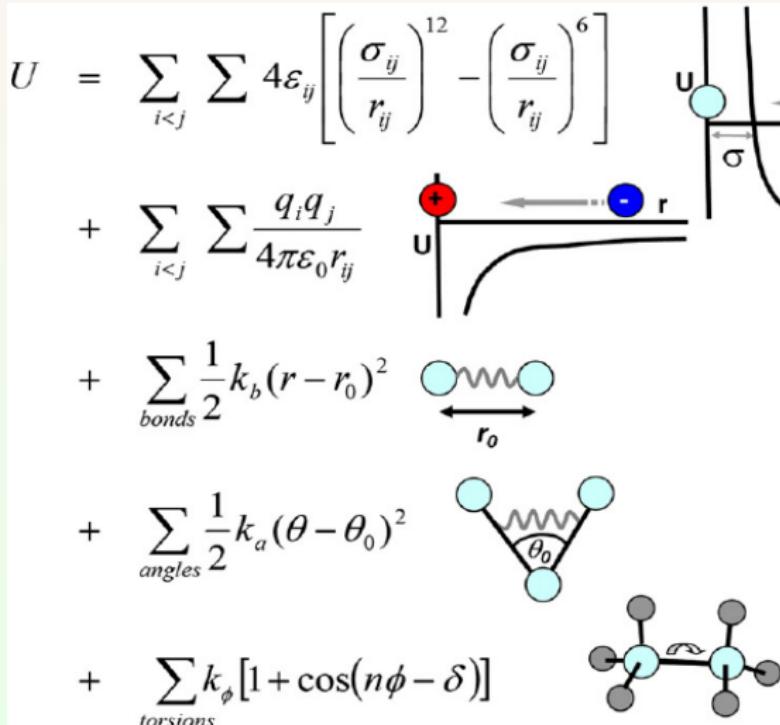


Fig.: Potential energy function for molecular interactions in the molecular mechanics.

分子的受力与运动

材料模拟软件
与方法简介
(III)

装有 N 个经典粒子的 $L_1 \times L_2 \times L_3$ 容器内，假设粒子间只有简单的二体相互作用 $\vec{F}(r)$ ，力的大小仅与粒子间间距 r 相关

$$\vec{F}(R_i) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N F(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \hat{r}_{ij}$$

这里 R 代表全部原子坐标 \vec{r}_i ， \hat{r}_{ij} 是表示粒子 i 指向粒子 j 的矢量 $(\vec{r}_j - \vec{r}_i)$ 的单位矢量
在经典力学框架下，粒子 i 的受力运动方程是：

$$\frac{d^2 \vec{r}_i(t)}{dt^2} = \frac{\vec{F}_i(R)}{m_i}$$

粒子 i 的质量是 m_i

经典分子动力学，就是应用数值模拟对大量粒子求解该方程，基于统计力学原理，研究物质的状态和热力学性质

经典分子动力学与 Verlet 算法

分子动力学模拟研究的对象是平衡态体系

- 初始化
- 开始分子运动模拟，直到模拟体系达到平衡
- 继续模拟体系的物理性质，保存计算结果

标准 Verlet 算法: 求解作用力 \vec{F} 下单个粒子运动的积分

$$\vec{r}(t+h) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t-h) + h^2 \vec{F}(\vec{r}(t))/m$$

这里 h 是时间步长, $t = nh$ 是模拟累积时间, $\vec{r}(t)$ 是粒子在时间 t 时的位置
每个时间步长的误差为 h^4 , 在模拟时间范围内的累积误差是 h^2

如果已知模拟粒子的初始速度 \vec{v} 和时间, 取初始态时间 $t = 0$

$$\vec{r}(h) = \vec{r}(0) = h\vec{v}(0) + \frac{h^2}{2} \vec{F}[\vec{r}(t=0)] \quad (m \equiv 1)$$

误差为 h^3 , 速度随时间变化的函数

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{r}(t+h) - \vec{r}(t-h)}{2h} + \mathcal{O}(h^2)$$

经典分子动力学与 Verlet 算法

Verlet 算法有两种被普遍应用的变体形式，相比于标准 Verlet 算法，这两种方法误差累积效应更小

■ 蛙跳 (Leap-Frog) 法

$$\vec{v}(t + h/2) = \vec{v}(t - h/2) + h\vec{F}[\vec{r}(t)]$$
$$\vec{r}(t + h) = \vec{r}(t) + h\vec{v}(t + h/2)$$

■ 速度-Verlet 算法

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{r}(t + h) - \vec{r}(t - h)}{2h}$$

$$\vec{r}(t + h) = \vec{r}(t) + h\vec{v}(t) + h^2\vec{F}(t)/2$$
$$\vec{v}(t + h) = \vec{v}(t) + h[\vec{F}(t + h) + \vec{F}(t)]/2$$

速度-Verlet 算法更稳定也更方便，但需要保存 $\vec{F}(t)$ 和 $\vec{F}(t + h)$ 两个力的数组

经典分子动力学与 Verlet 算法

以下算法与速度-Verlet 算法完全等价，但只需要保留 $\vec{F}(t)$ 一个数组

$$\tilde{\vec{v}}(t) = \vec{v}(t) + h\vec{F}(t)/2$$

$$\vec{r}(t+h) = \vec{r}(t) + h\tilde{\vec{v}}(t)$$

$$\vec{v}(t+h) = \tilde{\vec{v}}(t) + h\vec{F}(t+h)/2$$

而粒子受力 $\vec{F}(t+h)$ 则在第二步、第三步之间临时计算

一般地，作用在粒子 i 上的力，是所有与粒子 i 的相互作用的“合成”结果

$$\vec{F}_i(R) = -\frac{\partial U(\{\vec{r}_i\})}{\partial \vec{r}_i}$$

通常总的势能 $U(\{\vec{r}_i\})$ 拆解为各部分贡献

$$U(\{\vec{r}_i\}) = \sum_i U_1(\vec{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} U_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} U_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots$$

这里 $U_1(\vec{r}_i)$ 是单体势，一般是单个粒子在外场（如重力场、电场）中的势能，与材料性质无关

$U_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ 是双体势， $U_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k)$ 是描述粒子间对相互作用的主要函数

在分子动力学计算中，力的计算需要更多的时间，因为其计算耗时步数是 $\mathcal{O}(N^2)$ ，对于周期体系，这种力的计算尤其需要谨慎

平衡态统计基础

材料模拟软件
与方法简介
(III)

计算示
例: VASP 计
算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计算

NEB 方法与反应过渡态搜索

Pt (111) 表面催化计算

Si 的声子计算

分子动力学基础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet 算法

平衡态统计基础

采样与模拟

系综 (Ensembles) 是在一定的宏观条件下，由大量微观粒子组成的性质和结构完全相同的、处于各种运动状态的、各自独立的系统整体的集合。简言之，系综是给定宏观条件下，所有微观状态的集合。

等概率原理(Principle of equal weights):

一个热力学体系有相同的概率到达每个可能经历的微观态。

等概率原理导出 Boltzmann 分布

$$P_j = \frac{e^{-\beta \varepsilon_j}}{Q}$$

这里 Q 称为配分函数 (partition function)

$$Q = \sum_i e^{(-\beta \varepsilon_i)}$$

$$\beta = 1/k_B T$$

物理量的系综平均

$$\langle A \rangle = \sum_j A_j e^{(-\beta \varepsilon_j)} / Q$$

常用统计系综

材料模拟软件
与方法简介
(III)

计算示
例: VASP 计
算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计
算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计
算

NEB 方法与反应过
渡态搜索

Pt (111) 表面催化
计算

Si 的声子计算

分子动力学基
础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet
算法

平衡态统计基础

采样与模拟

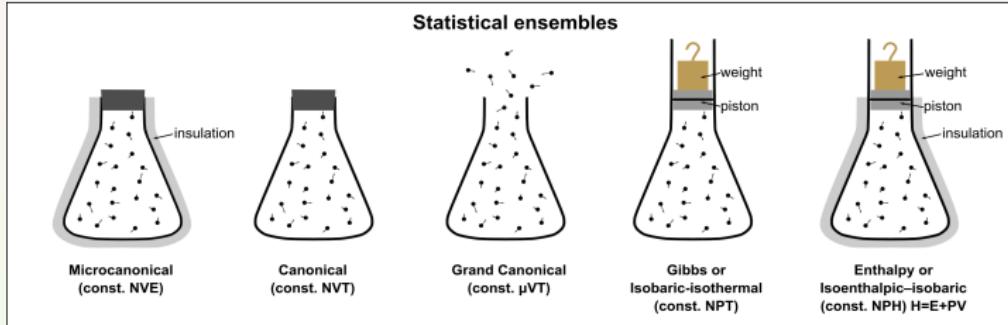


Fig.: The Statistical Ensembles.

- 微正则系综 (Mircocanonical Ensemble): NVE 皆为常数
- 正则系综 (Canonical Ensemble): NVT 皆为常数
- 巨正则系综 (Grandcanonical Ensemble): μ VT 皆为常数, 粒子数不固定
- 等压-等温系综 (Isobaric-Isothermal Ensemble): NPT 皆为常数
- 等焓-等压系综 (Isoenthalpic-Isobaric Ensemble): NPH 皆为常数
- 等张力-等温系综 (Isotension-Isothermal Ensemble): 容器形状可变

常用热力学量

材料模拟软件
与方法简介
(III)

计算示
例: VASP 计
算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计
算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计
算

NEB 方法与反应过
渡态搜索

Pt (111) 表面催化
计算

Si 的声子计算

分子动力学基
础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet
算法

平衡态统计基础

采样与模拟

- 动能 $E_k = \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2 \right\rangle$
- 势能 $E_p = \left\langle \sum_{i=1}^N E_{pi} \right\rangle$
- 温度 $T = \frac{1}{d N k_B} \left\langle \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 \right\rangle$ 其中 d 是空间维度
- 压强 $p = \frac{k_B T N}{V} + \frac{1}{d V} \left\langle \sum_{i < j} \vec{f}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij} \right\rangle$
- 焓 $H = E + pV$ 相当于 NPT 下的有效总内能
- 熵 $S = k_B \ln \Omega(N, V, E)$ Ω 是系统的总的微观状态数
- Helmholtz 自由能: NVT 下的自由能

$$F = E - TS = -k_B T \ln Q$$

- Gibbs 自由能: NPT 下的自由能

$$G = F + pV = E - TS + pV$$

- 化学势 $\mu = \frac{\partial G}{\partial N} \Big|_{T,p} = \frac{\partial F}{\partial N} \Big|_{T,V}$

空间、边界与周期边界条件

■ 空间的连续性

离散模型: 如 Ising 模型

连续模型

■ 边界条件: 自由、刚性、周期

周期边界条件(Periodic Boundary Condition, PBC)

■ 目标: 少量分子或团簇 ($10^3 \sim 10^6$) 的模拟与含有大量宏观粒子体系 ($\sim 10^{23}$)

■ 策略: 模拟的容器中粒子与无穷多镜像中粒子存在相互作用

$$\vec{F}_{\text{PBC}}(\vec{r}_i - \vec{r}_j) = \sum_n \vec{F}\left(\left|\vec{r}_i - \vec{r}_j + \sum_{\mu=1}^3 \mathbf{L}_{\mu} n_{\mu}\right|\right)$$

$$E_{\text{tot}} = \frac{1}{2} \sum'_{i,j,n} \varepsilon(|\vec{r}_{ij} + n\mathbf{L}|)$$

空间、边界与周期边界条件

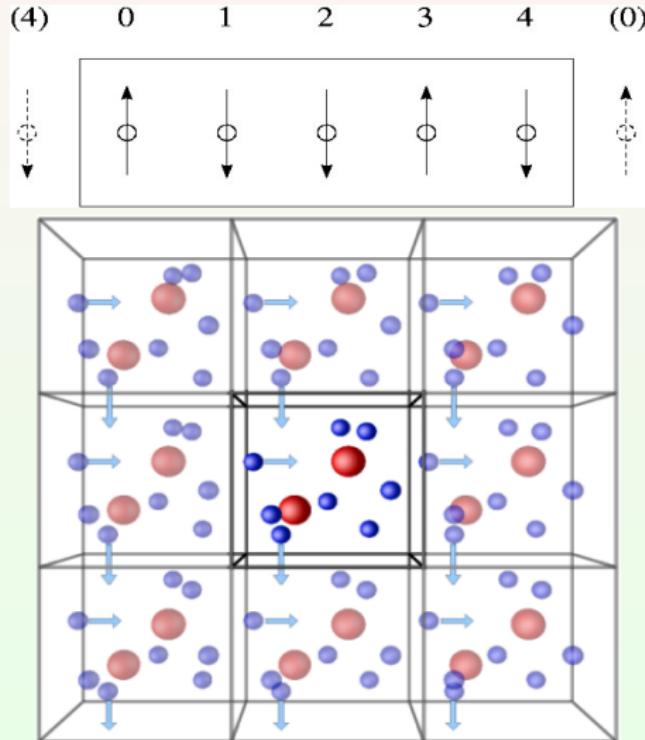


Fig.: Schematic representation of the idea of periodic boundary conditions.

模拟与采样参数

- **特征长度**(characteristic length): 物理量在空间的相关长度
原则上, 模拟容器的边长应大于关心物理量的特征长度; 具体操作上, 可以通过变化模拟尺寸来了解有限尺寸效应(finite size effect)的影响
- **截断距离**(cutoff distance): 应小于模拟容器边长的一半
避免同一粒子与两个镜像同时作用; 截断的处理方式有: 简单截断、截断平移、最小镜像法等三种
- **采样**(sampling): 本质是有限时间内的重要性采样
(importance sampling)
采样对系统平均贡献最大的瞬时量的子集, 一般采用均匀时间间隔采样
- **初始构型**(Initial Configuration): 要尽量接近平衡态
一般需要一定的初始模拟过程使得初始构型达到平衡态, 在此初始模拟过程中不采样, 需要根据某些参数的变化观察系统是否达到平衡态(液体体积很容易平衡, 势能次之, 扩散系数较难达到平衡)
- **样本相关度**(Correlation): 离得越近采样样本相关度越大
相关的样本不影响平均值, 但会影响误差范围

Maxwell-Boltzmann 分布

材料模拟软件
与方法简介
(III)

计算示
例: VASP 计
算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计
算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计
算

NEB 方法与反应过
渡态搜索

Pt (111) 表面催化
计算

Si 的声子计算

分子动力学基
础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet
算法

平衡态统计基础

采样与模拟

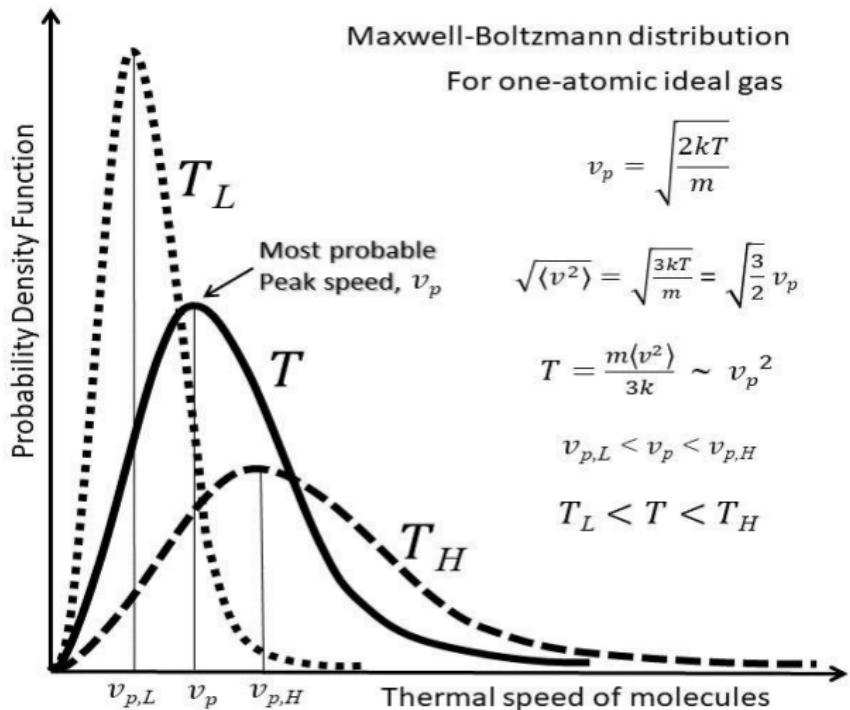


Fig.: Maxwell-Boltzmann distribution Energetic molecules of an ideal gas.

热耦或热浴 (Thermostat or Heat Bath)

■ Isokinetics thermostat:

每一步采样都对速度进行修正，直到体系达到设定的目标温度

$$\frac{3}{2}Nk_B T = \frac{1}{2} \sum_i m_i v_i^2 \implies v_i^{\text{scale}} = \lambda v_i \quad \text{有 } \lambda = \sqrt{\frac{T}{T_0}}$$

■ Berendsen thermostat:

$$\lambda = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left(\frac{T}{T_0} - 1 \right) \right]^{\frac{1}{2}}$$

■ Andersen thermostat:

每一步从温度为 T 的 Maxwell-Boltzmann 分布中随机产生一个速度赋予被选中的粒子

■ Nosé-Hoover thermostat:

增加额外的自由度，在扩展的微正则系综内实现实际体系的正则系综

离子间相互作用的 Ewald 求和

周期边界下长程 Coulomb 相互作用的计算 通过屏蔽电荷将点电荷分解为时空间中的长程部分和短程部分

- 短程部分: 实空间截断
- 长程部分: \vec{k} -空间截断

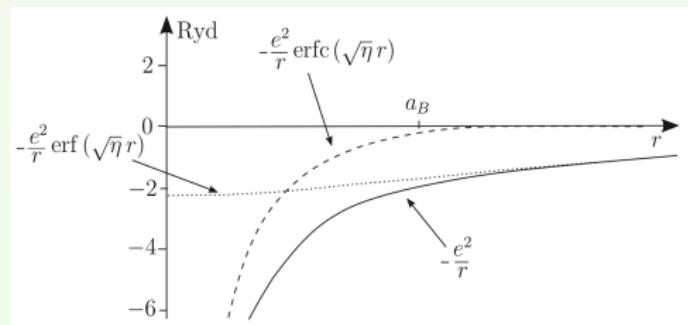


Fig.: Decomposition of the potential $-e^2/r$ (singular at the origin and of long-range nature) into a contribution $-(e^2/r)\text{erf}(\sqrt{\eta}r)$ (regular at the origin of long-range) and a contribution $-(e^2/r)\text{erfc}(\sqrt{\eta}r)$ (singular at the origin and of short-range nature). Here $\sqrt{\eta} = 1$ (Bohr radius unit) is chosen.

离子间相互作用的 Ewald 求和

材料模拟软件
与方法简介
(III)

计算示
例: VASP 计
算
VASP 的输入与输出文件
面心立方 Pt 晶胞计
算
收敛测试
Pt 超晶胞计算
Pt (111) 表面的计
算
NEB 方法与反应过
渡态搜索
Pt (111) 表面催化
计算
Si 的声子计算

分子动力学基
础
经典分子动力学提要
分子动力学的力场
分子动力学 Verlet
算法
平衡态统计基础
采样与模拟

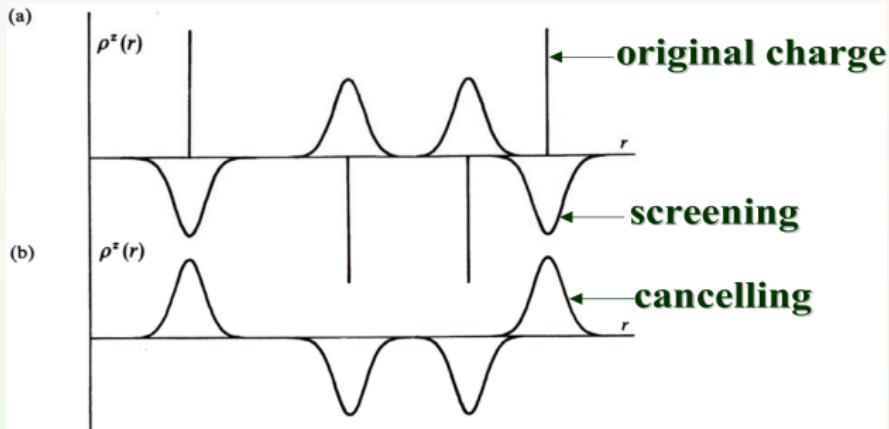


Fig.: Each charge be screened by a Gaussian charge distribution of opposite sign and equal magnitude: $\rho_i(r) = \frac{Z_i \eta^3}{\pi^{3/2}} e^{-\eta^2 r^2}$.

Particle mesh Ewald (PME) 和 Particle-Particle
Particle-Mesh (PPPM) 算法:

空间离散化, 应用快速 Fourier 变换 (Fast Fourier Transform, FFT) 将计算复杂度由 $\mathcal{O}(N^2)$ 降为 $\mathcal{O}(N \log(N))$

邻居列表 (neighbour list)



平衡态统计基础
采样与模拟

- 遍历模拟体系全部任意两个粒子间距离的计算复杂度为 $\mathcal{O}(N^2)$ ，实际计算中，对于短程相互作用，可以忽略远距离的长程作用，截断后的计算复杂度将大大下降
 - The minimum-image convention:
为加速计算，将容器空间划分成小的立方体 (cell)，每个 cell 的边长为截断距离。计算粒子距离时，对于给定粒子只须遍历最近邻 27 个 cell 内的粒子 (包括本身所在的 cell)。计算复杂度降为 $\mathcal{O}(N)$

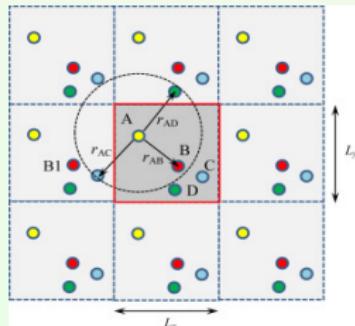


Fig.: Schematic showing the closest neighbors of atom A in the primary simulation cell as determined by the minimum image criterion.

能量数据

- 总能量 $E = E_k + E_p$

$$E_k = \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2 \right\rangle$$

$$E_p = \left\langle \sum_{i=1}^N E_{pi} \right\rangle$$

- 比热容 $C_V^{\text{NVT}} = \frac{\langle E_p^2 \rangle - \langle E_p \rangle^2}{k_B T^2} + \frac{3}{2} N k_B$
- 瞬时温度 $T = \frac{2}{d N k_B} E_k$ 其中 d 是空间维度
- 瞬时压强 $P = \rho k_B T + \frac{1}{dV} \left\langle \sum_{i < j} \vec{f}_{ij}(\vec{r}_{ij}) \cdot \vec{r}_{ij} \right\rangle$

相关系数

材料模拟软件
与方法简介
(III)

计算示
例: VASP 计
算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计
算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计
算

NEB 方法与反应过
渡态搜索

Pt (111) 表面催化
计算

Si 的声子计算

分子动力学基
础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet
算法

平衡态统计基础

采样与模拟

$$c(A, B) = \frac{\langle (A - \langle A \rangle)(B - \langle B \rangle) \rangle}{\sqrt{\langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle \langle (B - \langle B \rangle)^2 \rangle}}$$

$$c \in [0, 1]$$

■ 时间相关系数

$$c(A, B, t) = \frac{\langle (A(t + t_0) - \langle A(t + t_0) \rangle)(B(t_0) - \langle B(t_0) \rangle) \rangle}{\sqrt{\langle (A(t + t_0) - \langle A(t + t_0) \rangle)^2 \rangle \langle (B(t_0) - \langle B(t_0) \rangle)^2 \rangle}}$$

■ 时间自相关系数

$$c(A, t) = \frac{\langle (A(t + t_0) - \langle A(t + t_0) \rangle)(A(t_0) - \langle A(t_0) \rangle) \rangle}{\langle (A(t_0) - \langle A(t_0) \rangle)^2 \rangle}$$

结构特征

- Radial distribution function (RDF):
 在距离 r 处找到粒子的概率

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{ij}) \right\rangle$$

理想气体 $g(r) = 1$

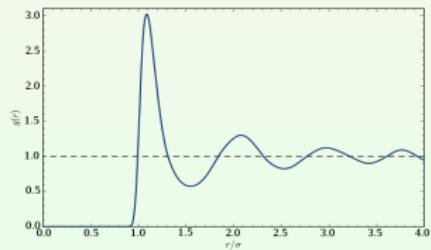
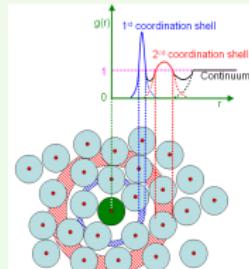
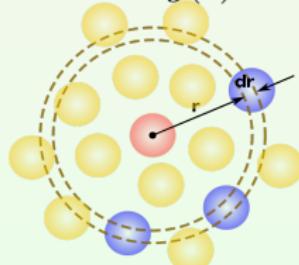


Fig.: Schematic illustration of $g(r)$ dependence on r and the radial distribution function for Lennard-Jones fluid at $T^* = 0.71$, $n^* = 0.844$.

结构特征 (cont.)

- Structure factor:
RDF 在 \vec{k} 空间的 Fourier 变换，实验可直接观测的物理量

$$S(k) = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty r^2 \frac{\sin(\vec{k} \cdot \vec{r})}{\vec{k} \cdot \vec{r}} g(r) dr$$

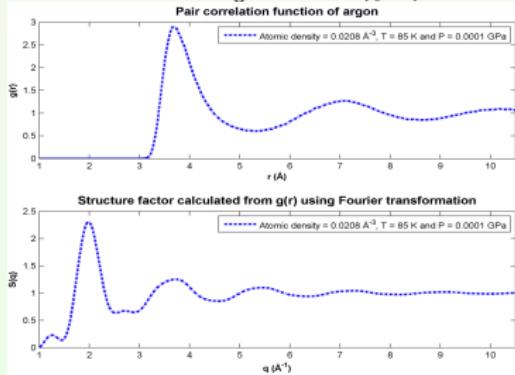


Fig.1: The structure factor of argon calculating from a radial distribution function.

扩散系数

- Mean square displacement (MSD):
时间 t 间隔内粒子运动的平均距离的平方

$$\langle r^2(t) \rangle \equiv \langle \Delta r^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \Delta r_i^2(t)$$

- Diffusion coefficient:

$$\langle r^2(t) \rangle = 2dD \quad d \text{ 是空间维度}$$

- Velocity autocorelation function (VACF):

$$D = \int_0^\infty \langle \vec{v}(t) \vec{v}(0) \rangle dt$$

扩散系数

材料模拟软件
与方法简介
(III)

计算示
例: VASP 计
算

VASP 的输入与输出文件
面心立方 Pt 晶胞计
算

收敛测试
Pt 超晶胞计算
Pt (111) 表面的计
算

NEB 方法与反应过
渡态搜索

Pt (111) 表面催化
计算

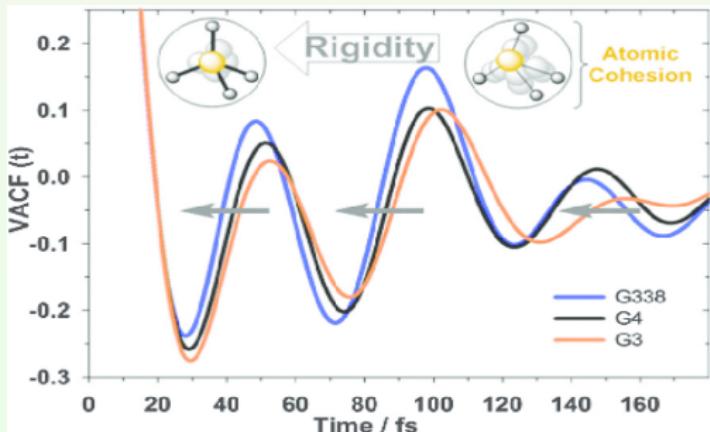
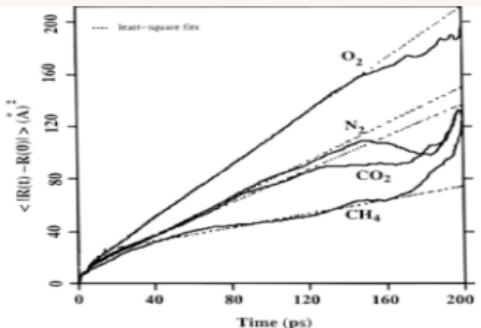
Si 的声子计算

**分子动力学基
础**

经典分子动力学提要
分子动力学的场
分子动力学 Verlet
算法

平衡态统计基础

采样与模拟



LAMMPS 一般计算流程

材料模拟软件与方法简介 (III)

计算示例: VASP 计算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计算

NEB 方法与反应过渡态搜索

Pt (111) 表面催化计算

Si 的声子计算

分子动力学基础

经典分子力学提要

分子动力学的场

分子动力学 Verlet 算法

平衡态统计基础

采样与模拟

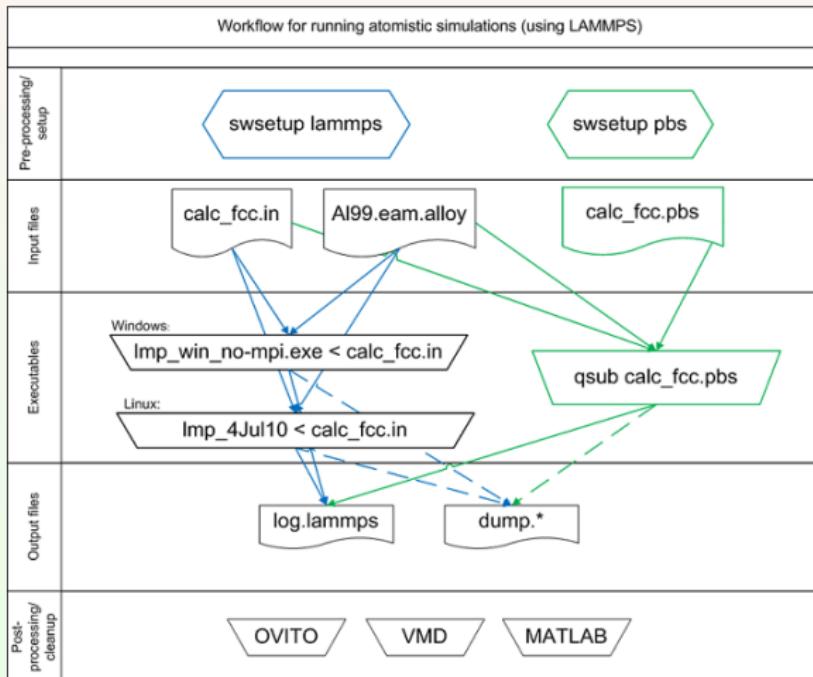


Fig.: The general workflow for running molecular dynamics simulations using LAMMPS.

LAMMPS 的输入参数说明

```
# Find minimum energy fcc configuration
# Mark Tschopp, 2010
```

- *#* 开头的部分表示注释, LAMMPS 不作任何处理

```
# ----- Initialize Simulation -----
clear
units metal
dimension 3
boundary p p p
```

- *clear*: 清除全部内存信息
- *unit*: 设定模拟的单位 (*metal* 表示选择 Å 和 eV 为单位)
- *dimension*: 设定模拟维度 : 3 表示三维模拟
- *boundary p p p*: 表示在 *x-,y-,z-*方向采用周期性边界条件
 - p: 周期性边界条件 (periodic)
 - f: 非周期性固定边界条件 (fixed)
 - s: 非周期性包覆边界条件 (shrink-wrapped)
 - m: 非周期性包覆最小值边界条件 (minimum value)

LAMMPS 的输入参数说明

```
atom_style atomic
atom_modify map array
```

- **atom_style**: 设置计算粒子类型 : atomic表示普通原子类型

在反应力场计算中, atom_style选用charge, 而units选用full, 即反应力场中需要考虑电荷平衡问题

- **atom_modify map array**: 表示设置和定义某些存储原子的属性

语法规则: atom_modify: keyword value

keyword: id / map / first

- **id value=yes or no**: 设置是否储存每一个原子的 ID(序号) 默认为 yes
- **map value=yes or array or hash**: 设置如何在需要时具有特定 ID 的原子被发现 (array 比 hash 快)
- **first value=group ID**: group ID 原子首先出现在内部原子列表中的组

LAMMPS 的输入参数说明

```
# ----- Create Atoms -----
lattice fcc 4
region box block 0 1 0 1 0 1 units lattice
create_box 1 box

lattice fcc 4 orient x 1 0 0 orient y 0 1 0 orient z 0 0 1
create_atoms 1 box
replicate 1 1 1
```

- *lattice*: 设定晶格信息 (可选择的晶格类型有 sc, fcc, bcc, hcp, diamond 等)、晶格常数 (数值 4)、晶格矢量方向等
- *region*: 设定模拟的原胞, 此处设定模拟的名为 *box* 的 block(可以理解为原胞) 采用晶格单位, 并要求 *box* 每个方向的大小取为一个晶格常数
- *create_box*: 使用 *region* 确定的参数构建模拟的 *box*, 数量为 1 个
- *replicate*: 设定每个方向上重复的元胞数目

LAMMPS 的输入参数说明

```
# ----- Define Interatomic Potential -----
pair_style eam/alloy
pair_coeff * * Al99.eam.alloy Al
neighbor 2.0 bin
neigh_modify delay 10 check yes
```

- *pair_style*: 设定原子间相互作用 (力场) 类型, 此处势函数的形式为 `eam/alloy`
- *pair_coeff * * Al99.eam.alloy Al*: 设定相互作用势 (力场) 的系数
势函数 (力场) 的扩展名提示的是使用相互作用的类型 (eam.alloy = eam/alloy)
- *neighbor*: 设置表面距离
- *neigh_modify*: 设置原子运动

LAMMPS 的输入参数说明

```
# ----- Define Settings -----
compute eng all pe/atom
compute eatoms all reduce sum c_eng
```

■ *compute*: 定义计算变量:

- 1 变量 *eng*: 定义为平均每个原子的势能，并且存储在 ID: *eng* 中
- 2 变量 *eatom*: 定义为求和全部变量 *eng* 的值: *reduce* 表示减(负)，对 *eng* 求和并存储在 ID: *eatoms* 中

LAMMPS 的输入参数说明

```
# ----- Run Minimization -----
reset_timestep 0
fix 1 all box/relax iso 0.0 vmax 0.001
thermo 10
thermo_style custom step pe lx ly lz press pxx pyy pzz c_eatoms
min_style cg
minimize 1e-25 1e-25 5000 10000
```

- *reset_timestep*: 重新设定时间模拟步数⁵ (此处归零: 0)
- *fix*: 设定 box/relax, 能量最小化过程中对模拟盒施外压, 各向同性 (iso) 都弛豫到 0.0 Pa: *vmax*: 正压压缩, 负压膨胀
- *thermo*: 每运行10次在屏幕上输出一次运行结果
- *thermo_style*: 设定屏幕输出信息
- *min_style*: 设定优化算法 (最小化算法), *cg* 指定共轭梯度法
- *minimize*: 设定开始最小化过程和最小化收敛精度和最大迭代次数:
其中 1,3 项为能量最小化, 2,4 项为能量梯度 (力)
(原胞弛豫的模拟由晶格常数为 4Å 到 4.05Å)

⁵LAMMPS 模拟中, 一般需要设置能量最小化、弛豫、数据采集等阶段, 不同阶段模拟步数不同。默认情况下, 模拟步数是从模拟开始到模拟结束一直累加计算的

LAMMPS 的输入参数说明

```
variable natoms equal "count(all)"
variable teng equal "c_eatoms"
variable length equal "lx"
variable ecoh equal "v_teng/v_natoms"
```

- *natoms*: 变量定义所有原子数
- *teng*: 变量定义总的势能: *teng*=*eatoms*
- *length*: 变量定义模拟原胞长度: *length*=*lx*(模拟盒 *x* 方向为例)
- *ecoh*: 变量定义内聚能: *ecoh*=*v_teng*/*v_natoms*⁶

```
print "Total energy (eV) = ${teng};"
print "Number of atoms = ${natoms};"
print "Lattice constant (Angstroms) = ${length};"
print "Cohesive energy (eV) = ${ecoh};"
print "All done!"
```

- 设定屏幕输出和 log 文件的输出变量
- *{}\$*表示定义变量的引用

⁶同一语句中出现多个变量引用时用*v_variable* 表示

LAMMPS 的输出结果

LAMMPS 执行命令:

`lmp -in calc_fcc.in`

```
Total # of neighbors = 280
Ave neighs/atom = 70
Neighbor list builds = 0
Dangerous builds = 0
Total energy (eV) = -13.4399999527351;
Number of atoms = 4;
Lattice constant (Angstroms) = 4.05000466178543;
Cohesive energy (eV) = -3.35999998818377;
All done!
Total wall time: 0:00:00
```

Fig.: The end of the logfile/screen output using LAMMPS.

LAMMPS 的输入文件

```
# Find minimum energy fcc configuration
# Mark Tschopp, 2010
# This requires the variable latconst to be input via the command line
# e.g., lmp_wm_no-mpi -var latconst 4 < calc_fcc_ver1.in

# ----- Initialize Simulation -----
clear
units metal
dimension 3
boundary p p p
atom_style atomic
atom_modify map array

# ----- Create Atoms -----
lattice fcc ${latconst}
region box block 0 1 0 1 0 1 units lattice
create_box 1 box

lattice fcc ${latconst} orient x 1 0 0 orient y 0 1 0 orient z 0 0 1
create_atoms 1 box
replicate 1 1 1

# ----- Define Interatomic Potential -----
pair_style eam/alloy
pair_coeff * * Al99.eam.alloy Al
neighbor 2.0 bin
neigh_modify delay 10 check yes

# ----- Define Settings -----
compute eng all pe/atom
compute eatoms all reduce sum c_eng

# ----- Run Minimization -----
reset_timestep 0
```

LAMMPS 的输入文件 (cont.)

```
fix 1 all box/relax iso 0.0 vmax 0.001
thermo 10
thermo_style custom step pe lx ly lz press pxx pyy pzz c_eatoms
min_style cg
minimize 1e-25 1e-25 5000 10000

variable natoms equal "count(all)"
variable teng equal "c_eatoms"
variable length equal "lx"
variable ecoh equal "v_teng/v_natoms"

print "Total energy (eV) = ${teng};"
print "Number of atoms = ${natoms};"
print "Lattice constant (Angstroms) = ${length};"
print "Cohesive energy (eV) = ${ecoh};"

print "All done!"
```

LAMMPS 执行命令 (指定变量):

lmp -in calc_fcc.in -var latconst 4

LAMMPS 的输入文件: 基于 Matlab 的执行

材料模拟软件 与方法简介 (III)

计算示 例: VASP 计 算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计
算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计
算

NEB 方法与反应过
渡态搜索

Pt (111) 表面催化
计算

Si 的声子计算

分子动力学基
础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet
算法

平衡态统计基础

采样与模拟

```
# Find minimum energy fcc configuration
# Mark Tschopp, 2010
# This requires the variable latconst to be input via the command line
# e.g., lmp_win_no-mpi -var latconst 4 < calc_fcc_ver1.in

# ----- Initialize Simulation -----
clear
units metal
dimension 3
boundary p p p
atom_style atomic
atom_modify map array

# ----- Create Atoms -----
lattice fcc ${latconst}
region box block 0 1 0 1 0 1 units lattice
create_box 1 box

lattice fcc ${latconst} orient x 1 0 0 orient y 0 1 0 orient z 0 0 1
create_atoms 1 box
replicate 1 1 1

# ----- Define Interatomic Potential -----
pair_style eam/alloy
pair_coeff * * Al99.eam.alloy Al
neighbor 2.0 bin
neigh_modify delay 10 check yes

# ----- Run 0 -----
run 0

variable natoms equal "count(all)"
variable teng equal "pe"
variable length equal "lx"
```

LAMMPS 的输入文件: 基于 Matlab 的执行 (cont.)



材料模拟软件 与方法简介 (III)

计算示 例: VASP 计 算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计
算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计
算

NEB 方法与反应过
渡态搜索

Pt (111) 表面催化
计算

Si 的声子计算

分子动力学基 础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet
算法

平衡态统计基础

采样与模拟

```
variable ecoh equal "v_teng/v_natoms"  
print "Total energy (eV) = ${teng};"  
print "Number of atoms = ${natoms};"  
print "Lattice constant (Angstroms) = ${length};"  
print "Cohesive energy (eV) = ${ecoh};"  
print "%% ecoh = ${ecoh};"  
  
print "All done!"
```

LAMMPS 的输入文件: 基于 Matlab 的执行

材料模拟软件与方法简介 (III)

计算示例: 例: VASP 计算

VASP 的输入与输出文件
面心立方 Pt 晶胞计算
收敛测试

Pt 超晶胞计算
Pt (111) 表面的计算

NEB 方法与反应过渡态搜索

Pt (111) 表面催化计算

Si 的声子计算

分子动力学基础

经典分子力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet 算法

平衡态统计基础

采样与模拟

```
% MATLAB Script for running LAMMPS multiple times
count = 0;
for i = 3.0:0.10:5.0
    % command_line = ['lmp_win_no-mpi -var latconst ' num2str(i) ' < calc_fcc_ver2.in'];
    command_line = ['lmp -var latconst ' num2str(i) ' < calc_fcc_ver2.in'];
    % this next line executes the command line
    system(command_line)

    % all that is left is to mine the 'log.lammps' file for the energy
    fid = fopen('log.lammps');
    tline = fgetl(fid);
    while ~feof(fid)
        matches = strfind(tline, '%');
        num = length(matches);
        if num > 0 && matches == 1
            teval = strrep(tline,'%','');
            eval(teval)
        end
        tline = fgetl(fid);
    end
    fclose(fid);

    % store the values in a matrix
    count = count + 1;
    X(count) = i; Y(count) = ecoh;
end

plot(X,Y,'-*r'), axis square
```

LAMMPS 的输入文件: 基于 Python 的执行

材料模拟软件 与方法简介 (III)

计算示 例: VASP 计 算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计算

NEB 方法与反应过渡态搜索

Pt (111) 表面催化计算

Si 的声子计算

分子动力学基 础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet 算法

平衡态统计基础

采样与模拟

```
# how do I read each line in script, find the flag, and assign ecoh to a vector Y for plotting
import glob, os
import time

start_time = time.time()
target = "%%" "
y = []
for file in glob.glob("log_*.lammmps"):
    with open(file) as f:
        for line in f:
            if target in line and "print" not in line:
                #
                exec(line.replace("%%", "").replace(";", ""))
                ecoh= line.replace("%%", "").replace(";", "").replace("\n", "")
                y.append(ecoh)
                #
                #y.append(float(ecoh))
    print("--- %s seconds ---" % (time.time() - start_time))
```

LAMMPS 的输入文件: 基于 Python 的执行



材料模拟软件 与方法简介 (III)

计算示 例: VASP 计 算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计
算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计
算

NEB 方法与反应过
渡态搜索

Pt (111) 表面催化
计算

Si 的声子计算

分子动力学基 础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet
算法

平衡态统计基础

采样与模拟

```
import numpy as np
import subprocess
import shlex
import glob, os
import time

start_time = time.time()

j = 0
x = []
y = []
target = "%% "
for i in list(np.arange(3.00, 5.05, 0.10)):
    command_line = f'lmp_serial -in calc_fcc_ver2.in -var latconst {i:0.02f} -log log_{j:03d}.la
    x.append(round(i,3))
    file = f"log_{j:03d}.lammps"
    j += 1
    print(command_line)
    args = shlex.split(command_line)
    p = subprocess.Popen(args) # Success!
    p.wait()
    with open(file) as f:
        for line in f:
            if target in line and "print" not in line:
                exec(line.replace("%% ","").replace(";", ""))
                ecoh=line.replace("%% ","").replace(";", "").replace("\n","");
                replace("echoh =", "")
                y.append(float(ecoh))

print("--- %s seconds ---" % (time.time() - start_time))
# %matplotlib inline
import matplotlib.pyplot as plt
```

LAMMPS 的输入文件: 基于 Python 的执行 (cont.)



材料模拟软件 与方法简介 (III)

计算示 例: VASP 计 算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计
算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计
算

NEB 方法与反应过
渡态搜索

Pt (111) 表面催化
计算

Si 的声子计算

分子动力学基 础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet
算法

平衡态统计基础

采样与模拟

```
from pylab import *
figure()
plot(x, y, 'r*-')
xlabel('Lattice constant (Angstrom)')
ylabel('Cohesive Energy (eV)')
title('aluminum cohesive energy evolution')
show()
```

状态方程

材料模拟软件与方法简介 (III)

计算示例

例: VASP 计算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计算

NEB 方法与反应过渡态搜索

Pt (111) 表面催化计算

Si 的声子计算

分子动力学基础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet 算法

平衡态统计基础

采样与模拟

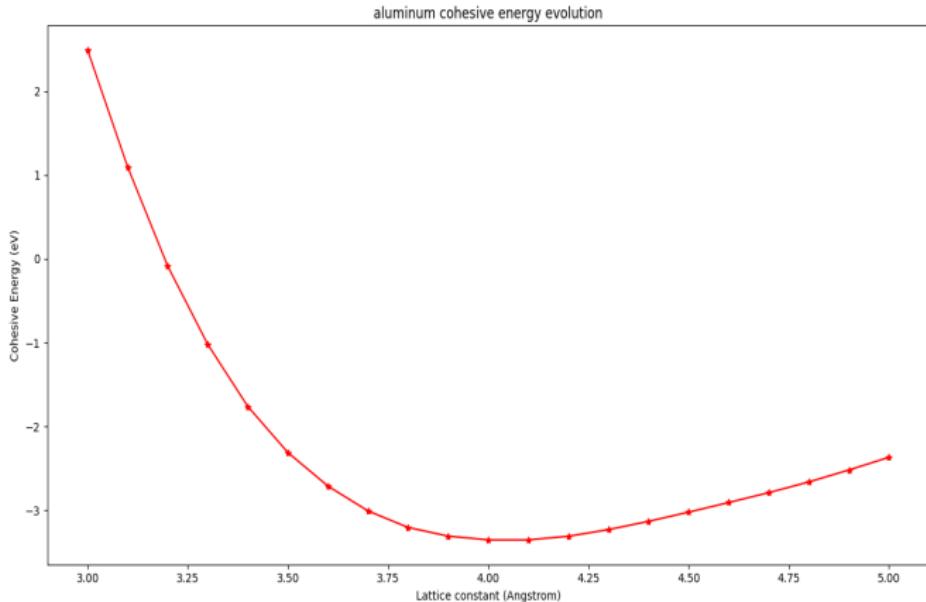


Fig.: Aluminum cohesive energy evolution.

LAMMPS 的输入文件

材料模拟软件 与方法简介 (III)

计算示 例: VASP 计 算

VASP 的输入与输出文件
面心立方 Pt 超晶胞计
算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计算

NEB 方法与反应过
渡态搜索

Pt (111) 表面催化
计算

Si 的声子计算

分子动力学基 础

经典分子动力学提要
分子动力学的力场
分子动力学 Verlet
算法

平衡态统计基础
采样与模拟

```
#####
# LAMMPS INPUT SCRIPT
# Input file for uniaxial tensile loading of single crystal aluminum
# Mark Tschopp
# To execute, use the syntax "lmp_exe < in.tensile.txt" from command prompt
#####
# VARIABLES
variable n_iter equal 20000

#####
# INITIALIZATION
units metal
dimension 3
boundary p p p
atom_style atomic
variable latparam equal 4.05

#####
# ATOM DEFINITION
lattice fcc ${latparam} orient x 1 0 0 orient y 0 1 0 orient z 0 0 1
region whole block 0 10 0 10 0 10
create_box 1 whole
create_atoms 1 region whole

#####
# DEFINE INTERATOMIC POTENTIAL
pair_style eam/alloy
pair_coeff * * Al99.eam.alloy Al

#####
# DEFINE COMPUTES
compute csym all centro/atom fcc
compute peratom all pe/atom
```

LAMMPS 的输入文件 (cont.)

材料模拟软件 与方法简介 (III)

计算示 例: VASP 计 算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计
算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计
算

NEB 方法与反应过
渡态搜索

Pt (111) 表面催化
计算

Si 的声子计算

分子动力学基 础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet
算法

平衡态统计基础

采样与模拟

```
#####
# EQUILIBRATION
reset_timestep 0
timestep 0.001
velocity all create 300 12345 mom yes rot no
fix 1 all npt temp 300 300 1 iso 0 0 1 drag 1

# Set thermo output
thermo 1000
thermo_style custom step lx ly lz press pxx pyy pzz pe temp

# Run for at least 10 picosecond (assuming 1 fs timestep)
run ${n_iter}
unfix 1

# Store final cell length for strain calculations
variable tmp equal "lx"
variable L0 equal ${tmp}
print "Initial Length, L0: ${L0}"

#####
# DEFORMATION
reset_timestep 0

fix 1 all npt temp 300 300 1 y 0 0 1 z 0 0 1 drag 1
variable srate equal 1.0e10
variable sratet1 equal "v_srate / 1.0e12"
fix 2 all deform 1 x erate ${sratet1} units box remap x

# Output strain and stress info to file
# for units metal, pressure is in [bars] = 100 [kPa] = 1/10000 [GPa]
# p2, p3, p4 are in GPa
variable strain equal "(lx - v_L0)/v_L0"
```

LAMMPS 的输入文件 (cont.)

材料模拟软件与方法简介 (III)

计算示例

例: VASP 计算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计算

NEB 方法与反应过渡态搜索

Pt (111) 表面催化计算

Si 的声子计算

分子动力学基础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet 算法

平衡态统计基础

采样与模拟

```
variable p1 equal "v_strain"
variable p2 equal "-pxx/10000"
variable p3 equal "-pyy/10000"
variable p4 equal "-pzz/10000"
fix def1 all print 100 "${p1} ${p2} ${p3} ${p4}" file Al_tens_100.def1.txt screen no
# Use cfg for AtomEye
dump 1 all cfg 250 dump.tens_*.cfg mass type xs ys zs c_csym c_peratom fx fy fz
dump_modify 1 element Al
# Display thermo
thermo 1000
thermo_style custom step v_strain temp v_p2 v_p3 v_p4 ke pe press
run ${n_iter}
#####
# SIMULATION DONE
print "All done"
```

LAMMPS 的输入文件: 基于 Matlab 的执行

材料模拟软件 与方法简介 (III)

计算示 例: VASP 计 算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计算

NEB 方法与反应过渡态搜索

Pt (111) 表面催化计算

Si 的声子计算

分子动力学基 础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet 算法

平衡态统计基础

采样与模拟

```
%% Analyze def1.txt files
% Plot the various responses

d = dir('*.def1.txt');
for i = 1:length(d)
    % Get data
    fname = d(i).name;
    A = importdata(fname);
    strain = A.data(:,1);
    stress = A.data(:,2:4);

    % Generate plot
    plot(strain,stress(:,1),'-or','LineWidth',2,'MarkerEdgeColor','r',...
        'MarkerFaceColor','r','MarkerSize',5),hold on
    plot(strain,stress(:,2),'-ob','LineWidth',2,'MarkerEdgeColor','b',...
        'MarkerFaceColor','b','MarkerSize',5),hold on
    plot(strain,stress(:,3),'-og','LineWidth',2,'MarkerEdgeColor','g',...
        'MarkerFaceColor','g','MarkerSize',5),hold on
    axis square
    ylim([0 10])
    set(gca,'LineWidth',2,'FontSize',24,'FontWeight','normal','FontName','Times')
    set(get(gca,'XLabel'),'String','Strain','FontSize',32,'FontWeight','bold','FontName','Times')
    set(get(gca,'YLabel'),'String','Stress (GPa)','FontSize',32,'FontWeight','bold','FontName','Times')
    set(gcf,'Position',[1 1 round(1000) round(1000)])]

    % Export figure to tif file
    exportfig(gcf,strrep(fname,'.def1.txt','.tif'),'Format','tiff','Color','rgb','Resolution',300)
    close(1)
end
```

LAMMPS 的输入文件: 基于 Python 的执行

材料模拟软件 与方法简介 (III)

计算示例:
例: VASP 计算
VASP 的输入与输出文件
面心立方 Pt 晶胞计算
收敛测试
Pt 超晶胞计算
Pt (111) 表面的计算
NEB 方法与反应过渡态搜索
Pt (111) 表面催化计算
Si 的声子计算

分子动力学基础

经典分子动力学提要
分子动力学的力场
分子动力学 Verlet 算法
平衡态统计基础
采样与模拟

```
import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np
import csv

results = []
with open('Al_tens_100.def1.txt',newline='') as file:
    reader = csv.reader(file, delimiter=' ')
    next(reader) # Skip header row.
    for row in reader:
        row2 = [float(i) for i in row]
        results.append(row2)
    print(results)

results2 = np.transpose(results)
plt.plot(results2[0],results2[1], '-or', label='Stress in X', lw=2, markersize = 5, mec = 'r', mfc = 'r')
plt.plot(results2[0],results2[2], '-ob', label='Stress in Y', lw=2, markersize = 5, mec = 'b', mfc = 'b')
plt.plot(results2[0],results2[3], '-og', label='Stress in Z', lw=2, markersize = 5, mec = 'g', mfc = 'g')
plt.xlabel('Strain', fontsize=16)
plt.ylabel('Stress (GPa)', fontsize=16)
plt.title('Stress versus Strain', fontsize=16)
plt.legend(fontsize=12)
# plt.axis(aspect='equal')
plt.ylim(0,10)
plt.show()
```

应力-应变曲线

材料模拟软件与方法简介 (III)

计算示例: VASP 计算
 VASP 的输入与输出文件
 面心立方 Pt 晶胞计算
 收敛测试
 Pt 超晶胞计算
 Pt (111) 表面的计算
 NEB 方法与反应过渡态搜索
 Pt (111) 表面催化计算
 Si 的声子计算

分子动力学基础

经典分子力学提要
 分子动力学的力场
 分子动力学 Verlet 算法
 平衡态统计基础
 采样与模拟

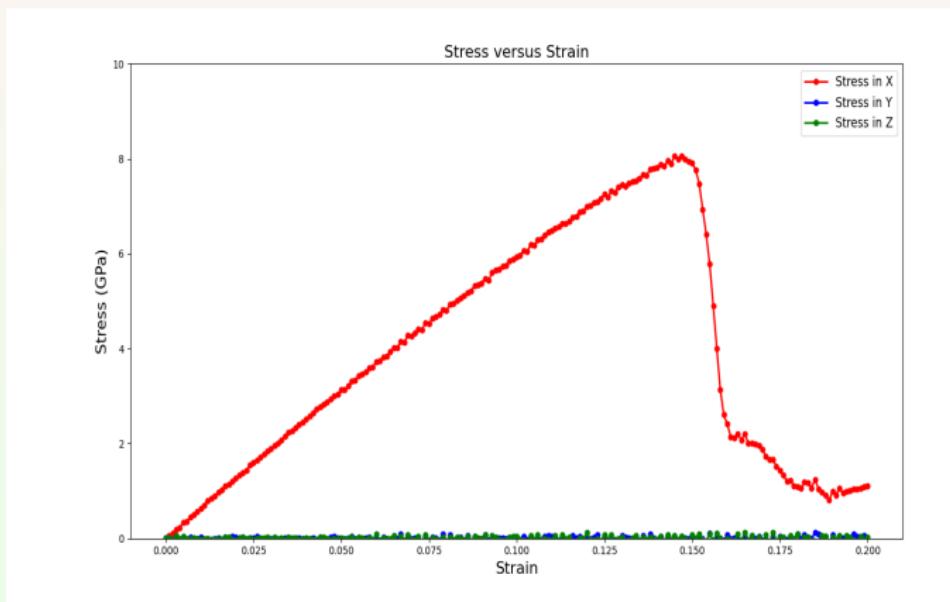


Fig.: Stress-strain curve for uniaxial tensile loading of single crystal aluminum in the $<100>$ loading direction.

拉伸载荷

材料模拟软件 与方法简介 (III)

计算示

例: VASP 计 算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计
算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计
算

NEB 方法与反应过
渡态搜索

Pt (111) 表面催化
计算

Si 的声子计算

分子动力学基 础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet
算法

平衡态统计基础

采样与模拟

Fig.: Tensile Loading of an Aluminum Single Crystal.

LAMMPS 的输入文件

材料模拟软件 与方法简介 (III)

计算示 例: VASP 计 算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计算

NEB 方法与反应过渡态搜索

Pt (111) 表面催化计算

Si 的声子计算

分子动力学基础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet 算法

平衡态统计基础

采样与模拟

```
#####
# LAMMPS INPUT SCRIPT
# Input file for uniaxial compressive loading of single crystal aluminum
# Mark Tschopp
# Syntax "lmp_exe < in.comp.txt" from command prompt

#####
# INITIALIZATION
units metal
dimension 3
boundary p p p
atom_style atomic
variable latparam equal 4.05

#####
# ATOM DEFINITION
lattice fcc ${latparam} orient x 1 0 0 orient y 0 1 0 orient z 0 0 1
region whole block 0 10 0 10 0 10
create_box 1 whole
create_atoms 1 region whole

#####
# DEFINE INTERATOMIC POTENTIAL
pair_style eam/alloy
pair_coeff * * Al99.eam.alloy Al

#####
# DEFINE COMPUTES
compute csym all centro/atom fcc
compute peratom all pe/atom

#####
# EQUILIBRATION
reset_timestep 0
timestep 0.001
```

LAMMPS 的输入文件 (cont.)

材料模拟软件
与方法简介
(III)

计算示
例: VASP 计
算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计
算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计
算

NEB 方法与反应过
渡态搜索

Pt (111) 表面催化
计算

Si 的声子计算

分子动力学基
础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet
算法

平衡态统计基础

采样与模拟

```
velocity all create 300 12345 mom yes rot no
fix 1 all npt temp 300 300 1 iso 0 0 1 drag 1

# Set thermo output
thermo 1000
thermo_style custom step lx ly lz press pxx pyy pzz pe temp

# Run for at least 10 picosecond (assuming 1 fs timestep)
run 20000
unfix 1

# Store final cell length for strain calculations
variable tmp equal "lx"
variable L0 equal ${tmp}
print "Initial Length, L0: ${L0}"

#####
# DEFORMATION
reset_timestep 0

fix 1 all npt temp 300 300 1 y 0 0 1 z 0 0 1 drag 1
variable srate equal 1.0e10
variable sratet1 equal "-v_srate / 1.0e12"
fix 2 all deform 1 x erate ${sratet1} units box remap x

# Output strain and stress info to file
# for units metal, pressure is in [bars] = 100 [kPa] = 1/10000 [GPa]
# p2, p3, p4 are in GPa
variable strain equal "(lx - v_L0)/v_L0"
variable p1 equal "v_strain"
variable p2 equal "-pxx/10000"
variable p3 equal "-pyy/10000"
variable p4 equal "-pzz/10000"
```

LAMMPS 的输入文件 (cont.)

材料模拟软件 与方法简介 (III)

计算示 例: VASP 计 算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计
算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计
算

NEB 方法与反应过
渡态搜索

Pt (111) 表面催化
计算

Si 的声子计算

分子动力学基 础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet
算法

平衡态统计基础

采样与模拟

```
fix def1 all print 100 "${p1} ${p2} ${p3} ${p4}" file Al_comp_100.def1.txt screen no
# Use cfg for AtomEye
dump 1 all cfg 250 dump.comp_*.cfg mass type xs ys zs c_csym c_peratom fx fy fz
dump_modify      1 element Al
# Display thermo
thermo 1000
thermo_style custom step v_strain temp v_p2 v_p3 v_p4 ke pe press
run 20000
#####
# SIMULATION DONE
print "All done"
```

应力-应变曲线

材料模拟软件与方法简介 (III)

计算示例: VASP 计算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计算

NEB 方法与反应过渡态搜索

Pt (111) 表面催化计算

Si 的声子计算

分子动力学基础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet 算法

平衡态统计基础

采样与模拟

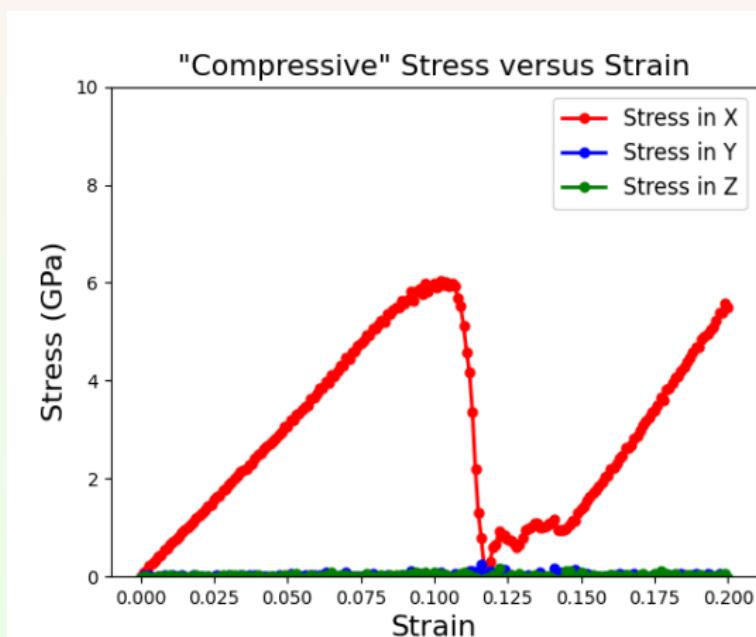


Fig.: Compressive Stress-strain curve for uniaxial compression loading of single crystal aluminum in the <100> loading direction.

压缩载荷

材料模拟软件 与方法简介 (III)

计算示

例: VASP 计 算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计
算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计
算

NEB 方法与反应过
渡态搜索

Pt (111) 表面催化
计算

Si 的声子计算

分子动力学基 础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet
算法

平衡态统计基础

采样与模拟

Fig.: Compression Loading of an Aluminum Single Crystal.

LAMMPS 的输入文件

```
# LAMMPS Input File for Grain Boundaries
# Mark Tschopp
# This file will generate a single Sigma5(310) STGB
# Syntax "lmp_exe < in.al_sig5_310_stgb.txt" from command prompt

# ----- Initialize Simulation -----
clear
units metal
dimension 3
boundary p p p
atom_style atomic

# ----- Create Atomistic Structure -----
lattice fcc 4.05
region whole block 0.000000 12.807225 -64.0361225 64.0361225 0.000000 4.050000 units box
create_box 2 whole
region upper block INF INF 0.000000 64.0361225 INF INF units box
lattice fcc 4.05 orient x 0 3 1 orient y 0 -1 3 orient z 1 0 0
create_atoms 1 region upper
region lower block INF INF -64.0361225 0.000000 INF INF units box
lattice fcc 4.05 orient x 0 3 -1 orient y 0 1 3 orient z 1 0 0
create_atoms 2 region lower
group upper type 1
group lower type 2

# ----- Define Interatomic Potential -----
pair_style eam/alloy
pair_coeff * * Al99.eam.alloy Al Al
neighbor 2.0 bin
neigh_modify delay 10 check yes

# ----- Displace atoms and delete overlapping atoms -----
displace_atoms upper move 0 0 0 units lattice
```

LAMMPS 的输入文件 (cont.)

```
delete_atoms overlap 0.35 lower upper

# ----- Define Settings -----
compute csym all centro/atom fcc
compute eng all pe/atom
compute eatoms all reduce sum c_eng

# ----- Run Minimization -----
reset_timestep 0
thermo 10
thermo_style custom step pe lx ly lz press pxx pyy pzz c_eatoms
dump 1 all cfg 25 dump.sig5_minimization_*.cfg mass type xs ys zs c_csym c_eng fx fy fz
dump_modify 1 element Al Al
min_style cg
minimize 1e-15 1e-15 5000 5000
undump 1

# ----- Run Minimization 2-----
# Now allow the box to expand/contract perpendicular to the grain boundary
reset_timestep 0
thermo 10
thermo_style custom step pe lx ly lz press pxx pyy pzz c_eatoms
fix 1 all box/relax y 0 vmax 0.001
min_style cg
minimize 1e-15 1e-15 5000 5000

# ----- Calculate GB Energy -----
variable minimumenergy equal -3.360000
variable esum equal "v_minimumenergy * count(all)"
variable xseng equal "c_eatoms - (v_minimumenergy * count(all))"
variable garea equal "lx * lz * 2"
variable gbe equal "(c_eatoms - (v_minimumenergy * count(all)))/v_garea"
```

LAMMPS 的输入文件 (cont.)

材料模拟软件 与方法简介 (III)

计算示 例: VASP 计 算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计
算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计
算

NEB 方法与反应过
渡态搜索

Pt (111) 表面催化
计算

Si 的声子计算

分子动力学基 础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet
算法

平衡态统计基础

采样与模拟

```
variable gbeamJm2 equal ${gbe}*16021.7733
variable gbernd equal round(${gbeamJm2})
print "GB energy is ${gbeamJm2} mJ/m^2"

# ----- Dump data into Data file -----
reset_timestep 0
dump 1 all cfg 10000 dump.al_sig5_310_*cfg mass type xs ys zs c_csym c_eng fx fy fz
dump_modify 1 element Al Al
minimize 1e-15 1e-15 5000 5000
undump 1
write_restart restart.al_sig5_310_stgb
print "All done"
```

LAMMPS 的输出文件

材料模拟软件与方法简介 (III)

计算示例: VASP 计算

VASP 的输入与输出文件
面心立方 Pt 晶胞计算
收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计算

NEB 方法与反应过渡态搜索

Pt (111) 表面催化计算

Si 的声子计算

分子动力学基础

经典分子动力学提要
分子动力学的力场
分子动力学 Verlet 算法

平衡态统计基础

采样与模拟

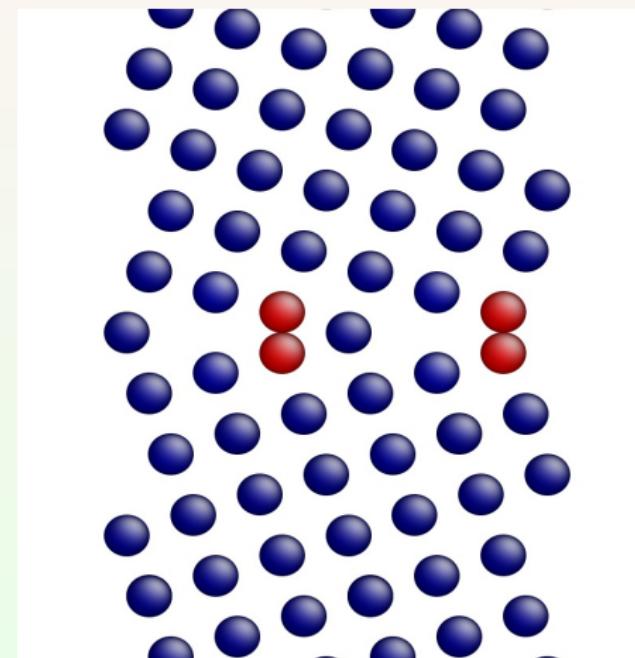


Fig.: The grain boundary structure prior to minimization.

LAMMPS 的输出文件

材料模拟软件与方法简介 (III)

计算示例:
例: VASP 计算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计算

NEB 方法与反应过渡态搜索

Pt (111) 表面催化计算

Si 的声子计算

分子动力学基础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet 算法

平衡态统计基础

采样与模拟

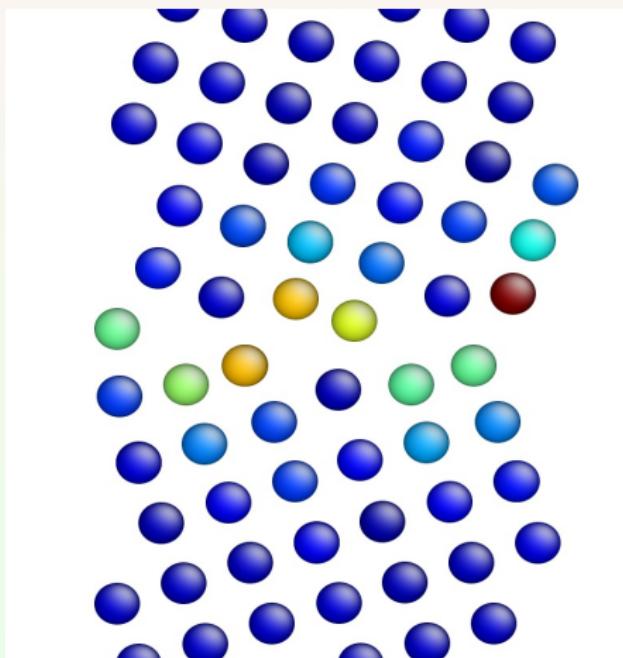


Fig.: The grain boundary structure after minimization (overlap distance equals 0.35).

LAMMPS 的输出文件

材料模拟软件与方法简介 (III)

计算示例:
例: VASP 计算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计算

NEB 方法与反应过渡态搜索

Pt (111) 表面催化计算

Si 的声子计算

分子动力学基础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet 算法

平衡态统计基础

采样与模拟

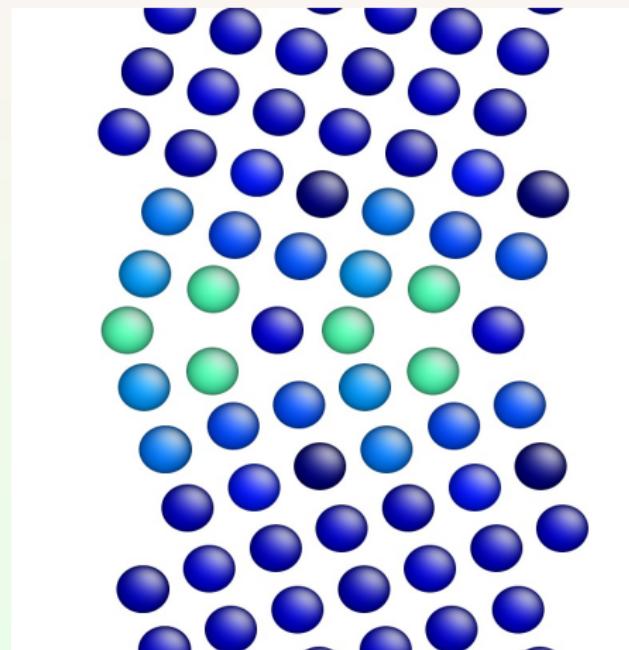


Fig.: The grain boundary structure after minimization (overlap distance equals 1.50).

LAMMPS 的输出文件

材料模拟软件 与方法简介 (III)

计算示

例: VASP 计 算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计
算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计
算

NEB 方法与反应过
渡态搜索

Pt (111) 表面催化
计算

Si 的声子计算

分子动力学基 础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet
算法

平衡态统计基础

采样与模拟

Fig.: The minimization of the grain boundary structure for an aluminum Σ5(310) symmetric tilt grain boundary.

LAMMPS 的输出文件

材料模拟软件 与方法简介 (III)

计算示

例: VASP 计 算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计
算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计
算

NEB 方法与反应过
渡态搜索

Pt (111) 表面催化
计算

Si 的声子计算

分子动力学基 础

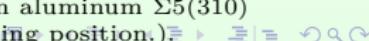
经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet
算法

平衡态统计基础

采样与模拟

Fig.: The minimization of the grain boundary structure for an aluminum Σ5(310) symmetric tilt grain boundary (with a slightly different starting position). 

LAMMPS 的输入文件

材料模拟软件与方法简介 (III)

计算示例: 例: VASP 计算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计算

NEB 方法与反应过渡态搜索

Pt (111) 表面催化计算

Si 的声子计算

分子动力学基础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet 算法

平衡态统计基础

采样与模拟

```
#####
# Interfacial Fracture
# Mark Tschopp, Nathan Rhodes
# syntax: lmp_exe -var datfile Fe_110_sig3 -var nloop 150 < in.gb_fracture.txt
# Simulation deletes atoms outside of +/- deldist from GB and constrains and pulls
# atoms outside of +/- fixdist from GB to fracture the GB
#####

# I first declare and test these in the script; later I pass them through command line
# variable datfile index Fe_110_sig3
# variable nloop equal 150

variable strain equal 0.001
variable repx equal 1
variable repz equal 1
variable strain2 equal "1+v_strain"
variable deldist equal 50
variable fixdist equal 45

#####
# INITIALIZATION
units metal
dimension 3
boundary p p p
atom_style atomic
atom_modify map array

#####
# SIMULATION CELL VARIABLES (in Angstroms)

read_data ${datfile}.txt

#variable minlength equal 100
variable xlen equal lx
```

LAMMPS 的输入文件 (cont.)

材料模拟软件
与方法简介
(III)

计算示
例: VASP 计
算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计
算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计
算

NEB 方法与反应过
渡态搜索

Pt (111) 表面催化
计算

Si 的声子计算

分子动力学基
础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet
算法

平衡态统计基础

采样与模拟

```
variable ylen equal ly
variable zlen equal lz

print "lx: ${xlen}"
print "ly: ${ylen}"
print "lz: ${zlen}"

# Replicate simulation cell in each direction
replicate ${repx} 1 ${repz}

#####
# INTERATOMIC POTENTIAL
pair_style eam/fs
pair_coeff * * Fe-C_Hepburn_Ackland.eam.fs Fe C

# Compute stress information for Atomeye visualization
compute stress all stress/atom NULL
compute stress1 all reduce sum c_stress[1]
compute stress2 all reduce sum c_stress[2]
compute stress3 all reduce sum c_stress[3]
compute stress4 all reduce sum c_stress[4]
compute stress5 all reduce sum c_stress[5]
compute stress6 all reduce sum c_stress[6]

# Compute distance for each side of the grain boundary to displace
#variable ly1 equal ly
compute ly1low all reduce min y
compute ly1hi all reduce max y

#####
# Minimize first
reset_timestep 0
thermo 10
```

LAMMPS 的输入文件 (cont.)

```
thermo_style custom step lx ly lz press pxx pyy pzz pe c_ly1low c_ly1hi
min_style cg
fix 1 all box/relax x 0.0 z 0.0 couple none vmax 0.001
minimize 1.0e-15 1.0e-15 100 1000
unfix 1

#####
# CREATE REGIONS FOR BOUNDARY CONDITIONS

# lx, ly, lz are fixed for the rest
thermo_style custom step press pxx pyy pzz pe c_ly1low c_ly1hi

# Delete groups of atoms far from boundary
region rlow block 0 200 -200 -${deldist} 0 200 units box
region rhigh block 0 200 ${deldist} 200 0 200 units box
group glow region rlow
group ghigh region rhight

delete_atoms group glow
delete_atoms group ghigh

# Create groups to fix and displace
region rgblow block 0 200 -200 -${fixdist} 0 200 units box
region rgbhigh block 0 200 ${fixdist} 200 0 200 units box
group ghigh region rgbhigh
group gblow region rgblow

# Put fixed boundary condition on edge atoms by setting forces to zero
fix 2 ghigh setforce 0 0 0
fix 3 gblow setforce 0 0 0
#####
run 0
```

LAMMPS 的输入文件 (cont.)

```
variable ly1 equal "c_ly1hi - c_ly1low"
variable ly0 equal ${ly1}
variable lydelta equal "v_strain*v_ly0/2"
print "Length of box w/ GB: ${ly0}"
print "y Strain increments: ${lydelta}"

# Setup file output (time in ps, pressure in GPa)
variable p1 equal "(v_ly1-v_ly0)/v_ly0"
variable p2 equal "-pxx/10000"
variable p3 equal "-pyy/10000"
variable p4 equal "-pzz/10000"
variable p5 equal "-pxy/10000"
variable p6 equal "-pxz/10000"
variable p7 equal "-pyz/10000"
variable p8 equal "pe"

# Output stress and strain information to datafile for Matlab post-processing
fix gb_fracture all print 1 "${p1} ${p2} ${p3} ${p4} ${p5} ${p6} ${p7} ${p8}" file data.${datfile}_fracture.txt screen no
run 0

#####
# MS Deformation loop

variable a loop ${nloop}
label loop

# Displace the atoms and minimize again
# displacement_atoms group-ID style args keyword value
displace_atoms gblow move 0 -$[lydelta] 0 units box
displace_atoms gbhigh move 0 ${lydelta} 0 units box
```

LAMMPS 的输入文件 (cont.)

材料模拟软件与方法简介 (III)

计算示例: 例: VASP 计算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计算

NEB 方法与反应过渡态搜索

Pt (111) 表面催化计算

Si 的声子计算

分子动力学基础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet 算法

平衡态统计基础

采样与模拟

```
minimize 1.0e-15 1.0e-15 100 1000

# Create cfg files with stress in y direction for AtomEye viewing
reset_timestep ${a}
dump 1 all cfg 1000 dump.${datfile}_*.cfg mass type xs ys zs c_stress[2]
dump_modify 1 element Fe C
dump_modify 1 first yes
dump_modify 1 pad 3
run 0
undump 1

next a
jump in.gb_fracture.txt loop

unfix gb_fracture

#####
# SIMULATION DONE
print "All done"
```

LAMMPS 的输出文件

材料模拟软件 与方法简介 (III)

计算示

例: VASP 计 算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计
算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计
算

NEB 方法与反应过
渡态搜索

Pt (111) 表面催化
计算

Si 的声子计算

分子动力学基 础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet
算法

平衡态统计基础

采样与模拟

Fig.: The fracture of a Fe symmetric tilt grain boundary. Atoms are colored by the stress in the y-direction.

LAMMPS 的输入文件

```
# LAMMPS Input File for Grain Boundaries
# Mark Tschopp
# This file will generate numerous input files for LAMMPS
# using a large number of grain boundaries
# syntax: lmp_exe -in in.gb_metrics.txt
# or draw in variables from command line, e.g.,
# syntax: lmp_exe -var fname gb_metrics -var datfile Fe_110_sig3 -in in.gb_metrics.txt

# ----- Setup Variables -----
variable etol equal 1.0e-10
variable ftol equal 1.0e-10
variable maxiter equal 5000
variable maxeval equal 10000
variable cutoff equal 3.5
variable datfile string "Fe_110_sig3"
variable fname string "gb_metrics"
variable potname string "potential_FeC.txt"

log log.${fname}.txt

#####
# INITIALIZATION
units metal
dimension 3
boundary p p p
atom_style atomic
atom_modify map array

#####
# SIMULATION CELL VARIABLES (in Angstroms)

# DATA FILE
read_data ${datfile}.txt
```

LAMMPS 的输入文件 (cont.)

```
# DUMP FILE:  
# region box1 prism 0 1 0 1 0 1 0 0 0  
# create_box 5 box1  
# read_dump ${fname} 0 x y z add yes  
  
replicate 1 1 1  
  
# ----- Define Interatomic Potential -----  
include ${potname}  
  
# ----- Define Computes -----  
compute 1 all pe/atom  
compute 2 all property/atom fx fy fz  
# or bcc/14 for snn  
# or fcc/18 for snn  
compute 3 all centro/atom bcc  
compute 3a all centro/atom 14  
#compute 3b all centro/atom fcc  
#compute 3c all centro/atom 18  
compute 4 all cna/atom ${cutoff}  
compute 5 all coord/atom cutoff ${cutoff}  
compute 6 all stress/atom NULL  
# compute 7 all voronoi/atom  
  
# UNUSED per-atom computes (but could be used)  
#compute 8 all ackland/atom  
#compute 9 all cnp/atom 3.5  
  
# 0.8535 * latconst (fcc), 1.207 * latconst (bcc), hcp... much more complicated. 0.25 is sigma  
#compute 10 all entropy/atom 0.25 3.5  
  
# entropy for fcc Al (4.05 to 5.7) above. 3 components of unit vector  
#compute 11 all basal/atom
```

LAMMPS 的输入文件 (cont.)

```
# functions. require more outputs - 5 of them?
#compute 12 all orientorder/atom degrees 5 4 6 8 10 12 nnn 8 cutoff 3.5

# Not built with Windows executable (doh! oh snap...):
# compute 13 all ptm/atom fcc-hcp-bcc-ico 0.15 all
# compute 14 all snap/atom 1.4 0.95 6 2.0 1.0

dump 1 all custom 10000 dump.${fname}.* id c_1 c_2[1] c_3 c_3a c_4 c_5 &
      c_6[1] # c_7[1] &
      # c_3b c_3c c_8 c_9 c_10 c_11 c_12

# ----- Run Minimization -----
reset_timestep 0
thermo 10
thermo_style custom step pe press
min_style cg
minimize ${etol} ${ftol} ${maxiter} ${maxeval}

# ----- MATLAB Interface Data -----
variable natoms equal "count(all)"
variable perx equal lx
variable pery equal ly
variable perz equal lz

label loopi
variable i loop ${natoms}
variable xd equal x[$i]
variable yd equal y[$i]
variable zd equal z[$i]
variable pi equal c_1[$i]
variable p2 equal c_2[$i][1]
```

LAMMPS 的输入文件 (cont.)

材料模拟软件
与方法简介
(III)

计算示
例: VASP 计
算
VASP 的输入与输出文件
面心立方 Pt 晶胞计
算
收敛测试
Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计
算

NEB 方法与反应过
渡态搜索

Pt (111) 表面催化
计算

Si 的声子计算

分子动力学基
础

经典分子动力学提要
分子动力学的力场

分子动力学 Verlet
算法

平衡态统计基础

采样与模拟

```
variable p3 equal c_2[$i][2]
variable p4 equal c_2[$i][3]
variable p5 equal c_3[$i]
variable p6 equal c_3a[$i]
variable p7 equal c_4[$i]
variable p8 equal c_5[$i]
variable p9 equal c_6[$i][1]
variable p10 equal c_6[$i][2]
variable p11 equal c_6[$i][3]
variable p12 equal c_6[$i][4]
variable p13 equal c_6[$i][5]
variable p14 equal c_6[$i][6]
# variable p15 equal c_7[$i][1]
# variable p16 equal c_7[$i][2]

# FOR MATLAB
# This is just an example of how you could draw each individual value into a separate array
# ...or just modify the below (Python) print to bring into a large array in MATLAB
# Beware the triple quotes! Even if you comment them out, they persist...
#print """
#%{xd($i) = ${xd}; yd($i) = ${yd}; zd($i) = ${zd};
#%{p_pe($i) = ${p1}; p_f($i,1) = ${p2}; p_f($i,2) = ${p3}; p_f($i,3) = ${p4};
#%{p_centro_fnn($i) = ${p5}; p_centro_snn($i) = ${p6}; p_cna($i) = ${p7}; p_coord($i) = ${p8};
#%{p_stress($i,1) = ${p9}; p_stress($i,2) = ${p10}; p_stress($i,3) = ${p11};
#%{p_stress($i,4) = ${p12}; p_stress($i,5) = ${p13}; p_stress($i,6) = ${p14};
#%{p_voronoi($i,1) = ${p15}; p_voronoi($i,2) = ${p16};
#"""

# FOR PYTHON
# Define a list, i.e., data = []
# run through each line, flagging the %% (ignores the ones with "print" in them)
```

LAMMPS 的输入文件 (cont.)

材料模拟软件 与方法简介 (III)

计算示 例: VASP 计 算

VASP 的输入与输出文件
面心立方 Pt 晶胞计算
收敛测试

Pt 超晶胞计算
Pt (111) 表面的计算
NEB 方法与反应过渡态搜索

Pt (111) 表面催化计算
Si 的声子计算

分子动力学基 础

经典分子动力学提要
分子动力学的力场
分子动力学 Verlet 算法
平衡态统计基础
采样与模拟

```
# exec(line.replace("%%", "data.append(")+")")      (print)
# ... OR FOR MATLAB
# just draw this straight into an array
# exec([replace(line,"%%","data=[data,"),";"]);] ) (print)
print "%[%[$i,${xd},${yd},${zd},${p1},${p2},${p3},${p4},${p5},${p6},${p7},${p8},${p9},$ ${p10},${p11},${p12},${p13},${p14}]" # ,${p15},${p16}]"
next i
jump in.${fname}.txt loop i
variable i delete

# FOR MATLAB uncomment
# print "%natoms = ${natoms};perx = ${perx};pery = ${pery};perz = ${perz};"

# FOR PYTHON uncomment
print "%natoms,perx,pery,perz = ${natoms},${perx},${pery},${perz}"

shell rm dump.${fname}.0
#####
# SIMULATION DONE
print "All done"
```

LAMMPS 的 data 文件

材料模拟软件 与方法简介 (III)

计算示 例: VASP 计 算

VASP 的输入与输出文件
面心立方 Pt 晶胞计算

收敛测试
Pt 超晶胞计算
Pt (111) 表面的计算
NEB 方法与反应过渡态搜索

Pt (111) 表面催化计算

Si 的声子计算

分子动力学基 础

经典分子力学提要
分子动力学的力场
分子动力学 Verlet 算法

平衡态统计基础
采样与模拟

```
# Minimum Energy <110>(111) Symmetric Tilt GB Structure for LAMMPS
600 atoms
2 atom types
0.000000 6.994060 xlo xhi
-123.994003 123.994003 ylo yhi
0.000000 4.038020 zlo zhi

Atoms
1 1 5.479150 -110.221001 2.019010
2 1 5.478960 -115.167999 2.019010
3 1 4.313340 -113.516998 4.038020
4 1 5.479050 -112.694000 2.019010
...
596 1 1.981210 119.306999 4.038020
597 1 1.981310 121.836998 4.038020
598 1 3.146950 120.946999 2.019010
599 1 3.147160 123.581001 2.019010
600 1 4.312650 122.422997 4.038020
```

LAMMPS 的输出文件

材料模拟软件与方法简介 (III)

计算示例: VASP 计算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计算

NEB 方法与反应过渡态搜索

Pt (111) 表面催化计算

Si 的声子计算

分子动力学基础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet 算法

平衡态统计基础

采样与模拟

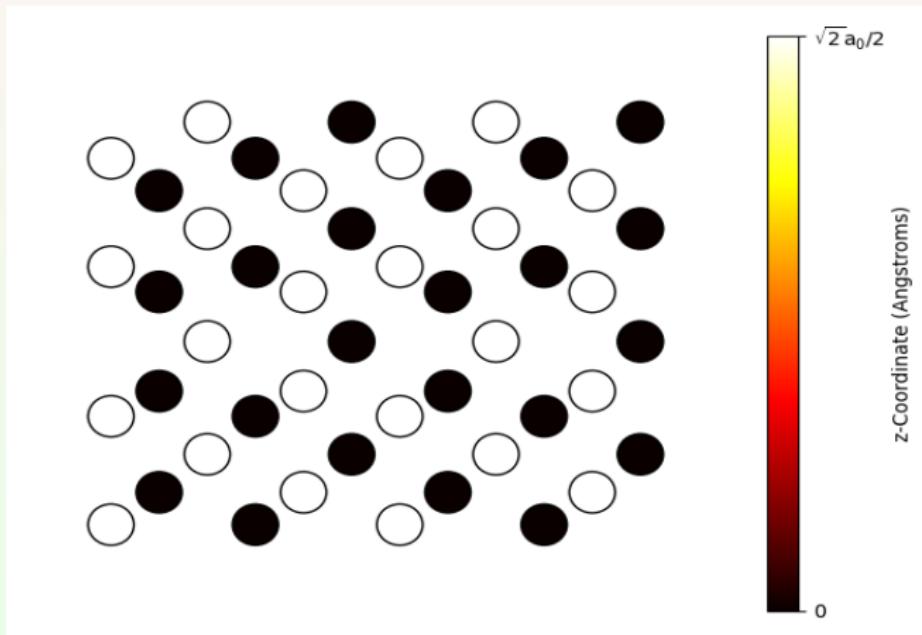


Fig.: The atoms colored by the in-plane coordinate (z-direction: the black and white grain boundary structure look for atoms that sit on different $\{110\}$ planes).

LAMMPS 的 data 文件

Model for PE

100	atoms
99	bonds
98	angles
97	dihedrals

1	atom types
1	bond types
1	angle types
1	dihedral types

0.0000	158.5000	xlo xhi
0.0000	158.5000	ylo yhi
0.0000	100.0000	zlo zhi

Masses

1	14.02
---	-------

Atoms

1	1	1	5.6240	5.3279	51.6059
2	1	1	7.4995	7.4810	50.2541
3	1	1	8.2322	8.0236	51.2149
4	1	1	9.6108	9.9075	51.7682

97	1	1	149.4077	149.1080	50.9198
98	1	1	150.9509	151.0511	51.6108
99	1	1	152.7009	152.8722	50.1044
100	1	1	153.7197	153.9596	51.9171

Bonds

1	1	1	2
---	---	---	---

LAMMPS 的 data 文件 (cont.)

2	1	2	3
3	1	3	4
4	1	4	5

.....

96	1	96	97
97	1	97	98
98	1	98	99
99	1	99	100

Angles

1	1	1	2	3
2	1	2	3	4
3	1	3	4	5
4	1	4	5	6

.....

7	1	7	8	9
---	---	---	---	---

95	1	95	96	97
96	1	96	97	98
97	1	97	98	99
98	1	98	99	100

Dihedrals

1	1	1	2	3	4
2	1	2	3	4	5
3	1	3	4	5	6
4	1	4	5	6	7

.....

94	1	94	95	96	97
95	1	95	96	97	98
96	1	96	97	98	99
97	1	97	98	99	100

LAMMPS 中的键角与二面角

材料模拟软件
与方法简介
(III)

计算示
例: VASP 计
算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计
算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计
算

NEB 方法与反应过
渡态搜索

Pt (111) 表面催化
计算

Si 的声子计算

分子动力学基
础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet
算法

平衡态统计基础

采样与模拟

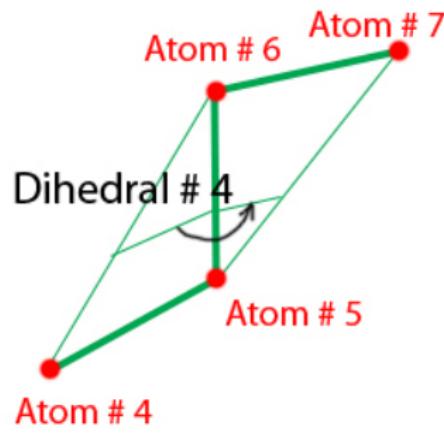
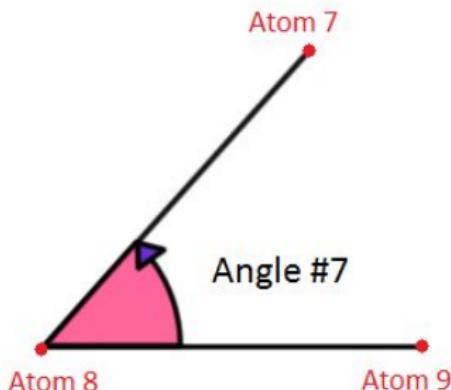


Fig.: A schematic of angles (left) and dihedral angles (right) between atoms defined in LAMMPS.

LAMMPS 的输入文件

材料模拟软件 与方法简介 (III)

计算示 例: VASP 计 算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 超晶胞计
算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计
算

NEB 方法与反应过
渡态搜索

Pt (111) 表面催化
计算

Si 的声子计算

分子动力学基 础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet
算法

平衡态统计基础

采样与模拟

```
#####
# LAMMPS INPUT SCRIPT
# Polymer Chain Tutorial
# Mark Tschopp
# The methodology outlined here follows that from Hossain, Tschopp, et al. 2010, Polymer.
# The following script requires a LAMMPS data file containing the coordinates and
# appropriate bond/angle/dihedral lists for each united atom.
# syntax: lmp_exe -in in.deform_polymer_chain.txt

#####
# VARIABLES
variable fname index PE_cl100.txt
variable simname index PE_cl100

#####
# INITIALIZATION
units real
boundary f f f
atom_style molecular
log log.${simname}.txt
read_data ${fname}

#####
# DEFINE INTERATOMIC POTENTIAL
# Dreiding potential
neighbor 0.4 bin
neigh_modify every 10 one 10000
bond_style harmonic
bond_coeff 1 350 1.53
angle_style harmonic
angle_coeff 1 60 109.5
dihedral_style multi/harmonic
dihedral_coeff 1 1.73 -4.49 0.776 6.99 0.0
```

LAMMPS 的输入文件 (cont.)

```
pair_style lj/cut 10.5
pair_coeff 1 1 0.112 4.01 10.5

#####
# DEFINE COMPUTES
compute csym all centro/atom fcc
compute peratom all pe/atom
compute eng all pe/atom
compute eatoms all reduce sum c_eng

#####
# EQUILIBRATION
# Langevin dynamics at 500 K

velocity all create 500.0 1231
fix 1 all nve/limit 0.05
fix 2 all langevin 500.0 500.0 10.0 904297
thermo_style custom step temp
thermo          100
timestep 1
run 10000
unfix 1
unfix 2
write_restart restart.${simname}.dreiding1

#####
# MINIMIZATION

dump 1 all cfg 6 dump.PE_cl100_*.cfg mass type xs ys zs c_csym c_peratom fx fy fz
reset_timestep 0
fix 1 all nvt temp 500.0 500.0 100.0
thermo 20
thermo_style custom step pe lx ly lz press pxx pyy pzz c_eatoms
min_style cg
```

LAMMPS 的输入文件 (cont.)

```
minimize 1e-15 1e-15 1000 1000
#####
print "All done"
```

LAMMPS 的输出文件

材料模拟软件 与方法简介 (III)

计算示

例: VASP 计 算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计算

NEB 方法与反应过渡态搜索

Pt (111) 表面催化计算

Si 的声子计算

分子动力学基 础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet 算法

平衡态统计基础

采样与模拟

Fig.: Equilibration process followed by minimization for a single polymer chain.

LAMMPS 的输入文件

材料模拟软件 与方法简介 (III)

计算示

例: VASP 计 算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计
算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计
算

NEB 方法与反应过
渡态搜索

Pt (111) 表面催化
计算

Si 的声子计算

分子动力学基
础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet
算法

平衡态统计基础

采样与模拟

```
#####
# Deformation of Au nanowire #
# Structure generation #
units metal
atom_style atomic
boundary m m p

# define lattice with lattice parameter, origin, orientation in z, x, and y axis
latticei fcc 4.07 origin 0 0 0 orient z 1 1 0 orient x 0 0 -1 orient y -1 1 0
region box block 0 10 0 5 0 40 units lattice side in
create_box 1 box
create_atoms 1 box
region 1 prism 5.1 10.0 0 5 -1 1000 10 0 0
region 2 prism -1.0 4.9 0 5 -1 1000 -10 0 0
region 3 prism 14.9 20.0 0 5 -1 1000 -10 0 0
region 4 prism -20.0 -4.5 0 5 -1 1000 10 0 0
group del1 region 1
group del2 region 2
group del3 region 3
group del4 region 4
delete_atoms group del1 # trimming corner to make a rhombic wire
delete_atoms group del2 # trimming corner to make a rhombic wire
delete_atoms group del3 # trimming corner to make a rhombic wire
delete_atoms group del4 # trimming corner to make a rhombic wire
# Interatomic potential #
pair_style eam
pair_coeff # Au_u3.eam
neighbor 1.5 bin
neigh_modify every 1 delay 1
# Thermal equilibration at 300 K #
velocity all create 300 87654321 dist gaussian
velocity all zero linear
```

LAMMPS 的输入文件 (cont.)

材料模拟软件 与方法简介 (III)

计算示 例: VASP 计 算

VASP 的输入与输出文件
面心立方 Pt 晶胞计算
收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计算

NEB 方法与反应过渡态搜索

Pt (111) 表面催化计算

Si 的声子计算

分子动力学基础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet 算法

平衡态统计基础

采样与模拟

```
velocity all zero angular
thermo 200
thermo_style custom step atoms temp pe lx ly lz pzz press
thermo_modify lost warn norm yes flush yes
timestep 0.005 # ps (pico-second)
dump 1 all custom 20000 pos.dump id type x y z
fix 1 all npt 300.0 300.0 10.0 aniso NULL NULL NULL NULL 0.0 0.0 10.0 drag 1.0
run 20000
# Tensile loading #
unfix 1
undump 1
reset_timestep 0
compute MyTemp all temp
compute MyPe all pe
compute peratom all stress/atom
# taking averages of T and potential energy between step 100 ~ 200
fix ThermoAve all ave/time 1 100 200 c_MyTemp c_MyPe
thermo 200
# saving a log.lammps file with timestep, atoms, T, potential energy, zbox, #
# volume, P in z-axis #
thermo_style custom step atoms f_ThermoAve[1] f_ThermoAve[2] lz vol pzz
thermo_modify lost warn norm yes flush yes
fix 1 all nvt 300.0 300.0 10.0
fix 2 all deform 200 z erate 0.0001 # equal to strain rate of 0.0001/ps
# dump 2 all cfg 20000 pos.*.cfg id type xs ys zs # for display with Atomeye
dump 2 all xyz 50000 Au_*.xyz # for display with MDL
# dump_modify 2 element Au # for display with Atomeye
run 500000
#####
#####
```

金纳米线的断裂模拟

材料模拟软件与方法简介
(III)

计算示例:
例: VASP 计算

VASP 的输入与输出文件
面心立方 Pt 晶胞计算
收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计算

NEB 方法与反应过渡态搜索

Pt (111) 表面催化计算

Si 的声子计算

分子动力学基础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet 算法

平衡态统计基础

采样与模拟

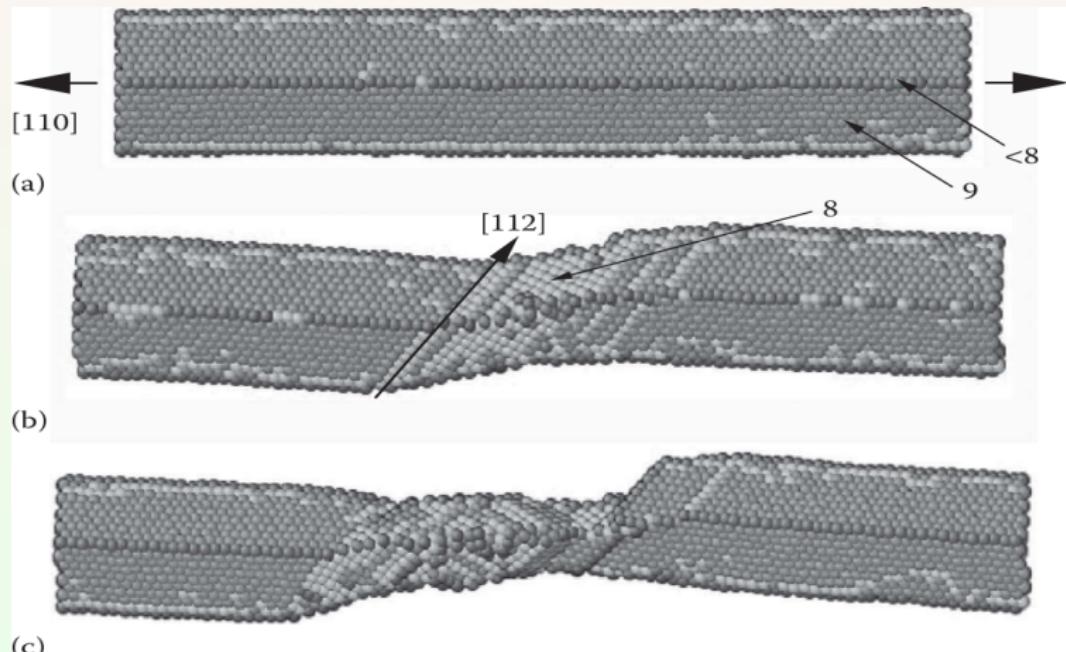


Fig.: Deformation behavior of an Au nanowire during tensile loading. Timestep=0 (a), 150,000 (b), 282,000 (c).

LAMMPS 的输入文件

材料模拟软件 与方法简介 (III)

计算示 例: VASP 计 算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计算

NEB 方法与反应过渡态搜索

Pt (111) 表面催化计算

Si 的声子计算

分子动力学基础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet 算法

平衡态统计基础

采样与模拟

```
#####
# Nanodroplet of water on the graphene nanoribbon #
units metal
boundary p p p
atom_style full
bond_style harmonic
angle_style harmonic

# Loading position and angle, bond information #
read_data data.C-H2O

# Interatomic potential for hybrid-type #
angle_coeff 1 2.6018473 104.520000
bond_coeff 1 10.84 0.957200
pair_style hybrid airebo 2.5 0 1 lj/cut/coul/long/tip4p 2 3 1 1
0.125 9 8
pair_coeff 1 2 lj/cut/coul/long/tip4p 0.0032399 3.19
pair_coeff 2 2 lj/cut/coul/long/tip4p 0.0070575 3.16435
pair_coeff 2 3 lj/cut/coul/long/tip4p 0.0 0.0
pair_coeff 3 3 lj/cut/coul/long/tip4p 0.0 0.0
pair_coeff 1 3 lj/cut/coul/long/tip4p 0.0 0.0
pair_coeff * * airebo CH.airebo C NULL NULL
kspace_style pppm/tip4p 1.0e-4

# Wedging part #
region r_fix block INF 22.4 INF INF 9.0 11.0 units box

# Grouping #
group g_C type 1
group g_O type 2
group g_H type 3
group g_W union g_O g_H
```

LAMMPS 的输入文件 (cont.)

材料模拟软件
与方法简介
(III)

计算示
例: VASP 计
算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 超晶胞计
算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计
算

NEB 方法与反应过
渡态搜索

Pt (111) 表面催化
计算

Si 的声子计算

分子动力学基
础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet

算法

平衡态统计基础

采样与模拟

```
group  g_fix region r_fix
group  g_MD subtract all g_fix

# Structure relaxation using energy minimization #
minimize  1e-5 1e-6 10000 100000
reset_timestep 0
compute  mype all pe/atom
compute  E_C g_C reduce sum c_mype
compute  E_W g_W reduce sum c_mype
thermo 100
thermo_style custom step temp pe c_E_C c_E_W
# Saving a log.lammps file with timestep, T, potential energy for Carbon #
# and water #
velocity  g_MD create 300 790316 dist gaussian
timestep 0.002 # 2 femto-second (10^{-15} second)

fix  1 all nve
fix  2 g_fix setforce 0 0 0
fix  3 g_MD temp/rescale 10 300.0 300.0 5.0 0.8

dump  mydump all cfg 5000 dump_*.cfg id type xs ys zs c_mype
dump_modify mydump element C O H

restart 10000 restart.C-H2O_*
# Start MD calculation #
run 500000
# End #
#####
#####
```

LAMMPS 的 data 文件

材料模拟软件 与方法简介 (III)

计算示 例: VASP 计 算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计算

NEB 方法与反应过渡态搜索

Pt (111) 表面催化计算

Si 的声子计算

分子动力学基础

经典分子力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet 算法

平衡态统计基础

采样与模拟

```
#####
# The header part, it typically contains a description of the file
# LAMMPS readable position file (atom style: full)
# Define number of atoms, types, bonds, and angles #

18012 atoms
7208 bonds
3604 angles

3 atom types
1 bond types
1 angle types
# System size in Angstrom #
    0.000 104.000 xlo xhi
    0.000 214.000 ylo yhi
    0.000 100.000 zlo zhi

Masses
1 12.011
2 15.999
3 1.008

Atoms
# Position information; atom-ID molecule-ID atom-type q x y z #
1 1 1 0.0 0.000000 1.212436 10.000000
2 1 1 0.0 0.700000 0.000000 10.000000
3 1 1 0.0 2.100000 0.000000 10.000000
.....
18010 2 2 -1.0484 48.250000 108.244845 71.250000
18011 2 3 0.5242 47.657170 107.505832 71.250000
18012 2 3 0.5242 47.657170 108.983867 71.250000

Bonds
# Position information; ID type atom1 atom2 #
```

LAMMPS 的 data 文件 (cont.)

材料模拟软件 与方法简介 (III)

计算示 例: VASP 计 算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计算

NEB 方法与反应过渡态搜索

Pt (111) 表面催化计算

Si 的声子计算

分子动力学基 础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet 算法

平衡态统计基础

采样与模拟

```
1 1 6401 6402
2 1 6401 6403
3 1 6404 6405
.....
7206 1 17207 17209
7207 1 17210 17211
7208 1 17210 17212
Angles
# Angle information; ID type atom1 atom2 atom3 #
1 1 6402 6401 6403
2 1 6405 6404 6406
3 1 6408 6407 6409
.....
3602 1 17205 17204 17206
3603 1 17208 17207 17209
3604 1 17211 17210 17212
# End #
#####
```

纳米水粒滴的自发包裹

材料模拟软件
与方法简介
(III)

计算示
例: VASP 计
算
VASP 的输入与输出文件
面心立方 Pt 晶胞计
算
收敛测试
Pt 超晶胞计算
Pt (111) 表面的计
算
NEB 方法与反应过
渡态搜索
Pt (111) 表面催化
计算
Si 的声子计算

分子动力学基
础

经典分子动力学提要
分子动力学的力场
分子动力学 Verlet
算法
平衡态统计基础
采样与模拟

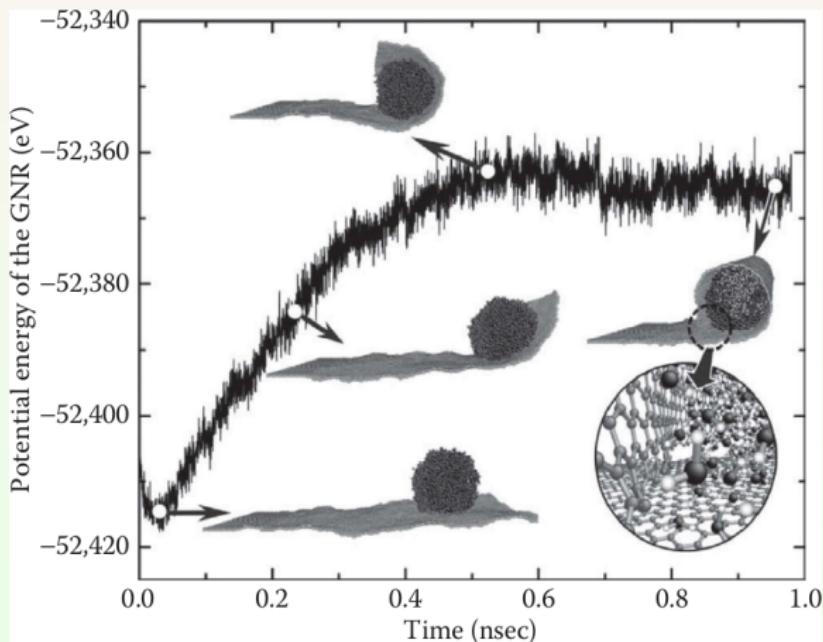


Fig.: Spontaneous wrapping of a water nanodroplet by the GNR.

LAMMPS 的输入文件

材料模拟软件 与方法简介 (III)

计算示 例: VASP 计 算

VASP 的输入与输出文件
面心立方 Pt 晶胞计算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计算

NEB 方法与反应过渡态搜索

Pt (111) 表面催化计算

Si 的声子计算

分子动力学基础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet 算法

平衡态统计基础

采样与模拟

```
#####
# in.CNT-tension.txt

### Basic setup ###
units metal
boundary f f p
# PBC on z boundary only
# p: periodic, f: non-periodic & fixed, s: non-periodic & wrap
# wrap: face position always encompasses the atoms
atom_style atomic

### Structure ###
read_data readdata.CNT
mass 1 12.01

region top block INF INF INF INF 0 45 units box
# units box; 0 A to 45 A
# to select the bottom 80 atoms (No. 1-80, see readdata.CNT)
region bottom block INF INF INF INF 116 161 units box
# units box; 116 A to 161 A
# to select the top 80 atoms (No. 1201-1280, see readdata.CNT)
# total box length in z = 161 A (see readdata.CNT)
# this creates 40 A vacuum at both ends of CNT

group g_cnt type 1
group g_top region top
group g_bottom region bottom
group g_boundary union g_top g_bottom
group g_body subtract all g_boundary

### Potential ###
pair_style airebo 2.5 1 0
pair_coeff * * CH.old.airebo C C
# for pure CNT, the old CH.old.airebo with 2.0 rcmin_CC works better.
```

LAMMPS 的输入文件 (cont.)

```
### Calculation of stress ###
compute body_temp g_body temp
compute_modify body_temp dynamic yes
compute body_pe all pe/atom
compute body_st all stress/atom body_temp pair bond
compute strAll all reduce sum c_body_st[3]
compute strC g_cnt reduce sum c_body_st[3]
# c_body_st; compute body stress of zz in one column of array
variable szzC equal c_strC/(8.784*count(g_cnt))*(10^-4)
variable szz equal v_szzC

thermo 100
thermo_style custom step temp c_body_temp pe etotal pzz c_strAll vol
thermo_modify lost ignore norm yes

### NVE relaxation at 300 K ###
timestep 0.001

velocity g_body create 300 4928459 dist gaussian rot yes units box
velocity g_body zero linear
# zero; make g_body' s momenta zero by velocity adjust

fix 1 all nve
fix 2 g_body temp/berendsen 300.0 300.0 0.1
fix 3 g_boundary setforce 0.0 0.0 NULL
# top and bottom' s x, y fixed

dump relaxAll all custom 2000 relaxAll_*.dat id zs c_body_pe c_body_st[3]
fix 4 all ave/time 1 100 100 c_strAll file
stress_relax_All.dat
# In stress_relax_All.dat, z stress converges close to 0.
# 1 atm = 1.01325 bar = 1.01325 10^5 Pa = 1.01325 10^5 N/m^2
```

LAMMPS 的输入文件 (cont.)

```
dump snapshotrelax all xyz 5000 CNT_relax_*.xyz
run 10000
write_restart restart.10000

undump relaxAll
undump snapshotrelax
unfix 3
unfix 4

### Applying tension #####
reset_timestep 0
fix 3 g_boundary setforce 0.0 0.0 0.0
velocity g_bottom set 0.0 0.0 0.2 units box
velocity g_top set 0.0 0.0 -0.2 units box
# eng. strain rate = 0.005/fs, system length = 78.975 A
# Tensional strain on both ends (top and bottom) of CNT = 0.4 A/fs
# strain = timestep x strain rate
# lammps' s atomic stress must be divided by atomic volume.
# For crystal, atomic volume = atomic mass/density
# For solid deformation, need ionic radius or van der Waals radius.
# initial system V (40.5 40.5 80 A^3).

dump tensileAll all custom 5000 CNT_tensile_*.dat id zs c_body_pe c_body_st[3]
dump snapshot all xyz 500 CNT_tensile_*.xyz
fix 22 all ave/time 1 100 100 c_strAll file stress_tensile_Body.dat
# total atomic stress of all atoms to have units of stress (pressure)
fix 33 all ave/time 1 100 100 v_szz file stress_tensile_GPa.dat
run 40000
write_restart restart.40000
#####
#####
```

LAMMPS 的 data 文件

材料模拟软件 与方法简介 (III)

计算示 例: VASP 计 算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计算

NEB 方法与反应过渡态搜索

Pt (111) 表面催化计算

Si 的声子计算

分子动力学基础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet 算法

平衡态统计基础

采样与模拟

```
#####
# LAMMPS data file
1280 atoms

1 atom types
0.000000 80.500000 xlo xhi
0.000000 80.500000 ylo yhi
0.000000 161.000000 zlo zhi

Masses

1 12.011000

Atoms

1 1 47.125494 40.250000 41.217088
2 1 46.975248 41.679496 41.217088
3 1 45.812391 44.291314 41.217088
.....
1278 1 47.087829 39.531315 119.782912
1279 1 46.788983 42.374644 119.782912
1280 1 46.204352 43.687747 119.782912
#####
```

碳纳米管的断裂模拟

材料模拟软件与方法简介 (III)

计算示例:
例: VASP 计算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计算

NEB 方法与反应过渡态搜索

Pt (111) 表面催化计算

Si 的声子计算

分子动力学基础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet 算法

平衡态统计基础

采样与模拟

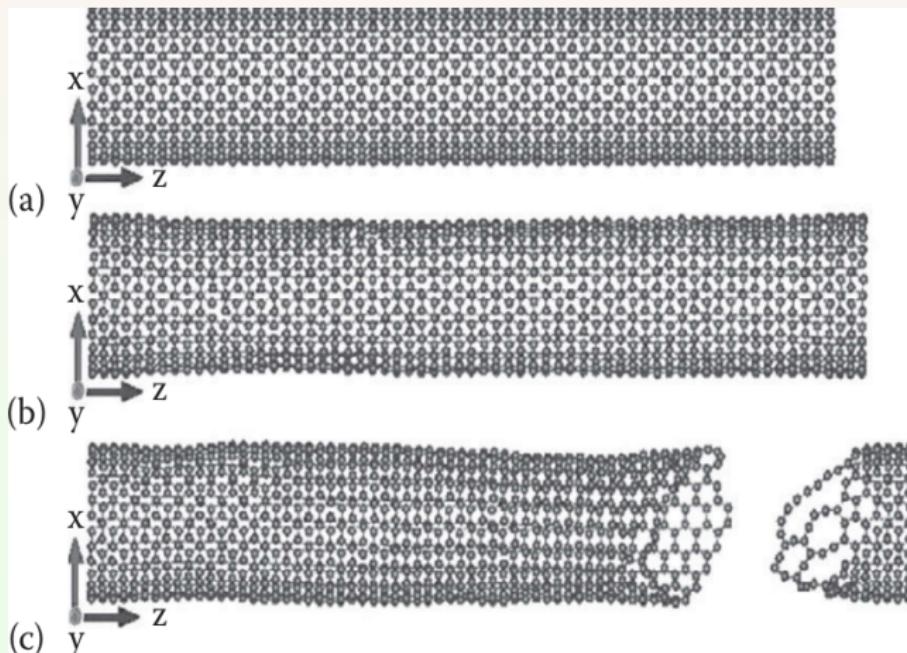


Fig.: Fracture of a CNT under tension at timesteps of 0 (a), 20,000 (b), 40,000 (c).

拉伸条件下碳纳米管的应力-应变

材料模拟软件与方法简介 (III)

计算示例: VASP 计算
VASP 的输入与输出文件
面心立方 Pt 晶胞计算
收敛测试
Pt 超晶胞计算
Pt (111) 表面的计算
NEB 方法与反应过渡态搜索
Pt (111) 表面催化计算
Si 的声子计算

分子动力学基础

经典分子动力学提要
分子动力学的力场
分子动力学 Verlet 算法
平衡态统计基础
采样与模拟

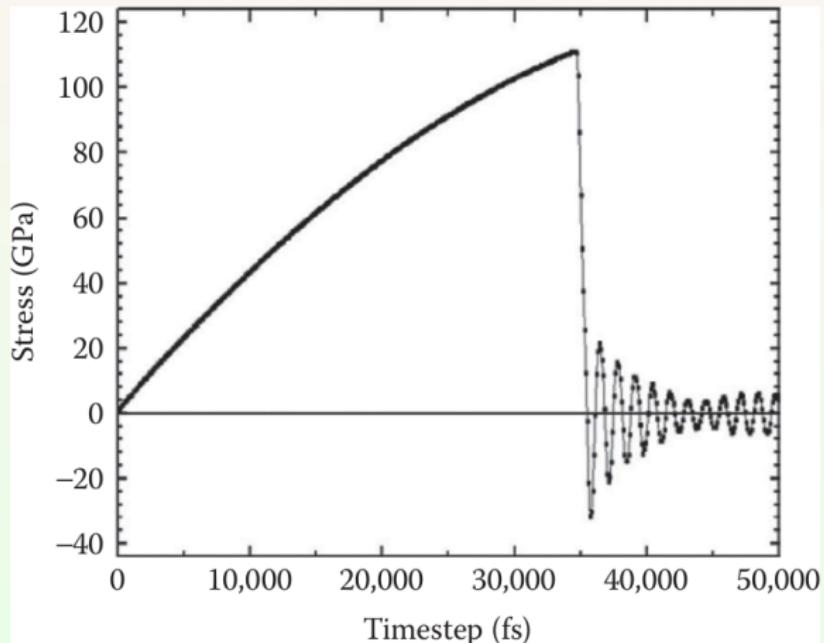


Fig.: Stress-strain curve of a CNT under tension.

LAMMPS 的输入文件

材料模拟软件 与方法简介 (III)

计算示 例: VASP 计 算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计
算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计
算

NEB 方法与反应过
渡态搜索

Pt (111) 表面催化
计算

Si 的声子计算

分子动力学基 础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet
算法

平衡态统计基础

采样与模拟

```
#####
# Si-smallCrack.txt
### Basic setup ####
units metal
boundary s s p
# p: periodic, f: non-periodic & fixed, s: non-periodic & wrap
# wrap: face position always encompasses the atoms
atom_style atomic

### Structure ###
lattice diamond 5.431
region box block 0 20 0 10 -0.5 0.5
create_box 5 box
# create five types of Si atoms in the box
create_atoms 1 box
# create type 1 atom in the box (other types will be set later)

mass 1 28
mass 2 28
mass 3 28
mass 4 28
mass 5 28

region 1 block INF INF INF 1.25 INF INF
group lower region 1
region 2 block INF INF 8.75 INF INF INF
group upper region 2
group boundary union lower upper
group mobile subtract all boundary
region leftupper block INF 2 5 INF INF INF
group leftupper region leftupper
region leftlower block INF 2 INF 5 INF INF
group leftlower region leftlower
set group leftupper type 2
```

LAMMPS 的输入文件 (cont.)

材料模拟软件与方法简介 (III)

计算示例: VASP 计算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计算

NEB 方法与反应过渡态搜索

Pt (111) 表面催化计算

Si 的声子计算

分子动力学基础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet 算法

平衡态统计基础

采样与模拟

```
set group leftlower type 3
set group lower type 4
set group upper type 5
# to see each group on VESTA, set 1 grey, 2 red, 3 blue, 4 green, 5 yellow

### Potential & Neighbor list ####
pair_style tersoff
pair_coeff * * SiC_Erhart-Albe.tersoff Si Si Si Si Si
# all atoms by sw potential, 5 types of Si
neighbor 1.0 bin
# neighbor list skin 1.0 thick with bin algo (scales linearly with N/P)
neigh_modify every 1 delay 5 check yes
# check any atom moved more than half the skin, list, delay 5 steps, list,.....
### Relaxation at 300 K ####
compute new mobile temp
velocity mobile create 300 887723 temp new

fix 1 all nve
fix 2 mobile temp/berendsen 300 300 0.1
# T for mobile region only, fixed upper & lower boundary
fix 3 lower setforce 0.0 0.0 0.0
fix 4 upper setforce 0.0 0.0 NULL
compute 1 mobile temp
compute_modify 1 dynamic yes

compute body_pe all pe/atom
compute body_st all stress/atom NULL pair bond
# compute the symmetric per-atom stress tensor for each atom
# ke or NULL, pair, and bond contributions

timestep 0.001
thermo 200
```

LAMMPS 的输入文件 (cont.)

材料模拟软件与方法简介 (III)

计算示例: 例: VASP 计算

VASP 的输入与输出文件
面心立方 Pt 晶胞计算
收敛测试

Pt 超晶胞计算
Pt (111) 表面的计算

NEB 方法与反应过渡态搜索

Pt (111) 表面催化计算

Si 的声子计算

分子动力学基础

经典分子动力学提要
分子力学的力场
分子动力学 Verlet 算法

平衡态统计基础
采样与模拟

```
thermo_style custom step temp c_1 pe pzz vol
thermo_modify lost ignore norm yes
# if an atom is lost, ignore it and normalize data with the new number of atoms
dump snapshotrelax all xyz 5000 Si_smallCrack_relax_*.xyz

run 10000
write_restart restart.10000

undump snapshotrelax
unfix 3
unfix 4
### Applying tension ###
reset_timestep 0

fix 3 boundary setforce 0.0 0.0 0.0
velocity upper set 0.0 0.1 0.0
# x-dimension fixed, y- dimension extended
# 0.1 lattice unit = 0.5431 A/fs, 0.1 A/fs if units box
velocity mobile ramp vy 0.0 0.1 y 1.25 8.75 sum yes

fix 1 all nve
fix 2 mobile temp/berendsen 300 300 0.1
# T for mobile region only

fix 3 boundary setforce 0.0 0.0 0.0
compute strSi all reduce sum c_body_st[2]
# compute for the 2nd tensor yy out of 6

variable syySi equal c_strSi/(20.09*count(mobile))*(10^-4)
# atomic V = 20.09 (A^3) = 12.1 (cm3/mol), (10^-4) to convert GPa
variable syy equal v_syySi

### Run ###
```

LAMMPS 的输入文件 (cont.)

材料模拟软件
与方法简介
(III)

计算示
例: VASP 计
算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 超晶胞计
算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计
算

NEB 方法与反应过
渡态搜索

Pt (111) 表面催化
计算

Si 的声子计算

分子动力学基
础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet
算法

平衡态统计基础

采样与模拟

```
timestep 0.001
thermo 200
thermo_modify temp new
thermo_style custom step temp c_1 pe etotal pyy vol
neigh_modify exclude type 2 3
# pair interactions shut off between type 2 and 3 atoms to create a crack
fix 33 all ave/time 1 100 100 v_syy file Si_smallCrack_stress_GPa.dat

# save timestep vs. v_syy (GPa) data
dump 1 all atom 5000 Si.smallCrack.dat
dump 2 all xyz 5000 Si.smallCrack_*.xyz
# to visualize the snapshots on VESTA
dump 3 all atom 10 Si.smallCrack.lammpstrj
# to visualize the whole simulation on VMD

run 30000
#####
```

硅柱的断纹模拟

材料模拟软件与方法简介 (III)

计算示例:
例: VASP 计算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计算

NEB 方法与反应过渡态搜索

Pt (111) 表面催化计算

Si 的声子计算

分子动力学基础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet 算法

平衡态统计基础

采样与模拟

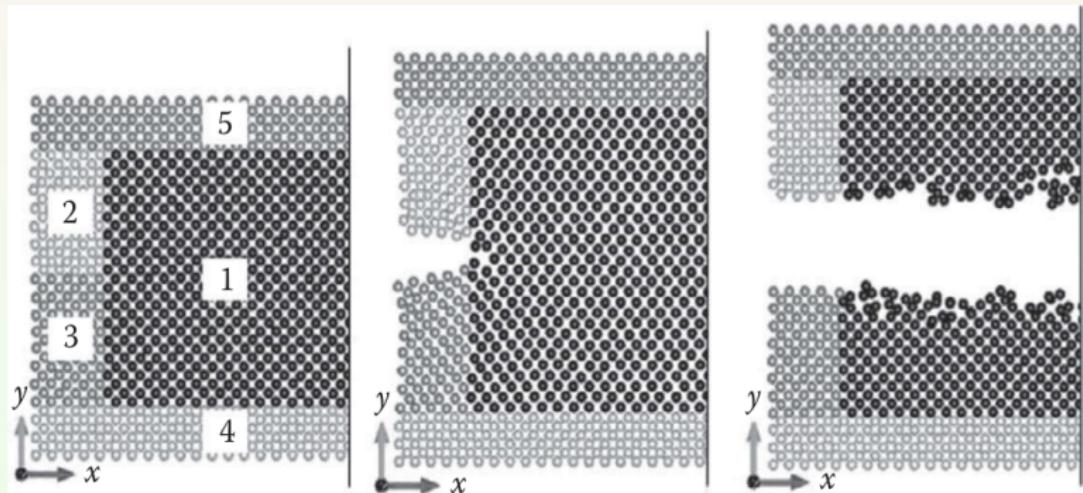


Fig.: Si bar with a small crack-initiating block under tension: at timesteps of 0 (a), 15,000 (b), 25,000 (c).

拉伸裂纹与硅柱的应力-应变

材料模拟软件与方法简介 (III)

计算示例: VASP 计算
 VASP 的输入与输出文件
 面心立方 Pt 晶胞计算
 收敛测试
 Pt 超晶胞计算
 Pt (111) 表面的计算
 NEB 方法与反应过渡态搜索
 Pt (111) 表面催化计算
 Si 的声子计算

分子动力学基础

经典分子动力学提要
 分子动力学的力场
 分子动力学 Verlet 算法
 平衡态统计基础
 采样与模拟

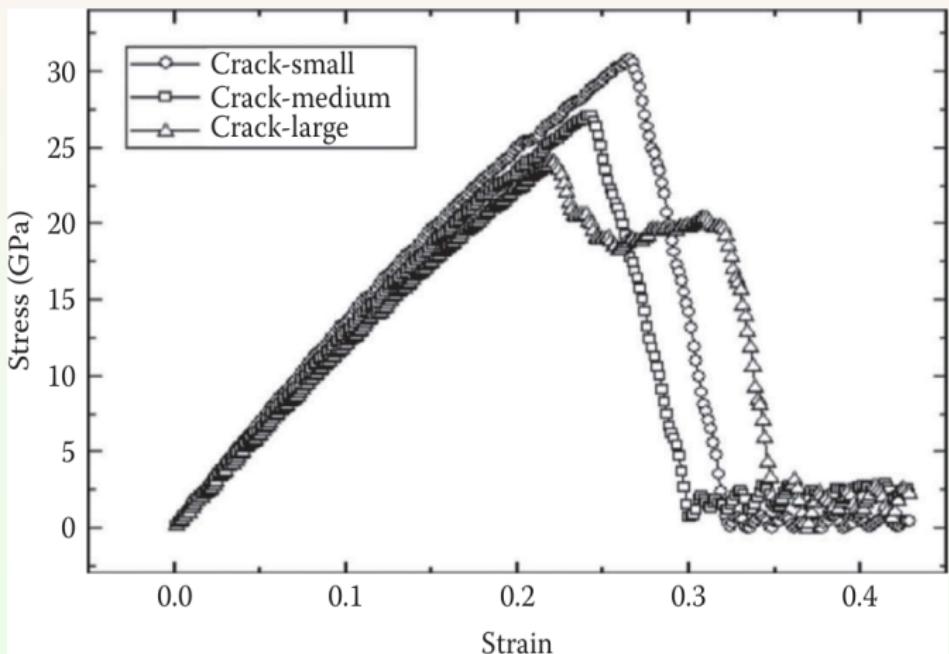


Fig.: Stress-strain curve of Si bars with various initial crack sizes.

硅-碳纳米管复合材料的设计

材料模拟软件与方法简介 (III)

计算示例:
例: VASP 计算

VASP 的输入与输出文件
面心立方 Pt 晶胞计算
收敛测试

Pt 超晶胞计算
Pt (111) 表面的计算
NEB 方法与反应过渡态搜索

Pt (111) 表面催化计算

Si 的声子计算

分子动力学基础

经典分子动力学提要
分子动力学的力场
分子动力学 Verlet 算法

平衡态统计基础

采样与模拟

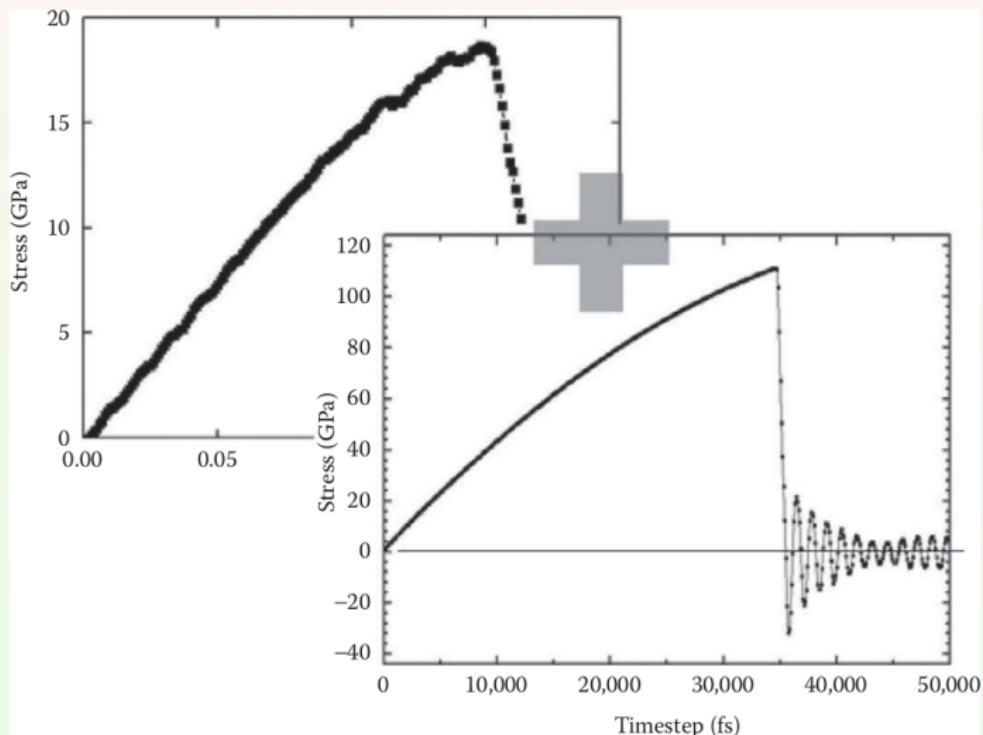


Fig.: Design concept for the Si-CNT composite system.

LAMMPS 的输入文件

材料模拟软件 与方法简介 (III)

计算示 例: VASP 计 算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计
算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计
算

NEB 方法与反应过
渡态搜索

Pt (111) 表面催化
计算

Si 的声子计算

分子动力学基 础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet
算法

平衡态统计基础

采样与模拟

```
#####
# in.Si-CNT-tension.txt

### Basic setup ###
units metal
boundary f p p
atom_style atomic

### Structure ###
read_data readdata.SiCNT
region box block 0 54.31 0 54.31 -54.31 54.31 units box
region 1 block INF INF INF INF INF -47.52125 units box
group lower region 1
region 2 block INF INF INF INF 47.52125 INF units box
group upper region 2
group boundary union lower upper
group mobile subtract all boundary
region leftupper block INF 16.293 INF INF 0 INF units box
region leftlower block INF 16.293 INF INF INF 0 units box
group leftupper region leftupper
group leftlower region leftlower
region void cylinder z 27.155 27.155 7.875 -36 36 units box
group CNT region void
# to delete_atoms in group void
group Sicrack union leftupper leftlower
group Siarround subtract mobile Sicrack

set group Siarround type 1
set group leftupper type 2
set group leftlower type 3
set group lower type 4
set group upper type 5
```

LAMMPS 的输入文件 (cont.)

材料模拟软件
与方法简介
(III)

计算示
例: VASP 计
算

VASP 的输入与输出文件
面心立方 Pt 晶胞计
算
收敛测试

Pt 超晶胞计算
Pt (111) 表面的计
算
NEB 方法与反应过
渡态搜索
Pt (111) 表面催化
计算

Si 的声子计算

分子动力学基
础

经典分子动力学提要
分子动力学的力场
分子动力学 Verlet
算法

平衡态统计基础
采样与模拟

```
set group CNT type 6
# to identify each group on VESTA, set 1 grey, 2 red, 3 blue, 4 green, 5 yellow

### Potentials ###
mass 1 28
mass 2 28
mass 3 28
mass 4 28
mass 5 28
mass 6 12.01

pair_style hybrid airebo 2.5 1 0 tersoff lj/cut 5.5
pair_coeff 1 6 lj/cut 0.50 1.2
# Si-C(CNT) by lj, original value; 0.038 2.96
pair_coeff * * tersoff SiC_Erhart-Albe.tersoff Si Si Si Si Si NULL

# Si-Si by tersoff
pair_coeff * * airebo CH.airebo NULL NULL NULL NULL NULL C
# C(CNT)-C(CNT) by airebo
pair_coeff 2 * 5 6 none

neighbor 1.0 bin
neigh_modify every 1 delay 5 check yes

### Relaxation at 300 K ####
compute new mobile temp
velocity mobile create 300 887723 temp new

fix 1 all nve
fix 2 mobile temp/berendsen 300 300 0.1
# T for mobile region only, fixed upper & lower boundary

fix 3 lower setforce 0.0 0.0 0.0
fix 4 upper setforce 0.0 0.0 NULL
```

LAMMPS 的输入文件 (cont.)

材料模拟软件 与方法简介 (III)

计算示 例: VASP 计 算

VASP 的输入与输出文件
面心立方 Pt 晶胞计算
收敛测试

Pt 超晶胞计算
Pt (111) 表面的计算
NEB 方法与反应过渡态搜索

Pt (111) 表面催化计算

Si 的声子计算

分子动力学基 础

经典分子动力学提要
分子动力学的力场
分子动力学 Verlet 算法

平衡态统计基础
采样与模拟

```
compute 1 mobile temp
compute_modify i 1 dynamic yes

compute body_pe all pe/atom
compute body_st all stress/atom NULL pair bond

timestep 0.001
thermo 200
thermo_style custom step temp c_1 pe pzz vol
thermo_modify lost ignore norm yes

run 10000
write_restart restart.10000

unfix 3
unfix 4

### Applying tension ####
reset_timestep 0

fix 3 boundary setforce 0.0 0.0 0.0
# x-dimension fixed, y-direction extended

velocity upper set 0.0 0.0 0.25 units box
velocity mobile ramp vz 0.0 0.25 z -47.52125 47.52125 sum yes units box

compute strCNT CNT reduce sum c_body_st[3]
compute strSi mobile reduce sum c_body_st[3]
compute strSiCNT all reduce sum c_body_st[3]

variable szzSi equal c_strSi/(20.09*count(mobile))*(10^-4)
variable szzCNT equal c_strCNT/(8.784*count(CNT))*(10^-4)
variable szz equal "v_szzSi + v_szzCNT"
```

LAMMPS 的输入文件 (cont.)

材料模拟软件 与方法简介 (III)

计算示 例: VASP 计 算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 超晶胞计
算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计
算

NEB 方法与反应过
渡态搜索

Pt (111) 表面催化
计算

Si 的声子计算

分子动力学基 础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet
算法

平衡态统计基础

采样与模拟

```
# variable szzAl equal c_strAl/(16.60*count(g_al))*(10^-4)
# atomic volume = 20.09 (A^3) = 12.1 (cm3/mol)*(10^-4) to convert GPa
# compute for the 2nd tensor yy out of 6

neigh_modify exclude type 2 3
# to initiate crack, pairwise interactions are shut off

dump 1 all atom 5000 SiCNT.crack.dat
dump 2 all xyz 5000 SiCNT_*.xyz

fix 33 all ave/time 1 1000 1000 v_szz file stress_tensile_GPa.dat
run 160000
write_restart restart.160000
#####
#####
```

硅-碳纳米管复合材料的初始结构

材料模拟软件与方法简介 (III)

计算示例: VASP 计算
 VASP 的输入与输出文件
 面心立方 Pt 晶胞计算
 收敛测试
 Pt 超晶胞计算
 Pt (111) 表面的计算
 NEB 方法与反应过渡态搜索
 Pt (111) 表面催化计算
 Si 的声子计算

分子动力学基础

经典分子力学提要
 分子动力学的力场
 分子动力学 Verlet 算法
 平衡态统计基础
 采样与模拟

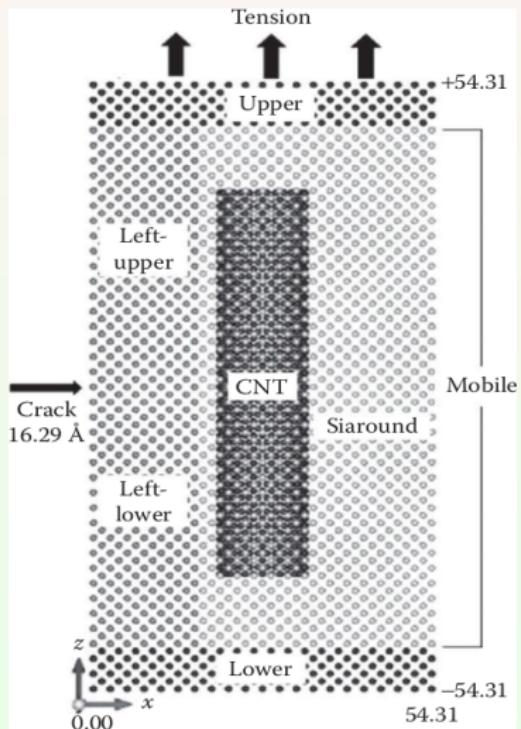


Fig.: Starting structure of the Si-CNT composite system.

LAMMPS 的 data 文件

材料模拟软件 与方法简介 (III)

计算示 例: VASP 计 算

VASP 的输入与输出文件
面心立方 Pt 晶胞计算
收敛测试
Pt 超晶胞计算
Pt (111) 表面的计算

NEB 方法与反应过渡态搜索
Pt (111) 表面催化计算
Si 的声子计算

分子动力学基 础

经典分子动力学提要
分子动力学的力场
分子动力学 Verlet 算法
平衡态统计基础
采样与模拟

```
#####
# LAMMPS data file

17081 atoms

6 atom types

-10.000000 64.310000 xlo xhi
0.000000 54.310000 ylo yhi
-64.310000 100.000000 zlo zhi

Masses

1 28
2 28
3 28
4 28
5 28
6 12.01

Atoms

1 4 0 0 -54.31
2 4 0 2.7155 -51.5945
3 4 2.7155 0 -51.5945
4 4 2.7155 2.7155 -54.31
5 4 1.35775 1.35775 -52.9522
6 4 1.35775 4.07325 -50.2368
.....
#####
```

硅-碳纳米管复合材料的原子间相互作用



材料模拟软件与方法简介 (III)

计算示例:
例: VASP 计算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计算

NEB 方法与反应过渡态搜索

Pt (111) 表面催化计算

Si 的声子计算

分子动力学基础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet 算法

平衡态统计基础

采样与模拟

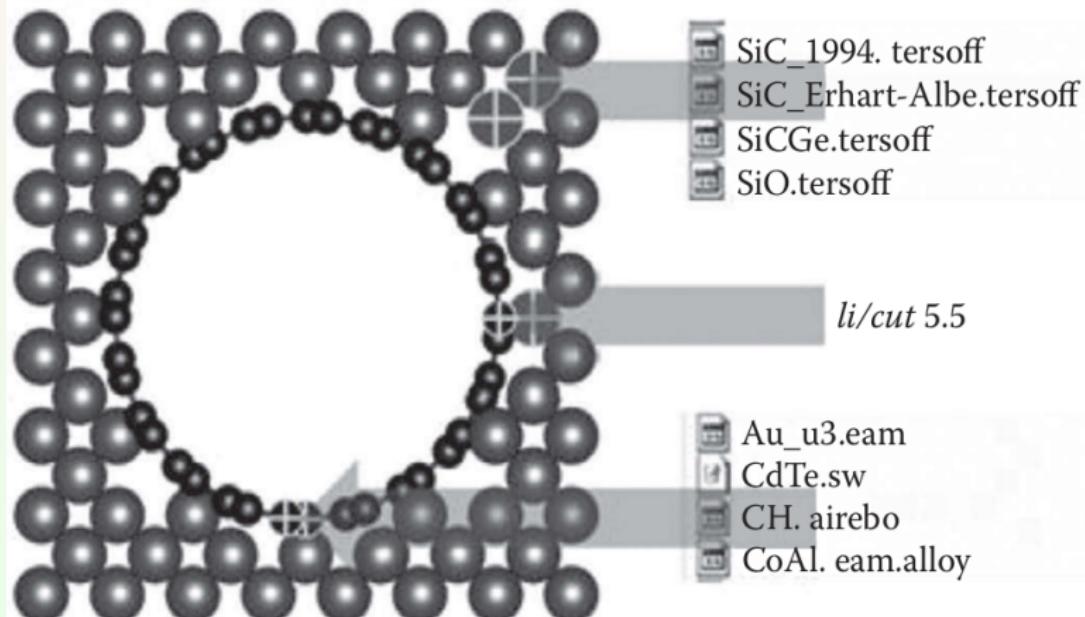


Fig.: Three potentials adopted for the study to describe Si, CNT, and their interface.

硅-碳纳米管复合材料的拉伸过程

材料模拟软件与方法简介 (III)

计算示例: VASP 计算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计算

NEB 方法与反应过渡态搜索

Pt (111) 表面催化计算

Si 的声子计算

分子动力学基础

经典分子力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet 算法

平衡态统计基础

采样与模拟

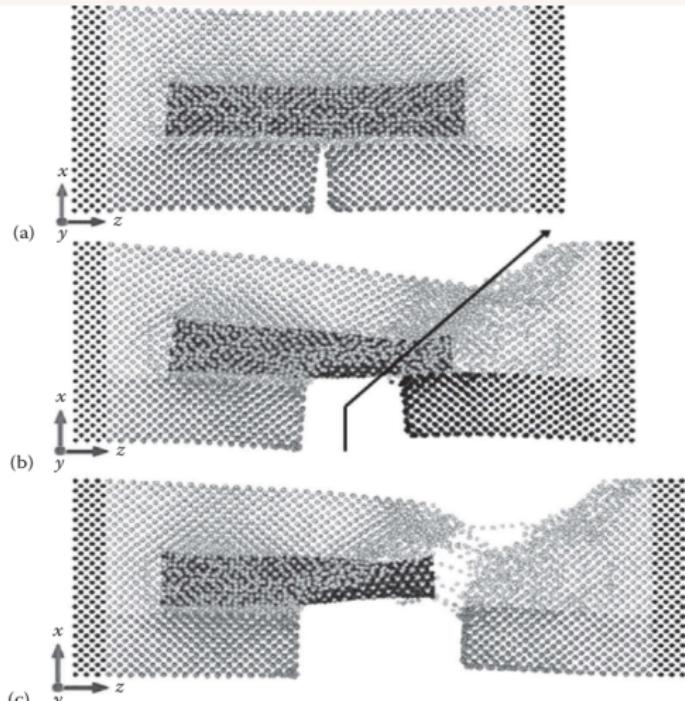


Fig.: Snapshots of the Si-CNT composite system with $\epsilon = 0.5\text{eV}$ under tension for various strains: 10.5% (a), 31.5% (b), 42% (c).

硅-碳纳米管复合材料拉伸的应力-应变

材料模拟软件
与方法简介
(III)

计算示
例: VASP 计
算

VASP 的输入与输出文件
面心立方 Pt 晶胞计
算
收敛测试

Pt 超晶胞计算
Pt (111) 表面的计
算

NEB 方法与反应过
渡态搜索

Pt (111) 表面催化
计算

Si 的声子计算

分子动力学基
础

经典分子动力学提要
分子动力学的场方
分子动力学 Verlet
算法
平衡态统计基础
采样与模拟

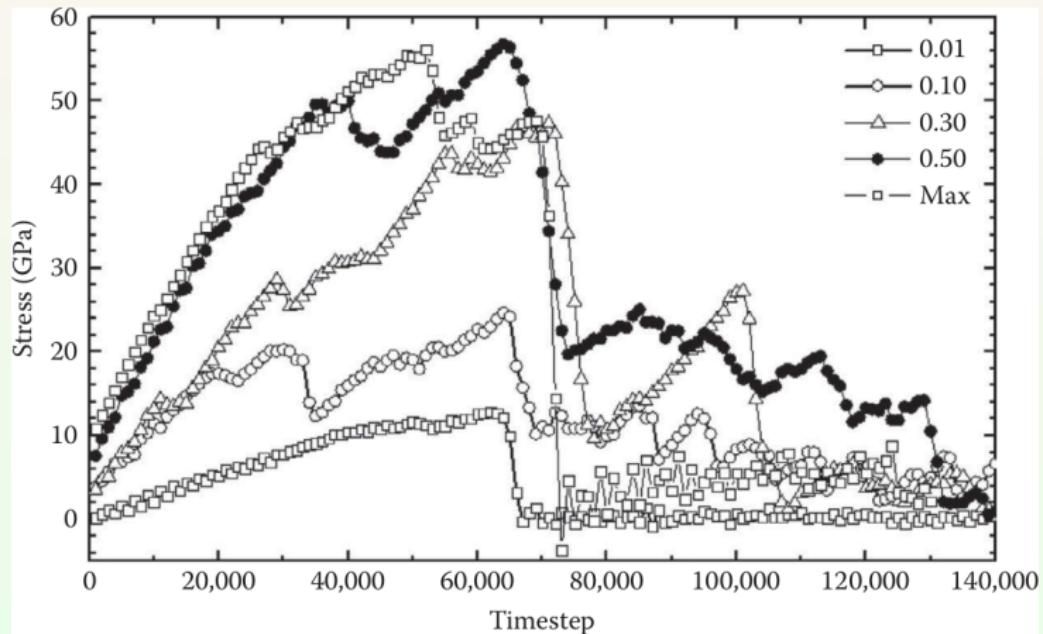


Fig.: Stress-strain curves of the Si-CNT nanocomposites with various interfacial bonding strengths.

LAMMPS 的输入文件

材料模拟软件 与方法简介 (III)

计算示 例: VASP 计 算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计算

NEB 方法与反应过渡态搜索

Pt (111) 表面催化计算

Si 的声子计算

分子动力学基础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet 算法

平衡态统计基础

采样与模拟

```
#####
### Basic setup #####
variable t equal 2000
units metal
dimension 3
boundary p p p
atom_style charge
newton on

### Structure ###
read_data ZrO2.data
neighbor 3 bin
comm_modify vel yes

### Potentials ###
# Zr-O and O-O: A. Dwivedi, A. N. Cormack, Philos. Mag. A 1990, 61, 1.
# Y-O: G. V. Lewis, C. R. A. Catlow, J. Phys. C 1985, 1149.
kspace_style ewald/disp 1e-4
pair_style buck/coul/long 10
pair_coeff * * 0.00 10 0.00
pair_coeff 1 2 985.9499 0.3760 0.000000
# A. Dwivedi, A. N. Cormack, Philos. Mag. A 1990, 61, 1.
pair_coeff 2 2 22762.26 0.1490 27.8931
# A. Dwivedi, A. N. Cormack, Philos. Mag. A 1990, 61, 1.
pair_coeff 2 3 1345.212 0.3491 0.00000
# G. V. Lewis, C. R. A. Catlow, J. Phys. C 1985, 1149.

### Group ###
group Zr type 1
group O type 2
group Y type 3

### Minimization ###
```

LAMMPS 的输入文件 (cont.)

材料模拟软件 与方法简介 (III)

计算示 例: VASP 计 算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 超晶胞计
算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计
算

NEB 方法与反应过
渡态搜索

Pt (111) 表面催化
计算

Si 的声子计算

分子动力学基 础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet
算法

平衡态统计基础

采样与模拟

```
thermo 100
thermo_style custom step time vol atoms temp ke pe lx press
fix 1 all box/relax iso 0.0 vmax 0.001
min_style cg
minimize 1e-25 1e-25 100000 100000
unfix 1

### NPT1 ####
reset_timestep 0
dump 1 all xyz 1000 YSZ_xyz_NPT1_$t
dump 2 all atom 1000 YSZ_atom_NPT1_$t
thermo 1000
thermo_style custom step dt time atoms temp ke pe vol press lx ly lz
velocity all create $t 78432 dist gaussian
fix NPT all npt temp $t $t 10 iso 1.013 1.013 100 drag 0.2
timestep 0.001
run 250000

undump 1
undump 2

### Mean square displacement ####
reset_timestep 0
compute msd 0 msd com yes
fix vec all vector 1 c_msd

### NPT2 ####
dump 1 all xyz 1000 YSZ_xyz_NPT2_$t
dump 2 all atom 1000 YSZ_atom_NPT2_$t
thermo 1000
thermo_style custom step temp ke pe vol press lx c_msd[4]
timestep 0.001
```

LAMMPS 的输入文件 (cont.)

材料模拟软件与方法简介 (III)

计算示例: 例: VASP 计算

VASP 的输入与输出文件
面心立方 Pt 超晶胞计算
收敛测试

Pt 超晶胞计算
Pt (111) 表面的计算

NEB 方法与反应过渡态搜索

Pt (111) 表面催化计算

Si 的声子计算

分子动力学基础

经典分子动力学提要
分子动力学的力场
分子动力学 Verlet 算法
平衡态统计基础
采样与模拟

```
run    500000
unfix  vec
unfix  NPT
undump 1
undump 2
uncompute msd
#####
```

ZrO₂-8Y₂O₃ 的结构

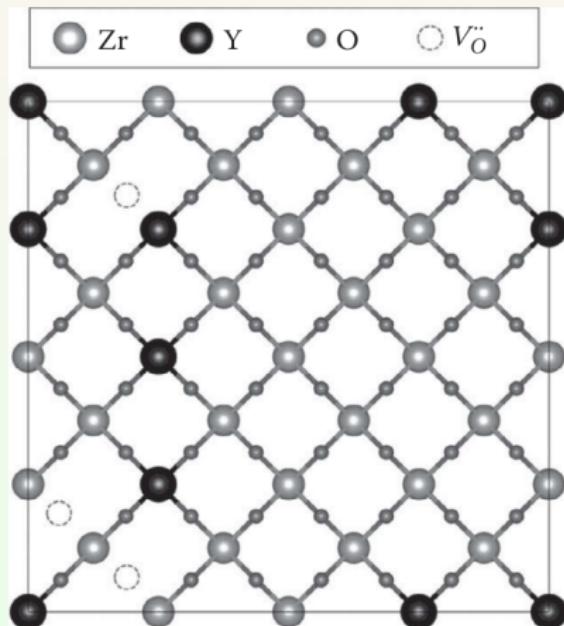


Fig.: Sliced structure of the ZrO₂-8Y₂O₃ system showing a metal (Zr and Y) layer and an oxygen layer along the [001] direction.

LAMMPS 的 data 文件

材料模拟软件 与方法简介 (III)

计算示 例: VASP 计 算

VASP 的输入与输出文件

面心立方 Pt 晶胞计
算

收敛测试

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计
算

NEB 方法与反应过
渡态搜索

Pt (111) 表面催化
计算

Si 的声子计算

分子动力学基 础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet
算法

平衡态统计基础

采样与模拟

```
#####
#YSZ
#####
755 atoms
3 atom types
0.0 20.5200004578 xlo xhi
0.0 20.5200004578 ylo yhi
0.0 20.5200004578 zlo zhi

Masses
1 91.22400
2 15.99940
3 88.90585

Atoms
1 2 -2 1.2825000290 1.2825000290 1.2825000290
2 2 -2 3.8475000860 3.8475000860 1.2825000290
3 2 -2 3.8475000860 1.2825000290 3.8475000860
.....
753 3 3 15.3900003430 10.2600002290 15.3900003430
754 3 3 5.1300001140 15.3900003430 15.3900003430
755 3 3 10.2600002290 17.9550004010 17.9550004010
#####
```

均方位移 (Mean-Squared Displacement, MSD)

材料模拟软件与方法简介 (III)

计算示例: VASP 计算
 VASP 的输入与输出文件
 面心立方 Pt 晶胞计算
 收敛测试
 Pt 超晶胞计算
 Pt (111) 表面的计算
 NEB 方法与反应过渡态搜索

Pt (111) 表面催化计算
 Si 的声子计算

分子动力学基础

经典分子动力学提要
 分子动力学的力场
 分子动力学 Verlet 算法
 平衡态统计基础
 采样与模拟

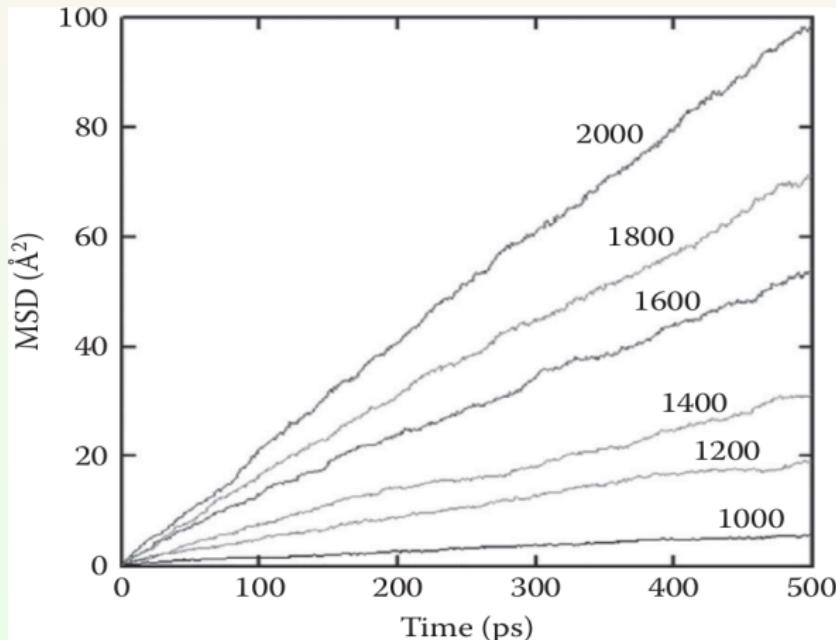


Fig.: MSD plot with time in the range of the last 500,000 timesteps at various temperatures from 2,000 to 1,000 K.

主要参考文献

材料模拟软件
与方法简介
(III)

计算示
例: VASP 计
算

VASP 的输入与输出文件
面心立方 Pt 晶胞计
算
收敛测试

Pt 超晶胞计算
Pt (111) 表面的计
算

NEB 方法与反应过
渡态搜索

Pt (111) 表面催化
计算

Si 的声子计算

分子动力学基
础

经典分子动力学提要

分子动力学的力场

分子动力学 Verlet
算法

平衡态统计基础

采样与模拟

- [1] <https://github.com/mrkllntschpp/lammps-tutorials>
(LAMMPS 基本计算出处)
 - [2] J.-G. Lee, *Computational Materials Science: an introduction* (2nd Edition), CPC Press, (2017)
(LAMMPS 模型算例出处)
- LAMMPS 常用的可视化软件:
- [3] <http://li.mit.edu/Archive/Graphics/A/#download>
 - [4] <https://imagej.net/ij/download.html>
 - [5] <https://www.ovito.org/os-downloads/>
 - [6] <https://www.ks.uiuc.edu/Development/Download/download.cgi?PackageName=VMD>

Linux 操作系统简介

材料模拟软件
与方法简介
(III)

Linux 操作系
统概述

文本编辑器
vi/vim 简介

Linux 下的软
件安装与
Make

Linux 是 1991 年由芬兰的 Linus Benedict Torvalds 设计的、可运行在微机上的 UNIX 系统⁷。

Linux 基于 POSIX 和 UNIX 的多用户、多任务、支持多线程和多 CPU 的操作系统。它能运行主要的 UNIX 工具软件、应用程序和网络协议。它支持 32 位和 64 位硬件。Linux 继承了 UNIX 以网络为核心的设计思想，是性能稳定的多用户网络操作系统。

Linux 操作系统的特点：

- 完全免费
- 支持多用户、多任务工作方式
- 界面友好
- 支持多种硬件平台



⁷ UNIX 是一种多任务分时操作系统，以“核（kernel）”-“壳（shell）”结构为特色，最初是由 AT&T Bell 实验室开发的，具有安全可靠、使用方便、开放性和可移植性等优点，可在各类机型上广泛使用。Internet 就是在 UNIX 基础上发展起来的。

为什么使用 Linux

材料模拟软件
与方法简介
(III)

Linux 操作系
统概述

文本编辑器
vi/vim 简介

Linux 下的软
件安装与
Make

■ 开放性和良好的可移植性

- 1 Linux 是完全开源和免费的
- 2 Linux 使用 C 语言对硬件资源的管理，可移植性好

■ 丰富的软件开发环境，系统高效

- 1 多种高级语言
- 2 强有力的调试手段
- 3 方便的文本编辑和应用程序

■ 自然科学与工程技术研究软件中的大部分是在 Linux 环境下 开发与使用的

用户知道自己想要什么，也明白自己在做什么，并会为自己的行为负责

Linux 的常见发行版本

材料模拟软件
与方法简介
(III)

Linux 操作系
统概述

文本编辑器
vi/vim 简介

Linux 下的软
件安装与
Make

■ 基于 RMP 系列



(a) Redhat



(b) Fedora



(c) CentOS

■ 基于 Debian 系列



(d) Debian



(e) Ubuntu

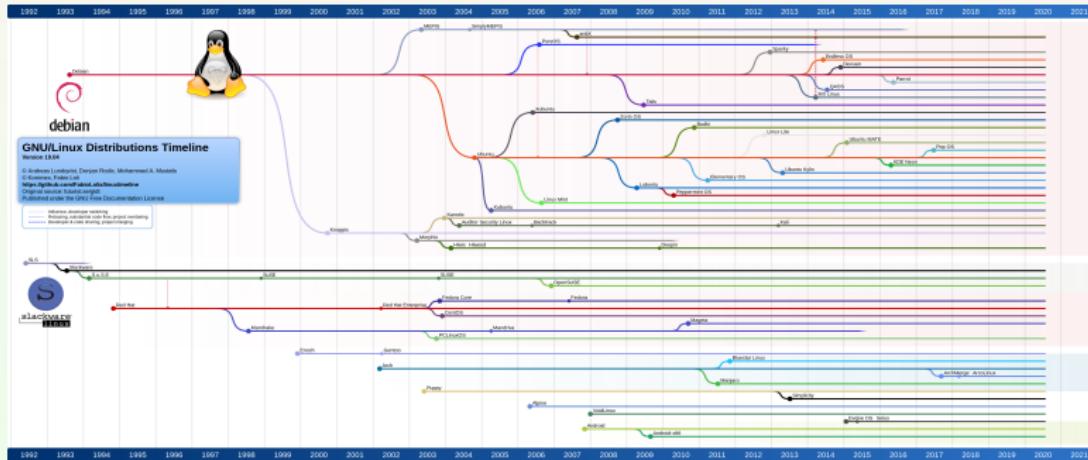
Linux 发行版本的关系

材料模拟软件
与方法简介
(III)

Linux 操作系
统概述

文本编辑器
vi/vim 简介

Linux 下的软
件安装与
Make



vi 简介



vi 命令是 UNIX 操作系统和类 UNIX 操作系统中最通用的全屏幕纯文本编辑器

Linux 中的 vi 编辑器叫 vim，是 vi 的增强版 (vi Improved)，与 vi 编辑器完全兼容，而且实现了很多增强功能

Ubuntu 中 vim 的安装: `sudo apt-get install vim`

```
name@name-VirtualBox: ~
1

VIM - Vi IMproved
   version 7.4.1689
   by Bram Moolenaar et al.
Modified by pkg-vim-maintainers@lists.alltoh.debian.org
VIM is open source and freely distributable

      Become a registered VIM user!
type :help register<Enter> for information

type :q<Enter>                      to exit
type :help<Enter> or <F1> for on-line help
type :help version?<Enter> for version info

8,0-1          All
```

(f) A new file

(g) An existing file

vi 的三种工作方式

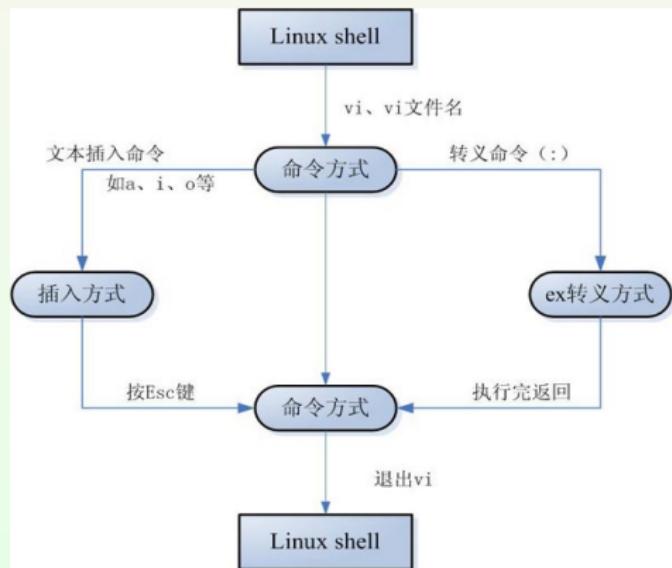
材料模拟软件
与方法简介
(III)

Linux 操作系
统概述

文本编辑器
vi/vim 简介

Linux 下的软
件安装与
Make

- 命令方式 (默认方式)
- 插入方式
- 末行方式 (ex 转义方式)



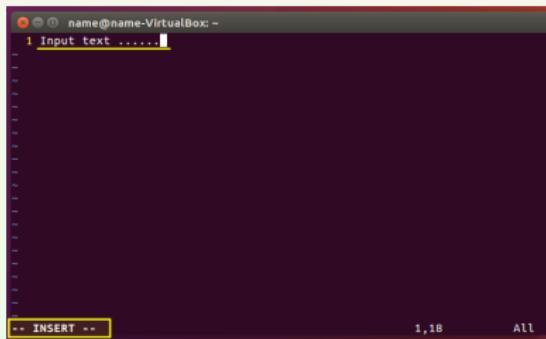
vi 的插入方式

材料模拟软件
与方法简介
(III)

Linux 操作系
统概述

文本编辑器
vi/vim 简介

Linux 下的软
件安装与
Make



1 默认命令方式下按 “A”、“a”、“O”、“o”、“I”、“i” 键进入插入模式

- **a**: 当前字符后添加文本
- **A**: 在行末添加文本
- **i**: 当前字符前插入文本
- **I**: 在行首插入文本
- **o**: 当前行后面插入一空行
- **O**: 当前行前面插入一空行
- **r**: 替换光标位置的字符
- **R**: 替换光标开始的字符

2 按 “**Esc**” 键退出插入模式



vi 的命令方式

材料模拟软件
与方法简介
(III)

Linux 操作系
统概述

文本编辑器
vi/vim 简介

Linux 下的软
件安装与
Make

- **h**: 光标向左移动一个字符 **i**: 光标向右移动一个字符
- **j**: 光标移动至下一行 **k**: 光标移动到上一行
- **b**: 光标向左移动一个词 **w**: 光标向右移动一个词
- **G**: 光标移动到最后一行 **gg**: 光标移动到第一行
- **\$**: 光标移动本行末 ^: 光标移动到本行第一个字符处
- **x**: 删除光标位置的字符 **dd**: 删除光标所在行
- **D**: 删除光标位置到行末 **d0**: 删除光标所在位置到行首
- **dG**: 删除光标位置到文件尾 **dw**: 删除光标所在位置的单词
- **u**: 撤销上一次操作 .: 重复上一次操作
- **yy**: 复制当前行到编辑缓冲区
- **pp**: 将编辑缓冲区内容 copy 到光标下一行

vi 的命令方式

材料模拟软件
与方法简介
(III)

Linux 操作系
统概述

文本编辑器
vi/vim 简介

Linux 下的软
件安装与
Make

- **Ctrl+u**: 屏幕向上滚动半屏 **Ctrl+d**: 屏幕向下滚动半屏
- **Ctrl+b**: 屏幕向上滚动一屏 **Ctrl+f**: 屏幕向下滚动一屏
- **Ctrl+g**: 显示当前编辑文本信息
- **ndd**: 删除光标所在行起的**n**行字符
- **nyy**: 复制光标所在行起的**n**行字符
- **:n**: 光标跳转至第**n**行行首
- **:\$**: 光标跳转至末行行首
- **ZZ**: 必要时存盘并退出 vi
- **v**: VISUAL 状态
- **V**: VISUAL LINE 状态
- **V**: VISUAL LINE 状态
- **Ctrl+v**: VISUAL BLOCK 状态

vi 的末行方式

材料模拟软件
与方法简介
(III)

Linux 操作系
统概述

文本编辑器
vi/vim 简介

Linux 下的软
件安装与
Make

- `/exp`: 向前搜索字符串`exp` `?exp`: 向回搜索字符串`exp`
`n`: 重复前一搜索命令 (下一个)
`N`: 重复前一搜索命令 (前一个)
- `:w`: 执行存盘操作 `:w file`: 当前编辑内容写入文件`file`
- `:w! file`: 当前编辑内容强制写到文件`file`
- `:q`: 退出 vi `:q!`: 强制退出 vi, 放弃编辑修改内容
- `:wq`: 存盘并退出 vi
- `:x`: 必要时存盘并退出 vi
- `:s/old/new`: 将光标所在行的第一个字符串`old`替换为`new`
- `:s/old/new/g`: 将光标所在行的所有的字符串`old`替换为`new`

vi 的末行方式

材料模拟软件
与方法简介
(III)

Linux 操作系
统概述

文本编辑器
vi/vim 简介

Linux 下的软
件安装与
Make

- `:n1,n2 s/old/new/g`: 将第n1行到n2行的全部字符串old替换为new
- `:%s/old/new`: 将所有行的第一个字符串old替换为new
- `:%s/old/new/g`: 将所有行的全部字符串old替换为new
- `:set nu`: 显示文本的行号 `:set nonu`: 不显示文本的行号
- `:set list`: 显示不可见字符 `:set nolist`: 隐藏不可见字符
- `:set all`: 显示全部环境设置
- `:!cmd`: 在 vi 中执行 shell 命令cmd

vim 的标签窗口

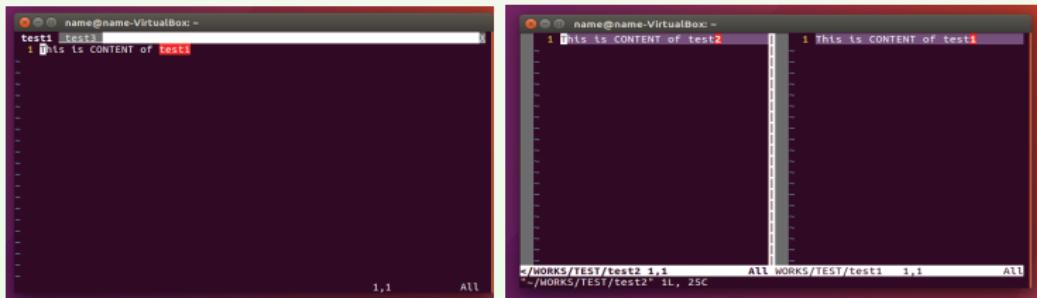
材料模拟软件
与方法简介
(III)

Linux 操作系
统概述

文本编辑器
vi/vim 简介

Linux 下的软
件安装与
Make

- `:tabnew file`: 在 vim 新标签窗口中打开一个新的编辑文
件file按g+t在标签窗口间切换
- `:vertical diffsplit file`: 对比当前文件和新文件file的差别
按Ctrl+w在标签窗口间切换



- `:qall`: 退出所有的标签窗口
- `:qall!`: 强制退出所有的标签窗口

vim 的环境变量配置文件 ~/.vimrc

材料模拟软件
与方法简介
(III)

Linux 操作系
统概述

文本编辑器
vi/vim 简介

Linux 下的软
件安装与
Make

```
5
6 " allow backspacing over everything in insert mode
7 set backspace=indent,eol,start
8
9 if has("vms")
10 set nobackup           " do not keep a backup file, use versions instead
11 else
12 set backup            " keep a backup file
13 endif
14 set history=50         " keep 50 lines of command line history
15 set ruler              " show the cursor position all the time
16 set showcmd             " display incomplete commands
17 set incsearch            " do incremental searching
18 set spell
19 set nu
20 set encoding=utf-8 fileencodings=utf-8,gbk,cp936,default,latin1
21
22 filetype plugin indent on
23 set completeopt=longest,menu
24
25 let g:SuperTabRetainCompletionType=2
".vimrc" 92 lines --5%--
```

5,0-1

5%

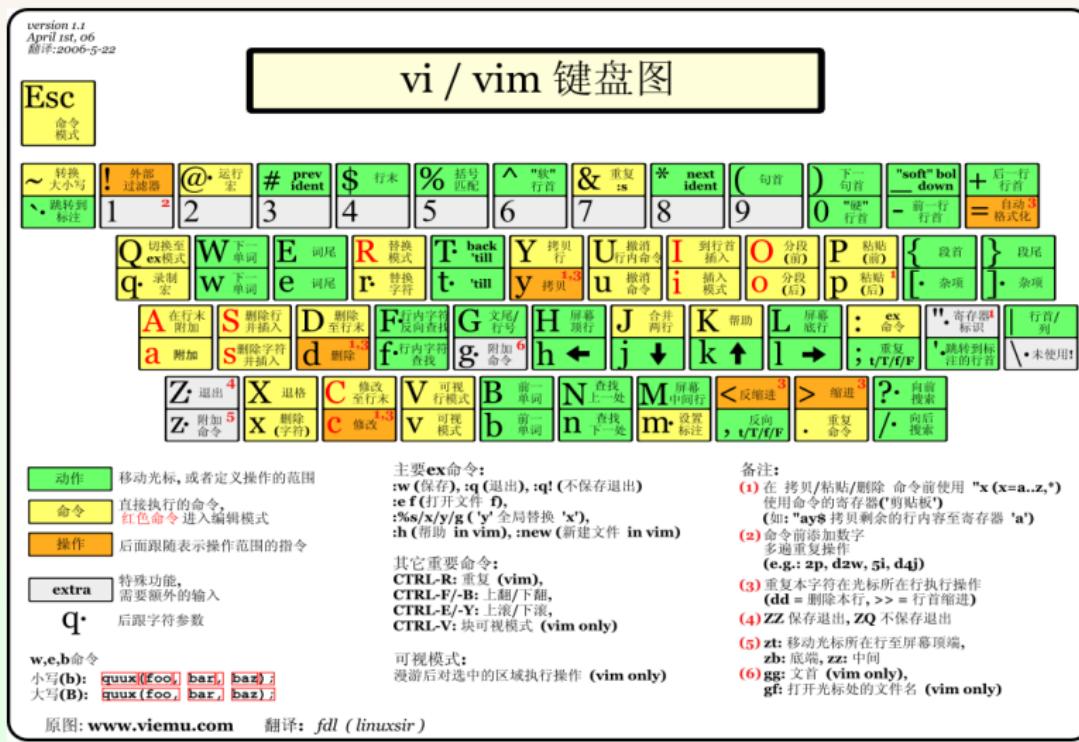
vim 的键盘分布图

材料模拟软件
与方法简介
(III)

Linux 操作系
统概述

文本编辑器
vi/vim 简介

Linux 下的软
件安装与
Make



第一次使用 vim

材料模拟软件
与方法简介
(III)

Linux 操作系
统概述

文本编辑器
vi/vim 简介

Linux 下的软
件安装与
Make

POV:
You opened Vim for the first time



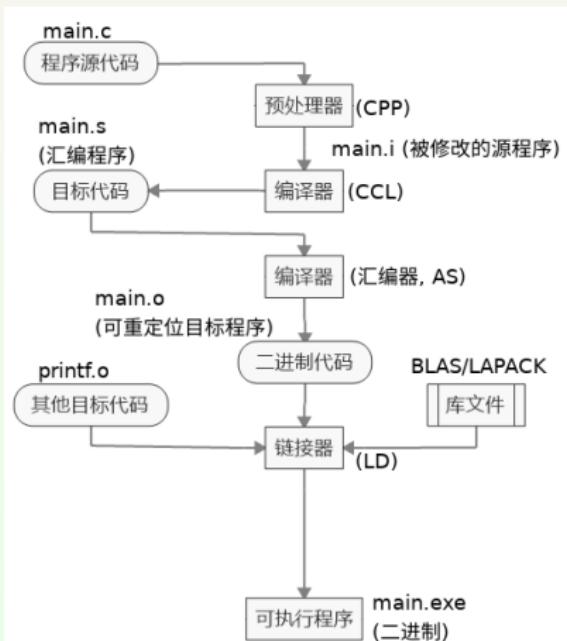
软件编译的一般过程

材料模拟软件
与方法简介
(III)

Linux 操作系
统概述

文本编辑器
vi/vim 简介

Linux 下的软
件安装与
Make



软件编译的一般过程

材料模拟软件
与方法简介
(III)

Linux 操作系
统概述

文本编辑器
vi/vim 简介

Linux 下的软
件安装与
Make

- 预处理 (Pre-Processing): 将根据源代码中以字符 # 开头的指令要求, 用预处理器 cpp 修改原始程序
如 C 程序中 `#include <stdio.h>` 指令告诉预处理器读系统头文件 stdio.h 的内容, 并把它直接插入到程序文本中去, 得到另外一个 C 程序
- 编译 (Compiling): 在编译阶段, 编译器 compiler 会检查代码的规范性
 - 1 检查源代码是否存在拼写和语法错误等, 检查无误后, 编译器将把代码翻译成汇编语言
 - 2 确定代码实际执行的具体任务和指令

汇编语言为不同高级语言不同编译器提供了通用的语言。比如 C 编译器和 Fortran 编译器产生的输出文件用的都是一样的汇编语言

用户可以使用-S 选项来进行查看, 该选项只完成编译过程而不进行汇编

软件编译的一般过程

材料模拟软件
与方法简介
(III)

Linux 操作系
统概述

文本编辑器
vi/vim 简介

Linux 下的软
件安装与
Make

- **汇编 (Assembling):** 汇编阶段是把编译阶段生成的.s 文件 (汇编代码) 转成目标文件
用户可使用-c 选项就可看到汇编代码将转化为.o 的二进制目标代码
- **链接 (Linking):** 汇编生成二进制代码之后, 就进入了链接阶段
完成了链接之后, 编译器就可以生成最终可执行文件
函数库一般分为静态库 (后缀名一般为.a) 和动态库 (后缀名一般为.so) 两种
- **静态库**是指编译链接时, 把库文件的代码全部加入到可执行文件中, 因此生成的文件比较大, 但在运行时就不再需要库文件支持
- **动态库**在编译链接时并没有把库文件的代码加入到可执行文件中, 而在程序执行时由运行时链接文件加载库, 这样可以节省系统的开销

Linux 的软件编译: Make

材料模拟软件
与方法简介
(III)

Linux 操作系
统概述

文本编辑器
vi/vim 简介

Linux 下的软
件安装与
Make

make是一个命令工具，它通过解释 Makefile 文件中的指令，完成对软件的编译、链接和执行

- 在 Linux 环境下使用 GNU 软件，**make**是重要的编译命令和工具，能够帮助用户比较容易地构建一个属于自己的软件工程
- 理解**make**方式安装软件的核心就是学会 Makefile 文件的编写。Makefile 文件是 **make** 正常工作的基础。在 Makefile 文件中描述了整个工程所有文件的编译顺序、编译规则

使用**make**工具编译软件时，有几种文件在执行**make**时会被编译或重新编译

- 1 所有源文件没有被编译过的，将对各源文件进行编译并进行链接，生成最后的可执行程序
- 2 每个上次执行**make**后修改过的源代码文件在本次执行**make**时会被重新编译
- 3 如果头文件在上次执行**make**后被修改，则所有包含此头文件的源文件在本次执**make**时将会被重新编译

Makefile 文件的编写规则

材料模拟软件
与方法简介
(III)

Linux 操作系
统概述

文本编辑器
vi/vim 简介

Linux 下的软
件安装与
Make

一个简单的 Makefile 描述规则的组成格式：

TARGET … : PREREQUISITES …

COMMAND

…

…

■ target: 规则的目标

目标通常是最后需要生成的文件名或者为了实现编译过程中必要的中间过程文件名，可以是.o 文件、也可以是最后的可执行程序的文件名等

目标也可以是一个 make 执行的动作的名称

如目标 clean 就不是一个文件，仅表示执行一个动作的标识，这样的目标也称为“伪目标”

Makefile 文件的编写规则

材料模拟软件
与方法简介
(III)

Linux 操作系
统概述

文本编辑器
vi/vim 简介

Linux 下的软
件安装与
Make

- **prerequisites**: 规则的依赖

生成规则目标所需要的文件名列表，通常一个目标依赖于一
个或者多个文件

- **command**: 规则的命令行

规则所要执行的动作 (可以是任意的 shell 命令或者是可在
shell 下执行的程序)

命令行限定了**make**执行该规则时所需要的动作

一个 Makefile 中的每个规则可以包含多个命令行，每条命令占一行

注意: 每一个命令行必须以 [Tab] 字符开始

[Tab] 字符告诉**make**此行是命令行，**make**按命令完成相应的动作

通过**make** 运行 Makefile

材料模拟软件
与方法简介
(III)

Linux 操作系
统概述

文本编辑器
vi/vim 简介

Linux 下的软
件安装与
Make

- 对于一般用户来说, **make**命令像命令行参数一样接收目标
- 当**make**命令第一次执行时, 它扫描 Makefile 找到目标以及其依赖 (如果这些依赖自身也是目标, 继续为这些依赖扫描 Makefile 建立其依赖关系, 然后编译)
- 一旦主依赖编译之后, 然后编译主目标 (通过 **make**命令传入) 默认情况下, **make**执行的是 Makefile 中的第一个规则, 此规则的第一个目标称之为“最终目的”或者“终极目标”(就是一个 Makefile 最终需要更新或者创建的目标)
- 假设用户对某个源文件进行了修改, 再次执行 **make**命令, 将只编译与该源文件相关的目地文件

采用**make**编译并获得最终的可执行文件, 有可能节省大量的时间

make 执行举例

材料模拟软件
与方法简介
(III)

Linux 操作系
统概述

文本编辑器
vi/vim 简介

Linux 下的软
件安装与
Make

假定程序的源代码为如下结构

```
$ ls  
anotherTest.c Makefile test.c test.h
```

其中 Makefile 的内容如下

```
all: test  
  
test: test.o anotherTest.o  
    gcc -Wall test.o anotherTest.o -o test  
  
test.o: test.c  
    gcc -c -Wall test.c  
  
anotherTest.o: anotherTest.c  
    gcc -c -Wall anotherTest.c  
  
clean:  
    rm -rf *.o test
```

make 执行举例

材料模拟软件
与方法简介
(III)

Linux 操作系
统概述

文本编辑器
vi/vim 简介

Linux 下的软
件安装与
Make

初次执行make命令

```
$ make
gcc -c -Wall test.c
gcc -c -Wall anotherTest.c
gcc -Wall test.o anotherTest.o -o test
```

再次查看该目录下的内容，将会发现里面多了一些 .o 文件和可执
行文件test

```
$ ls
anotherTest.c anotherTest.o Makefile test test.c test.h test.o
```

make 执行举例

材料模拟软件
与方法简介
(III)

Linux 操作系
统概述

文本编辑器
vi/vim 简介

Linux 下的软
件安装与
Make

如果用户对源代码 test.c 作一些改动，再次执行 make 命令

```
$ make
gcc -c -Wall test.c
gcc -Wall test.o anotherTest.o -o test
```

可以看到，只有 test.o 被重新编译，而另一个 anotherTest.o 并未重新编译

最后，用户如果需要清理所有的目标文件和可执行文件 test，可以使用目标 clean：

```
$ make clean
rm -rf *.o test

$ ls
anotherTest.c Makefile test.c test.h
```

可以看到所有的.o 文件和可执行文件 test 都已被删除

make 的常用可选参数

材料模拟软件
与方法简介
(III)

Linux 操作系
统概述

文本编辑器
vi/vim 简介

Linux 下的软
件安装与
Make

为适应编译过程中的复杂需要，**make**工具还提供了一些选项，以满足用户在编译时的不同需求。这里介绍几个常见的可选项

- 默认的**make**命令不会编译那些自从上次编译之后就没有更改的文件，但如果想覆盖**make**这种默认行为，可以使用 -B 选项

```
$ make
make: Nothing to be done for `all'.
```



```
$ make -B
gcc -c -Wall test.c
gcc -c -Wall anotherTest.c
gcc -Wall test.o anotherTest.o -o test
```

make 的常用可选参数

材料模拟软件
与方法简介
(III)

Linux 操作系
统概述

文本编辑器
vi/vim 简介

Linux 下的软
件安装与
Make

- 如果想将了解 make 执行时实际做了什么，可以使用 -d 选项

```
$ make -d | more
GNU Make 3.81
Copyright (C) 2006 Free Software Foundation, Inc.
This is free software; see the source for copying conditions.
There is NO warranty; not even for MERCHANTABILITY or FITNESS FOR A
PARTICULAR PURPOSE.

This program built for x86_64-pc-linux-gnu
Reading makefiles...
Reading makefile `Makefile'...
Updating makefiles....
Considering target file `Makefile'.
Looking for an implicit rule for `Makefile`.
Trying pattern rule with stem `Makefile'.
Trying implicit prerequisite `Makefile.o'.
Trying pattern rule with stem `Makefile'.
Trying implicit prerequisite `Makefile.c'.
Trying pattern rule with stem `Makefile'.
Trying implicit prerequisite `Makefile.cc'.
Trying pattern rule with stem `Makefile'.
Trying implicit prerequisite `Makefile.C'.
Trying pattern rule with stem `Makefile'.
Trying implicit prerequisite `Makefile.cpp'.
Trying pattern rule with stem `Makefile'.
--More--
```

make 的常用可选参数

材料模拟软件
与方法简介
(III)

Linux 操作系
统概述

文本编辑器
vi/vim 简介

Linux 下的软
件安装与
Make

- 如果想让 make 在查找 Makefile 时切换到指定目录，可以使
用 -C 选项

假设当前目录为

```
$ ls
file file2 frnd frnd1.cpp log1.txt log3.txt log5.txt
file1 file name with spaces frnd1 frnd.cpp log2.txt log4.txt
```

make 命令所执行的 Makefile 文件位于 ../make-dir/ 目录下

```
$ make -C ../make-dir/
make: Entering directory `/home/himanshu/practice/make-dir'
make: Nothing to be done for `all'.
make: Leaving directory `/home/himanshu/practice/make-dir'
```

make 命令将先切到指定目录，执行完毕后再切换回当前目录 ↵ ↵

make 的常用可选参数

材料模拟软件
与方法简介
(III)

Linux 操作系
统概述

文本编辑器
vi/vim 简介

Linux 下的软
件安装与
Make

- 如果想将 Makefile 文件重命名 (这里取名为 my_makefile, 也可是其它名), 为了让 make 仍将它也当成 Makefile, 可以使用 -f 选项

```
make -f my_makefile
```

- -h/-help 显示帮助信息
- -i 在执行时忽略所有的错误
- -j [jobnumber] 指定同时运行命令的个数
如果 -j 后没有 jobsnum 参数、make 运行命令时能运行多少就运行多少

make 的可选参数还有很多, 有关各选项的具体内容可运行命令
man make 查看

Makefile 文件详解示例

材料模拟软件
与方法简介
(III)

Linux 操作系
统概述

文本编辑器
vi/vim 简介

Linux 下的软
件安装与
Make

```

CC := gcc
CFLAGS := -Wall -O3
Libs = -lpthread
Target := phone
Source := $(wildcard ./*.c)    # 列出当前目录下所有.c源文件
Objs := $(patsubst %.c,%.o,$(Source))  # 把字符串Source中以.c结尾的单词替换成以.o结尾的字符串
Modules += allfree create delete display init login menu search main
AllObjs := $(addsuffix .o,$(Modules))  # 将.o添加到Modules所代表的所有文件名后面
                                         # 生成字符串: allfree/.o create/.o等

1 include scripts/Makefile          # 根目录Makefile

modules_make = $(MAKE) -C $(1);      # C进入目录, 执行对应的Makefile
modules_clean = $(MAKE) clean -C $(1);

.PHONY: all mm mc clean

2 all: $(Target)

3 mm:                                # 遍历右边所有的命令
                                         # 将目标名作为参数传递给modules_make
@ $(foreach n,$(Modules)) $(call modules_make,$(n))

4 mc:                                # 遍历右边所有的命令
                                         # 将目标名作为参数传递给modules_clean
@ $(foreach n,$(Modules)) $(call modules_clean,$(n))

5 $(Target) : mm
             $(CC) $(CFLAGS) -o $(Target) $(AllObjs) $(Libs)
             @ echo $(Target) make done!
                                         # 打印: phone make done!

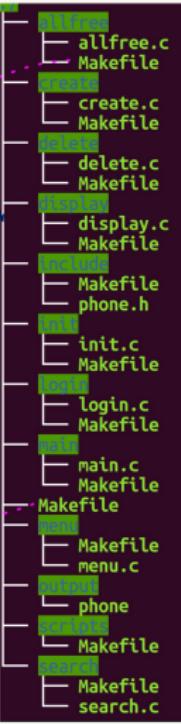
6 clean : mc
           rm -rf $(Target)
           @ echo clean done!

                                         # 命令行输入
gcc -Wall -O3 -c phone allfree/* o create/* o delete/* o display/* o init/* o login/* o menu/* o search/* o main/* o pthread
  
```

scripts/Makefile

include .../scripts/Makefile

all : \$(Objs) ⑥
clean :
 rm -rf \$(Objs)



make 的执行过程

材料模拟软件
与方法简介
(III)

Linux 操作系
统概述

文本编辑器
vi/vim 简介

Linux 下的软
件安装与
Make

- 依次读取变量 \${MAKEFILES} 定义的 makefile 文件列表
- 读取工作目录下的 makefile 文件
根据命名的查找默认顺序 GNUmakefile, makefile, Makefile,
首先找到哪个就读取哪个
- 依次读取工作目录 makefile 文件中使用指示符include包含的
文件
- 查找重建所有已读取的 makefile 文件的规则
如果存在一个目标是当前读取的某一个 makefile 文件，则执
行此规则重建此 makefile 文件，完成后从第一步开始重新执
行
- 初始化变量值并展开那些需要立即展开的变量和函数并根据
预设条件确定执行分支
- 根据“终极目标”以及其他目标的依赖关系建立依赖关系链表

make 的执行过程 (cont.)

材料模拟软件
与方法简介
(III)

Linux 操作系
统概述

文本编辑器
vi/vim 简介

Linux 下的软
件安装与
Make

总结

make命令执行一个规则时的依据:
比较目标文件和所有的依赖文件的时间戳

- 如果目标的时间戳比所有依赖文件的时间戳没有更新 (依赖文件在上一次 **make**命令执行之后没有被修改), 那什么也不做;
- 否则 (即依赖文件中的某一个或者全部在上一次**make**命令执行后已经被修改过), 规则定义的重建目标的命令将会被执行

这是**make**命令工作的基础, 也是其执行规制所定义命令的依据

材料模拟软件
与方法简介
(III)

Linux 操作系
统概述

文本编辑器
vi/vim 简介

Linux 下的软
件安装与
Make

谢谢大家！