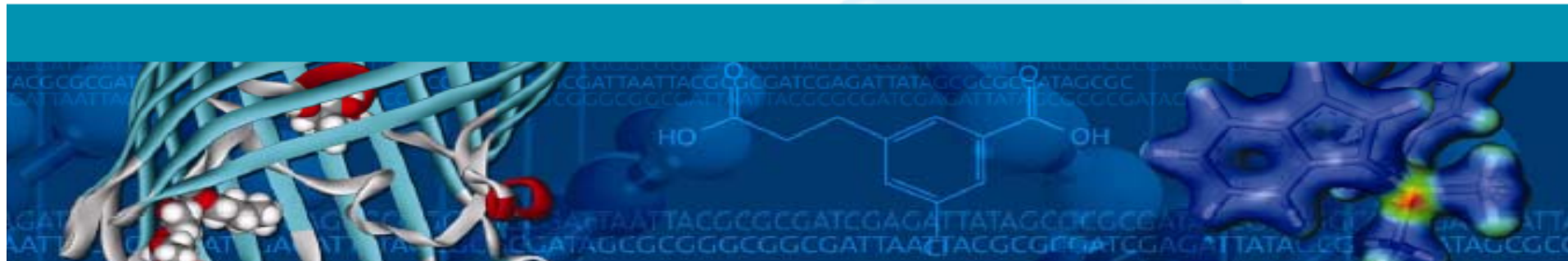




Visualizer Dmol3 GULP Qmera Reflex  
Amorphous cell Forcite Plus COMPASS Blends mesocite synthia



# Materials Studio中文培训资料

*Version 2010*

Copyright ©2010, Neotrident Technology Ltd. All rights reserved.



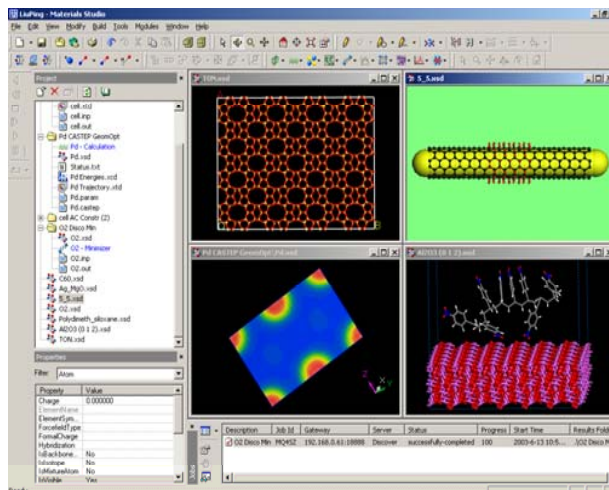
# 培训内容

- **Materials Studio**分子模拟软件概述
- **Visualizer**分子模拟软件平台
- 模块介绍
- 原理介绍
- 模块具体参数设置
- 应用举例
- **Question**

# Materials Studio分子模拟软件概述

# Materials Studio是整合的计算模拟平台

- 可兼顾科研和教学需求
- 可在大规模机群上进行并行计算
- 客户端-服务器 计算方式
  - Windows, Linux
  - 最大限度的使用已有IT资源
- 包含多种计算方法
  - **DFT及半经验量子力学**
  - 线形标度量子力学
  - **分子力学**
  - **QM/MM方法**
  - **介观模拟**
  - 统计方法
  - 分析仪器模拟
  - .....
- 全面的应用领域
  - **固体物理与表面化学**
  - **催化、分离与化学反应**
  - 半导体功能材料
  - 金属与合金材料
  - 特种陶瓷材料
  - 高分子与软材料
  - 纳米材料
  - 材料表征与仪器分析
  - 晶体与结晶
  - 构效关系研究与配方设计
  - .....



# Materials Studio™

- *Materials Visualizer*

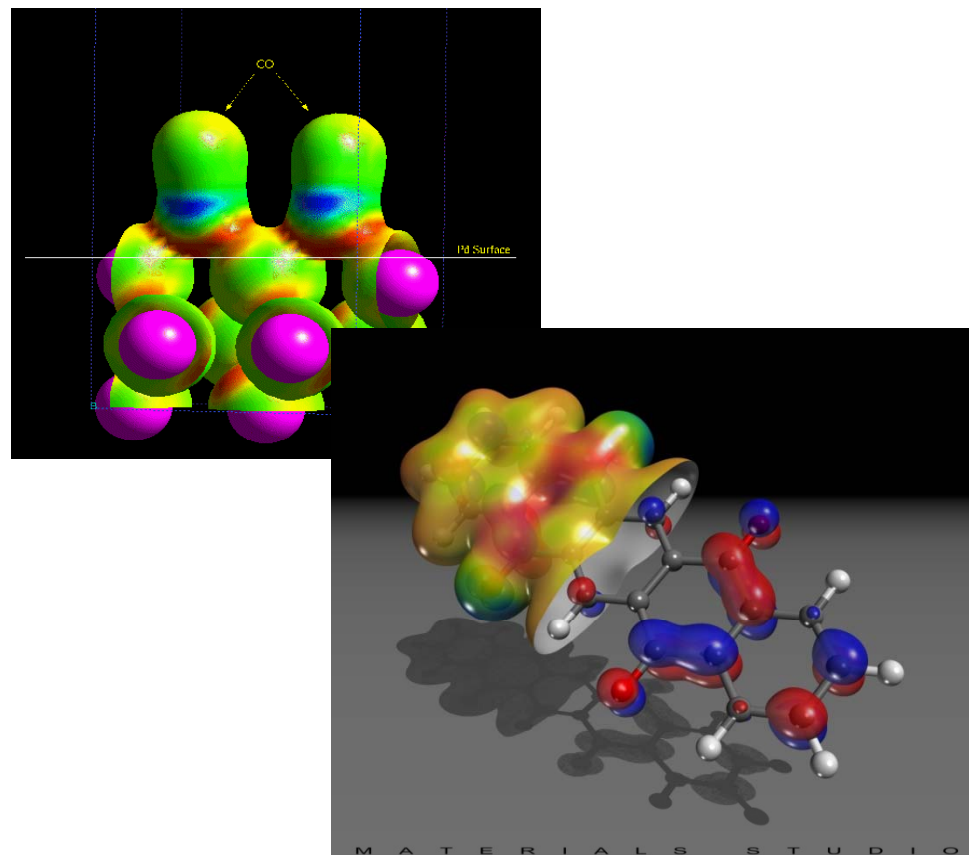
- *Castep*
- *Dmol3*
- *Onetep*
- *Qmera*
- *VAMP*

- *Forcite plus*
- *Gulp*
- *COMPASS*
- *Amorphous Cell*
- *Equilibria*
- *Sorption*
- *Adsorption Locator*

- *DPD*
- *MesoDyn*
- *Mesocite*

- *QSAR*

- *Reflex plus*
- *Xcell*
- *Polymorph Predictor*

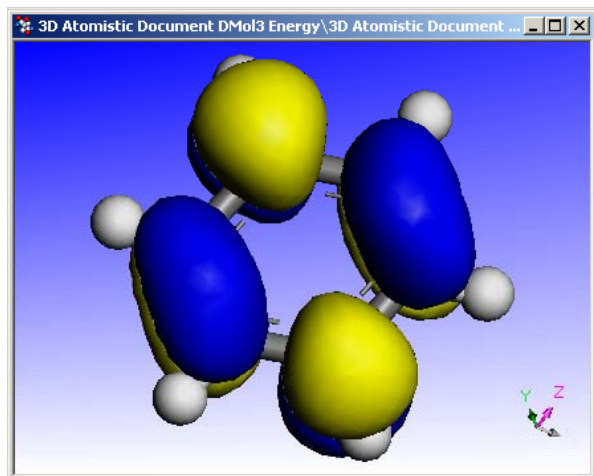


# 模拟流程

客户端

客户端-服务器工作模式

服务器



Gateway



Finished successfully!

**Hardware:** PC

Laptop

Workstation

**OS:** Windows2000

WindowsXP

Windows Vista

**Hardware:** PC

Workstation

HPC machine

**OS:** Windows2000

WindowsXP

Windows Vista

Windows2003 Server

RedHat AS4.0/5.0

SLES 9.0/10.0

# Visualizer分子模拟软件平台

# Materials Visualizer

- 建模、分析、可视化工具
- Materials Visualizer其它独立的应用
  - 灵活的**3D**分子画图工具
  - 全面的对称性工具，如分子或晶体对称性的发现
  - 特定的晶体、聚合物、表面、层和界面建模工具
  - 画分子片断，具有包括金属有机物在内的全面地分子库
  - 高质量的图形，灵活的显示
  - 工业标准文件的全面支持
  - 结构测定与分析工具
  - Volumetric数据的创建、显示和分析 – isosurfaces, slices, fields
  - 震动模式的显示
  - 反应预览与原子匹配工具



# 主页面

The screenshot displays the Neotrident software interface. The main window is titled "my quickstart - MS Modeling - [quartz\_alpha]". The interface includes a menu bar (File, Edit, View, Modify, Build, Tools, Statistics, Modules, Window, Help), a toolbar with various modeling tools, and a central 3D visualization area. The 3D view shows a molecular structure with atoms represented by colored spheres and bonds by lines. A white wireframe box is overlaid on the structure, with vertices labeled 'A' and 'B'. A coordinate system with X, Y, and Z axes is visible in the bottom right of the 3D view.

On the left side, there are two panels:

- Properties**: Filter: Atom. A table showing properties for the selected atom:

Prop...	Value
Charge	0.000000
Eleme...	Oxygen
Eleme...	0
Force...	
Forma...	0
Fracti...	(0.264410, 0...
Hybri...	Tetrahedral

- Project**: A tree view showing the project structure:

- my quickstart
  - TON
  - my\_benzamide
  - urea
  - my\_quartz\_alpha
    - quartz\_alpha
  - polymethyl\_methacryla

At the bottom, there is a "Jobs" panel with a table:

Description	Job Id	Gateway	Server	Status	Progress	Start Time	Results Fo...
-------------	--------	---------	--------	--------	----------	------------	---------------

The status bar at the bottom left shows "Ready".

# 文件、性质及作业管理窗口

The screenshot displays three windows from a software application:

- Project Window:** Shows a tree view of a project named 'CASTEP'. The selected folder is 'Relaxing about AIAs', which contains sub-folders like 'AIAs CASTEP GeomOpt' and 'AIAs CASTEP Energy'. Files include 'AIAs - Calculation', 'AIAs.xsd', 'Status.txt', 'AIAs Energies.xcd', 'AIAs Trajectory.xtd', 'AIAs.param', 'AIAs\_BandStr.param', 'AIAs\_DOS.param', 'AIAs Convergence.xcd', 'AIAs.castep', 'AIAs\_BandStr.castep', 'AIAs\_DOS.castep', and 'AIAs Band Structure.xcd'. A folder 'CO absorbed on Pd(110)' is also visible.
- Properties Window:** Shows the properties of a selected 'Atom'. The filter is set to 'Atom'. The table below lists the properties and their values.
- Jobs Window:** Shows a table of running jobs with columns for Description, Job Id, Gateway, Server, Status, Progress, Start Time, and Results Folder.

Prop...	Value
Charge	0.0000
Eleme...	H
Forcefi...	
Formal...	0
Hybridi...	No hybridization
IsBac...	No
IsIsoto...	Yes
IsMixt...	No
IsVisible	Yes
Mass...	1
Name	H01

Description	Job Id	Gateway	Server	Status	Progress	Start Time	Results Folder
<input checked="" type="checkbox"/> 3D Energy	AG4XZ	ms-test2-pc.sd.accelrys.com:18220	Discover	successfull...	100	3/20/2003...	.\3D Energy (2)
<input checked="" type="checkbox"/> Polyethylene Energy	AJ1F6	ms-test2-pc.sd.accelrys.com:18220	Discover	successfull...	100	3/20/2003...	.\Polyethylene Energy
<input checked="" type="checkbox"/> Polyethylene DMol3 Energy	AJ8FT	ms-test2-pc.sd.accelrys.com:18220	DMol3	running		3/20/2003...	.\Polyethylene DMol3 E...
<input checked="" type="checkbox"/> Diblock Dynamics	AJ8G1	ms-test2-pc.sd.accelrys.com:18220	MesoDyn	running	4	3/20/2003...	.\Polyethylene DMol3 E...
<input checked="" type="checkbox"/> Diblock Dynamics	AJ1IH	ms-test2-pc.sd.accelrys.com:18220	DPD	running		3/20/2003...	.\Polyethylene DMol3 E...
<input checked="" type="checkbox"/> 3D VAMP Energy	AJ5JD	ms-test2-pc.sd.accelrys.com:18220	VAMP	running	50	3/20/2003...	.\3D VAMP Energy

# 丰富的工具栏

**标准工具栏:** Tools for performing file operations.



**3D显示工具栏:** 3D Viewer modes and view manipulation tools.



**有机分子构建:** Atom, bond, and ring sketching and modification tools.



**对称性研究:** Tools for creating, modifying, and finding symmetry systems.



**原子和化学键:** Atom and bond creation and manipulation tools.



**动画:** Tools for controlling animations in the 3D Viewer.

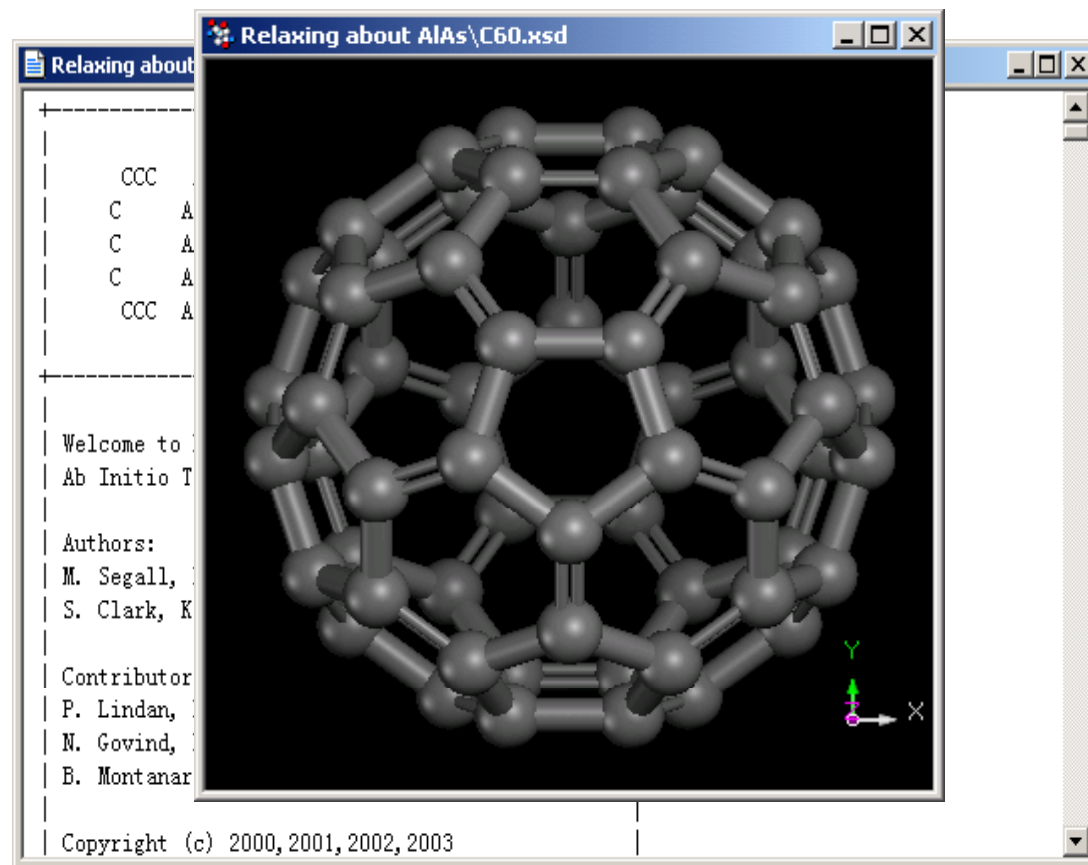


**模块:** Tools for accessing MS Modeling modules.

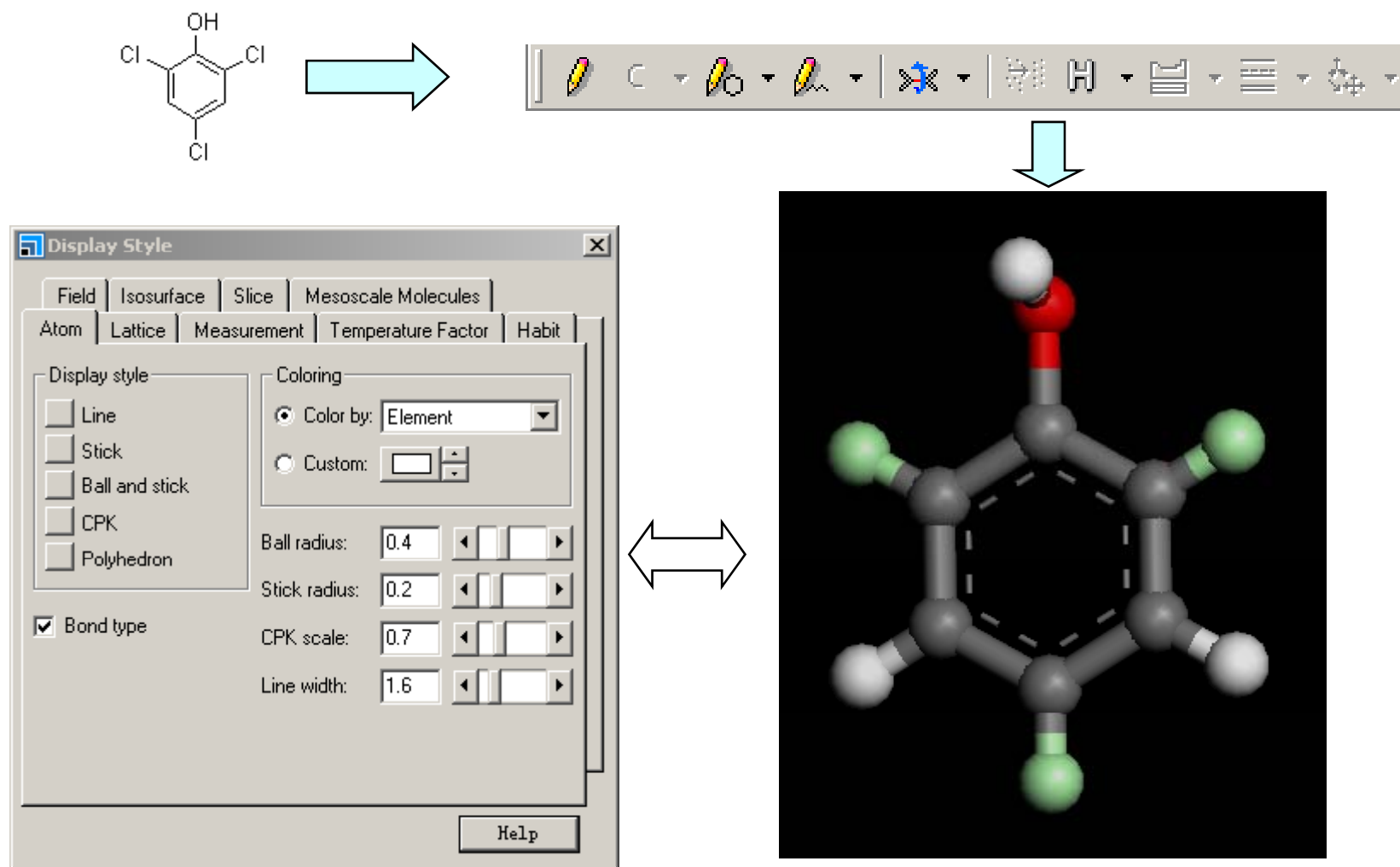


## 显示

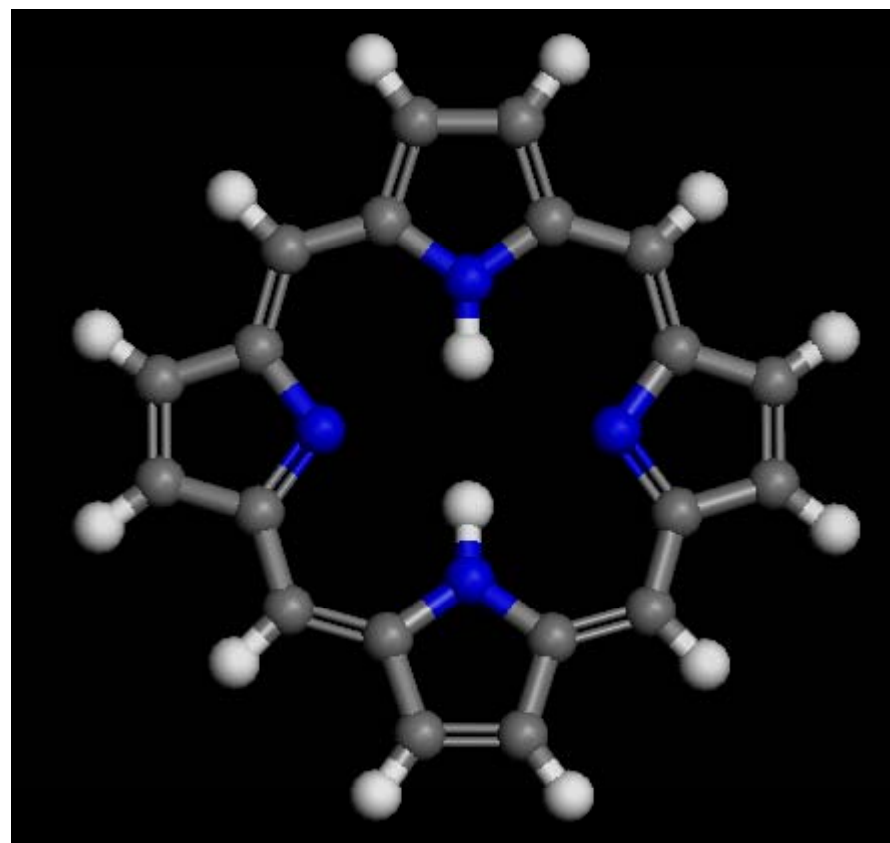
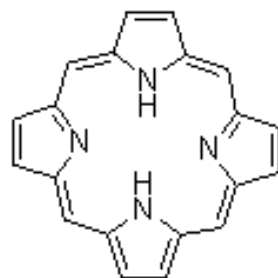
- ♣ 3D Viewer
- ♣ Chart Viewer
- ♣ Grid Viewer
- ♣ Study Table Viewer
- ♣ Text Viewer



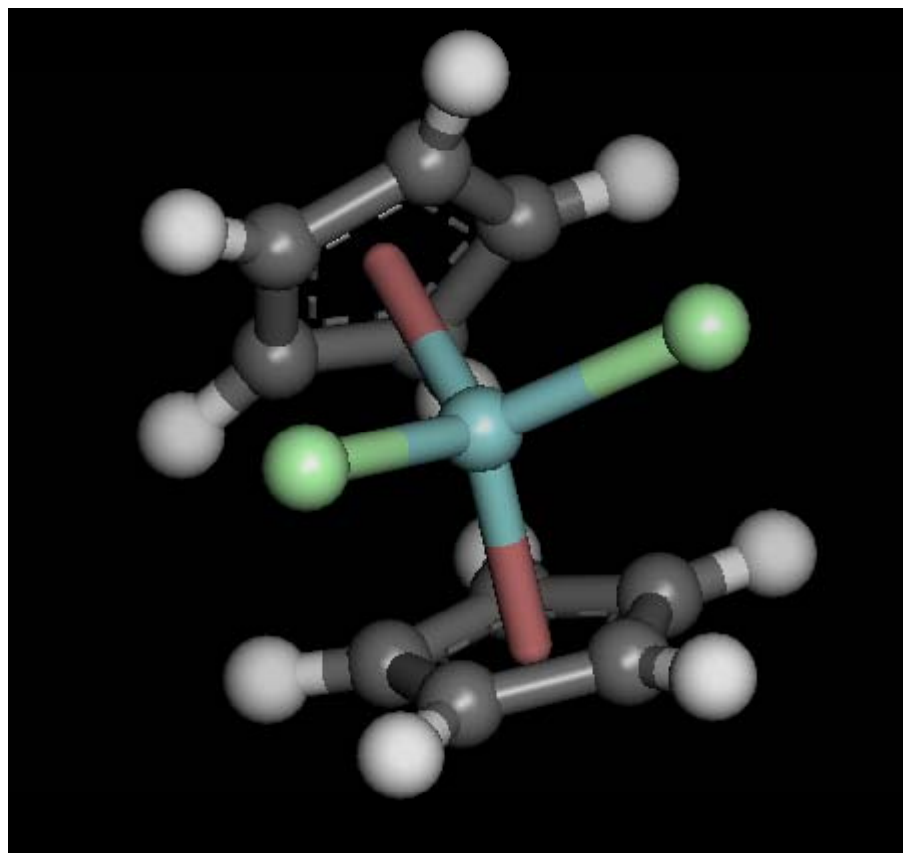
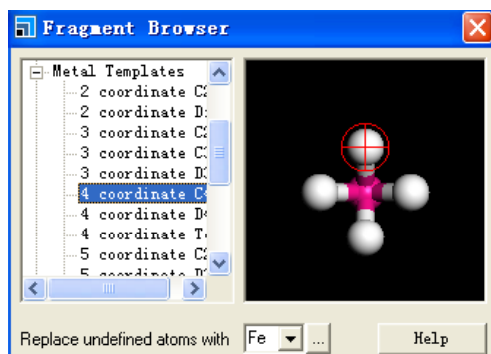
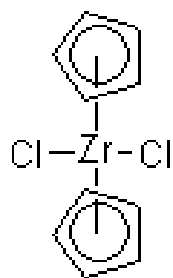
## 简单分子



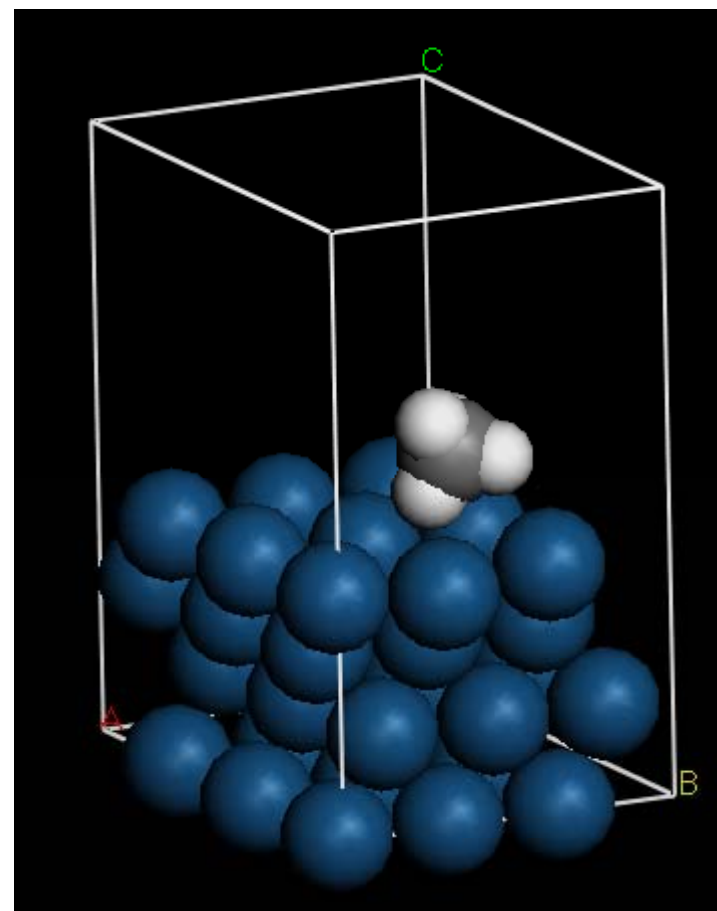
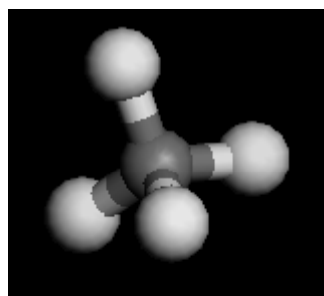
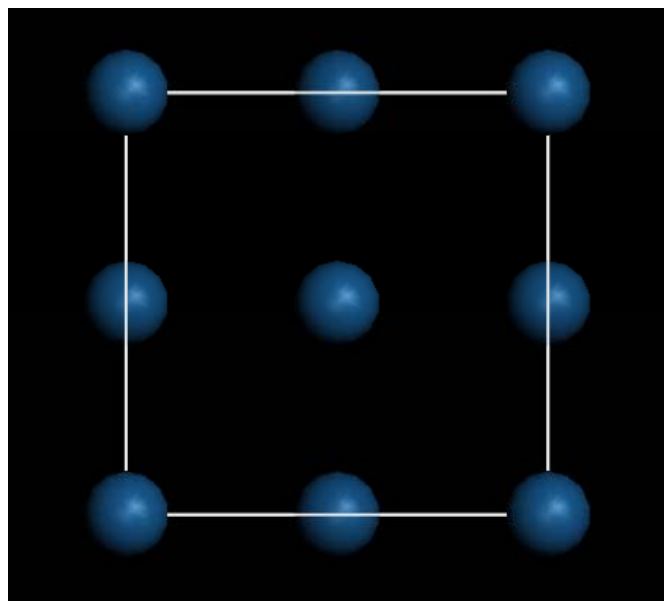
# 吡啶



## 有机金属结构

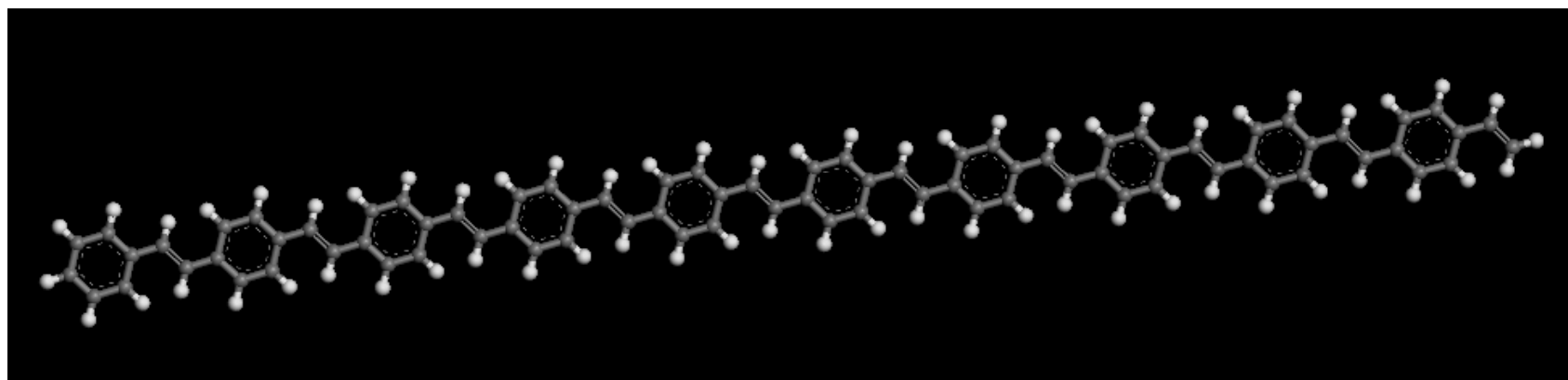
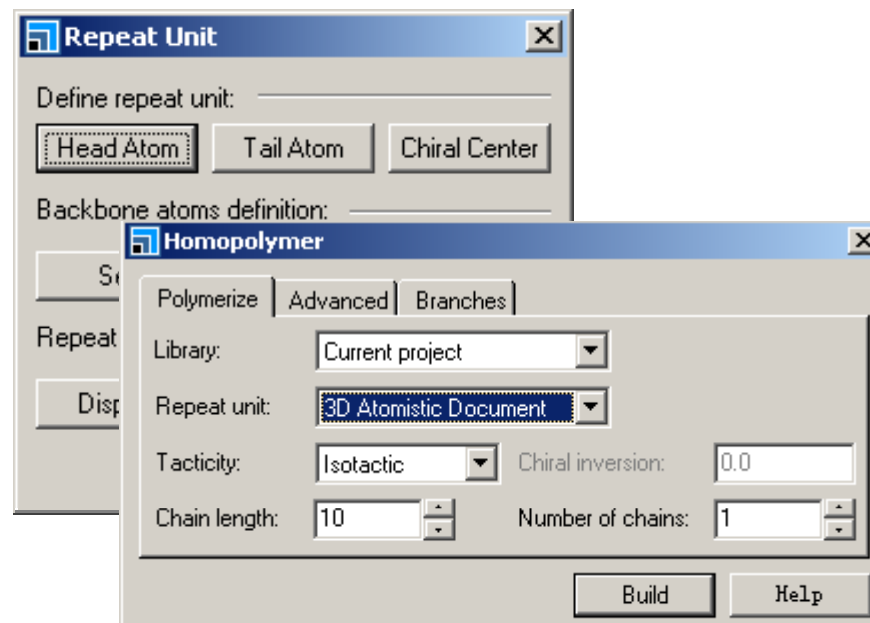
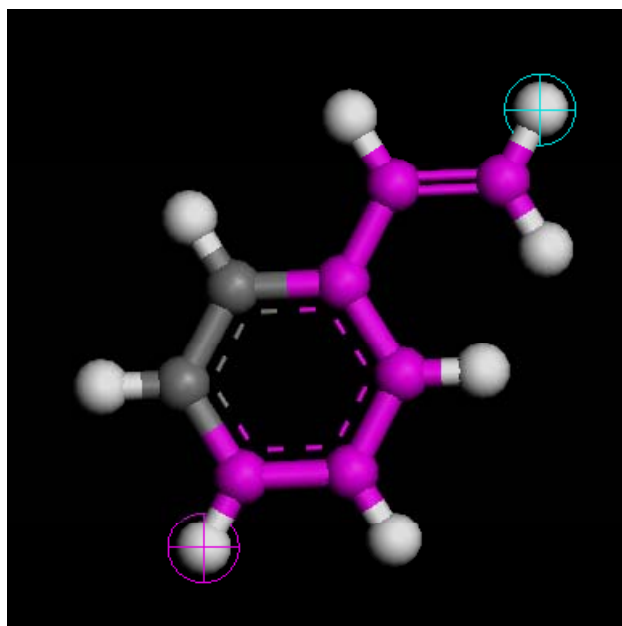


# 分子在表面的吸附

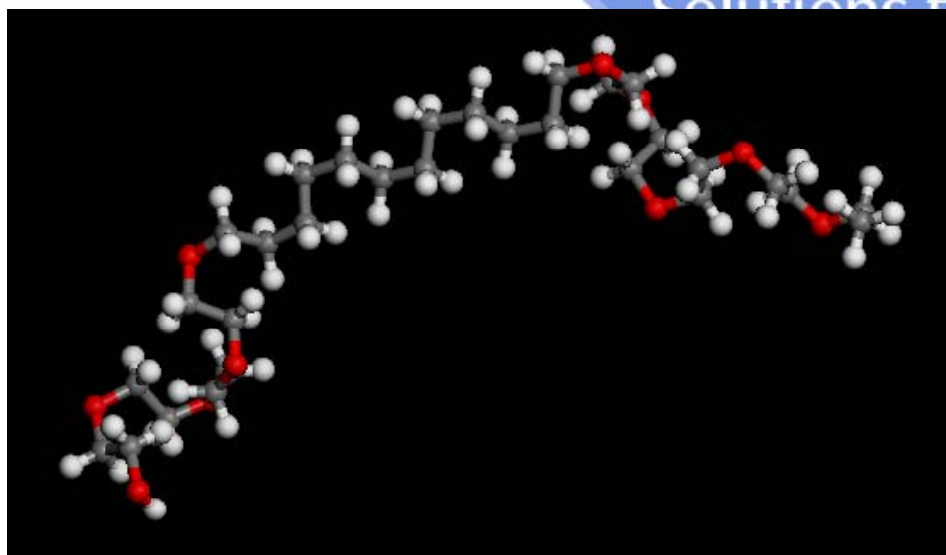




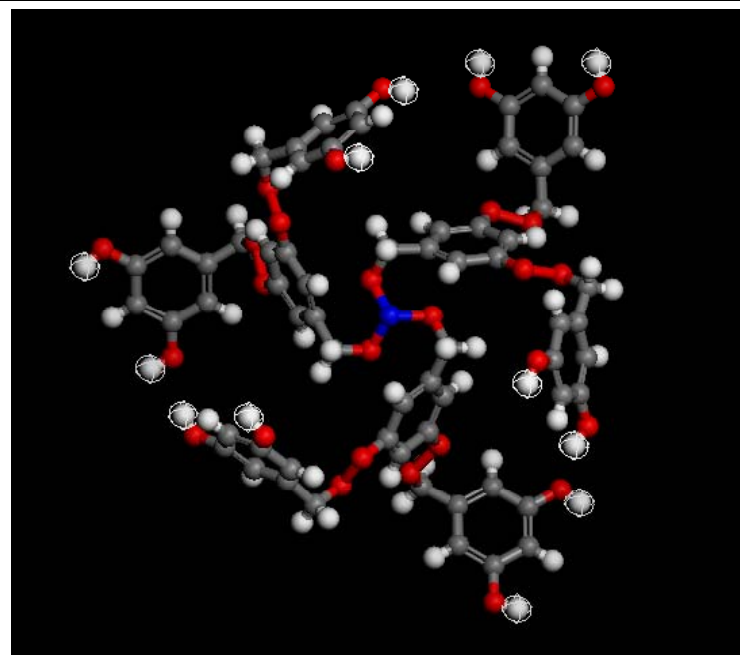
## 聚合物



嵌段共聚物

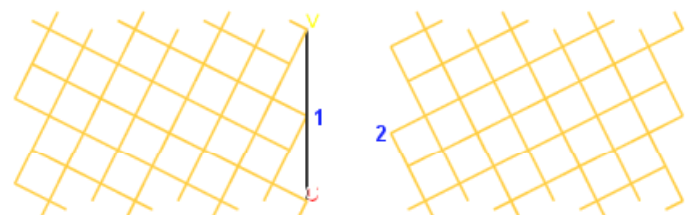


分支共聚物

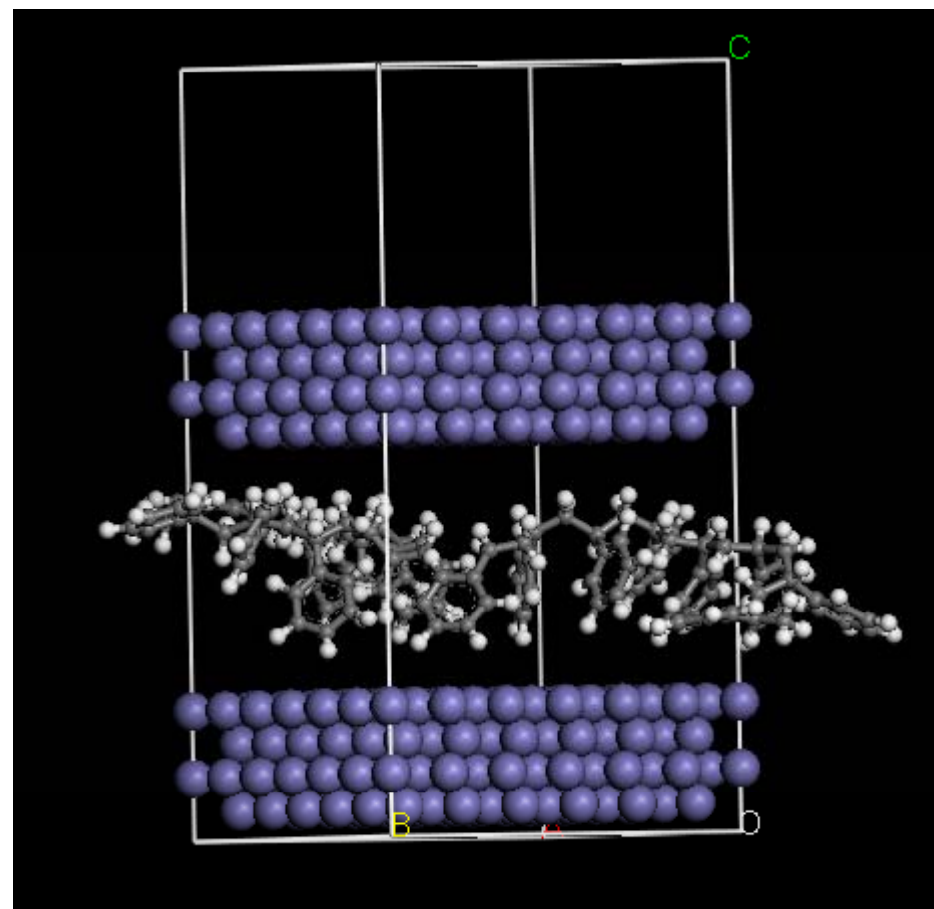
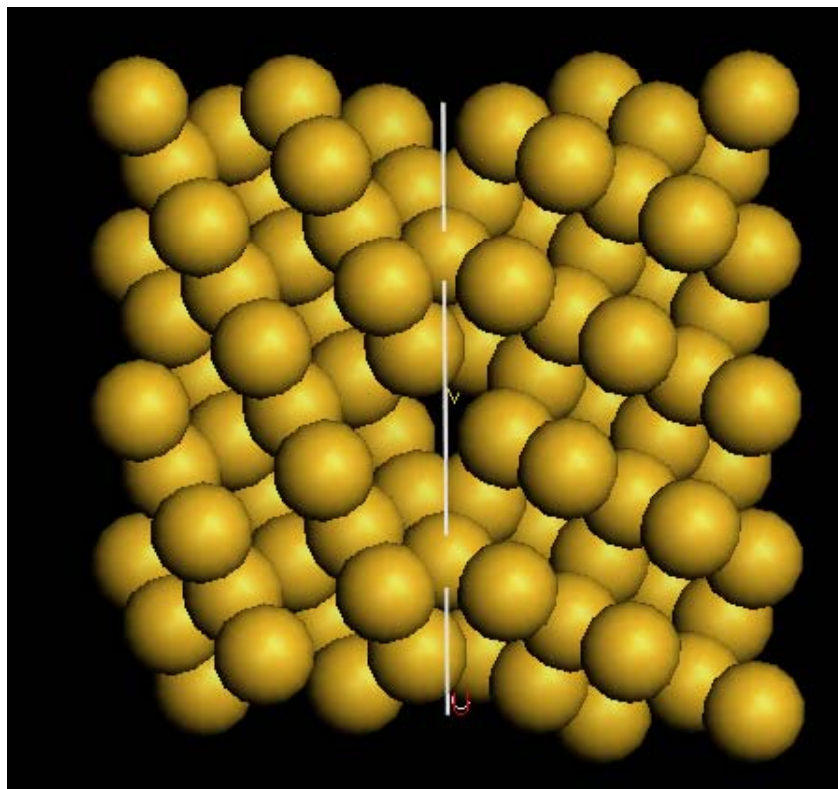


层

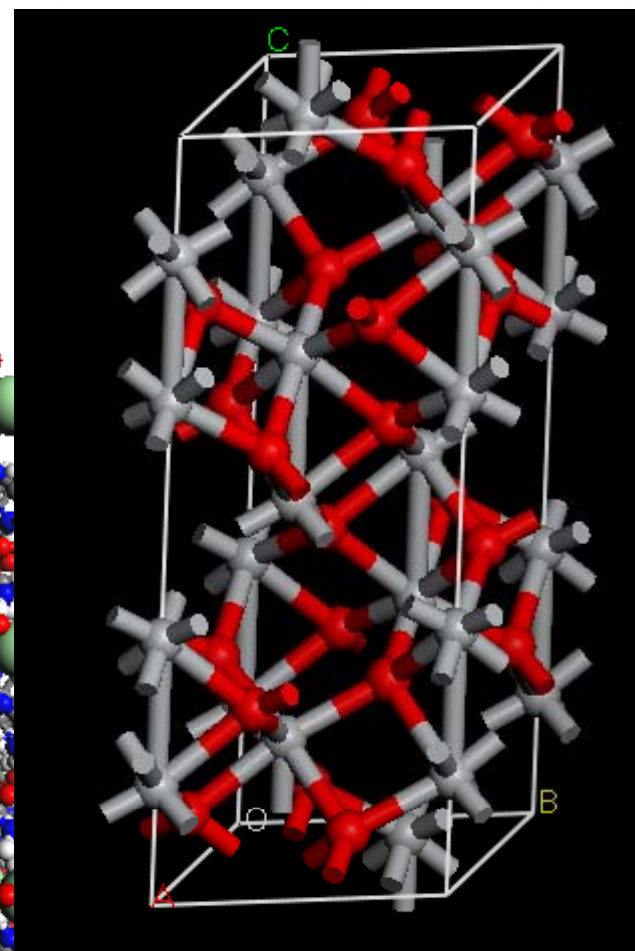
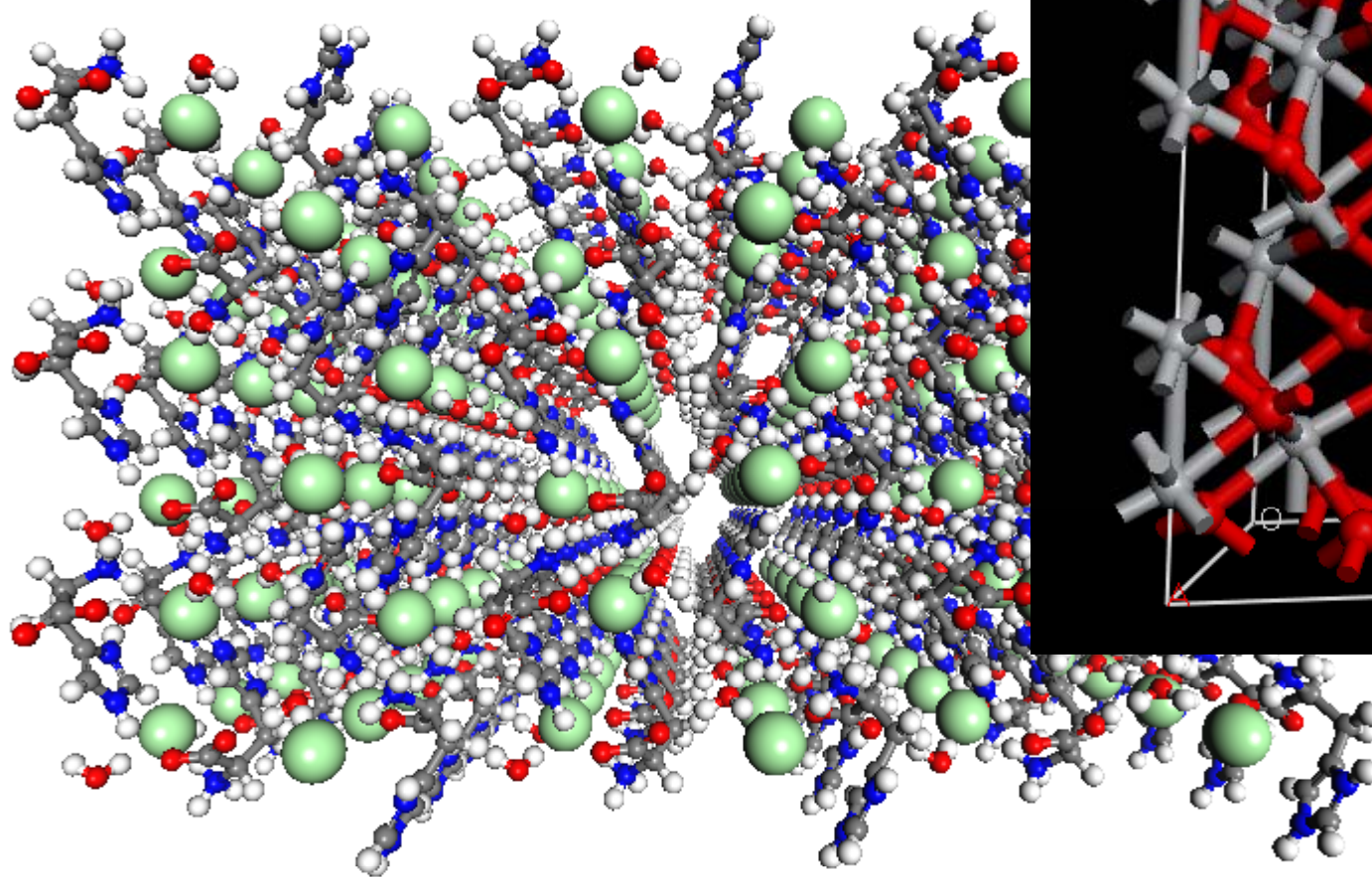
复杂材料



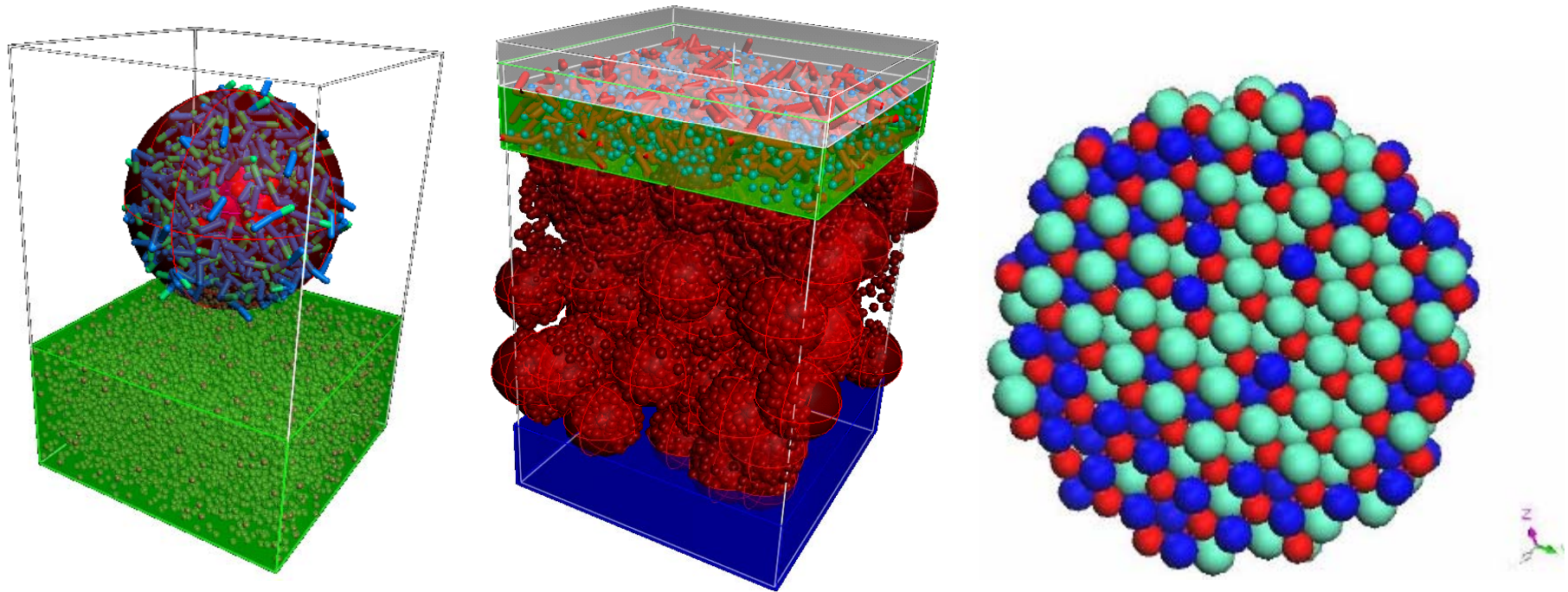
Silicon layer



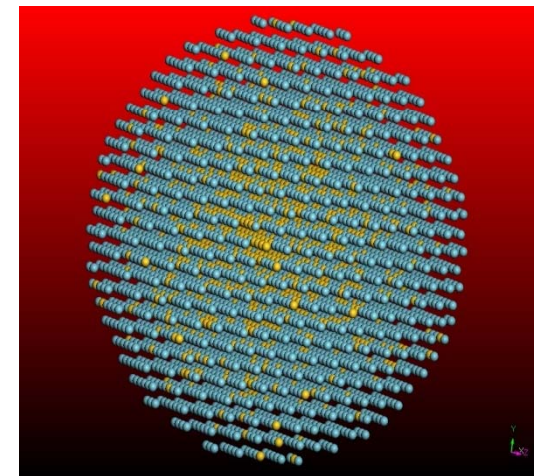
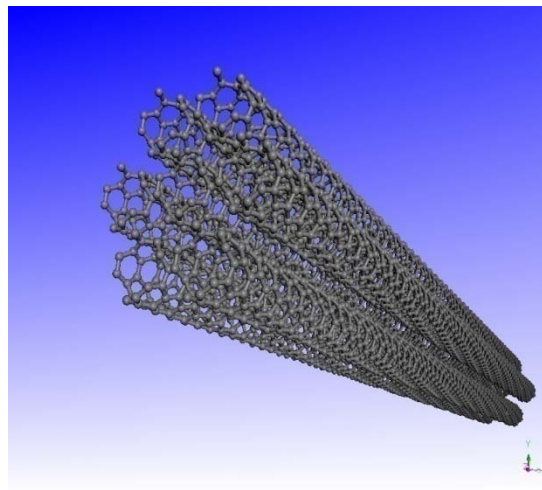
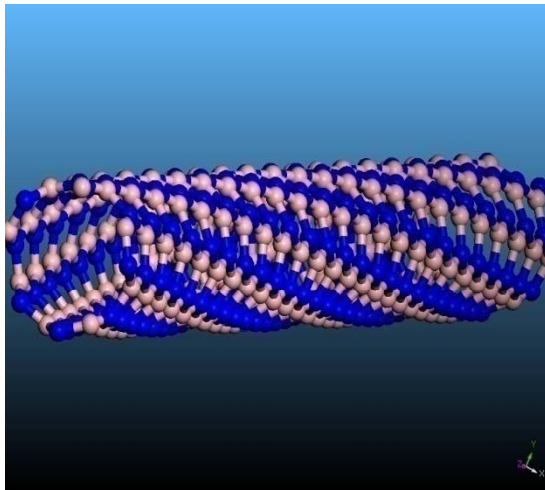
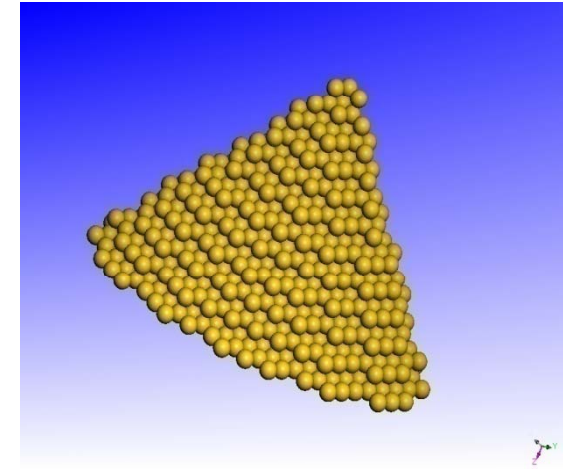
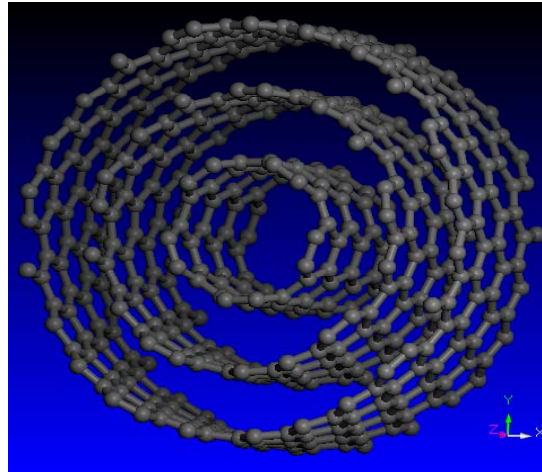
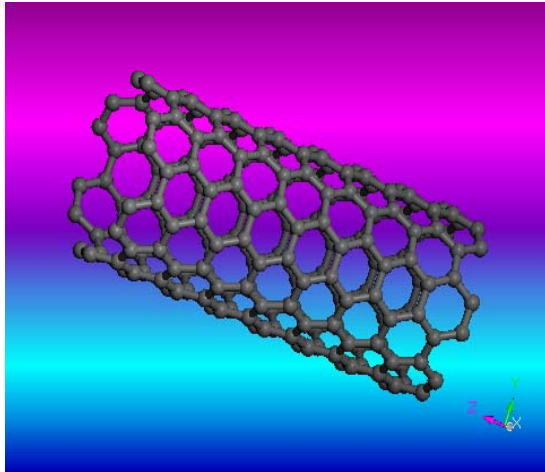
晶体



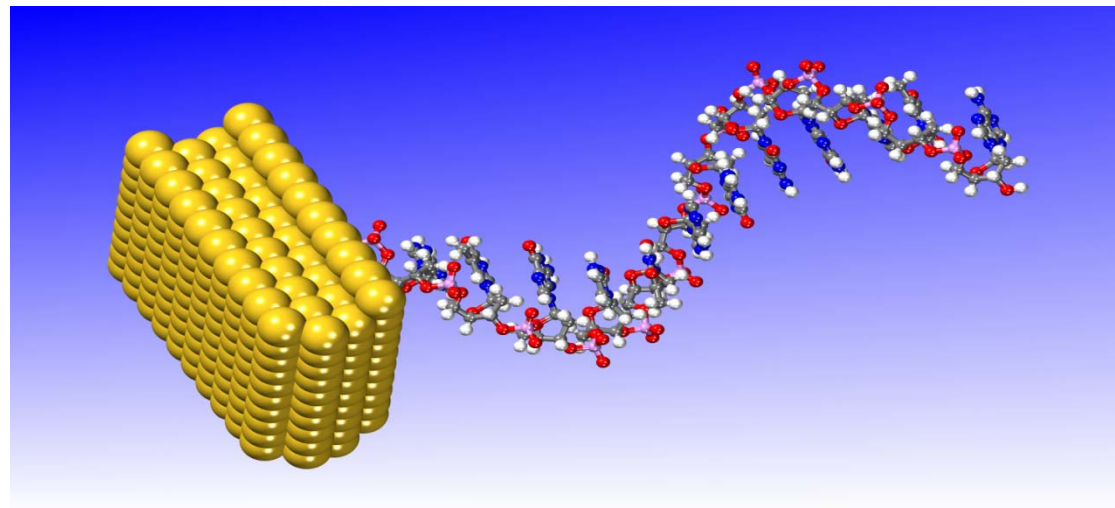
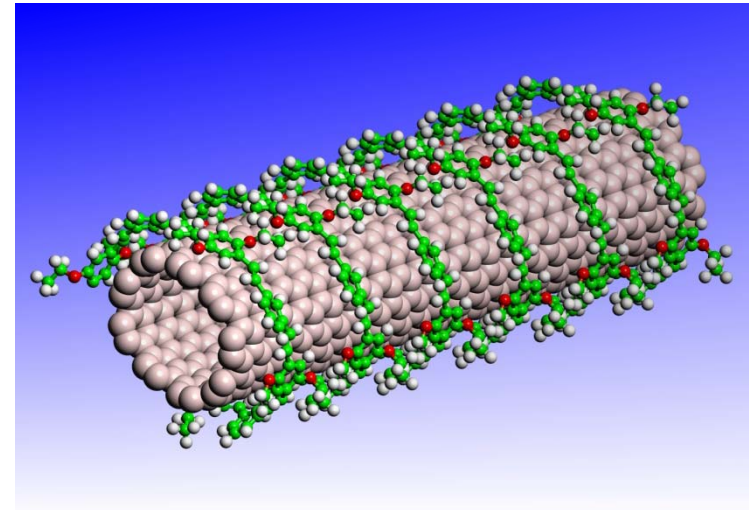
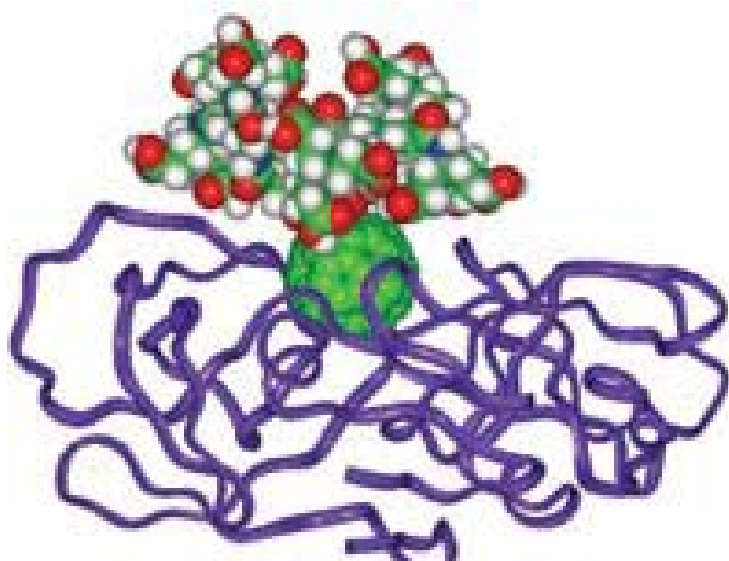
# 各种建模工具：介观尺度/团簇结构建模



# 各种建模工具： 纳米材料建模



# 各种建模工具：复合材料建模



# 这些模型都是怎样建得的？

The screenshot displays the MS Modeling software interface. The main window shows a 3D ball-and-stick model of a quartz crystal structure. The 'Build' menu is open, listing options such as 'Build Polymers', 'Build Analogs', 'Build Nanostructure', 'Build Mesostructure', 'Crystals', 'Surfaces', 'Build Layers', and 'Symmetry'. An 'Import Document' dialog is open in the foreground, showing a file browser with 'Documents', 'Examples', and 'Structures' folders. The 'Fragment Browser' window is also open, displaying a list of chemical categories like 'Amino Acids', 'Functional Groups', 'Halogens', 'Hydrocarbons', 'Ligands', and 'Metal Templates'. A 3D model of a ligand is shown in the 'Fragment Browser' window. The 'Replace undefined atoms with' field is set to 'Fe'. The 'Import Document' dialog has 'File name' and 'File type' fields, and buttons for 'Open', 'Cancel', 'Help', and 'Options...'. The 'Fragment Browser' window has a 'Help' button.



# 模块介绍

# MS Dmol<sup>3</sup>

- 第一个商业化DFT程序
- 使用高效、紧凑的数值轨道基组
- 能够处理周期性和非周期性结构

## 研究领域

电子结构的解析

反应过渡态，中间态的搜索，优化

基于全部或部分Hessian矩阵的振动频率计算

Mulliken, Hirshfeld以及ESP电荷的计算，键级分析，电极矩计算

生成热，自由能，熵，热容以及ZPVE的计算

支持溶剂化模型COSMO

Fukui函数的计算

紫外光谱计算及非线性光学性质

# 密度泛函理论(Density Functional Theory)



Walter Kohn

Hohenberg-Kohn 定理

$$E[\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)] = E[n(\vec{r})]$$

$$E[n(\vec{r})] = T_0[n(\vec{r})] + U[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})]$$

Kohn-Sham方程

$$[\nabla^2 + v_{eff}[n(\vec{r})]]\phi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon_{i,\vec{k}}\phi_{i,\vec{k}}(\vec{r})$$

前提条件

$$n(\vec{r}) = \sum_i f_i \phi_i^*(\vec{r}) \times \phi_i(\vec{r})$$

$$N = \int_{\Omega} n(\vec{r}) d^3 r$$

局限性

- 只能计算体系的基态性能
- 需要对交换相关能  $E_{xc}$  做近似处理

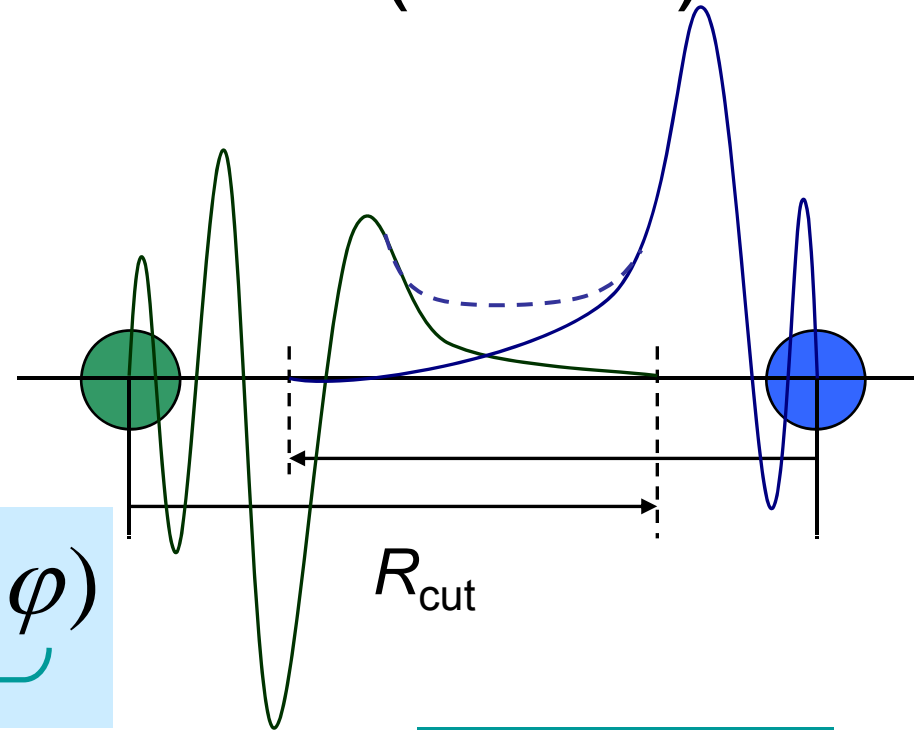
DMol<sup>3</sup>: 原子轨道线形组合法(LCAO)

$$\psi_i = \sum_{\alpha} \sum_j c_{ij}^{\alpha} \phi_j^{\alpha}(r_{\alpha})$$

$$\phi_j^{\alpha}(r_{\alpha}) = \sum_{lm} \underbrace{R_{nl}^{\alpha}(r)}_{\text{Radial portion}} \underbrace{Y_{lm}(\vartheta, \varphi)}_{\text{Angular Portion}}$$

Radial portion

atomic DFT eqs. numerically

Angular  
Portion周期型和非  
周期性体系

适合于分子、团簇、分子筛、分子晶体、聚合物等“开放类结构”

Tips: 对于空体积较大的晶体, 使用DMol<sup>3</sup>的效率要高于Castep

在DMol<sup>3</sup>模块中，电子密度实际上由各个分子轨道的平方和来确定：

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2$$

在这里，电子密度实际上是由所有占据的分子轨道 $\phi_i$ 来决定。分子轨道可能由上自旋电子(Alpha电子)和下自旋电子(Beta电子)占据。当Alpha电子和Beta电子的数目相等的时候，我们可以用单一的分子轨道 $\phi_i$ 来进行表述，这类体系称为闭壳层体系(Closed-shell)，在DMol<sup>3</sup>中不需要选中Spin restricted前面的选项。当Alpha电子和Beta电子的数目不相等的时候，我们将会使用不同的 $\phi_i$ 来表述Alpha电子和Beta电子，这类体系称之为开壳层体系(Opened-shell)或者自旋极化。在DMol<sup>3</sup>计算的时候需要选中Spin restricted的选项，并指定自旋数目。

在开壳层体系中，会有两个不同的电子密度：一个是Alpha电子的电子密度，一个是Beta电子的电子密度。它们的和就是整个体系的总电荷，它们的差就是自旋密度。

$$\rho_{total} = \rho_{alpha} + \rho_{beta} \quad \rho_{spin} = \rho_{alpha} - \rho_{beta}$$

当我们确定了电子密度 $\rho$ 之后，传统的薛定谔方程会从对电子波函数的处理转换为对电子密度 $\rho$ 进行处理的函数。

$$E_t[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

其中，动能项的方程为： $T = \left\langle \sum_i \phi_i \left| \frac{-\nabla^2}{2} \right| \phi_i \right\rangle$

注意，动能项实际上是一个常数项，在第一次计算完成后，该数值基本上可以确定，后继计算中，则可以忽略这一步骤。

势能项处理：

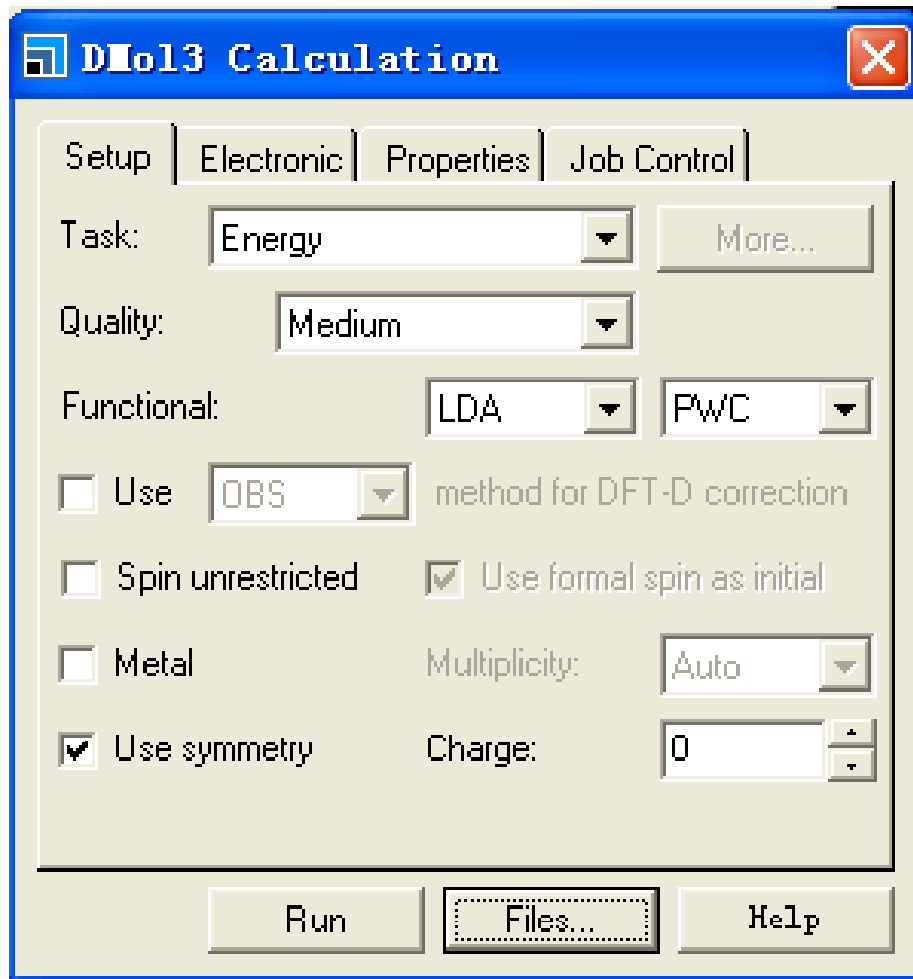
$$\begin{aligned}
 U &= \sum_i^n \sum_{\alpha}^N \left\langle \phi_i(\mathbf{r}) \left| \frac{-Z}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}|} \right| \phi_i(\mathbf{r}) \right\rangle \\
 &\quad \text{原子核-电子} \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left\langle \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_j(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_j(\mathbf{r}_2) \right\rangle + \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta < \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} \\
 &\quad \text{电子-电子} \qquad \qquad \qquad \text{原子核-原子核} \\
 &= - \sum_{\alpha}^N \left\langle \rho(\mathbf{r}_1) \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}_1|} \right\rangle + \frac{1}{2} \left\langle \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right\rangle + \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta < \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} \\
 &\equiv \langle -\rho(\mathbf{r}_1) V_N \rangle + \left\langle \rho(\mathbf{r}_1) \frac{V_e(\mathbf{r}_1)}{2} \right\rangle + V_{NN}
 \end{aligned}$$

## DMol<sup>3</sup>中的SCF迭代过程

1. 选择初始的 $C_{i\mu}$ 。
2. 根据 $C_{i\mu}$ 构建初始的分子轨道 $\phi_i$ 。
3. 构建电子密度 $\rho$ 。
4. 使用电子密度，计算电子间的势能项，并考察 $E_{xc}$ 。
5. 计算整个体系的哈密顿能量。
6. 解自洽方程以获得新的一组 $C_{i\mu}$ 系数。
7. 构建新的分子轨道 $\phi_i$ 和电子密度 $\rho$ 。
8. 如果 $\rho_{new} = \rho_{old}$ ，那么通过新的薛定谔方程计算总能量，并结束。
9. 如果 $\rho_{new} \neq \rho_{old}$ ，那么返回步骤4。

对于有机分子，一般10部左右可以保证整个 $\rho_{new} - \rho_{old} < 10^{-6}$ ，整个体系能量收敛。但是对于金属体系，一般需要更多的迭代来确保体系收敛。

# DMol<sup>3</sup>: 参数控制 Setup



- Task: Energy, geometry optimization, TS-search, ...
- Overall quality control
- XC-Option: LDA, GGA
- Spin option
- Charged systems (add or remove electrons)



# DMol<sup>3</sup>: 参数控制

## Task:

**Energy:** 直接进行SCF迭代计算，迭代的结果就是体系的总能量。

**Geometry Optimization:** 求解体系的势能与坐标的一阶导数，当该数值为0时，各个原子受力为零，此时的结构为能量最低结构。

**Dynamics:** 考虑为各个原子分配速率，模拟体系在外界温度场作用下的动力学行为；

### **TS Search、TS Optimization、TS Conformation:**

对反应体系的计算工作。TS Search是寻找反应过程中的过渡态结构，并给出反应的能垒和反应热；TS Optimization是对过渡态结构进行进一步处理，寻找真实的一阶鞍点；TS Conformation则是对搜索到的反应过渡态进行进一步确认，搜索可能的中间体和过渡态。

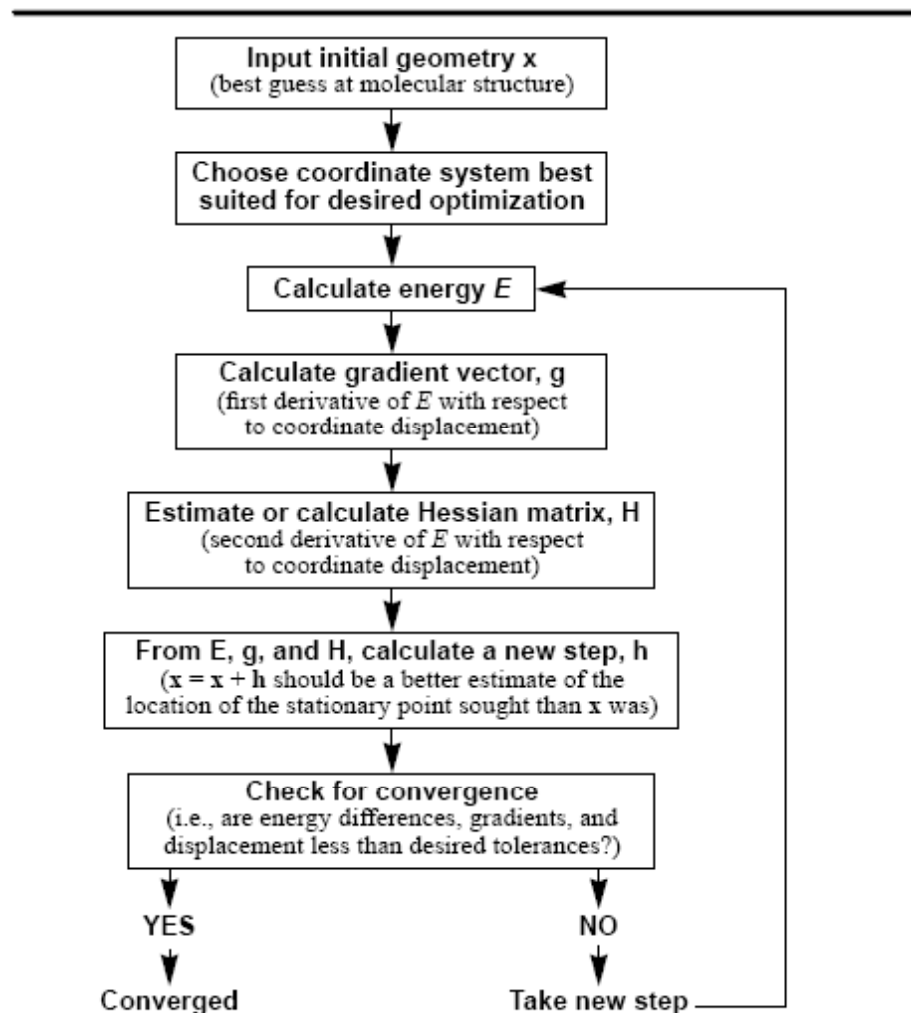


Figure 2-1. Schematic of Geometry Optimization by OPTIMIZE Set of Algorithms

## 结构优化

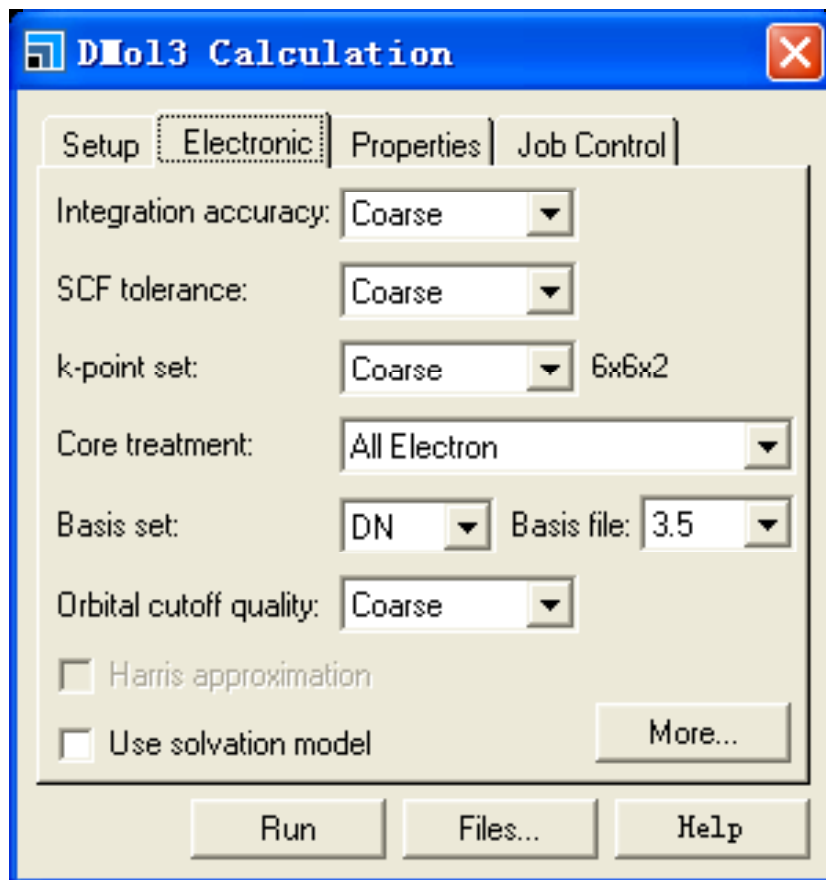
在DMol<sup>3</sup>计算中，采用的是BFGS计算方法。BFGS计算是进行结构优化的标准算法。在计算中，如果所得到的Hessian矩阵各矩阵元都为整数，则整个体系进入下一个循环。因此，此方法适合于获得能量最低的结构优化算法。

**Tips:** 单击More后，可以看到Optimize Cell选项，只有当整个晶胞的晶胞参数都需要优化时，才可以选择此选项。孤立体系无此选项。

在结构优化中，可以勾选Use starting Hessian来指定各个原子的受力方向。

# DMOL: 参数设置

## Electronic options



- Integration: 各个基函数的精度
- SCF tolerance: SCF迭代误差
- K-points : 布里渊区采样
- Core treatment (all electron, PP,...)
- Basis set: 基组选择
- Orbital cutoff quality: 各个原子轨道的半径设置
- More ...

# Core Treatment?

**Core treatment**参数控制那些原子轨道上的电子需要进行处理。默认的设置是对于所有的电子进行处理。对于重原子而言，内核电子的速率接近光速，就必须考虑到相对论效应。

- **All Electron** – 不对内核电子进行特殊处理，所有的电子都被包含在计算体系中进行处理。
- **Effective Core Potentials (ECP)** – 使用单个有效势替代内核电子，以缩减计算成本。ECPs会在内核处理中引入相对论校正。
- **All Electron Relativistic** – 处理体系中的所有电子，并在内核电子的处理中引入相对论效应。此方法更为精确，但是计算成本最长。
- **DFT Semi-core Pseudopotentials (DSPP)** – 使用单个有效势替代内核电子，以缩减计算成本。DSPP<sub>s</sub>会在内核处理中引入相对论校正。

注意：**ECP**和**DSPP**都是对21号以后的重元素进行处理，如果体系内包含C、H、O、Zn，那么程序将只会考虑Zn的相对论效应，其它元素则使用全电子进行处理。其中，**DSPP**特别针对DMol<sup>3</sup>模块开发，而**ECP**则来源于Hartree-Fock势。

# 基组设置

- **Min** —一个占位原子轨道之使用一个数值轨道基组。速度更快，精度最低。
- **DN** —双数值轨道基组。在Min基组的基础上加入了第二组价电子原子轨道。
- **DND** —双数值轨道基组+d轨道极化函数。与DN基组类似，但是为所有非氢原子加入了d轨道函数极化。为DMol<sup>3</sup>模块默认基组，在可接受的计算时内，确保精度在可接受的范围内。也是DMol<sup>3</sup>计算的最低可信精度基组。
- **DNP** —双数值轨道基组+轨道极化函数。与DND基组类似，但是为所有氢原子加入了p轨道函数极化。精度更高，计算时间更长。对于氢键计算更为重要。
- **TNP** —三数值轨道基组+轨道极化函数。与DNP基组类似，为所有原子加入极化函数。目前只能使用与H到Cl的元素，且不包括He和Ne。精度更高，计算时间更长。

# 基组设置

Basis Name	Examples
MIN	H: 1s C: 1s 2s 2p Si: 1s 2s 2p 3s 3p
DN	H: 1s 1s' C: 1s 2s 2p 2s' 2p' Si: 1s 2s 2p 3s 3p 3s' 3p'
DND	H: 1s 1s' C: 1s 2s 2p 2s' 2p' 3D Si: 1s 2s 2p 3s 3p 3s' 3p' 3D
DNP	H: 1s 1s' 1p C: 1s 2s 2p 2s' 2p' 3D Si: 1s 2s 2p 3s 3p 3s' 3p' 3D
TNP	H: 1s 1s' 2p 1s'' 2p' 3d O: 1s 2s 2p 2s' 2p' 3d 2s'' 2p'' 3p 4d S: 1s 2s 2p 2s' 2p' 3s 3p 3s' 3p' 3d 3s'' 3p'' 3d' 4d

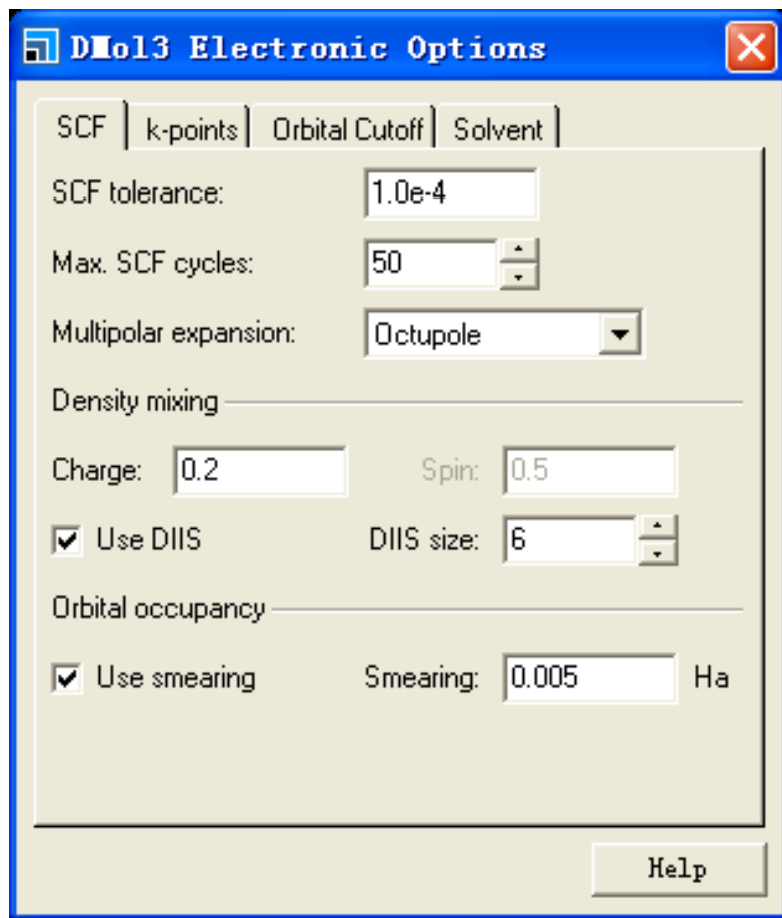
# 轨道半径设置

从理论上讲，体系的电子密度和相关函数都是针对整个空间来进行处理的。由于电子密度在远离原子核的时候迅速衰减，因此，可以限制积分的范围。这一设置能够大大减少计算的时间，但不会影响到计算的精度。注意，全局半径要按照体系内具有最大半径的元素标准进行设置。

Default Cutoff_Element values (Å) for Medium quality calculations																	
H 3.0																	He 3.0
Li 4.4	Be 3.9											B 3.4	C 3.3	N 3.2	O 3.2	F 3.2	Ne 3.2
Na 4.5	Mg 4.3											Al 4.2	Si 4.0	P 3.7	S 3.6	Cl 3.4	Ar 3.3
K 4.9	Ca 4.8	SC 4.7	Ti 4.5	V 4.4	Cr 4.4	Mn 4.4	Fe 4.3	Co 4.1	Ni 4.0	Cu 4.0	Zn 3.9	Ga 4.2	Ge 4.1	As 3.9	Se 3.8	Br 3.7	Kr 3.5
Rb 5.0	Sr 5.0	Y 4.8	Zr 4.6	Nb 4.5	Mo 4.4	Tc 4.4	Ru 4.3	Rh 4.2	Pd 4.0	Ag 4.0	Cd 4.0	In 4.4	Sn 4.3	Sb 4.2	Te 4.1	I 3.9	Xe 3.8
Cs 5.1	Ba 5.2	La 5.0	Hf 4.7	Ta 4.6	W 4.5	Re 4.4	Os 4.3	Ir 4.2	Pt 4.0	Au 4.0	Hg 4.1	Tl 4.5	Pb 4.4	Bi 4.3	Po 4.2	At 4.1	Rn 4.0
Fr 5.2	Ra 5.3	Ac 5.1															

# DMOL: 参数设置

## SCF 选项



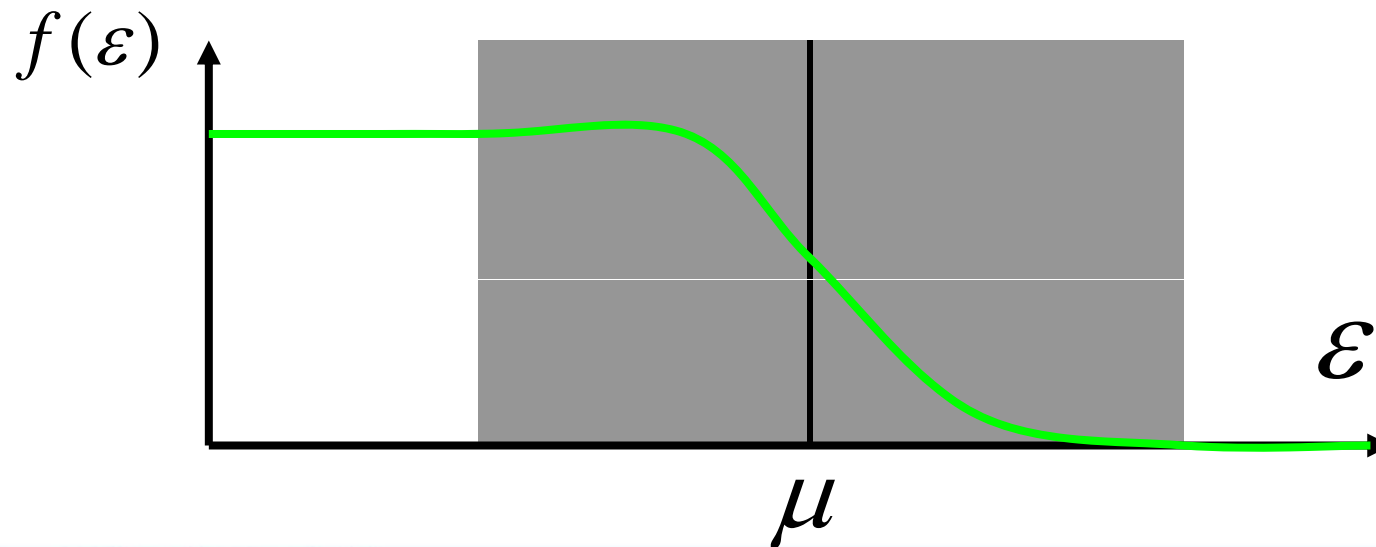
- **SCF tolerance:** SCF迭代中，两次能量之间的差值，以电子密度的差异为评判标准
- **Smearing:** 选中后，意味着将热拖尾效应应用到轨道占据上，来加速收敛速度(SCF迭代失败后，第一项需要调的参数)
- **Density mixing (SCF迭代失败后，第二项需要调的参数)**



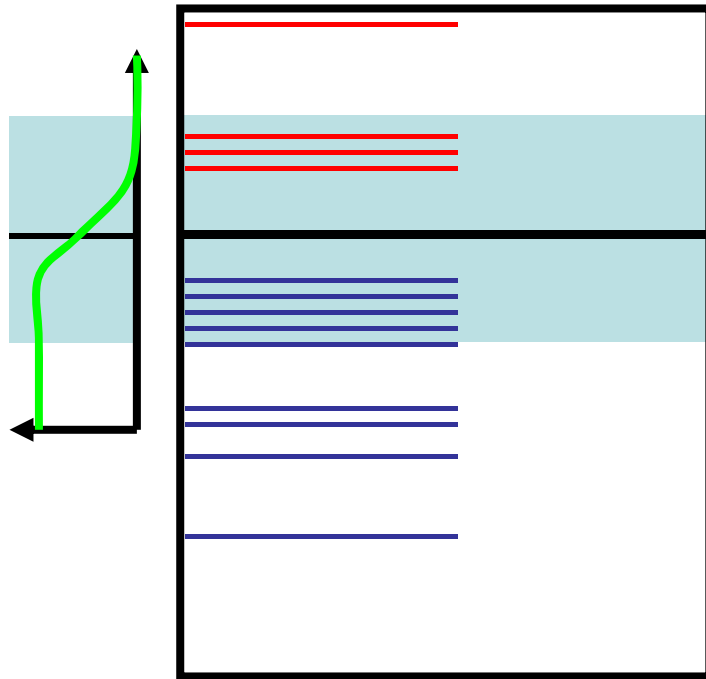
# Smearing - Fermi (thermal) occupancy

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}} + 1}$$

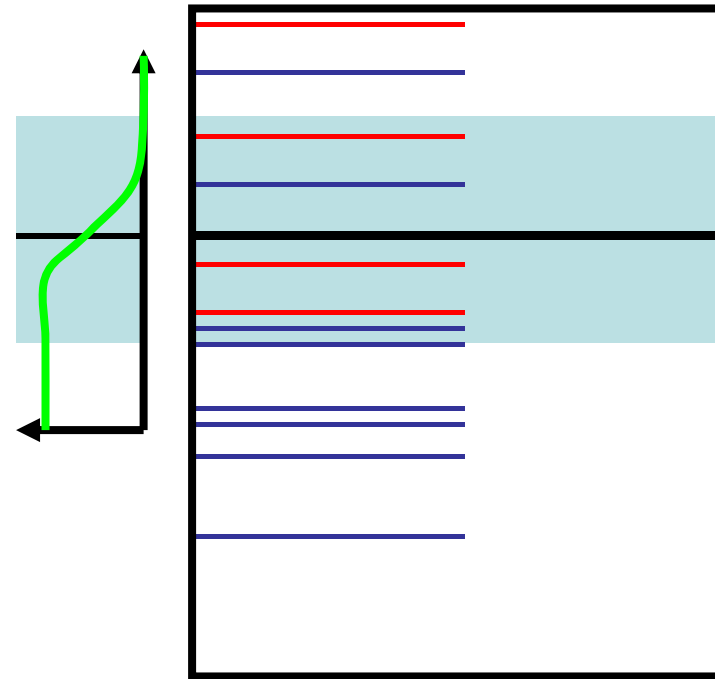
Smearing参数允许电子在所有轨道中按照指定的能量差 $\Delta E$ 进行拖尾。类似于物理上的热占位现象。此方法能够通过允许轨道驰豫而大大加速SCF迭代的收敛速度。会导致虚轨道与占据轨道进行混合，因此，会有一些轨道出现分数占位。



# Smearing - 热占位模式的效果



初始结构  
红色为未占据轨道



最终结构  
红色为发生占据

**默认值!!!**

“Made visible” by smearing

# Density Mixing

Density Mixing参数控制体系中，如何根据特征方程来如何构造新的电子密度。在整个体系中，通过加入阻尼振荡来确保整个体系的平滑收敛。对于一个最简单的阻尼方法，遵循如下方程：

$$\rho = d\rho_{\text{new}} + (1 - d)\rho_{\text{old}}$$

$d$ 就是阻尼系数。 $\rho_{\text{old}}$ 是当前前一步SCF迭代计算得到的电子密度，根据这一项来构建特征矩阵。 $\rho_{\text{new}}$ 是没有考虑阻尼系数，根据新的分子轨道系数构建得到的电子密度。而 $\rho$ 则是真正用于下一步迭代的电子密度。

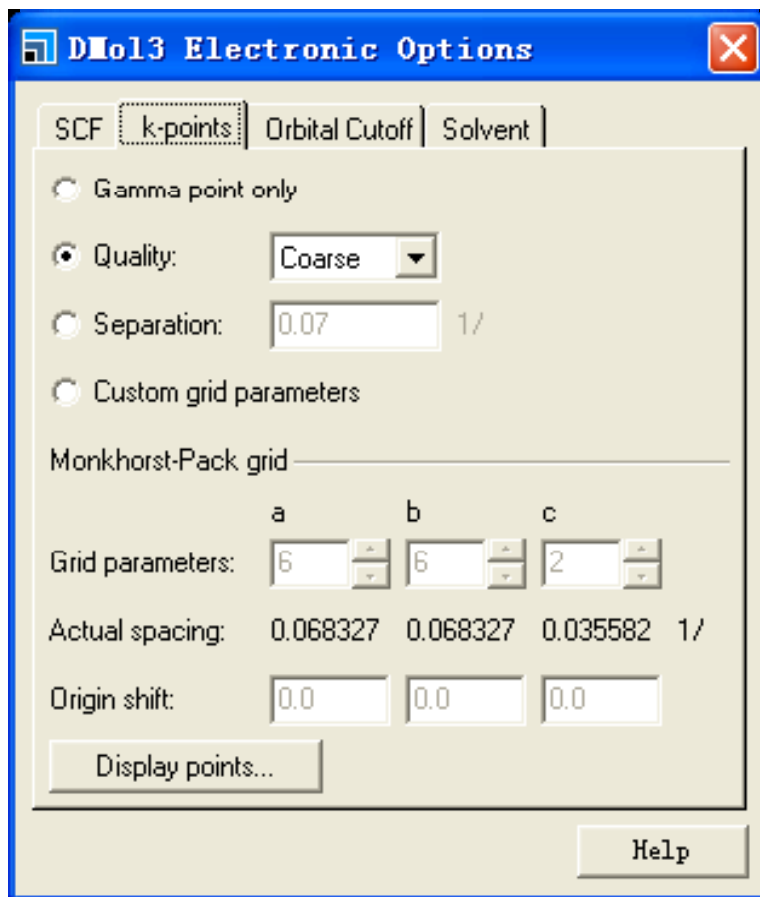
**DIIS**(direct inversion in an iterative subspace) :

也称为Pulay mixing方法，由Peter Pulay发展得到，是一种外推方法。用于Harter-Fock SCF迭代方法的加速并稳定体系的收敛过程中。

当选中时，能够加速整个体系的SCF迭代速度。

# DMOL: 参数设置

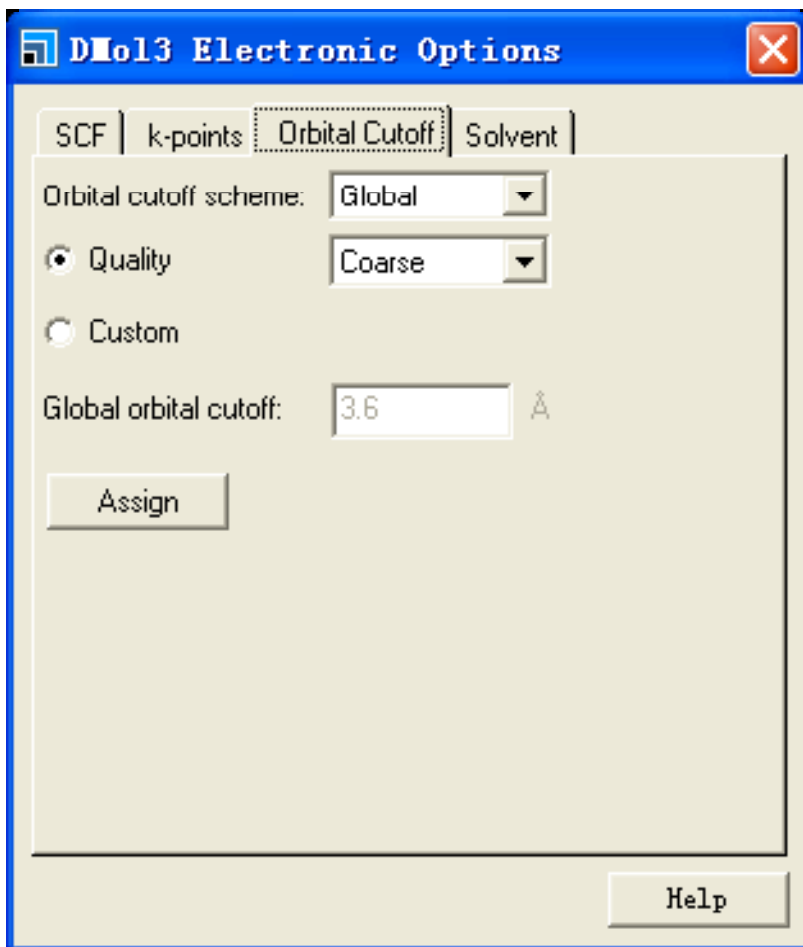
## K-points



- 专门针对周期性体系
- 需要针对不同布里渊区的K点路径进行设置(如果不确定, 可以使用程序默认参数)
- K点路径间隔或者格点设置(同一系列体系需要使用相同的格点间隔)

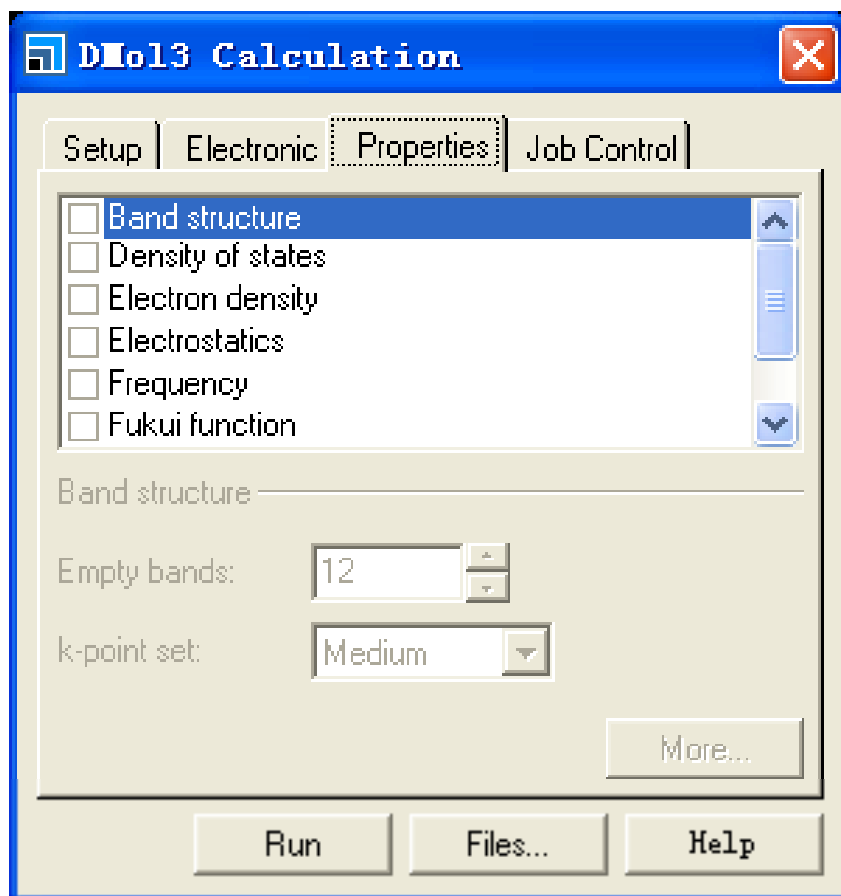
# DMOL: 参数设置

## Orbital Cutoff



- 与计算的全局精度设置相关
- 可以按照globally或者element specific来进行选择
- 需要调整不同的Rcut设置来验证Orbital Cutoff是否合理

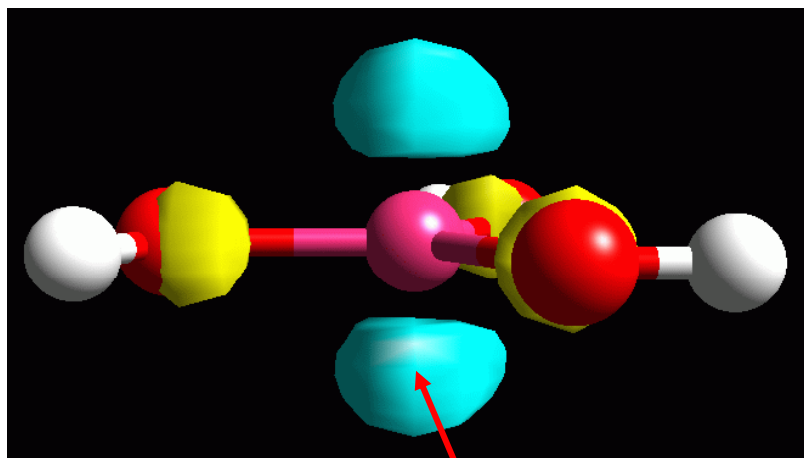
# DMol<sup>3</sup> 性质



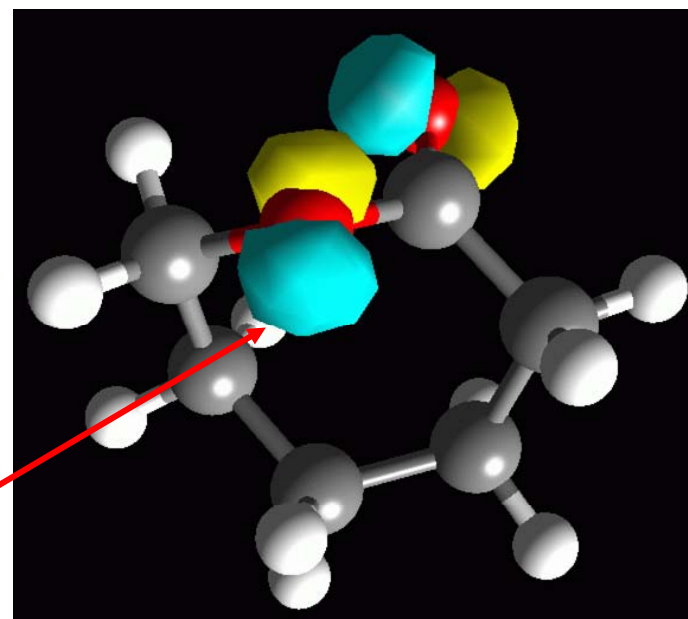
- Band Structure
- Density of states
- Electron density
- Electrostatics
- Frequency
- Fukui function
- Orbitals
- Population analysis
- Thermodynamic Properties

# Orbitals - 预测反应性

对于使用数值轨道的DMol<sup>3</sup>模块，在计算后能够给出整个体系的分子轨道信息。对于单个分子而言，这些分子能够帮助我们判断电子的可能跃迁(需要用到群论知识)；对于反应而言，也可以使用福井谦一的前线轨道对称守恒原理，判断反应发生的区域。

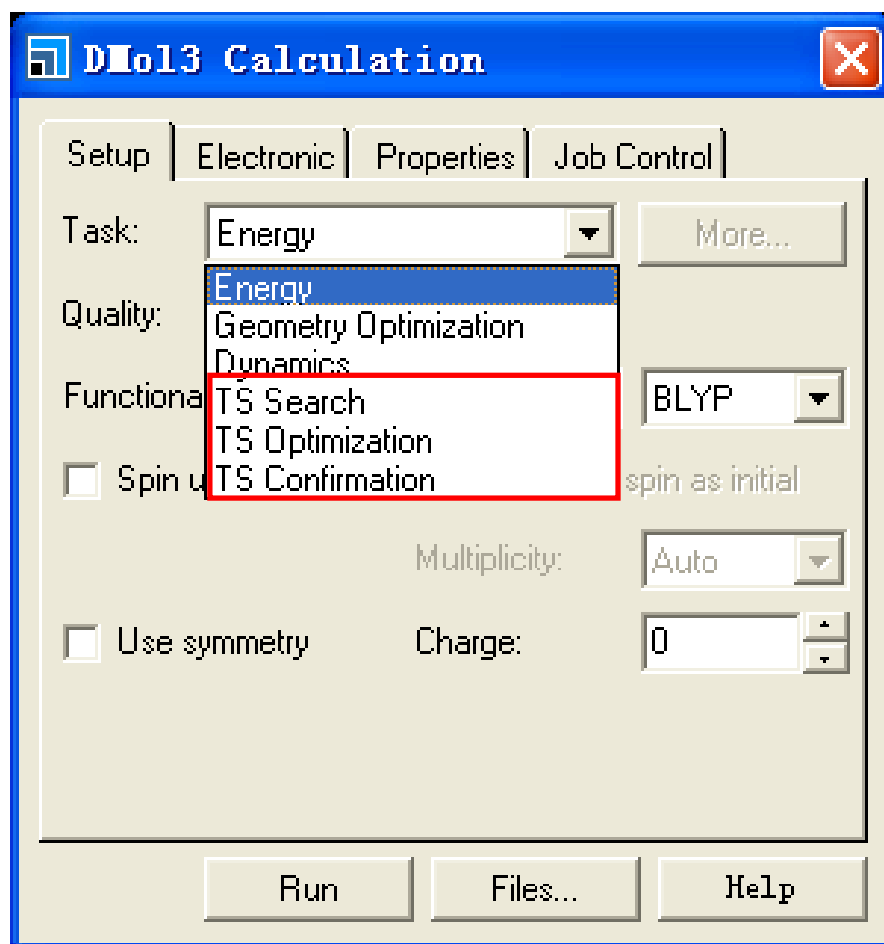


LUMO



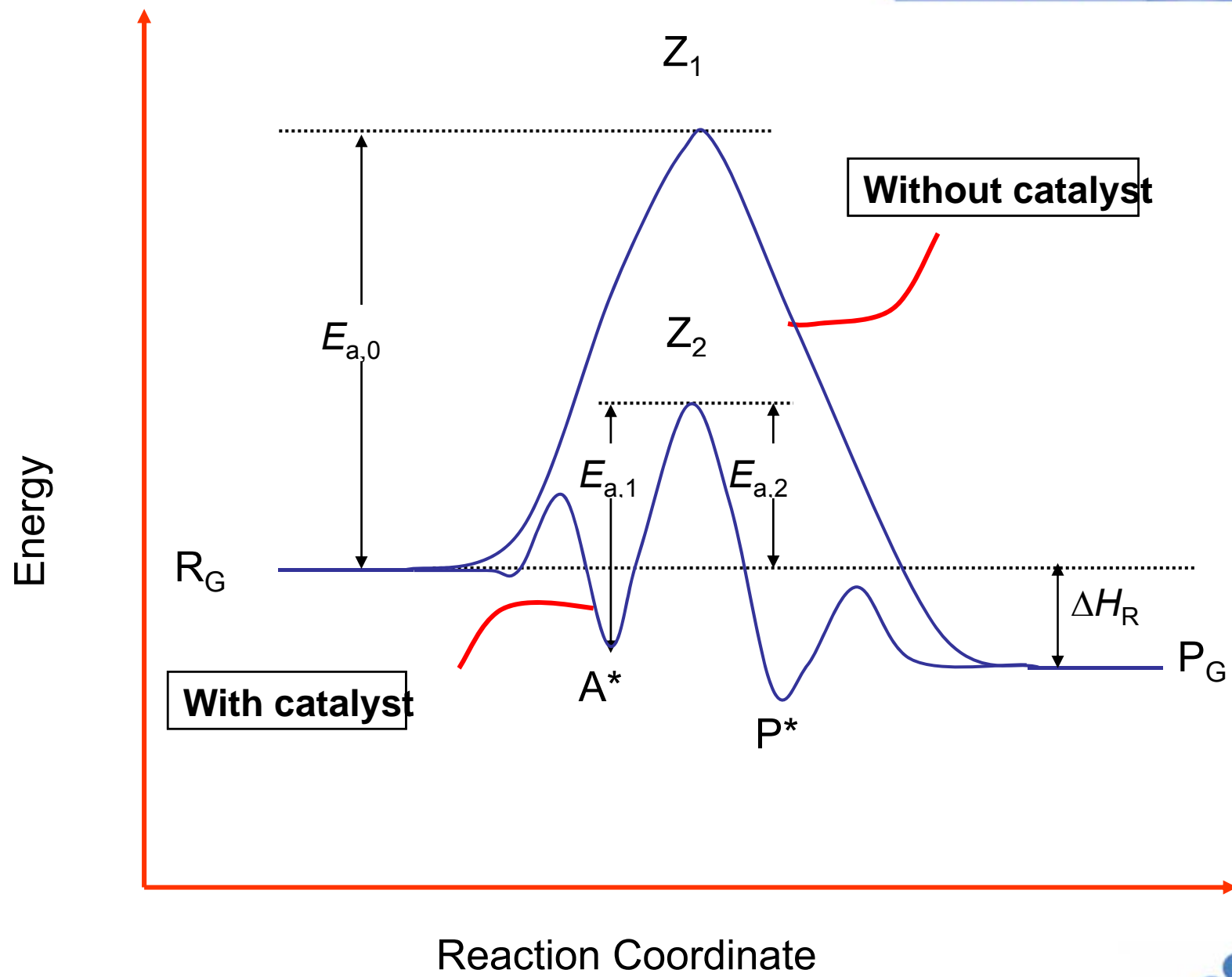
HOMO

..where reaction takes place!



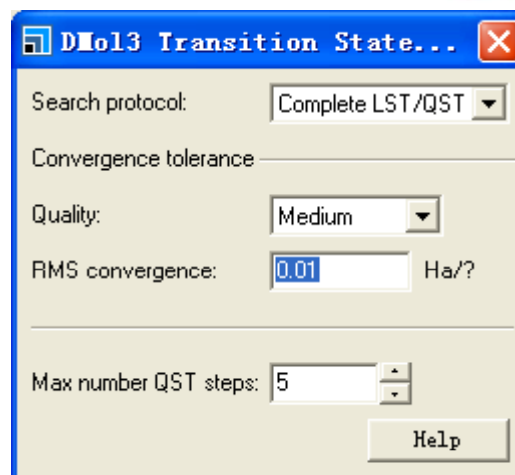
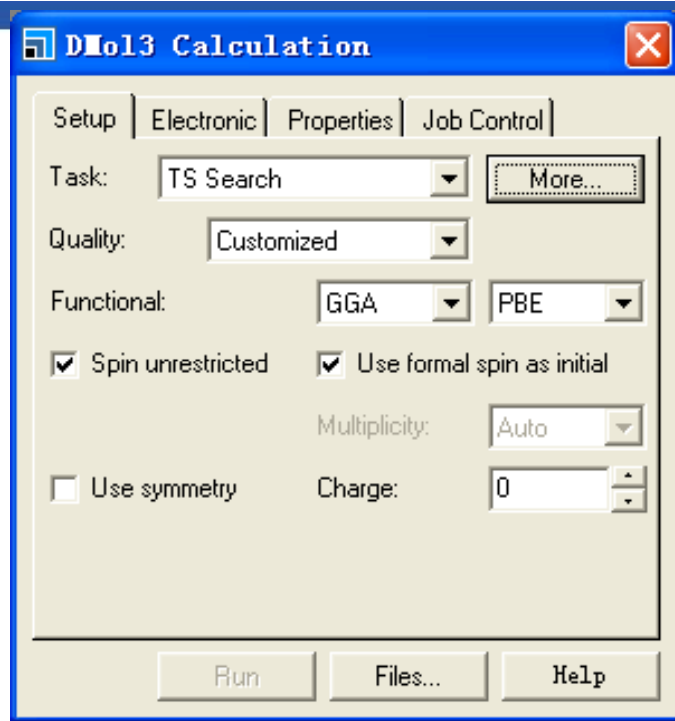
- **TS Search**
- **TS Optimization**
- **TS Conformation**





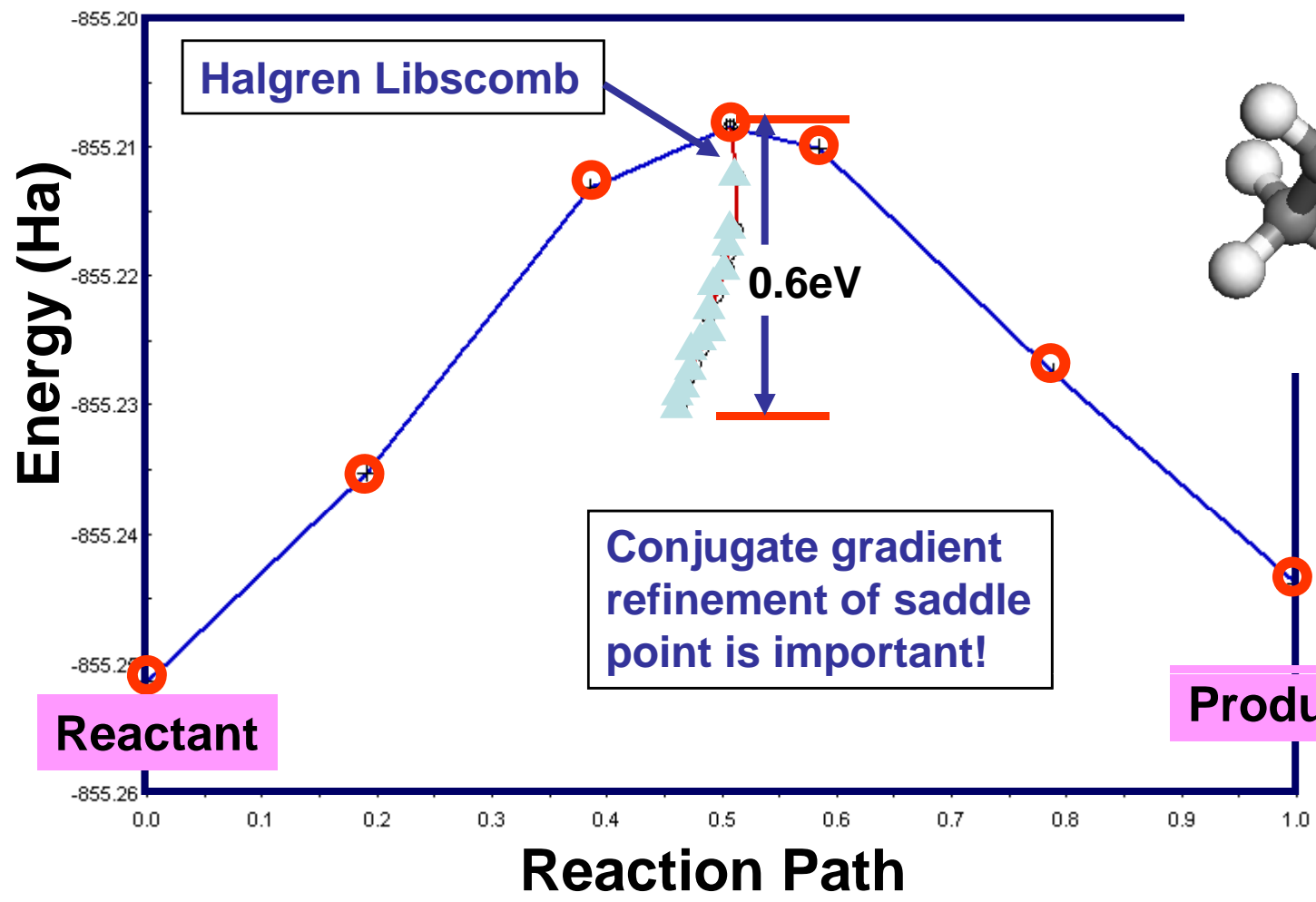
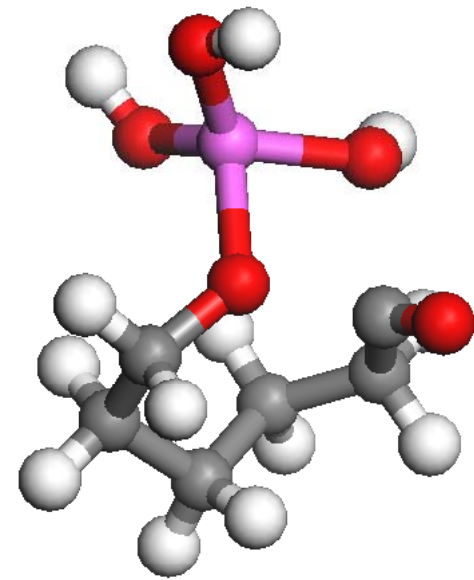
# 过渡态计算方法一览

- 局域法: (***EF, ScanPES***)
  - 从单一结构出发
  - 计算势能面
  - TS 计算较为准确
- 插值方法: (***LST/QST, Ridge, NEB***)
  - 需要给定初始反应物和产物结构
  - 计算单个结构的能量和能量梯度
  - 一般需要作更进一步的验证



- **LST Maximum:** 执行单个LST极大值化计算。找到反应物和产物之间的能量最高点结构。
- **Halgren-Lipscomb:** 执行单个LST极大值化计算，并使用单线搜索最小点方法进行后继处理。
- **LST/Optimization:** 执行单个LST极大值化计算，并使用完全共轭梯度法对结构进行后继处理。
- **Complete LST/QST:** 执行单个LST极大值化计算，并重复使用共轭梯度法优化和QST极大值方法进行后继处理，直到确定过渡态结构。
- **QST / Optimization:** 从QST路径出发，重复使用共轭梯度法优化和QST极大值方法进行后继处理，直到确定过渡态结构。

# LST Plus CG Peak Refinement: Ring opening of Caprolactone



Conjugate Gradient Minimization

Product

Reactant

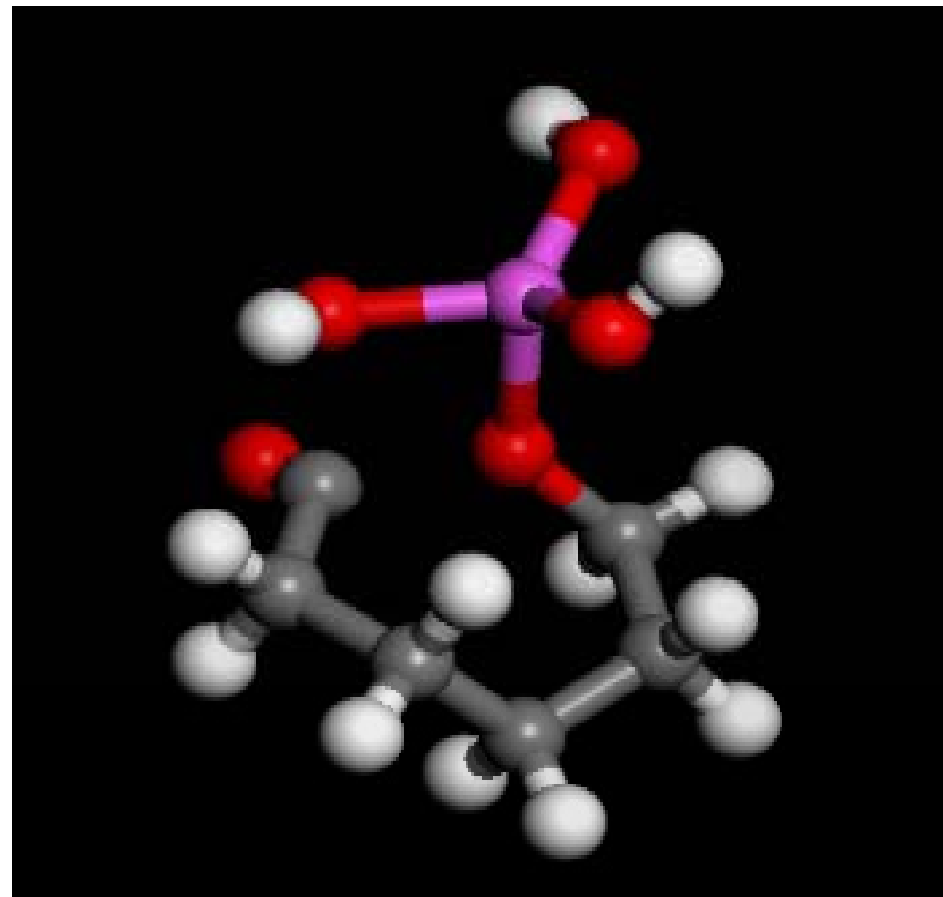
Conjugate gradient refinement of saddle point is important!

Halgren Libscomb

—+— Energy vs. LST    —o— Energy vs. CG path 1

# 过渡态结构的频率分析

- 真实的过渡态结构应该是一个鞍点，反映在频率计算上，应该只有一个虚频率
- 虚频率的振动模式，应当是在反应物和产物之间发生震荡，由此保证反映过程的一致性。



cm <sup>-1</sup>	-189	16	44	74	118	166	169	190	213	228	248	273	284	313	321
cm <sup>-1</sup>	318	657	675	717	770	794	824	838	858	869	911	945	988	999	1033
cm <sup>-1</sup>	1348	1363	1369	1379	1451	1456	1467	1471	1480	1892	2936	2952	2968	2976	2983

当过渡态结构中存在多个虚频，有时候就需要使用TS Optimization方法将多余的虚频消除，以获得真正的一阶鞍点。

The image shows two windows from the DMol3 software. The left window is 'DMol3 Calculation' with 'Task' set to 'TS Optimization'. The right window is 'DMol3 TS Optimization' with 'Quality' set to 'Medium' and 'Energy' set to '2.0e-5 Ha'. A third window, 'Vibrational Analysis', is open on the right, showing a table of vibrational modes. The table has two columns: 'Frequency (1/cm)' and 'Intensity (km/mol)'. The mode with the lowest positive frequency, 28.31, is highlighted in blue.

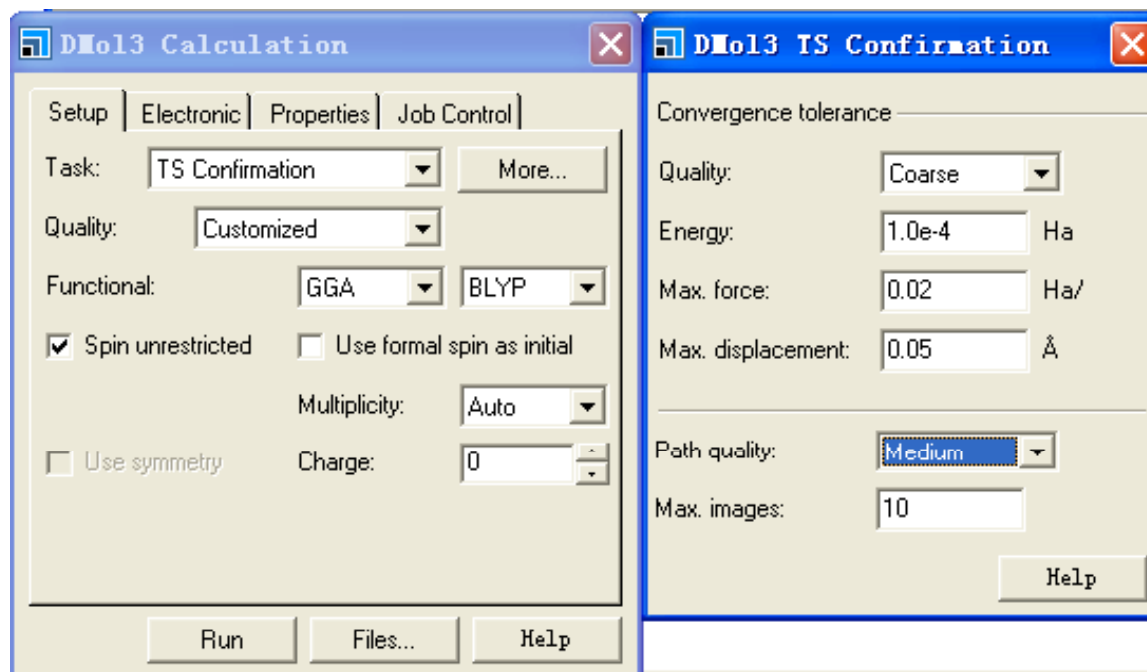
Frequency (1/cm)	Intensity (km/mol)
-52.88	443.27
-47.92	127.53
-37.78	131.55
-30.19	32.61
-21.68	48.99
-12.22	8.51
28.31	0.15
34.82	192.63
42.39	10.07
48.53	0.32
61.70	45.70

在使用TS Optimization的时候，首先需要使用Tools | Vibrational Analysis对整个体系的Hessian矩阵进行计算处理。

在设置参数的时候，需要将Vibrational Analysis的窗口激活，并选中最小的正频率，之后开始DMol<sup>3</sup>计算。

当体系发生震荡的时候，可以将Max. Step size的数值调小，以确保收敛。

# TS Conformation



在执行TS Conformation的时候，需要注意，一定要将TS Search中得到的xtd轨迹激活，并在这一窗口下执行TS Conformational工作。

---

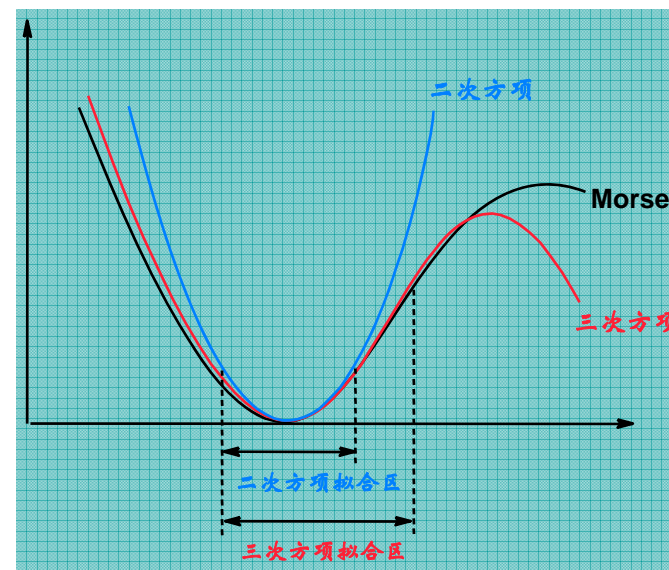
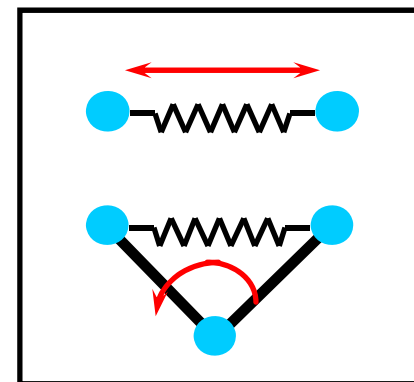
# GULP

Solutions for Discovery



# The concept of modeling — Molecular Mechanics

$$\begin{aligned}
 V(r_1, r_2, \dots, r_N) &= V_r + V_\alpha + V_\theta + V_{nb} + V_q \\
 &= \sum_{\text{bonds}} \frac{1}{2} K_r [r - r_{eq}]^2 + \sum_{\text{angle}} \frac{1}{2} K_\alpha [\alpha - \alpha_{eq}]^2 \\
 &\quad + \sum_{\text{dihedrals}} K_\theta [1 + \cos(n\theta - \delta)] \\
 &\quad + \sum_{\substack{\text{pairs}(i,j) \\ i < j}} \left[ \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right] \\
 &\quad + \sum_{\substack{\text{pairs}(i,j) \\ i < j}} \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}}
 \end{aligned}$$



# GULP

分子动力学

NVE、NVT 和NPT 系综

允许使用壳层模型MD

## 拟合与编辑力场

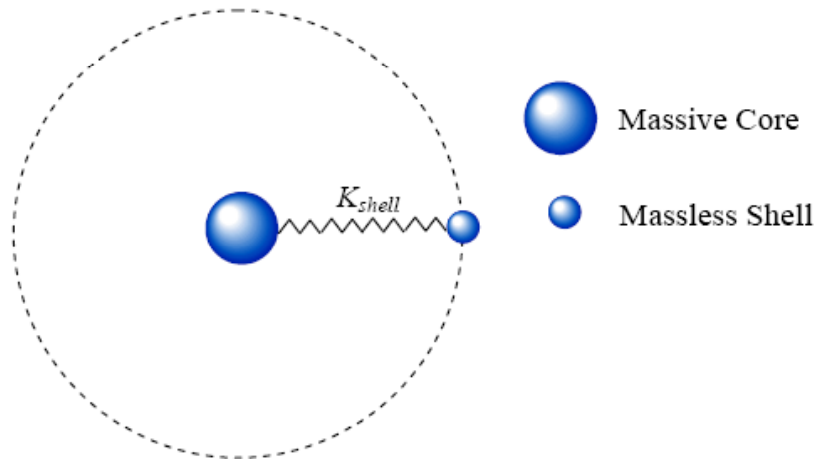
- 对弹性常数、体模量、静态与高频介电常数、晶格能、压电常数、梯度、频率、静电势以及结构的经验拟合
- 拟合时同时对壳层位置和半径的弛豫
- 弛豫拟合—与位移而不是梯度相匹配，这也意味着弛豫结构的性质也被拟合
- 同时与多个结构匹配
- 可改变电荷
- 多种壳层模型供选：二体势、三体势、四体势以及多体势

## 晶体/固态性质

- 弹性常数
- 体模量
- 杨氏模量
- 泊松比
- 剪切模量
- 压电常数
- 声子频率
- **Gamma** 振动模式的非分析修整
- 声子态密度
- 投影声子态密度
- 声子散射谱
- 零点振动能
- 熵(常体积)
- 热容(常体积)
- 静电势
- 电场
- 电场梯度
- **Born** 有效电荷
- 频率依赖的介电常数张量
- 光学性质(反射率、折射因子、介电常数、介电常数张量)

# Polarisability – The shell model

an ion is divided into a core  
(nucleus and inner electrons →



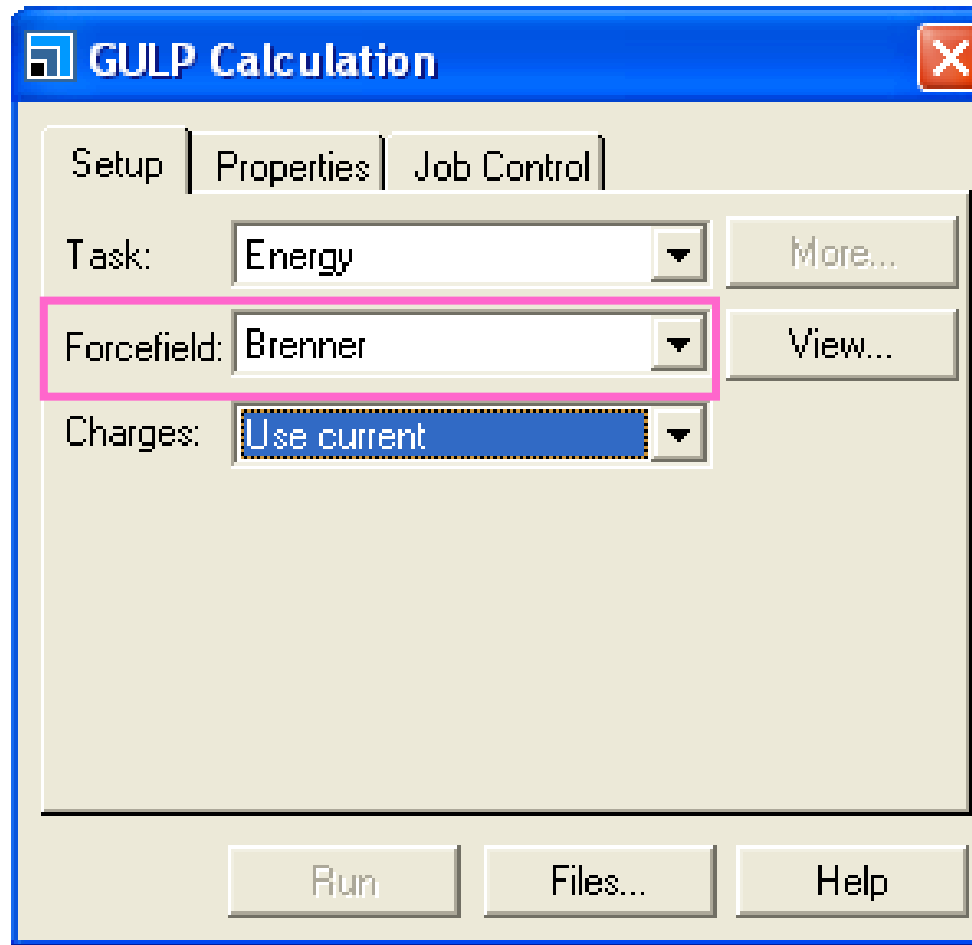
The core and shell are coulombically screened from each other, but coupled by a harmonic spring of force constant  $K_{shell}$ . If the shell charge is  $q_{shell}$ , the polarizability  $\alpha$  of the ion in vacuo is given by:

$$\alpha = \frac{q_s^2}{k_{cs}}$$

short range forces act on the shell  
Coulomb potential acts on both

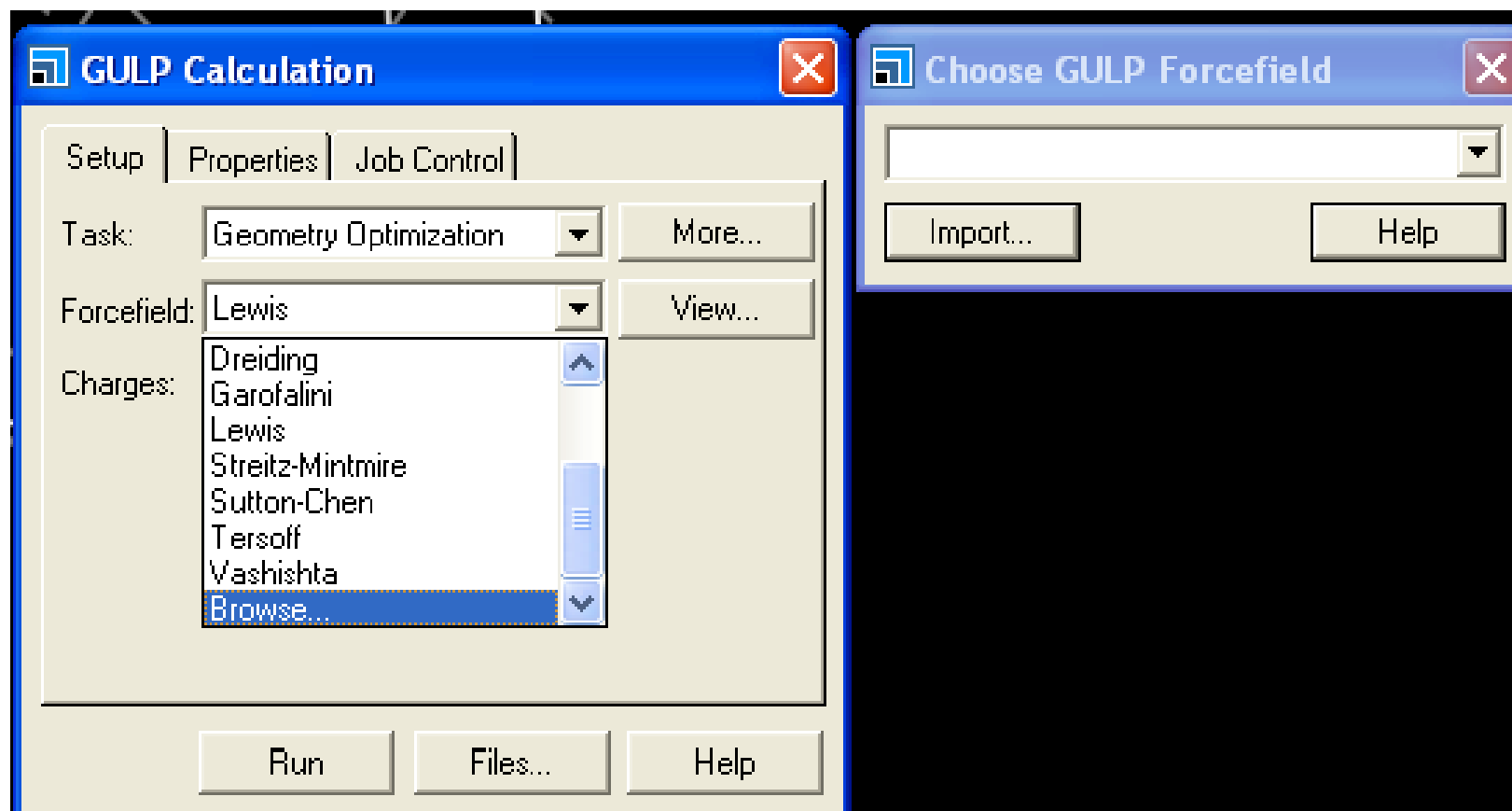
the short range forces act to damp the polarizability by effectively increasing  $K_{shell}$  →  $\alpha$  is now dependent on the environment.

# Forcefields



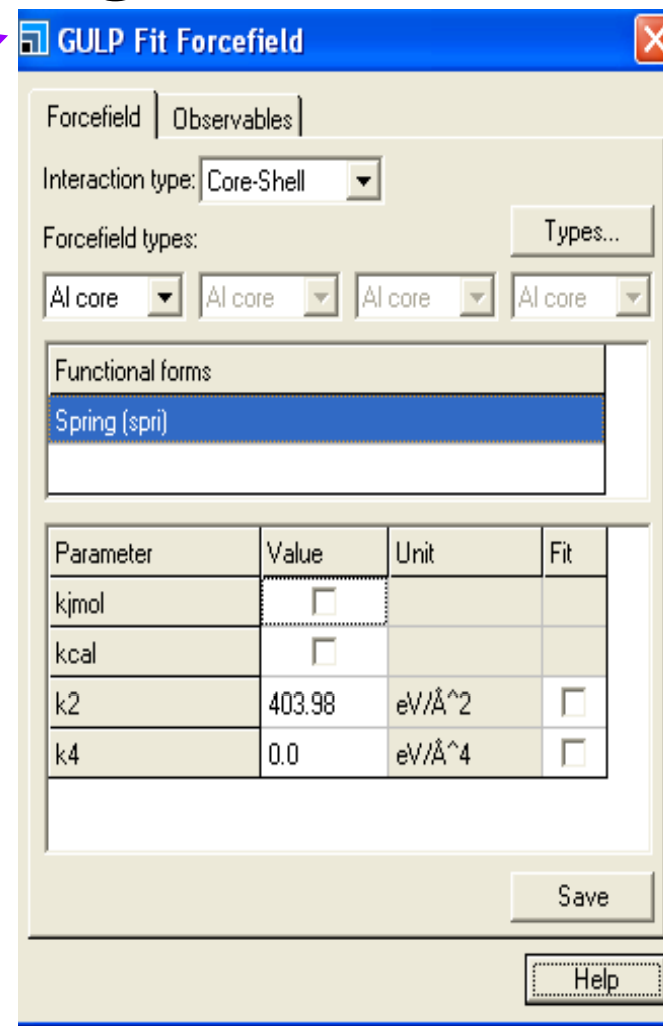
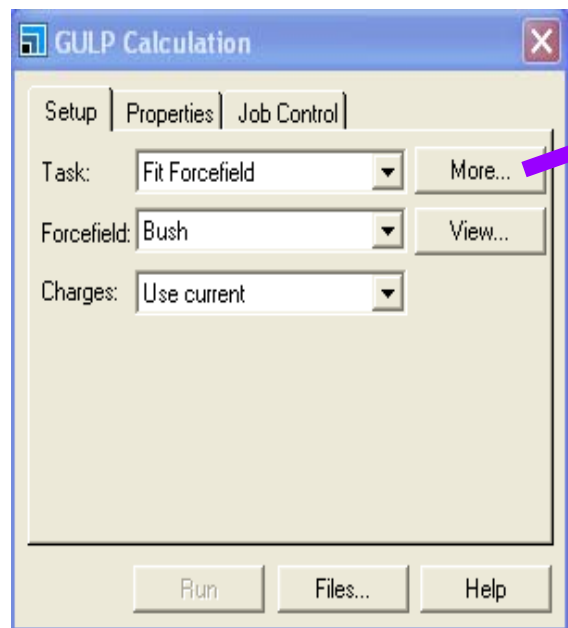
- Brenner
- Brenner1
- Bush (default)
- Catlow
- Cleri-Rosato
- Dreiding
- Garofalini
- Lewis
- Streitz-Mintmire
- Sutton-Chen
- Tersoff
- Vashishta

# You can import forcefields



If you select Browse you open **Choose GULP Forcefield**

# Force field fitting



**Forcefield:** Allows you to edit the parameters of the functional forms in the selected forcefield lib

**Observables:** Allows you to enter experimentally determined values for the parameters to be fitted in the forcefield fitting run

# Forcefield

Select your interaction type

Select your forcefield type

Select your functional form

Select the parameters you want to fit

The screenshot shows the GULP Fit Forcefield software interface. The 'Interaction type' is set to 'Two-body'. The 'Forcefield types' are set to 'Al core'. The 'Functional forms' list includes 'Buckingham (buck)' and 'Lennard-Jones (lenn)'. The 'Parameters' table shows the following data:

Parameter	Value	Unit	Fit
scale14	1.0		
A	0.0	$\text{eV} \cdot \text{\AA}^m$	<input type="checkbox"/>
B	0.0	$\text{eV} \cdot \text{\AA}^n$	<input type="checkbox"/>
rmin	0.0	\AA	
rmax	10.0	\AA	

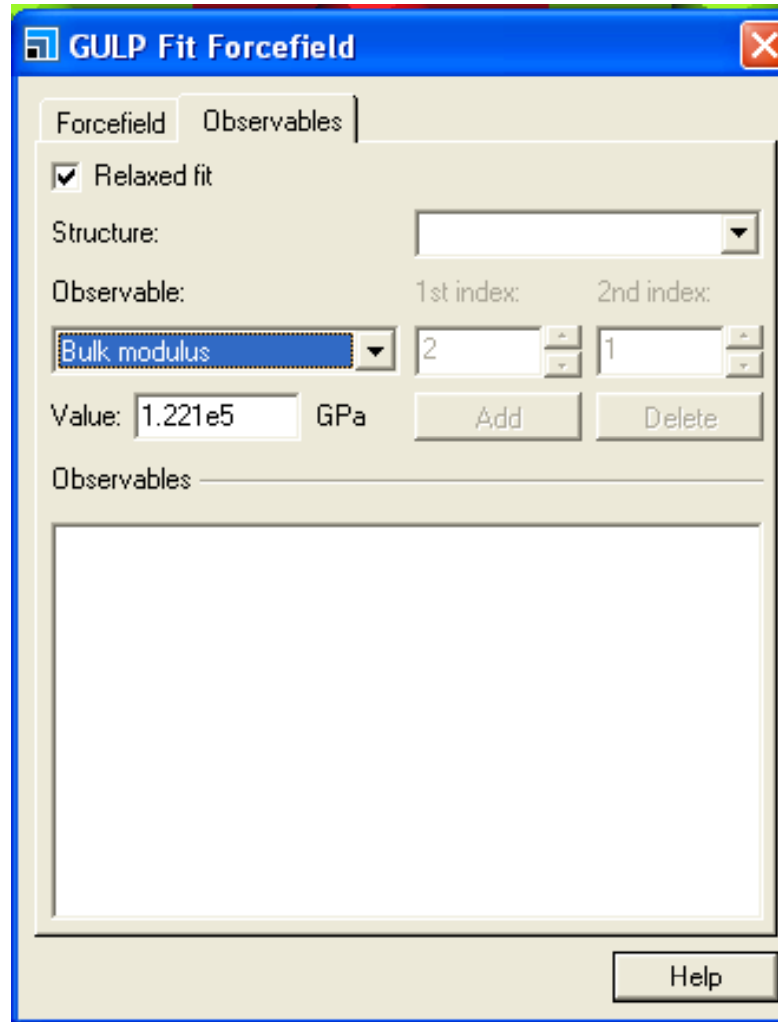
The 'Fit' column has checkboxes for 'A' and 'B'. The 'Types...' button is visible in the top right of the 'Forcefield' tab. The 'Help' button is visible in the bottom right of the 'Forcefield' tab.

GULP Forcefield Types

Type	Charge
Al core	3
H_OH core	0.426
Mg core	2
O_O2- core	0.86902
O_O2- shel	-2.86902
O_OH core	-1.426
P core	5
Si core	4

Help

# Observables



enter experimentally determined values

Relaxed fit: When checked, relax fitting, if unchecked, simultaneous fitting

Structure: Select reference structures

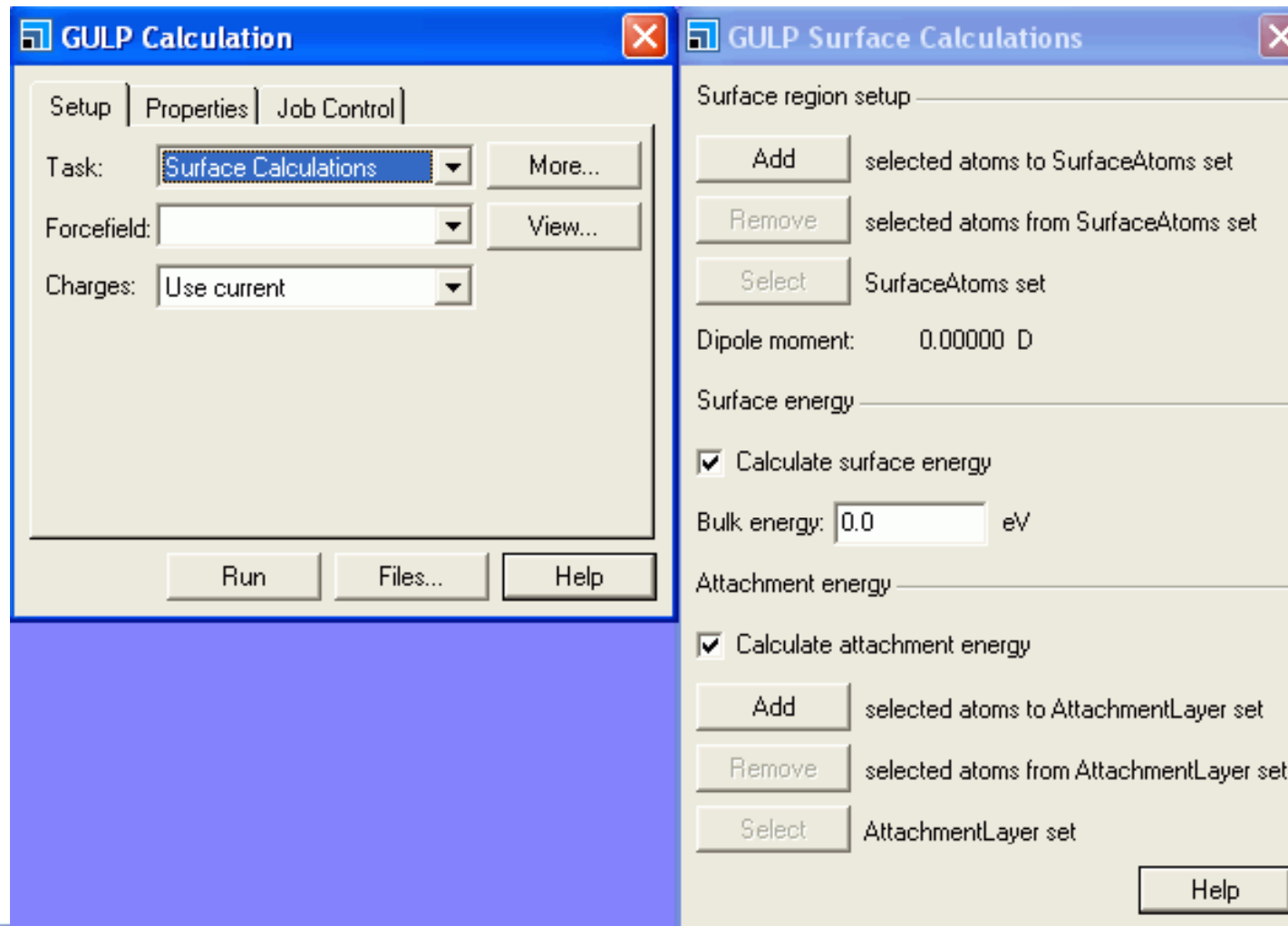
Observable: Available options are:  
Fit to structure, Bulk modulus, Shear modulus, Total energy, Vibrational frequency, Refractive index: static or high freq, Piezoelectric constant, Dielectric: static or high freq., Elastic constant

Value: Specify the experimentally determined value of the selected observable for the specified structure.



# Surfaces

# Surface Calculations



# Surface Calculations

- **Surface energy calculations:**

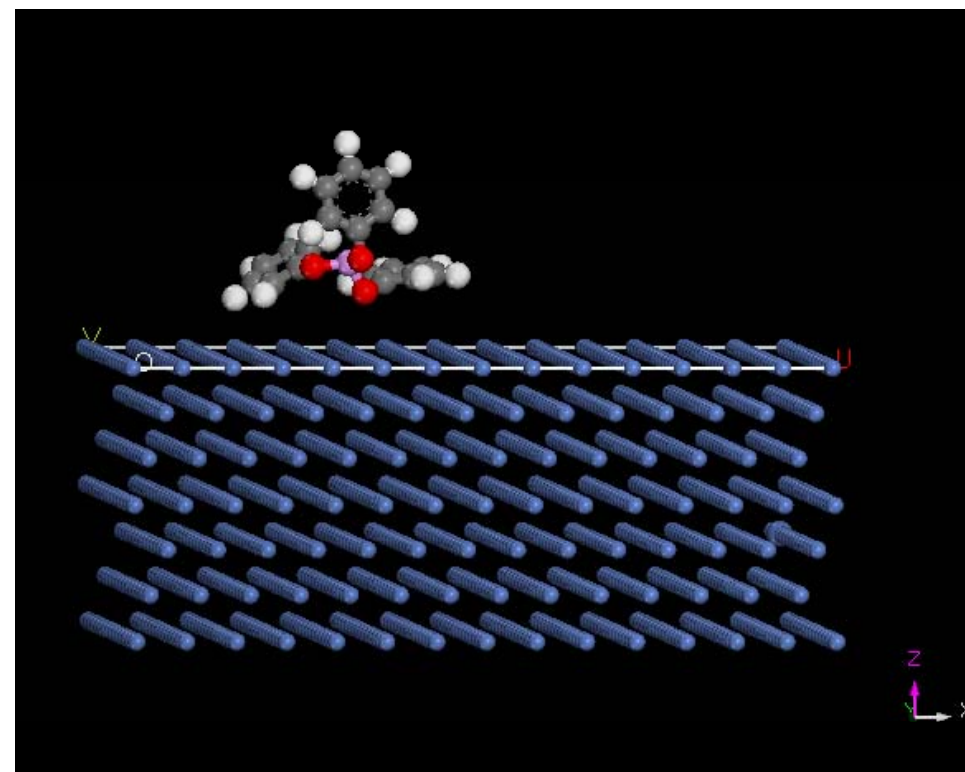
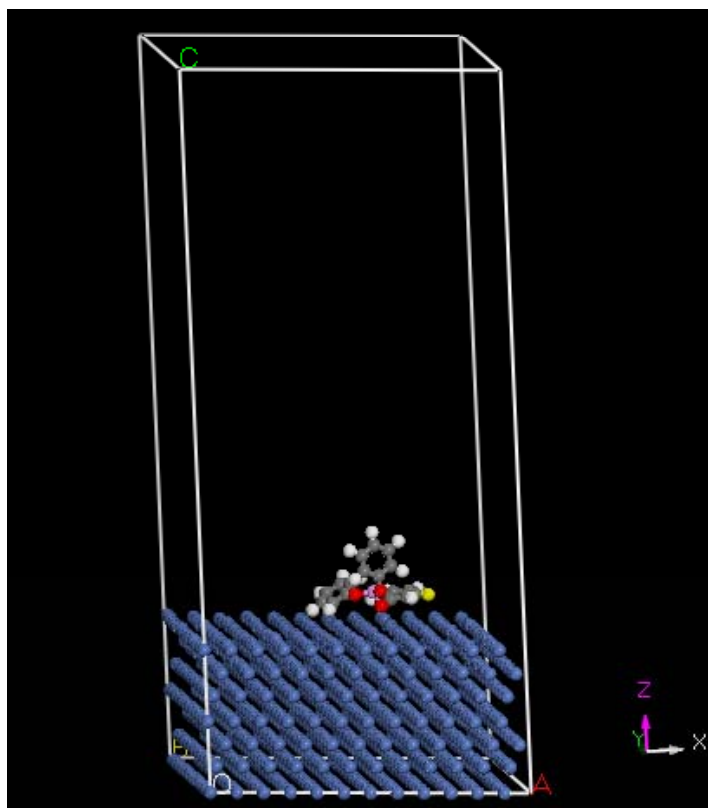
surface energy = thermodynamic penalty for cleaving a surface from a bulk material

- **Attachment energy calculations**

attachment energy = quantifies the energy associated with the addition of a stoichiometric layer of material onto the surface cut

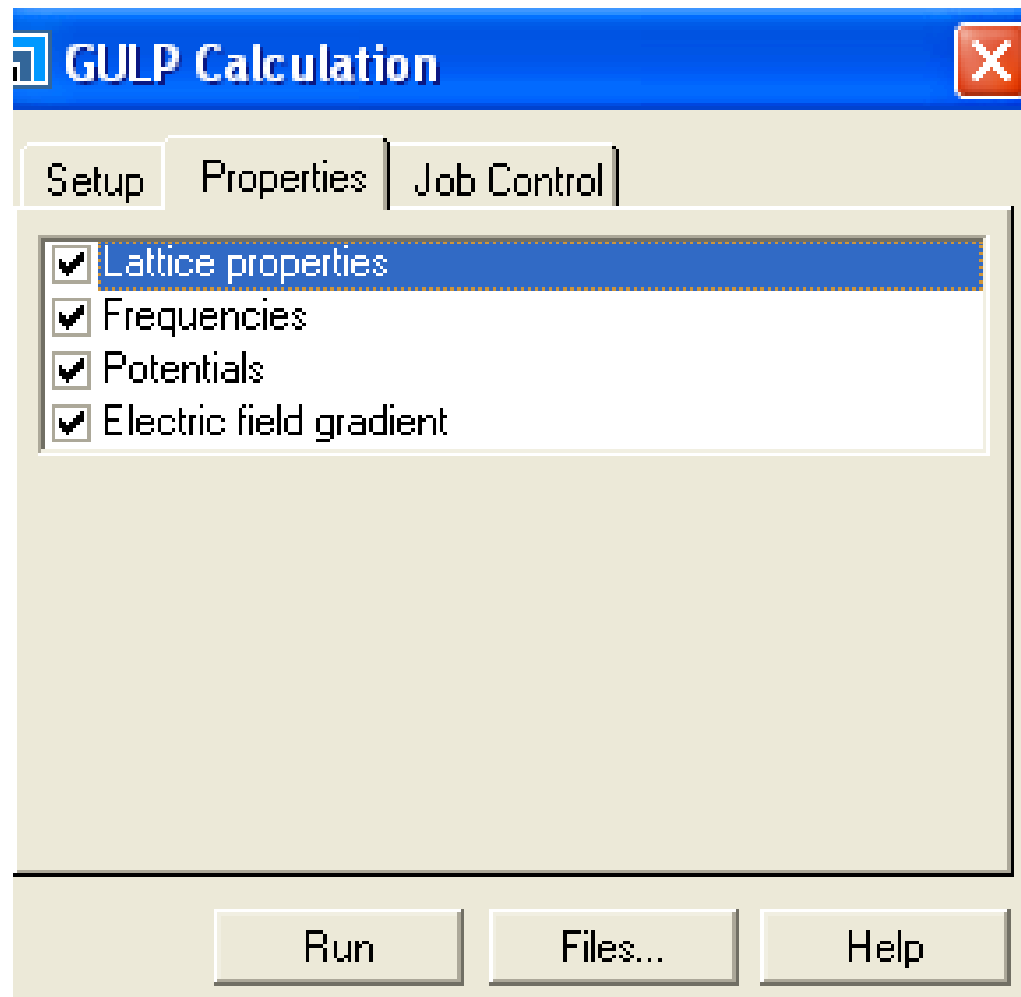
# Modelling Surfaces

- Two Methods:
  - Creating Slabs within 3D periodic cells
  - Modelling with 2D periodic cells (2D periodic boundary conditions parallel to the interface)



# Properties

# Properties within GULP



# Lattice Properties

For an optimized bulk structure, it is possible to calculate the second derivatives with respect to both internal and external strains. A number of properties that are a function of the second derivatives and play an important role in describing the response of the lattice to different types of perturbation can then be derived:

- Elastic constants
- Dielectric constants
- Piezoelectric constants
- Electrostatic potential, electric field, and electric field gradients
- Born effective charges
- Optical properties
- Phonons

# Elastic Constants

## Elastic constant tensor

Describe the mechanical hardness of the material with respect to deformation

## Bulk and shear moduli

Like the elastic constant tensor, the bulk ( $K$ ) and shear ( $G$ ) moduli contain information regarding the hardness of a material with respect to various types of deformation



# Elastic Constants

## Young's moduli and Poisson's ratio

When a uniaxial tension is applied to a material, then the lengthening of the material is measured according to the strain. The ratio of stress to strain defines the value of the Young's modulus for that axis

The Poisson ratio measures the change in a material at right angles to the uniaxial stress. Formally, it is defined as the ratio of lateral to longitudinal strain under a uniform, uniaxial stress.

## Acoustic velocities

The acoustic velocities are key quantities in the interpretation of seismic data.

# Dielectric Constants

static and high frequency dielectric constants;

Static: all degrees of freedom of the crystal, both nuclear and electronic, are able to respond to the electric field and, therefore, to provide screening

High frequency limit: oscillation is greater than the maximum vibrational frequency of the material and only the electrons are able to respond to the perturbation fast enough

The refractive index can be calculated:

$$n = \sqrt{\epsilon}$$

# Piezoelectric constants

govern the correlation between strain in a material and applied electric field for non-centrosymmetric materials

the polarization can be induced by a given strain or the stress/strain can be induced by an applied electric field

GULP calculates both the piezoelectric stress constants,  $d$ , and the piezoelectric strain constants,  $e$

# Electrostatic potential

The electrostatic site potential is a measure of the Coulomb interaction per unit charge experienced by an ion at a given position in space:

$$V_i = \sum_{j=1}^N \frac{q_j}{r_{ij}}$$

The electrostatic energy

$$U^{electrostatic} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i V_i$$

# Electric field gradient (EFG)

The second derivatives of  $V$

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}$$

Transform to principal tensor  $\rightarrow$  the principal components

$$V_{xx}, V_{yy}, V_{zz} \quad |V_{zz}| > |V_{yy}| > |V_{xx}|$$

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$$

Asymmetry parameter, which can be important in the interpretation of solid-state NMR data

# Born effective charges

The quantification of the charges associated with atoms/ions has been always a problem

Mulliken: overlap density is apportioned equally to both nuclear centers

Bader: partitioning electron density

Born effective charge: response of the dipole moment (can be calculated!) of the system with respect to perturbations

$$q_i^{Born} = q_i^{core} \delta_{\alpha\beta} - \left( D_{core-shell} D_{shell-shell}^{-1} q^{shell} \right)_i$$

core charge of the ion

response of all the shells present to the atomic displacement of atom  $i$

# Phonons

A molecule has  $3N - 6$  vibrational modes (or  $3N - 5$  for a linear system)

An infinitely perfect 3D solid has an infinite number of **phonons**,  $3N$  phonons per k-point

Phonons are the quanta of Sound

The lowest three modes represent the so-called **acoustic branch**, which is zero at  $k = 0,0,0$  (i.e. the center of the Brillouin zone of the G-point).

To calculate the vibrations or phonons of a system, the starting point is the force constant matrix:

$$F_{\alpha\beta}(k) = \sum_R \frac{\partial^2 U}{\partial \alpha \partial \beta} \exp(i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{R}))$$

# Phonons

GULP is mainly intended for studies of large and complex systems where phonon dispersion is usually irrelevant;

They are used together with oscillator strengths to generate optical spectra;

They also play a role for fitting potentials



# Optical Properties

The dielectric constant may also be calculated as an explicit function of the frequency of an applied field,  $\omega_f$ . In order to determine this, it is first necessary to calculate the oscillator strength,  $\Omega$ , for each vibrational mode based on the Born effective charges and the eigenvector,  $e$ , for that mode :

$$\Omega_{\alpha\beta} = \left( \sum_{i=1}^N \frac{q_{i\alpha\gamma}^{Born} e_{i\gamma}}{m_i^2} \right) \left( \sum_{i=1}^N \frac{q_{i\beta\gamma}^{Born} e_{i\gamma}}{m_i^2} \right)$$

The dielectric constant at the applied field is then given by:

$$\epsilon_{\alpha\beta}(\omega) = \epsilon_{\alpha\beta}^{\infty} + \frac{4\pi}{V} \sum_m \frac{\Omega_{\alpha\beta}^m}{\omega_m^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega}$$

# QMERA特性描述

Solutions for Discovery

创腾科技有限公司  
NeoTrident Technology Ltd.

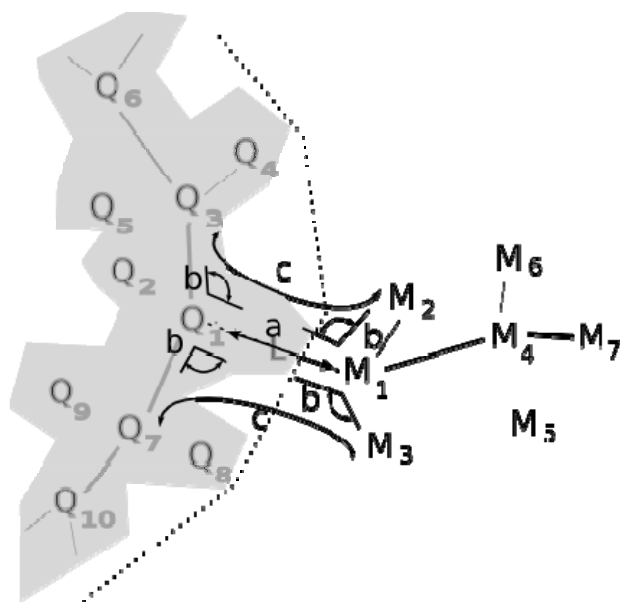
# 能量的计算

Subtractive – entire system needs MM

$$E_{\text{tot}}^{\text{sub}} = E_{\text{MM}}(\text{S}) + E_{\text{QM}}(\text{C}) - E_{\text{MM}}(\text{C})$$

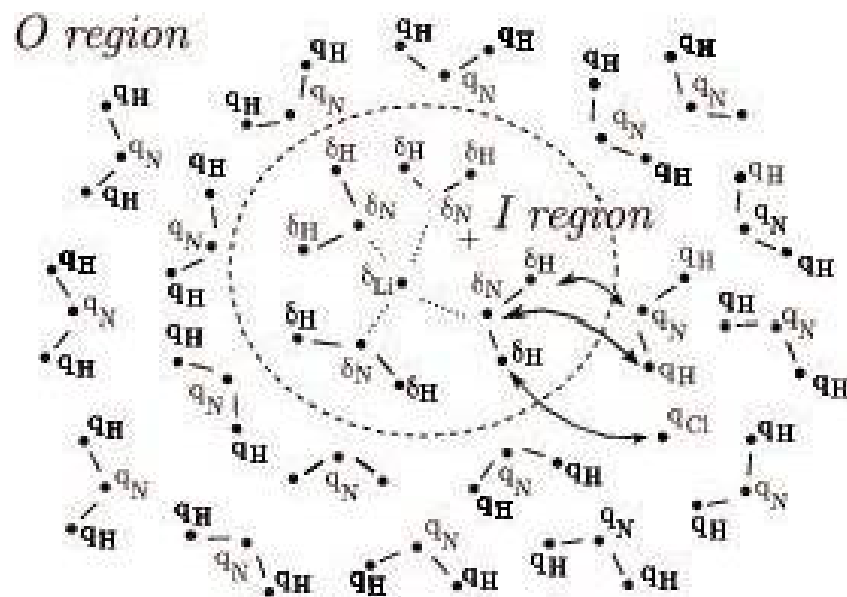
Additive – QM and MM considered complementary

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{QM}}(\text{I} - \text{L}) + E_{\text{MM}}(\text{O}) + E_{\text{MM}}(\text{cb})$$



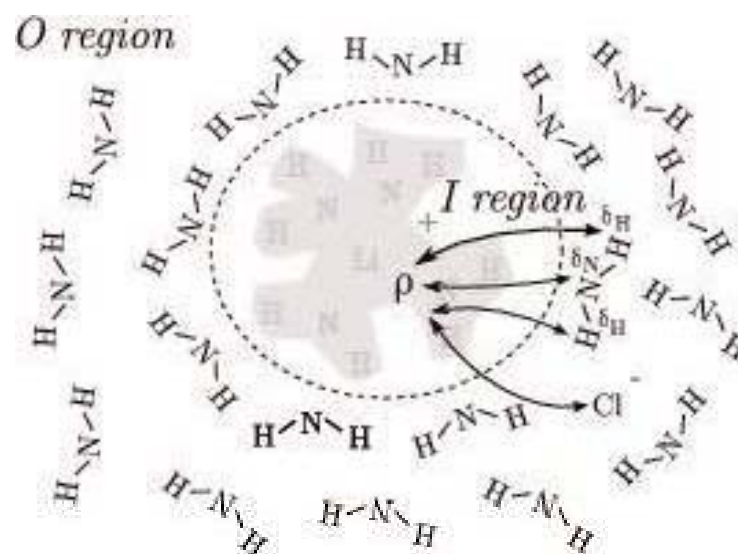
# QM和MM区域间的耦合

mechanical



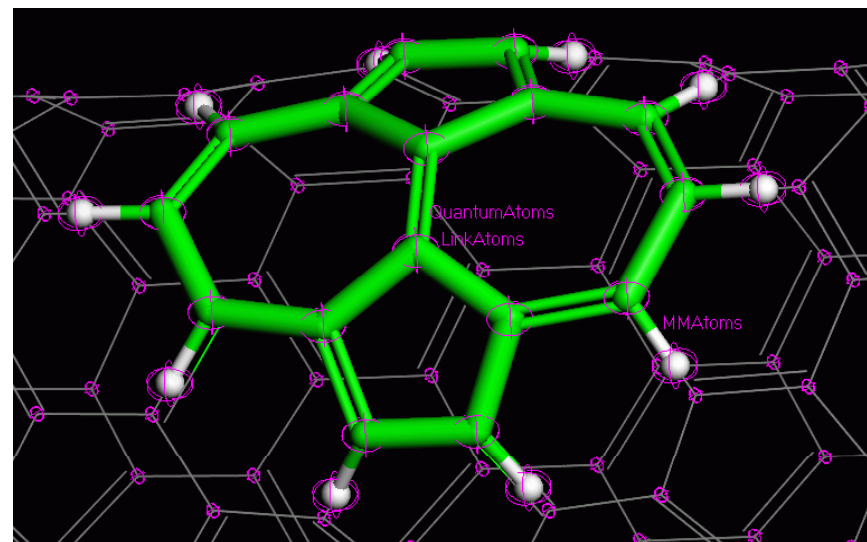
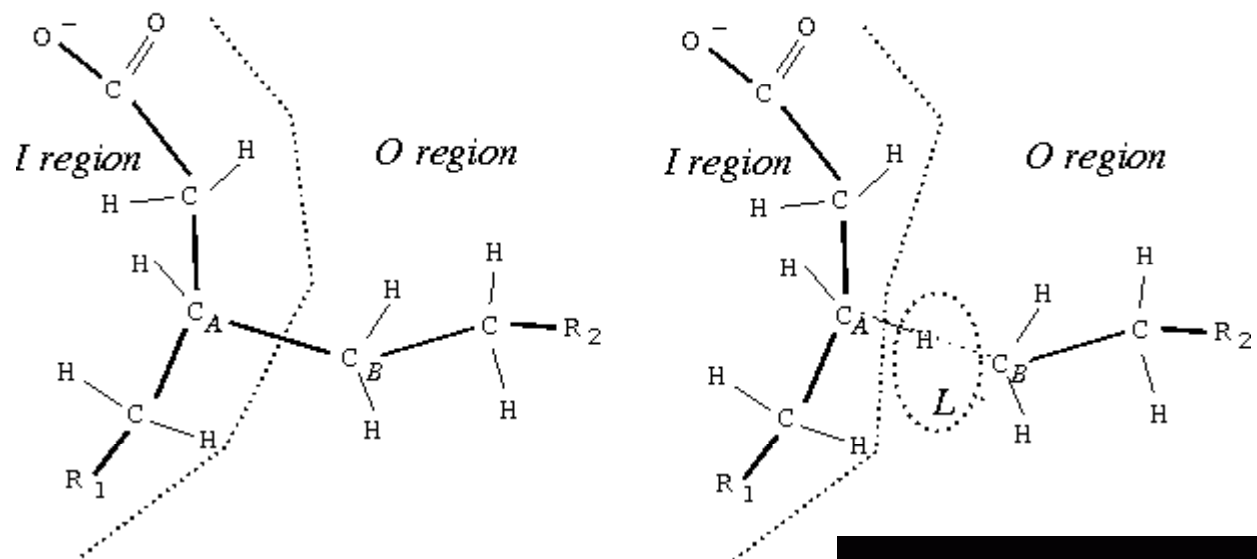
0 charges **interact** with I charges

electronic



0 charges **polarize** I+L density

# QM和MM区域间化学键的处理



---

# Reflex

Solutions for Discovery

创腾科技有限公司  
NeoTrident Technology Ltd.

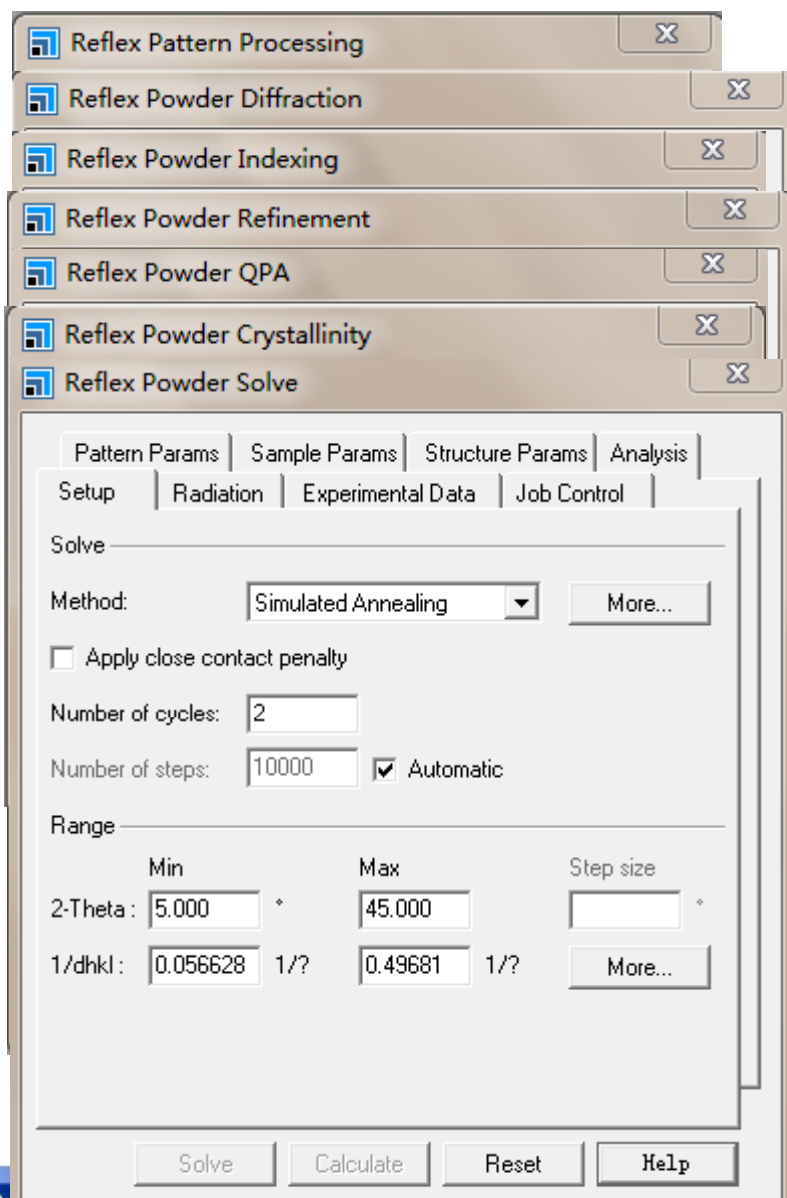
# Reflex Plus

- 处理包含X射线衍射，中子衍射以及电子衍射在内的粉末衍射图谱
- 具有ITO, TREOR, DICVOL以及XCELL在内的多种指标化方法
- 具有Pawley修正方法
- 利用蒙特卡洛模拟退火法确定Rietveld修正的初始结构
- Rietveld修正中可以利用力场引入对能量的考量，有助于轻原子位置的确定

## 其研究领域包括：

- 粉末衍射图谱的获取与指标化
- 晶体结构的修正
- 混和物相分析
- 结晶度分析

# Reflex Plus : 基本任务

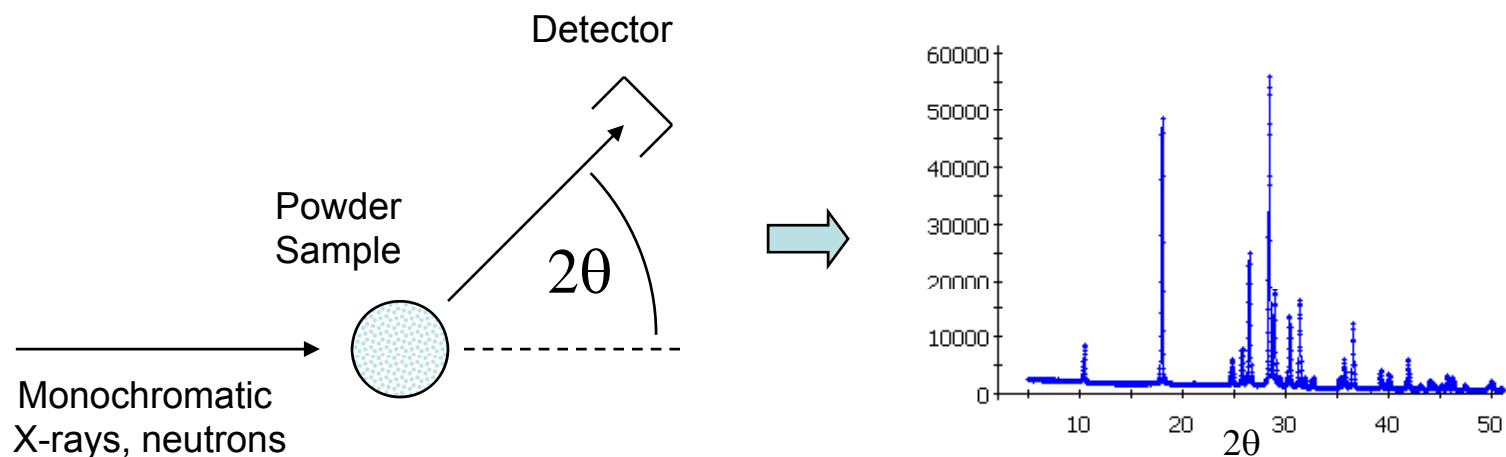


粉末衍射图谱的处理  
根据结构获取衍射图谱  
粉末衍射图谱的指标化  
晶体结构修正  
混和物相分析  
结晶度分析  
蒙特卡洛退火法确定rietveld修  
正的初始结构



## 粉末衍射

$$I(hkl) = \left| \sum f_n(hkl) \exp(-2\pi i [h x_n + k y_n + l z_n]) \right|^2$$



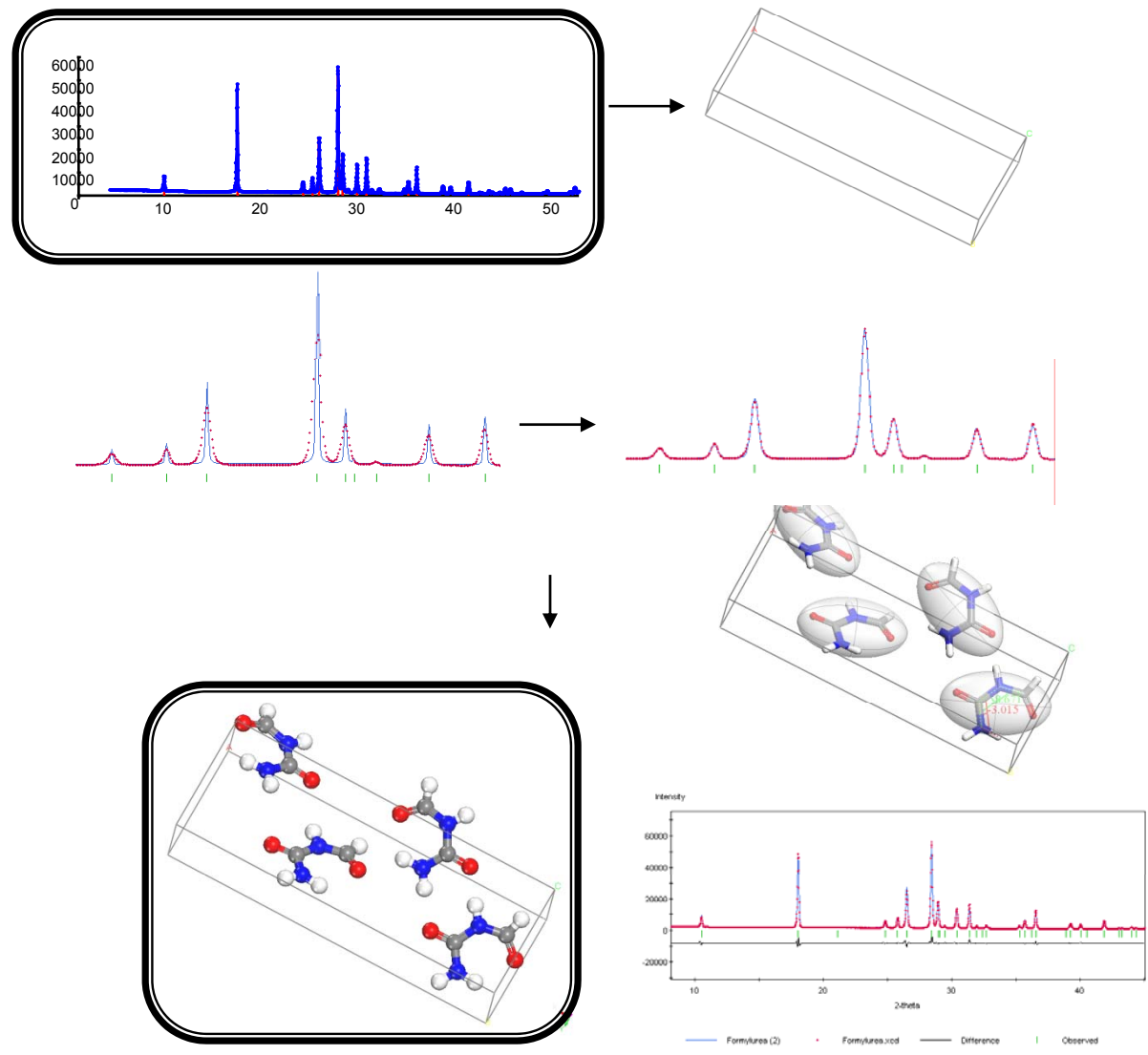
衍射峰位置

→ 晶胞参数

衍射峰强度

→ 原子位置

# 晶体结构确定的一般过程



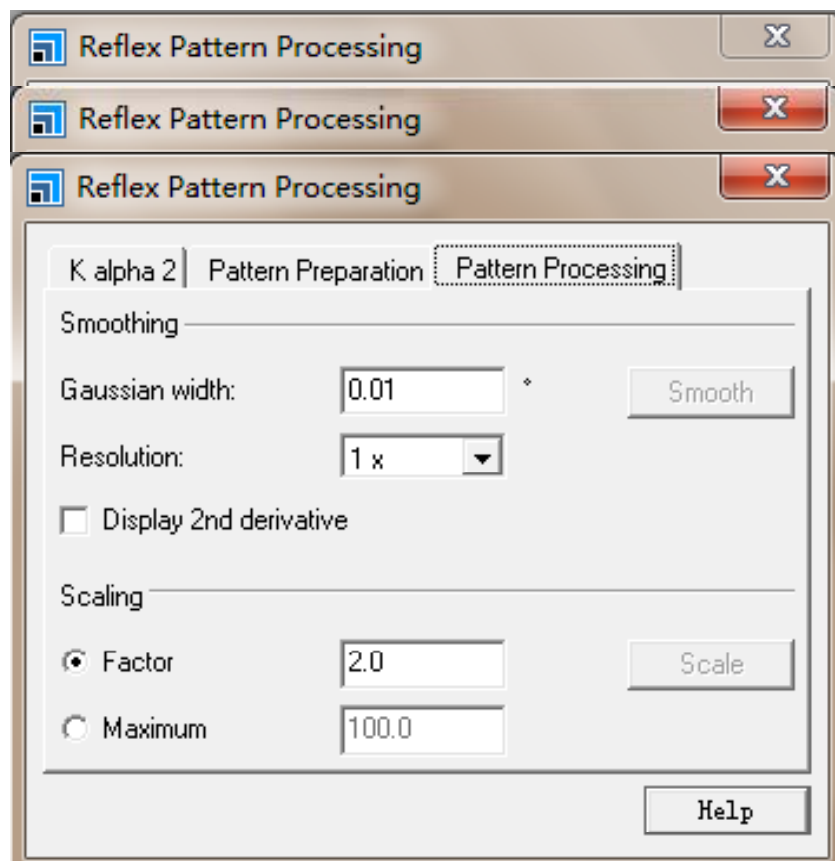
Indexing

Pawley Refinement

Global Optimization

Rietveld Refinement

# Reflex Plus的参数设置



## 粉末衍射图的处理

### $K\alpha_2$ 的处理

**Radiation:** 靶材的选择(Source)  
 $K\alpha_2$ 波长, 强度设定

**$K\alpha_2$  stripping:** 去除 $K\alpha_2$ 衍射峰

准备衍射图(Pattern Preparation)

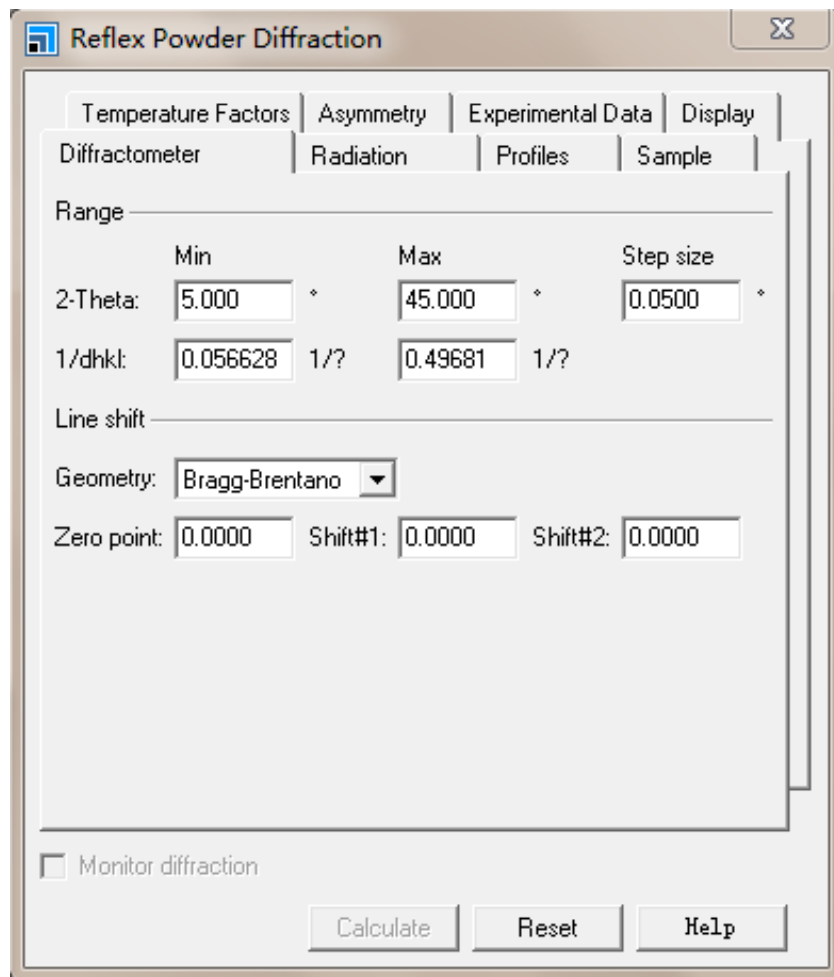
插值(Interpolation)

去除背底(Background)

衍射图的处理(Pattern Processing)

平滑处理(Smoothing)

# Reflex Plus的参数设置



## 粉末衍射图的获取

**Diffractometer**

衍射仪的设置

**Radiation**

衍射类型的选择和设置

**Profiles**

峰形函数的选择和设置

**Sample**

样品相关参数设定

**Temperature Factor**

温度因子的设定

**Asymmetry**

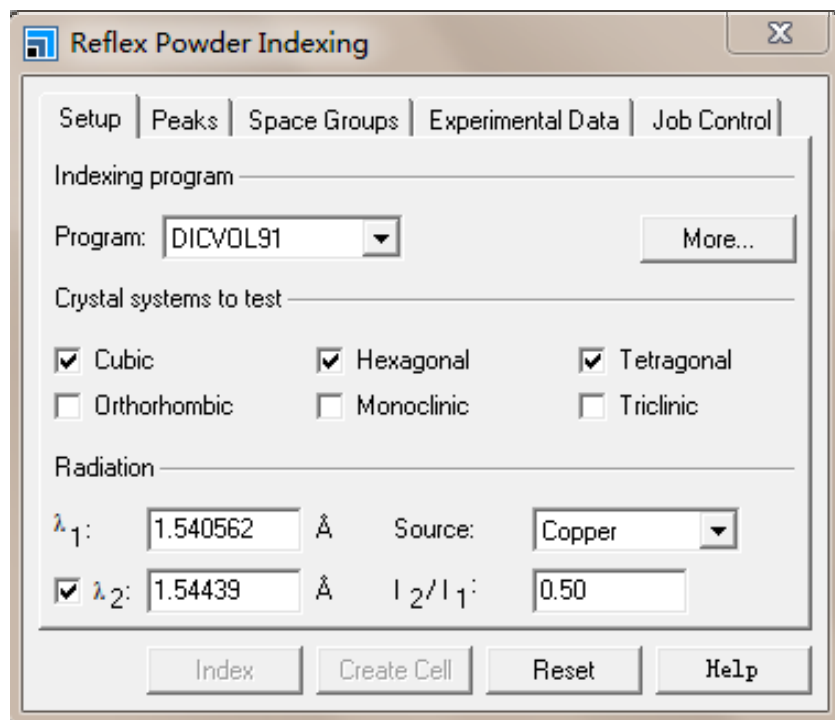
非对称函数的选择和设置

**Experimental Data**

实验粉末衍射图谱的选择

# Reflex Plus的参数设置

## 粉末衍射图的指标化



### Program

指标化程序

ITO

DICVOL

TREOR

XCELL

### Crystal systems to test

选择指标化所涉及的晶系

### Radiation

X射线的设定

# 粉末衍射图的指标化

## ITO

ITO适用于低对称性的晶体(正交晶系及以下), ITO要求输入的衍射线的条数不得少于20条, 而且最好是30-40条。

## DICVOL

DICVOL是一个通过二分原理实现穷举过程的指标化程序, 在给定的晶胞参数的范围内, 按晶系对称性从高到低的逐一进行穷举, 这样只要输入的数据有解, 那么正确的解就不会丢失。DICVOL对输入数据的要求很高, 不能含有任何过多的杂质衍射峰, 同时输入衍射线的数目最好在20条左右。DICVOL在进行三斜晶系试探求解时速度较慢。

## TREOR

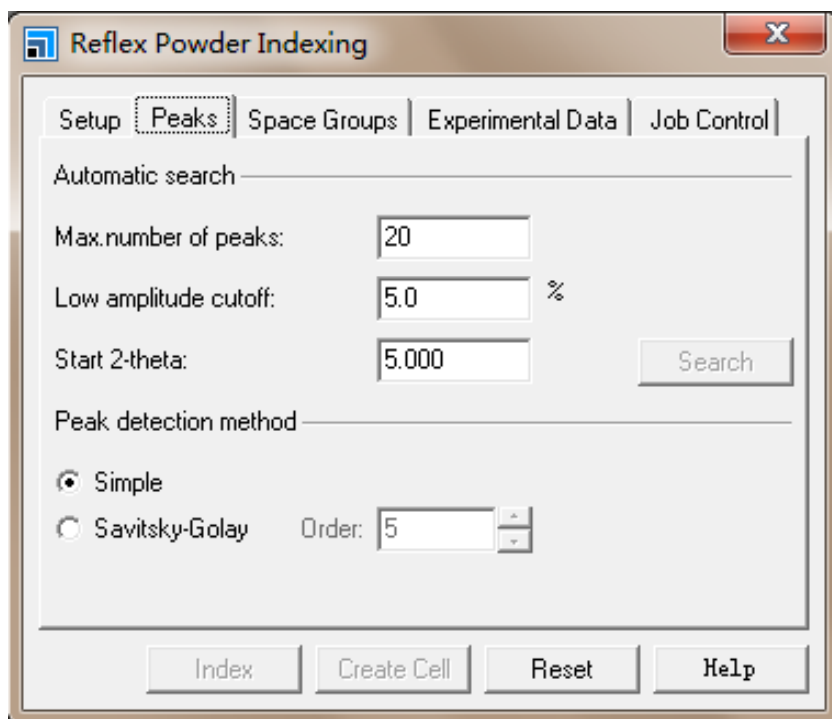
TREOR是一个以自试差法为原理的指标化程序, TEROR对数据的要求并不严格, 可以允许有一定量的杂质衍射峰出现, 对输入的衍射峰数目要求也不高, 当然最好在25条左右, 而且不能少于7条。TEROR对高对称性晶系的解析, 其准确性和可靠性都非常高。当然, TEROR也可以对低对称性晶系求解, 而且速度比DICVOL要快得多, 但显然不能象DICVOL一样保证包含正确的结果。

# 粉末衍射图的指标化

## XCELL

**XCELL** 是一种新的，强大的指标化程序。它利用对称性消光规律加速指标化，并在所有空间群中搜索可能的指标化结果，并且按照对称性由高到低的顺序寻找。**XCELL**与**DICVOL**类似，同样是通过二分原理实现穷举过程的指标化程序，但是其效率更高，而且对于衍射图谱的要求相对较低，使用者可以通过设置杂质误差的等级(**impurity tolerance level**)指定允许的最大未指标化衍射峰的数目。此外，利用**XCELL** 进行指标化，还会自动考虑零点漂移，而且所有指标化结果都会进行优化比较以给出相应的品质因子(**figure of merit**)。对于细长和扁平的晶胞**XCELL**也能够较好的处理。

# Reflex Plus的参数设置



## 粉末衍射图的获取

### 衍射峰的选取(Peaks)

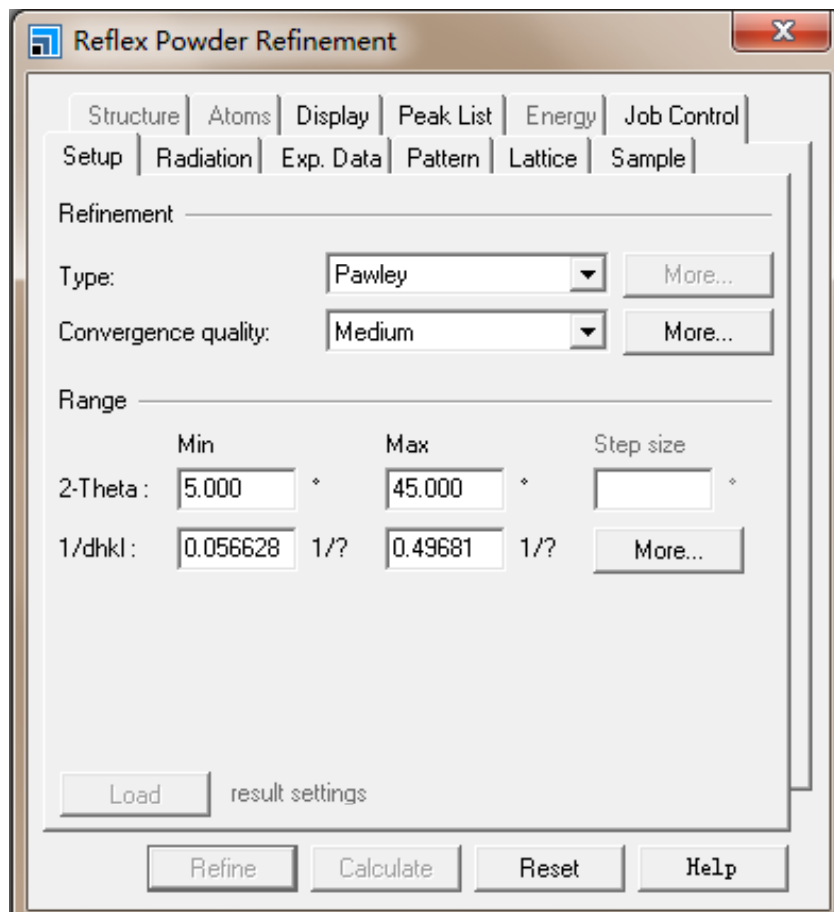
可以利用程序自动选取(Automatic search)  
总共选取衍射峰的数目(Max. number of peaks)  
所选取衍射峰的强度必须高于最强峰的百分数  
(Low amplitude cutoff)  
起始2theta角(Start 2-theta)

选择衍射峰的方法(Peak detection method)  
基本方法(Simple)  
Savitsky-Golay方法

空间群的确定(Space Groups)  
需要先做Pawley修正



# Reflex Plus的参数设置



## 晶体结构修正

设定(Setup)

修正方法的选定 (Type)

**Pawley**

**Rietveld**

**Rietveld with energy**

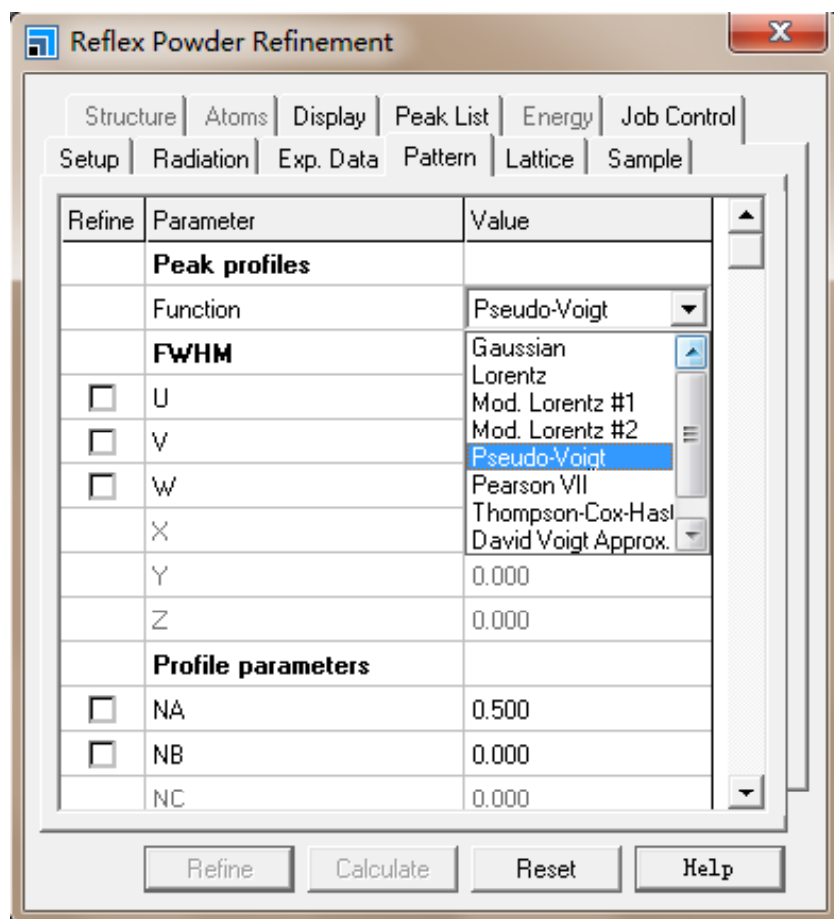
**Pareto optimization**

衍射图谱的设定(Range)

**Pawley**方法能够修正衍射峰的强度，晶胞参数，峰形函数以及背底函数的参数以及零点漂移

**Pawley**修正能够确认指标化结果，提供衍射峰的强度数据以确定空间群，为**Rietveld**修正提供峰形函数，背底函数以及零点漂移的初始参数

# Reflex Plus的参数设置



## 晶体结构修正

拟合衍射图的相关设定(Pattern)

峰形函数(Peak profile)

峰形函数的选择(Function)

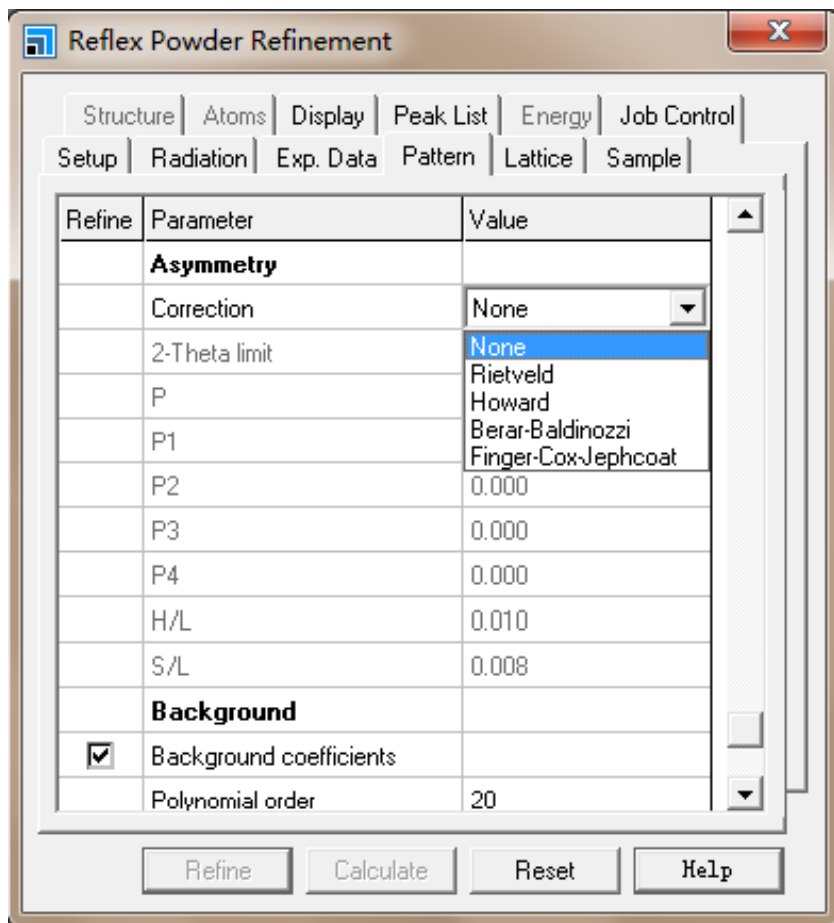
- Gaussian
- Lorentz
- Mod.Lorentz 1
- Mod.Lorentz 2
- **Pseudo-Voigt**

$$pV = \eta L(H_K) + (1 - \eta)G(H_K)$$

$$\eta(\theta) = N_A + N_B 2\theta$$

- Pearson VII
- Thompson-Cox-Hastings
- David Voigt Approx.
- Tomandl pseudo-Voigt

# Reflex Plus的参数设置



## 晶体结构修正

非对称修正函数的选择(Correction)

**Rietveld**

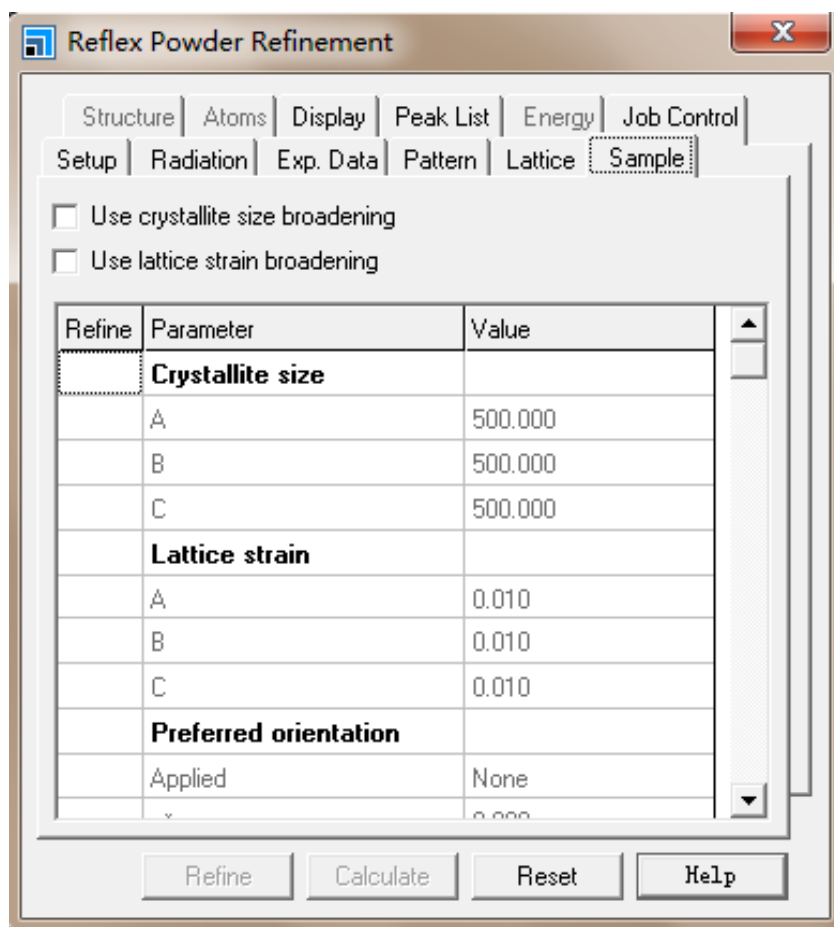
**Howard**

**Berar-Baldinozzi**

**Finger-Cox-Jephcoat**

背底函数(Background)

# Reflex Plus的参数设置



## 晶体结构修正

来自样品的影响(Sample)

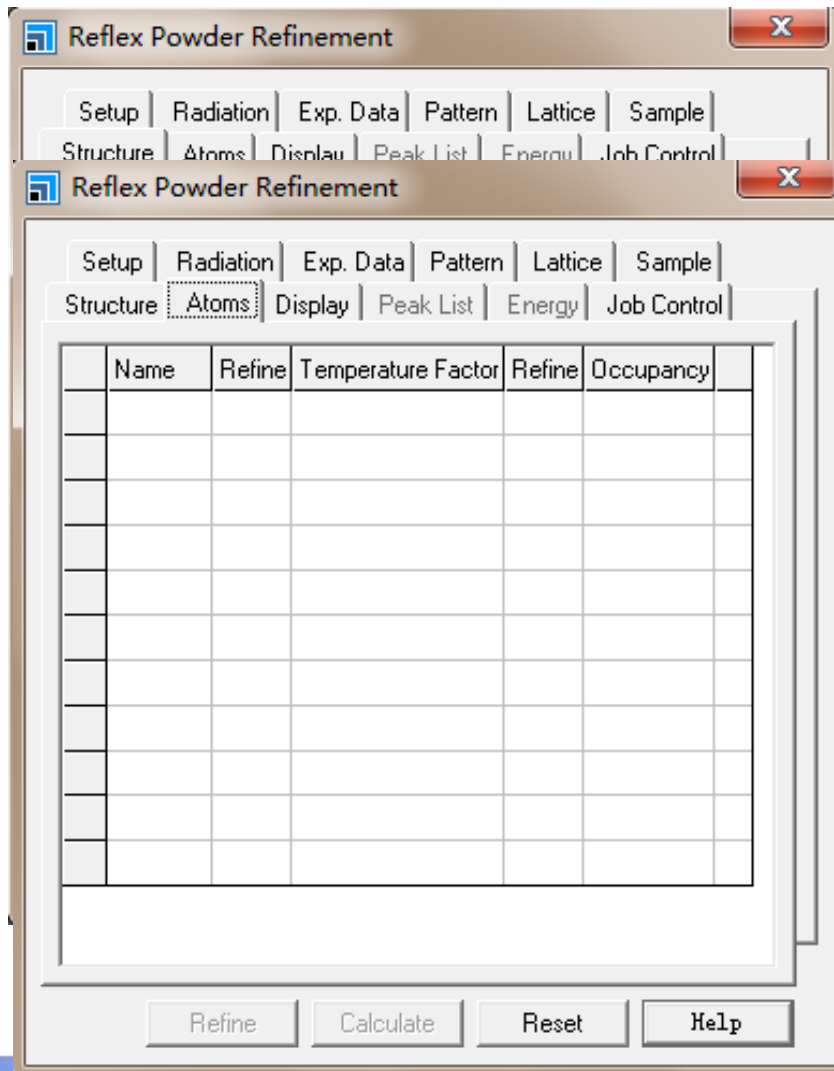
晶粒尺寸的影响(Crystallite size)

晶格内应力的影响(Lattice strain)

择优取向的影响(Preferred orientation)

温度因子的影响 (Temperature factor)

# Reflex Plus的参数设置



## 晶体结构修正(Rietveld)

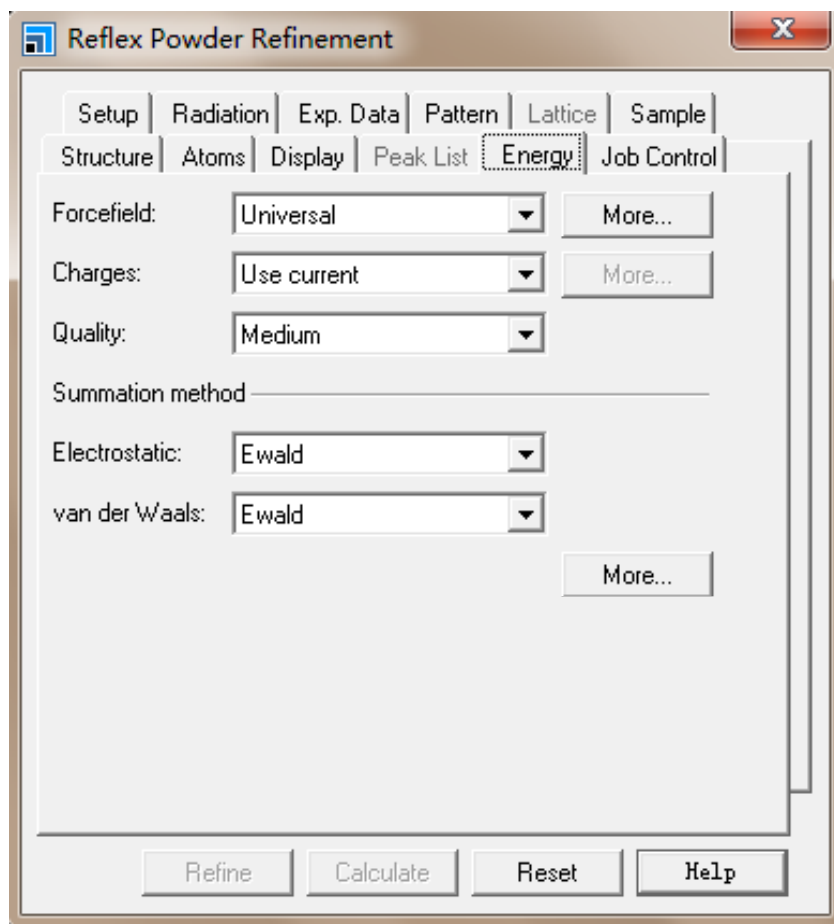
结构相关的修正(Structure)  
修正原子位置

## 原子相关参数的修正(Atom)

温度因子(Temperature Factor)  
占位率(Occupancy)

# Reflex Plus的参数设置

## 晶体结构修正(Rietveld with energy)



选择力场类型(**Forcefield**)

电荷的设定(**Charge**)

计算精度(**Quality**)

非键相互作用的加和方法

(**Summation method**)

静电相互作用(**Electrostatic**)

范德瓦尔斯力(**van der Waals**)

# Amorphous cell构建复杂无定形模型并预测关键性质

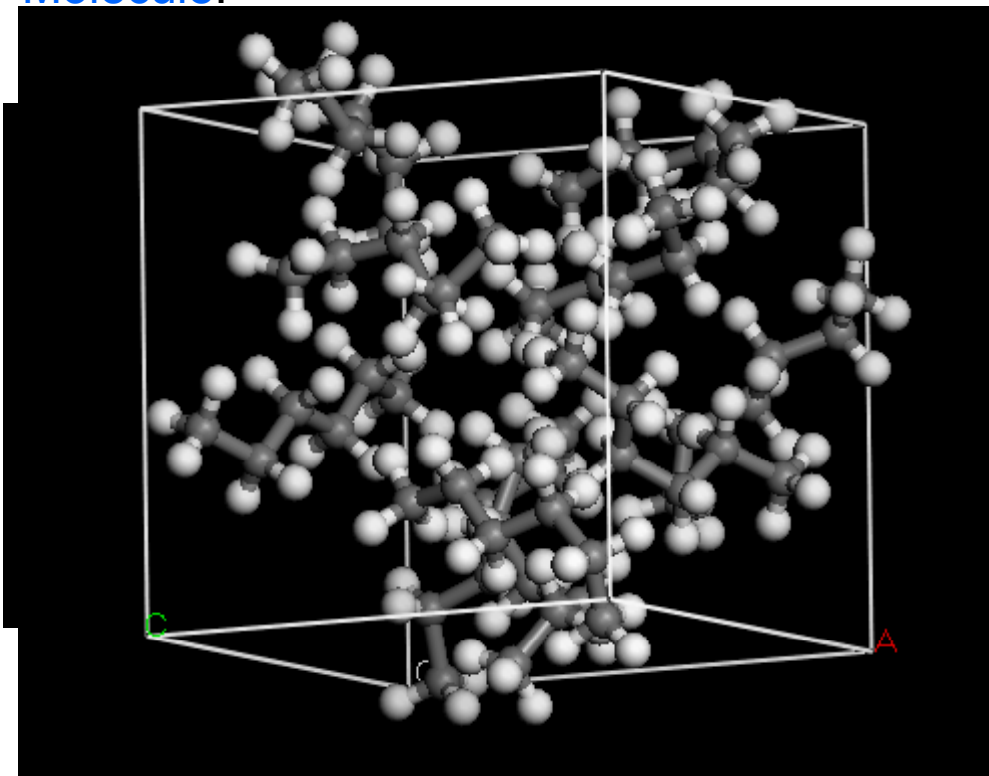
- 支持多种分子力场
- 可研究配比或者溶剂的影响
- MC法建模
- 一般与Discover和Forcite Plus连用

其研究领域包括：

- 内聚能密度/溶解性参数
- 基于动态轨迹的分子及分子链的所有的几何性质
- 构象统计研究端距和回旋半径
- 原子-原子对和取向相关函数
- X光或中子散射曲线
- 气体/小分子的扩散率
- 红外光谱和偶极相关函数
- 弹性强度系数
- 表面性质
- 研究润滑剂及润滑能力的限制性剪切模拟
- 研究电极化和绝缘体行为的Poling法

# Amorphous cell中实现了建立更加复杂的模型

Molecule:



Cell parameters

Select whether to use 2 dimensions (Specify a, b) or a single dimension (Specify c) with assigned values.

Amorphous Cell Construction

Construct | Liquid Crystal | Preferences | Setup

Constituent molecules

Number	Molecule
10	Sketch 2

Add  
Delete

Temperature (K)  Cell type  Number of configurations

Density

Target density of the final configurations:  g/cc

Ramp density from an initial value of:  g/cc

Cell parameters (Angstrom)

a:  b:  c:

Refine configurations following construction

Build a nematic liquid crystalline phase

Construct Files... Help



## Forcite Plus是先进的分子力学和分子动力学模拟程序

- 支持多种分子力场
- 对各种体系均适用
- 随着计算机软硬件的发展，近年来备受重视

### 其研究领域包括：

- 计算径向分布函数，取向关联函数和散射曲线
- 测量距离、角度和旋转半径的分布
- 给出特定成分的浓度曲线
- 绘制温度、压力、体积、应力以及单胞参数
- 给出分子力学和分子动力学模拟的势能及其组成项、动能和总能量值
- 材料力学性质研究
- 计算偶极相关函数
- 大量分子体系的内聚能密度和溶解性参数
- 对于估算自扩散系数的均方位移和速度相关函数
- 在学习表中观察并绘制轨迹数据

按任意性质排序，如，按能量排序，找到最低 能量构型

# 分子力学与力场原理介绍

## 分子力学方法

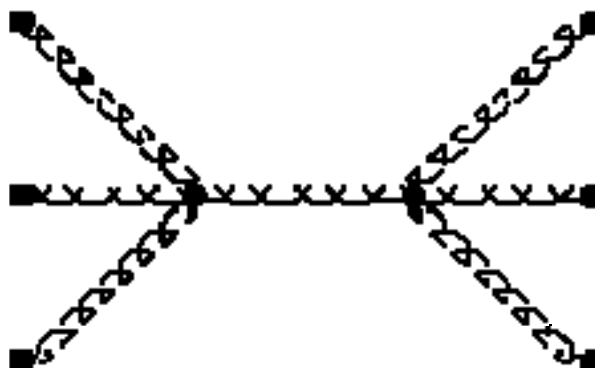
- n 使用球和弹簧来描述原子之间所成的共价键
- n 包括非键**Van der Waals**作用和静电相互作用
- n 通过实验手段和/或**QM**计算来获取相关参数
- n 通常与动力学、结构优化或者蒙特卡罗方法联用
- n 非常适合于模拟分子与晶体间的相互作用



吸附能  
吸附等温线  
扩散速率  
分离  
沸石体系  
IR 光谱  
高分子性质  
粘性  
玻璃态结构

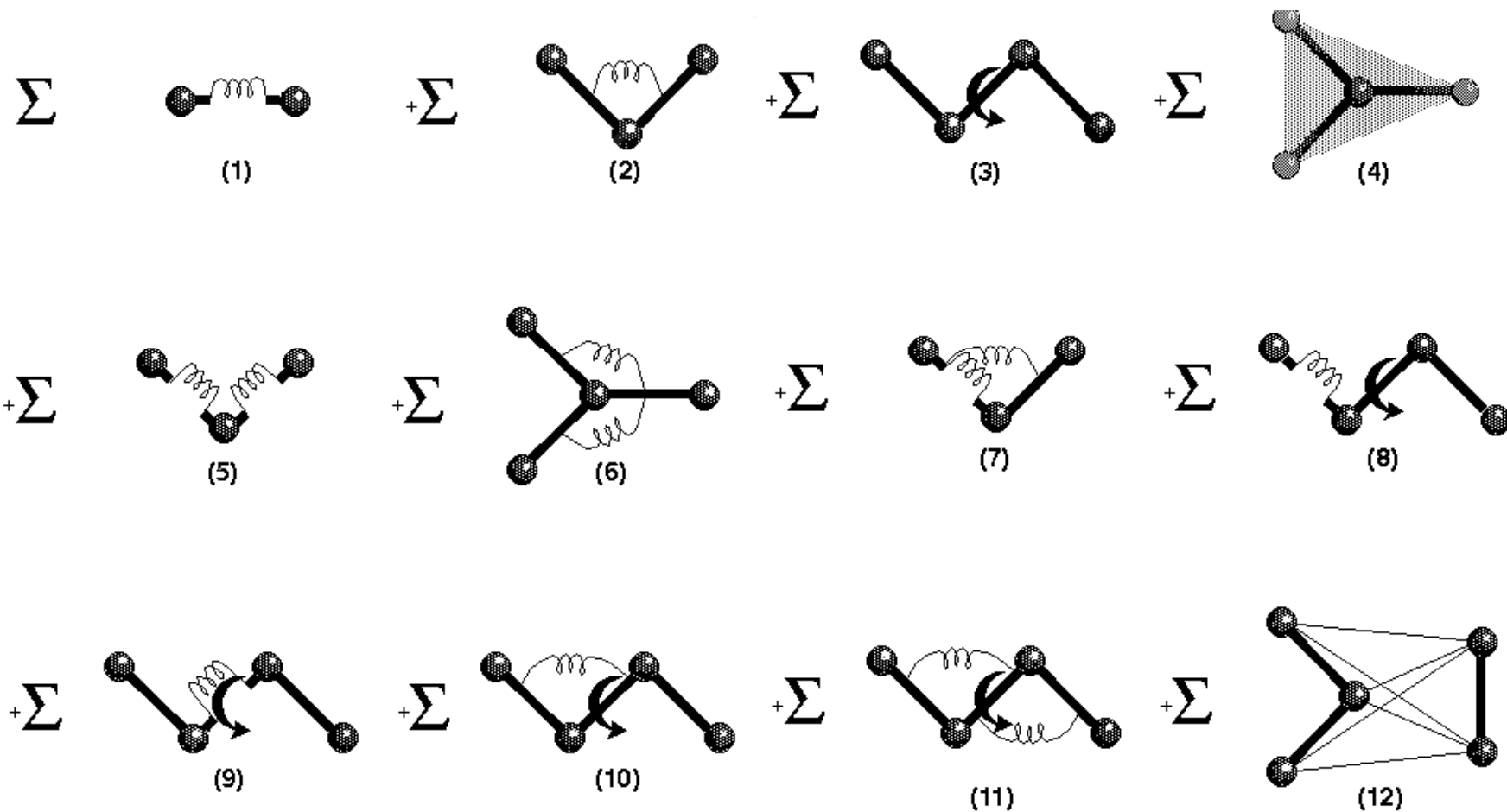
# 力场

- 分子可以用一系列带电点(原子)来描述，之间由弹簧连接(键)



- 对于该体系的数学描述，就是我们所说的力场
- 力场被用来计算分子的相对势能(相对于同样分子的其他构型)

## 力场表达式 – Part 2



## CVFF 力场函数形式

$$E_{\text{pot}} = \sum_b D_b [1 - e^{-\alpha(b-b_0)}] + \sum_{\theta} H_{\theta} (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{\phi} H_{\phi} [1 + s \cos(n\phi)]$$

(1)                      (2)                      (3)

$$+ \sum_{\chi} H_{\chi} \chi^2 + \sum_b \sum_{b'} F_{bb'} (b - b_0)(b' - b'_0) + \sum_{\theta} \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'} (\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0)$$

(4)                      (5)                      (6)

$$+ \sum_b \sum_{\theta} F_{b\theta} (b - b_0)(\theta - \theta_0) + \sum_{\phi} F_{\phi\theta\theta'} \cos\phi (\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) + \sum_{\chi} \sum_{\chi'} F_{\chi\chi'} \chi\chi'$$

(7)                      (8)                      (9)

$$+ \sum \epsilon [(r^*/r)^{12} - 2(r^*/r)^6] + \sum q_i q_j / \epsilon r_{ij}$$

(10)                      (11)

# PCFF & COMPASS

## 函数形式

$$E_{\text{pot}} = \sum_b [K_2(b - b_0)^2 + K_3(b - b_0)^3 + K_4(b - b_0)^4] \quad (1)$$

$$+ \sum_{\theta} H_2(\theta - \theta_0)^2 + H_3(\theta - \theta_0)^3 + H_4(\theta - \theta_0)^4 \quad (2)$$

$$+ \sum_{\phi} [V_1 [1 - \cos(\phi - \phi_1^0)] + V_2 [1 - \cos(2\phi - \phi_2^0)] + V_3 [1 - \cos(3\phi - \phi_3^0)]] \quad (3)$$

$$+ \sum_x K_x x^2 + \sum_b \sum_{b'} F_{bb'}(b - b_0)(b' - b'_0) + \sum_{\theta} \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'}(\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) \quad (4)$$

$$+ \sum_b \sum_{\theta} F_{b\theta}(b - b_0)(\theta - \theta_0) + \sum_b \sum_{\phi} (b - b_0) [V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi] \quad (5)$$

$$+ \sum_{b'} \sum_{\phi} (b' - b'_0) [V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi] \quad (6)$$

$$+ \sum_{\theta} \sum_{\phi} (\theta - \theta_0) [V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi] \quad (7)$$

$$+ \sum_{\phi} \sum_{\theta} \sum_{\theta'} K_{\phi\theta\theta'} \cos \phi (\theta - \theta_0) (\theta' - \theta'_0) + \sum_{i>j} \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}} + \sum_{i>j} \left[ \frac{A_{ij}}{r_{ij}^9} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right] \quad (8)$$

$$(9)$$

$$(10)$$

$$(11)$$

$$(12)$$

$$(13)$$

## COMPASS 力场

- ❖ 针对凝聚态专门优化的分子势，用于分子力学研究
- ❖ 价参数和原子点电荷由**ab initio**数据拟合得到
- ❖ **van der Waals**参数通过对实验测得的内聚能和平衡密度数据的拟合得到
- ❖ 适合的范围包括有机和无机分子
- ❖ 精确、快速的预测体系的结构、构象、频率以及热物理性质
- ❖ 专门针对-ONO<sub>2</sub>体系进行过优化，适合研究含能材料体系

*H. Sun, J. Phys. Chem. B, 1998, 112: 7338-7364*



## 非键截断

**非键截断:** 计算范德华和静电作用能时  
 考虑体系中所有原子相互作用计算量庞大  
 原子间距增加范德华和静电作用能减小很多  
**提高计算效率**

非键截断函数:

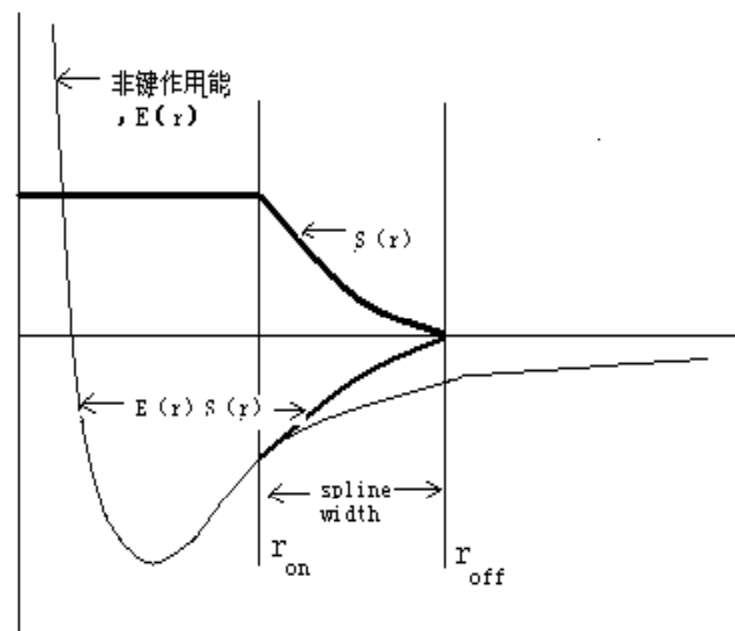
$$E_{elec} = \sum_r E_{elec}(r) S(r_{on}, r_{off})$$

$$E_{vdw} = \sum_r E_{vdw}(r) S(r_{on}, r_{off})$$

$r \leq r_{on}$  时,  $S = 1$

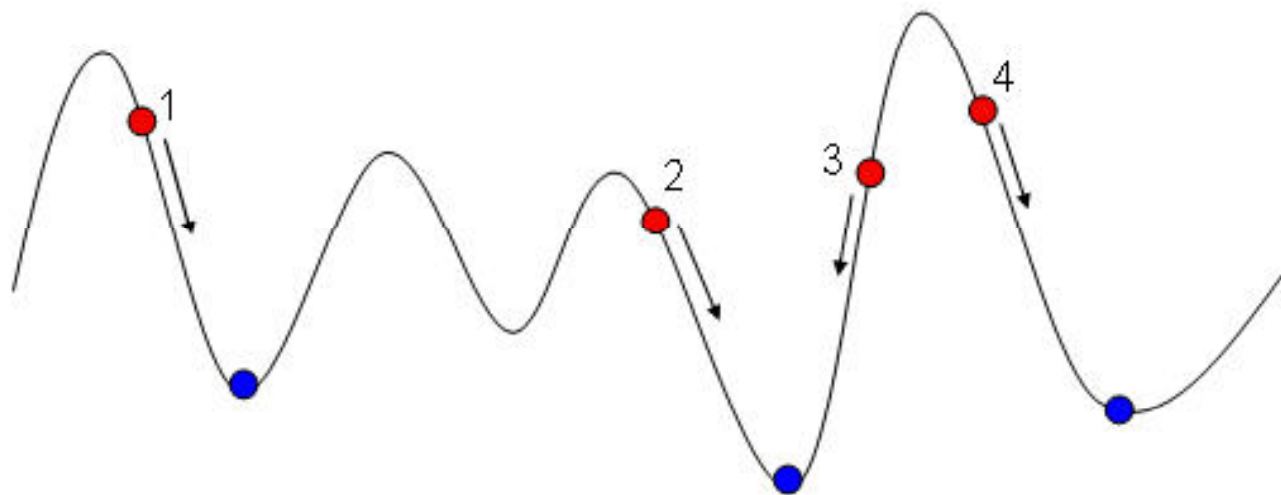
$r_{on} \leq r \leq r_{off}$  时,  $E$  逐渐平滑下降到 0

$r \geq r_{off}$  时,  $S = 0$



非键作用能截断函数

## 结构优化与动力学的异同点



相同：

Minimizer与Dynamics都是寻找能量最低点的方法。

区别：

Minimizer只能够找到与其相邻的能量最低结构，但是不能够找到全局能量最低结构。OK

Dynamics可以考虑温度因素，通过加入能量扰动来搜索势能面，从而找到全局最优结构。

# 模块参数设置

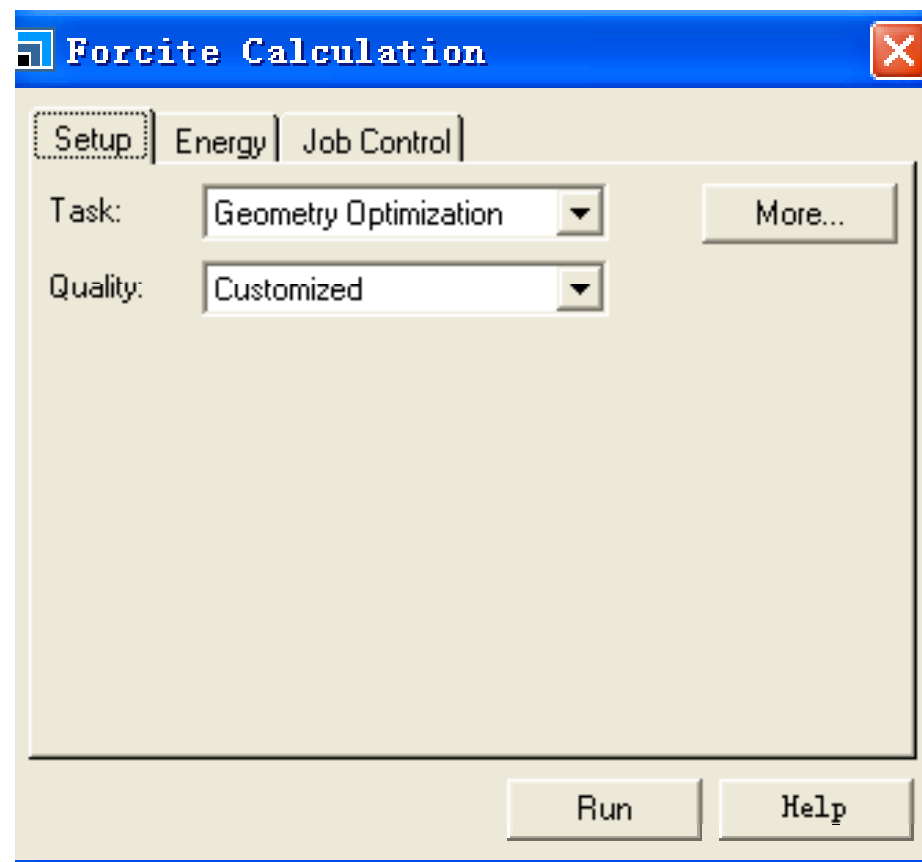
# Forcite Plus的参数设置

## Setup菜单

- 计算任务(Task)

单点能计算；几何优化  
；动力学计算；淬火模拟  
；退火模拟；内聚能密度的计算；力学特性的计算

- 精度控制(Quality)

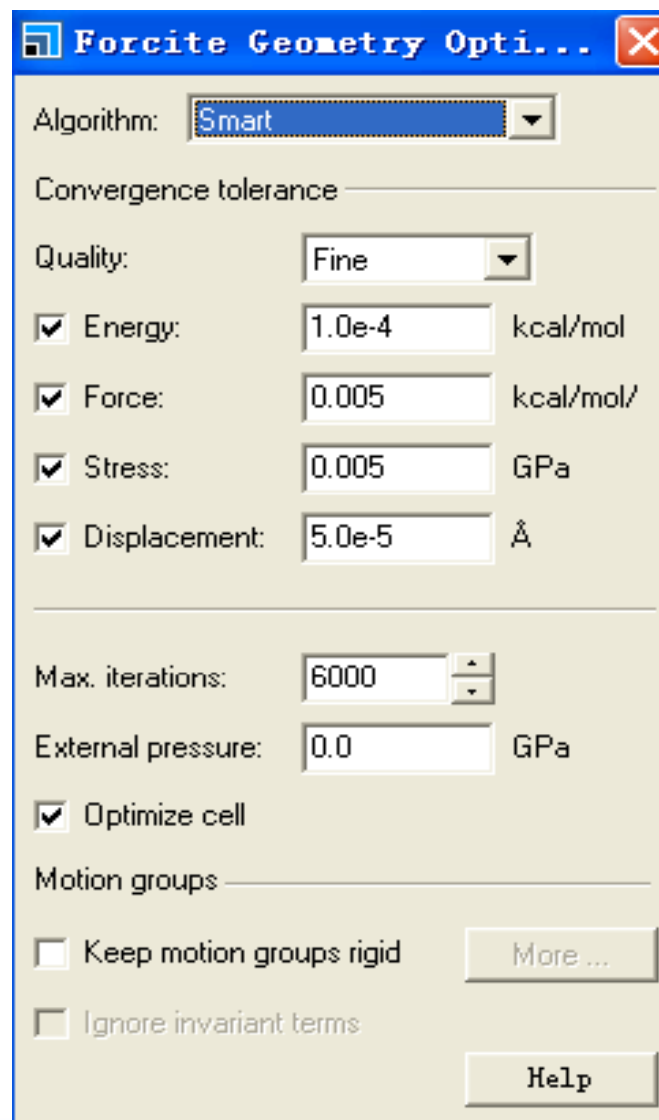


# Forcite Plus的参数设置

## Setup菜单-----

### Geometry Optimization/More

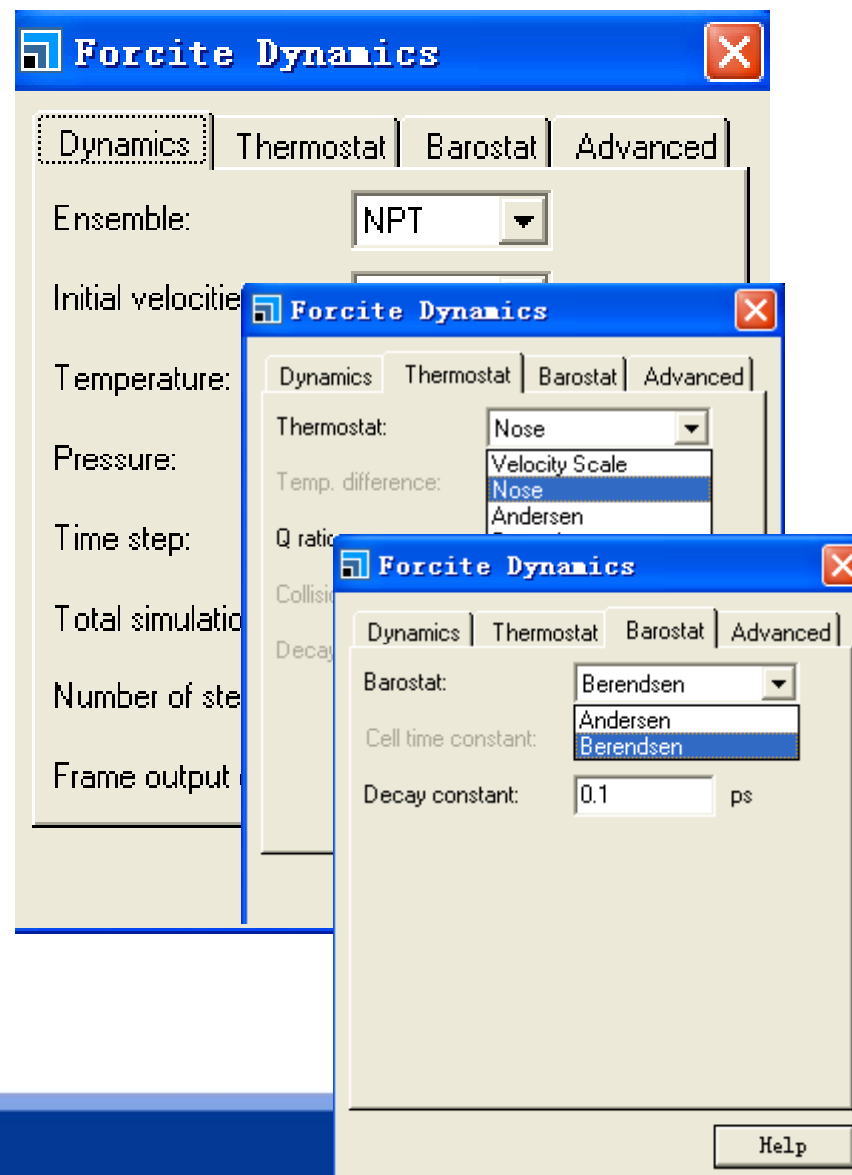
- 算法(Algorithm)
  - 精确计算法(Smart); 最速下降法(Steepest descent); 共轭梯度法(Conjugate gradient); 牛顿法(Quasi-Newton); ABNR法
- 精度控制(Quality)
  - 能量(Energy); 力(Force); 应力(stress); 位置(Displacement)
- 模拟时间(max.iterations)
- 静态压力(external pressure)
- 优化单胞(optimize cell)
- 运动单元(Motion groups)



# Forcite Plus的参数设置

## Setup菜单-----Dynamics/More

- 系统(Ensemble)  
NVT, NPH, NVE, NPT
- 初始速度(Initial velocities)  
任意的(Random); 当前的(current)
- 温度(Temperature)以及控温方法  
速率法; Nose法; Andersen法;  
Berendsen法
- 压力(pressure)以及控压方法  
Andersen法; Berendsen法
- 时间步长(Time step)
- 总模拟时间(Total simulation time)
- 模拟步数( Number of steps)
- 每多少步输出运动单元(Motion groups)



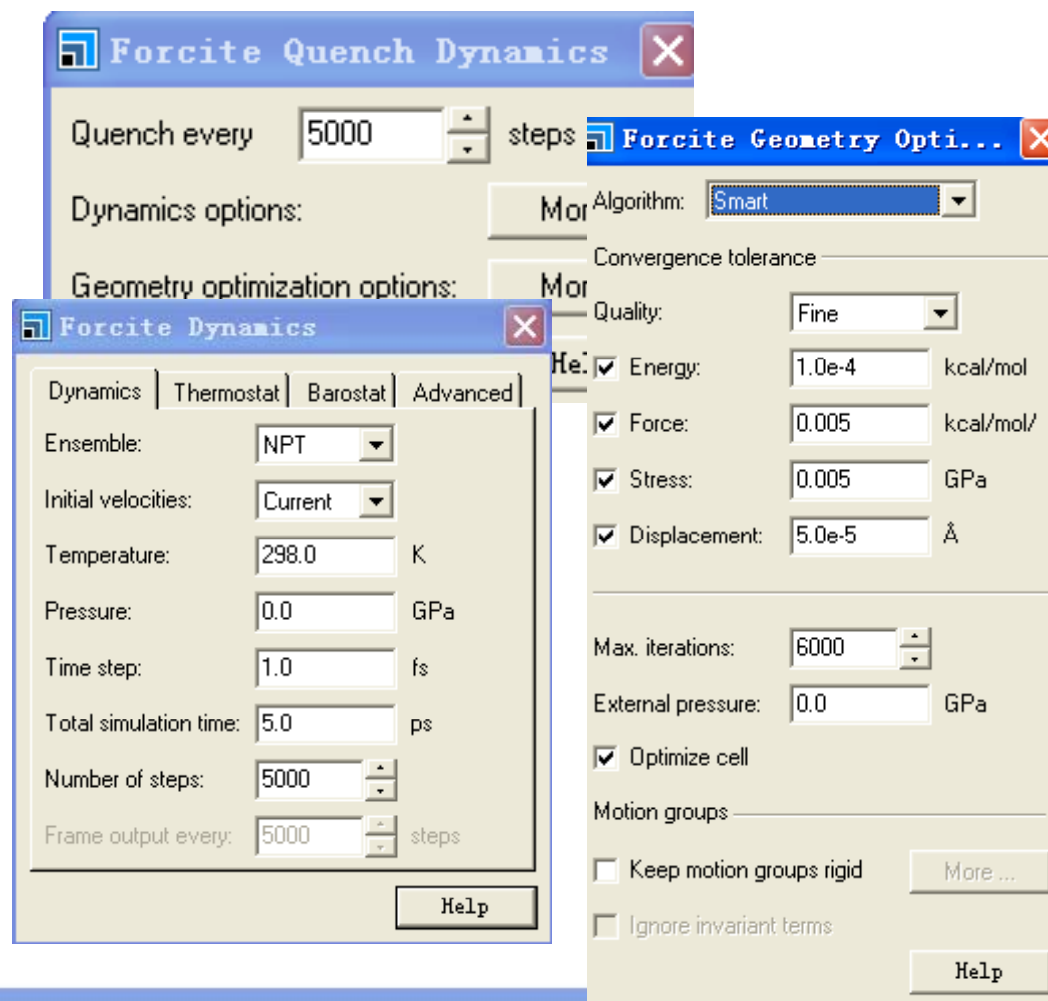
# Forcite Plus的参数设置

## Setup菜单-----Quench /More

- 淬火步数(Algorithm)  
控制了MD中输出构象的步数
- 动力学选项
- 几何优化选项

淬火模拟指的是  
每进行一次MD,  
则进行一次几何  
优化

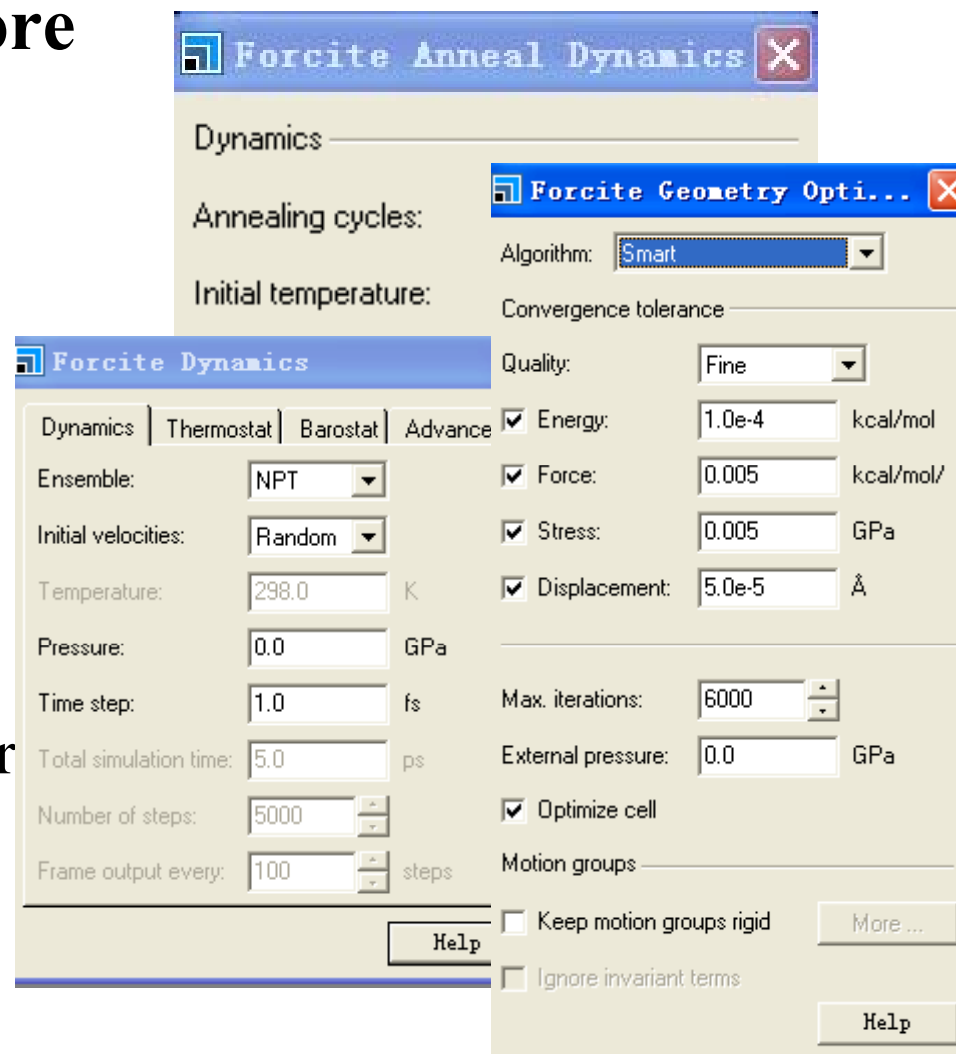
灰色



# Forcite Plus的参数设置

## Setup菜单-----Anneal /More

- 退火循环数(Algorithm)
- 初始温度(Initial temperature)
- 中间循环温度(Mid-cycle temperature)
- 初始温度与中间循环温度之间取得温度点个数
- 每个温度点动力学模拟步数
- 总的模拟步数 (Total number of steps)
- 几何优化 灰色





# Forcite Plus的参数设置

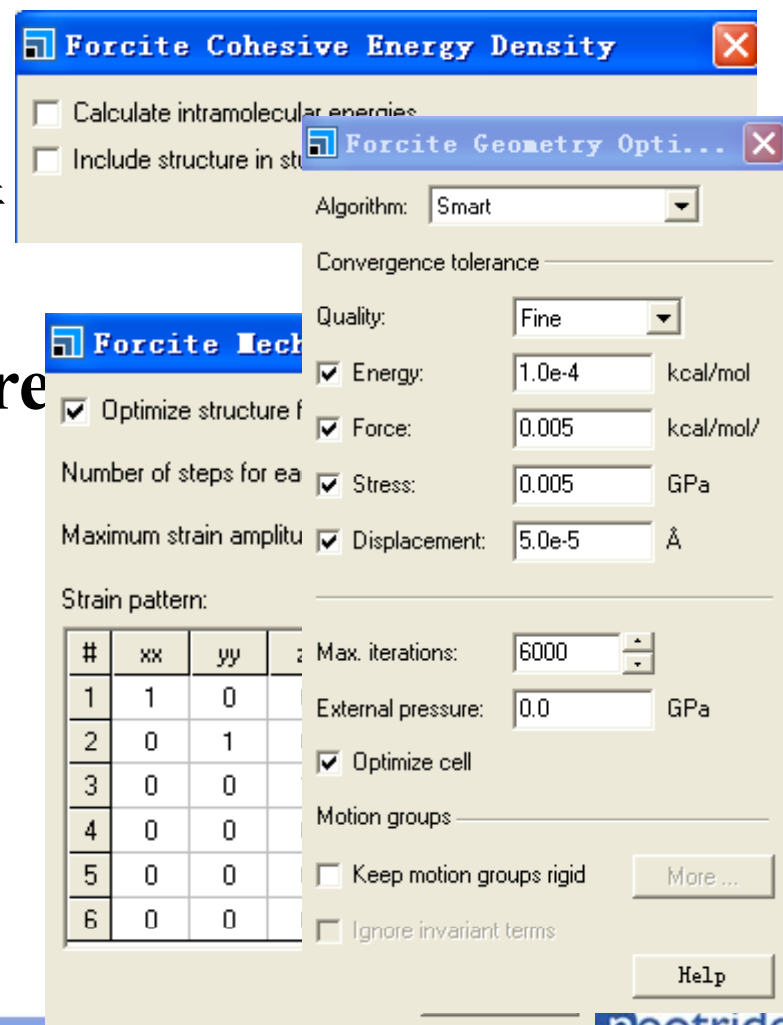
## Setup菜单-----Cohesive Energy Density/More

- 计算分子内相互作用
  - 输出Study Table文件
- Study table中包括输入的结构文件

## Setup菜单-----

### Cohesive Energy Density/More

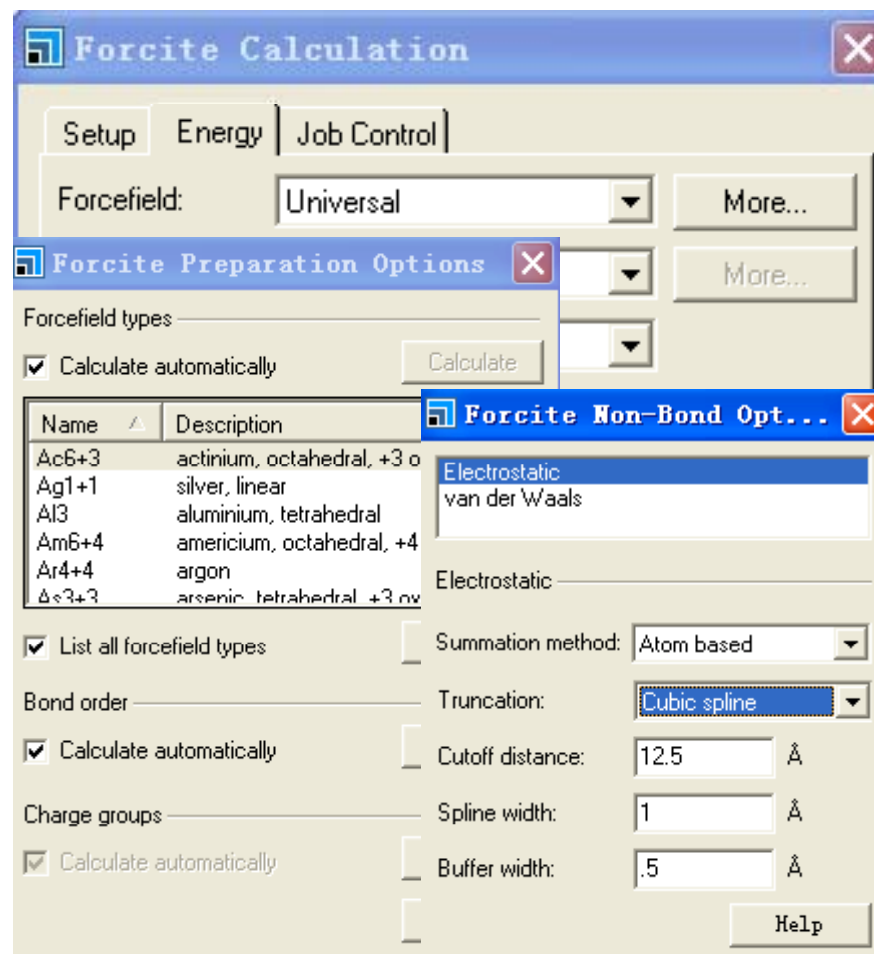
- 优化结构
- 明确应变模式中产生的应变数目  
推荐使用偶数值（2-100）
- 指出结构最大的形变  
值在0.001-0.1之间较为合理
- 应变模式(Strain Pattern)  
应变张量矩阵，由结构对称性决定



# Forcite Plus的参数设置

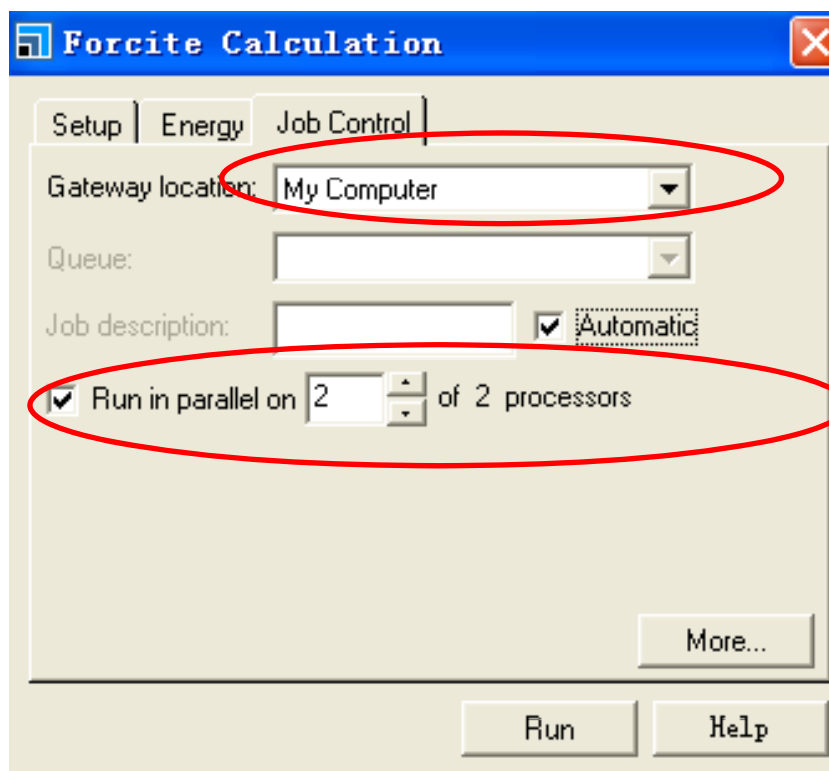
## Energy 菜单

- 力场(Forcefield)  
Dreiding; Universal; COMPASS26/27;  
COMPASS; CVFF; PCFF; PCFF30;  
Browse...
- 电荷(charges)  
Use current (默认); 电荷平衡算法(Charge  
using QEq); Charge using Gasteiger
- 精度(Quality)—加和方法精度
- 加和方法(Summation method)  
静电相互作用; 非键相互作用  
原子截断(Atom based); 电荷组截断(Group  
based); Ewald截断



# Forcite Plus的参数设置

## Job Control菜单



服务器-客户端运行模式可以方便地将作业提交到局域网上任何一台适合的工作站或服务器上进行运算。

Forcite Plus模块支持多CPU并行计算并有很好的并行计算效率

# Blend模块

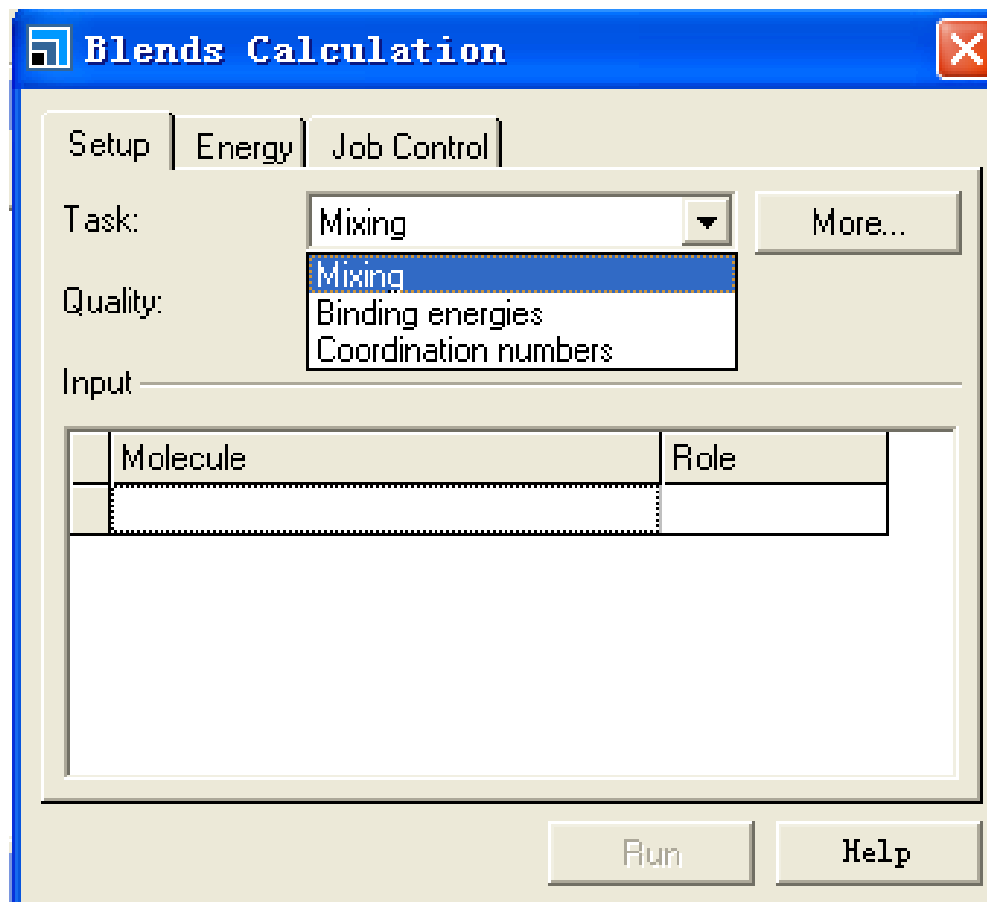
**Blends**模块通过估计二元混合物兼容性来缩短工艺探索周期，这些二元混合物包括溶剂-溶剂，聚合物-溶剂以及聚合物-聚合物混合体系。**Blends**直接通过二元组分的化学结构来预测了混合热动力学，因此，其输入量仅仅是化学结构和分子力场。

- **Mixing** – 执行结合能和配位数的计算；预测混合能，相互作用能，chi 参数值
- **Binding energies** – 仅计算结合能
- **Coordination numbers** – 计算配位数

计算：

Chi 参数，混合能，相图

主要是计算可混性



---

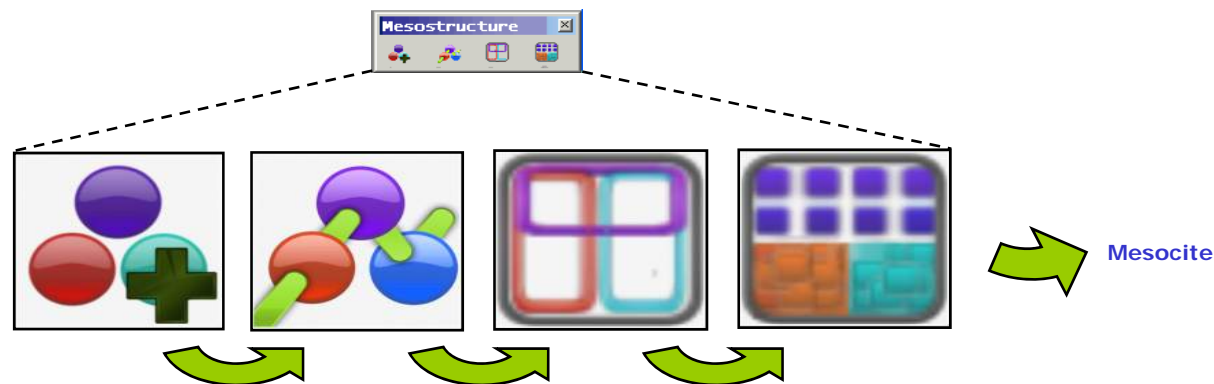
mesocite

Solutions for Discovery

创腾科技有限公司  
NeoTrident Technology Ltd.

## Mesocite的技术特点:

- 基于粗粒度模型的动力学方法
- 包含GCMD和DPD两种粗粒度方法
- 擅长处理软凝聚态和部分刚体材料(如纳米管)
- 可在非常大的时间(1-100ns)和空间(10-1000nm)跨度上考查体系的性质
- 可使用多种粗粒度力场, 并支持力场编译功能
- 可直接获得结构参数、动力学和统计等多方面重要性质

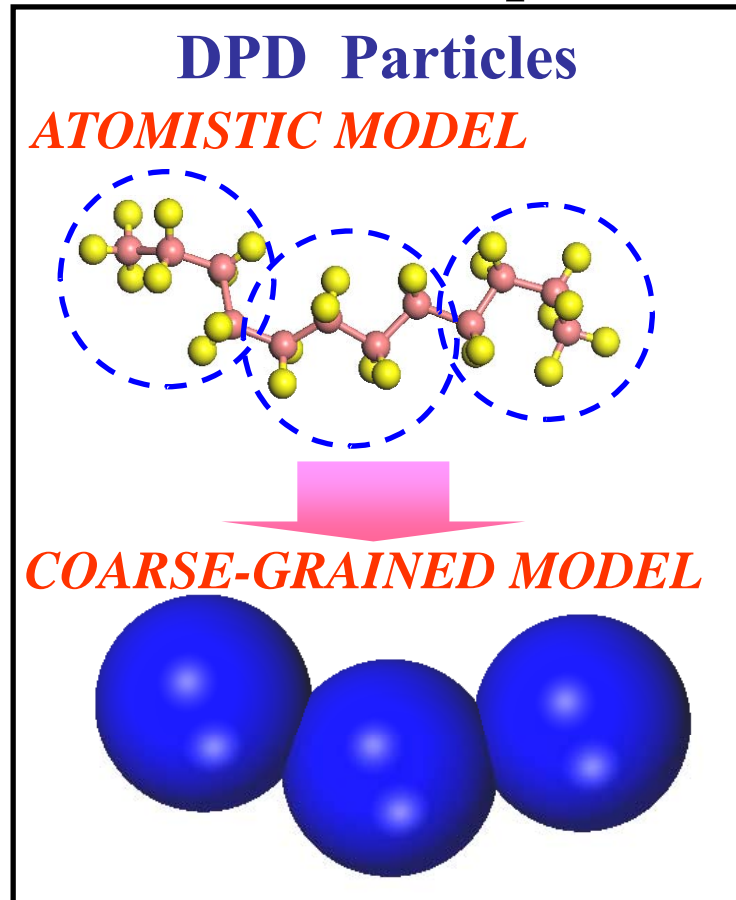


### • 基于MS Martini力场

在原来Martini力场的基础上, 增加了新的力场函数形式, 如: LJ 9-4, LJ 12-4, LJ 9-6, LJ 12-10, Buckingham, Morse, 和Soft Harmonic.

# 耗散粒子动力学 (DPD)

- DPD is based on the dynamics of soft particles; which correspond to a group of several atoms.



## 控制方程

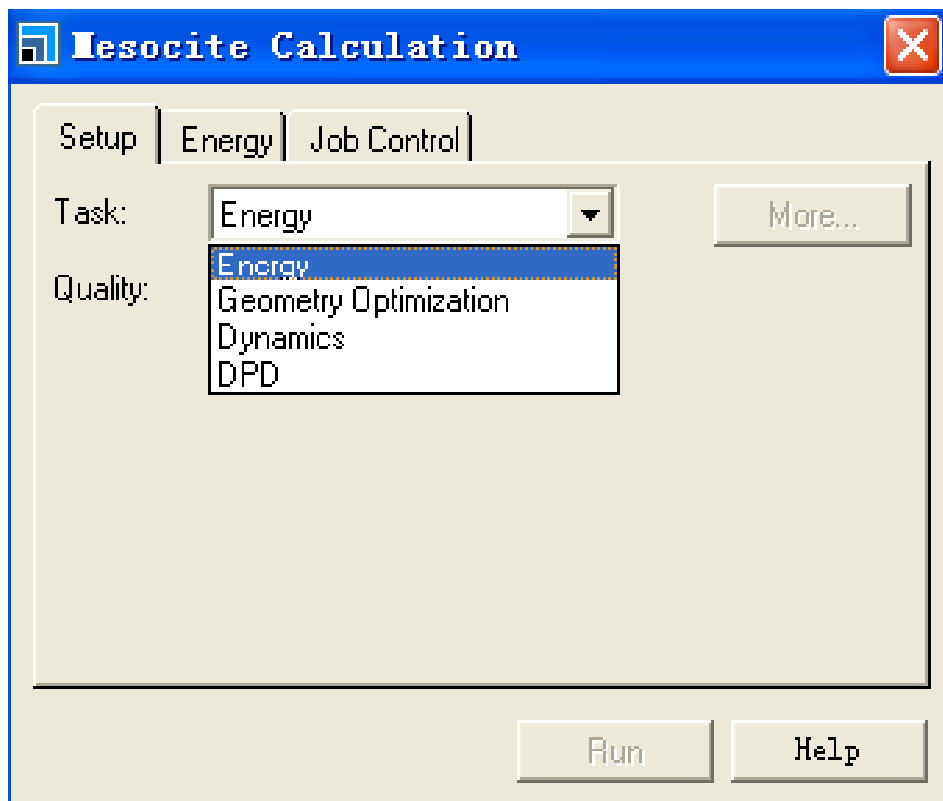
$$m \frac{dv_i}{dt} = \sum_{j \neq i} (F_{ij}^C + F_{ij}^D + F_{ij}^R)$$

$$F_{ij}^C \quad \text{保守力}$$

$$F_{ij}^D \quad \text{耗散力}$$

$$F_{ij}^R \quad \text{随机力}$$

# mesocite的参数设置



**Energy** 单点能计算  
**Geometry Optimization** 几何优化  
**Dynamics** 动力学模拟  
**DPD** 耗散粒子动力学

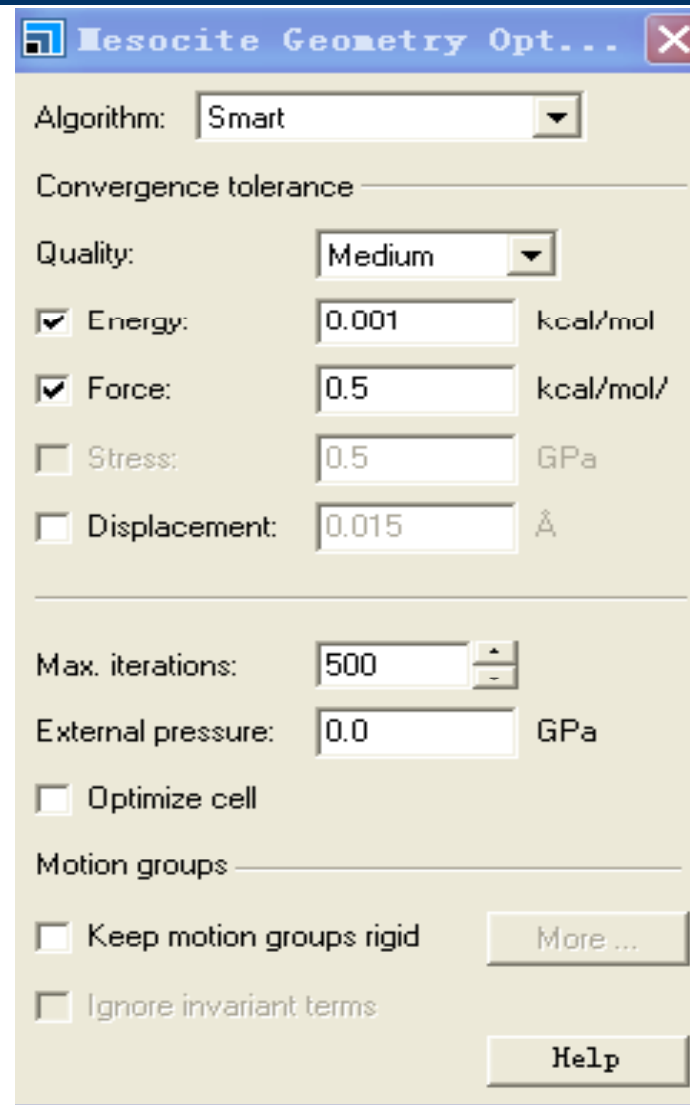


# mesocite的参数设置

## Setup菜单-----

### Geometry Optimization/More

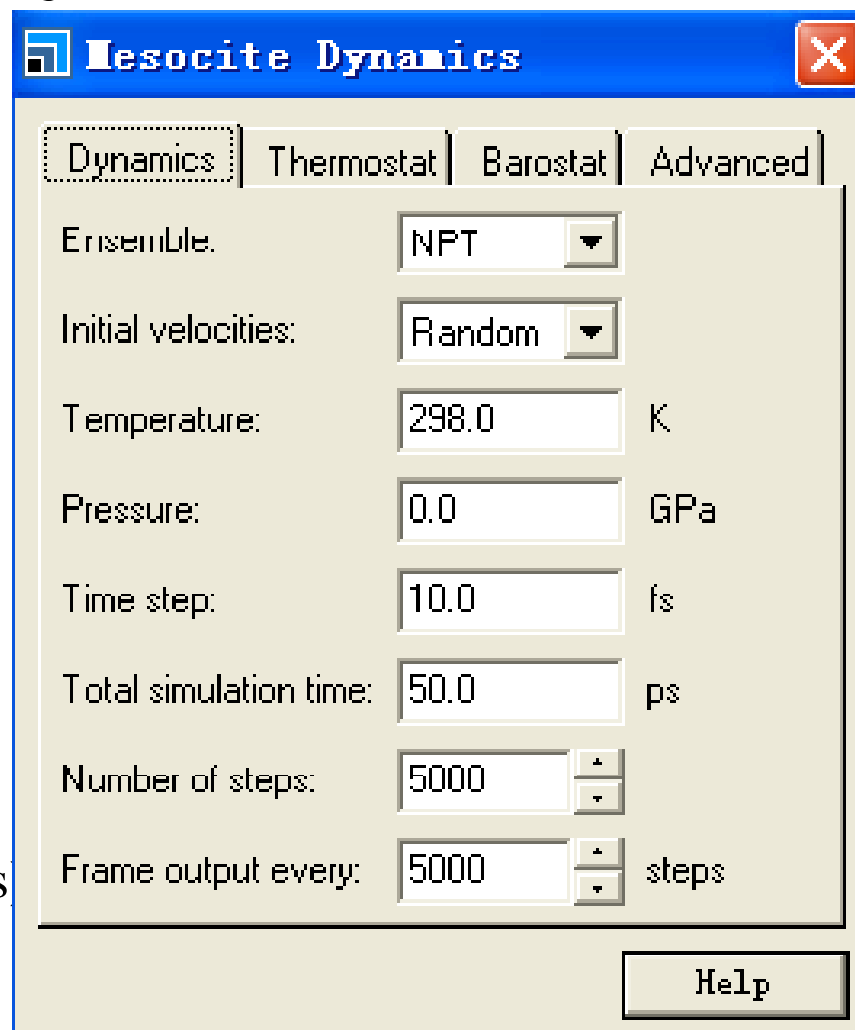
- 算法(Algorithm)
  - 精确算法(Smart); 最速下降法 (Steepest descent); 共轭梯度法(Conjugate gradient); 牛顿法(Quasi-Newton); ABNR法
- 精度控制(Quality)
  - 能量(Energy); 力(Force); 应力(stress); 位置(Displacement)
- 模拟时间(max.iterations)
- 静态压力(external pressure)
- 优化单胞(optimize cell)
- 运动单元(Motion groups)



# mesocite的参数设置

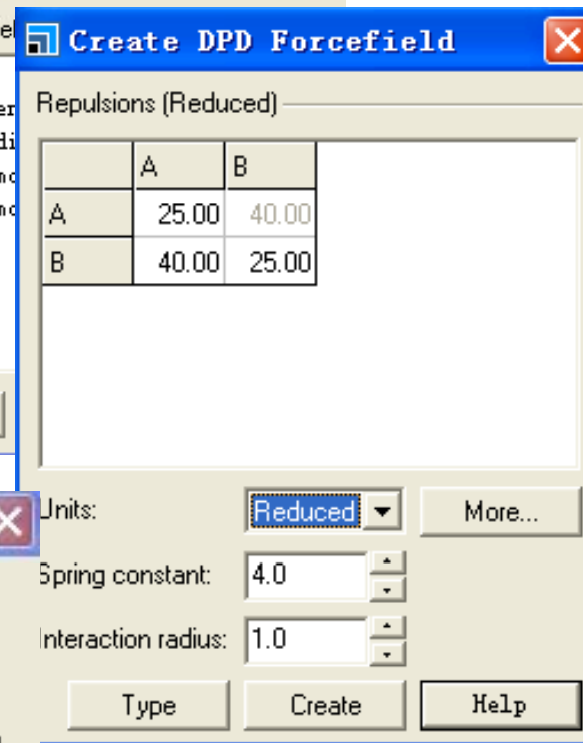
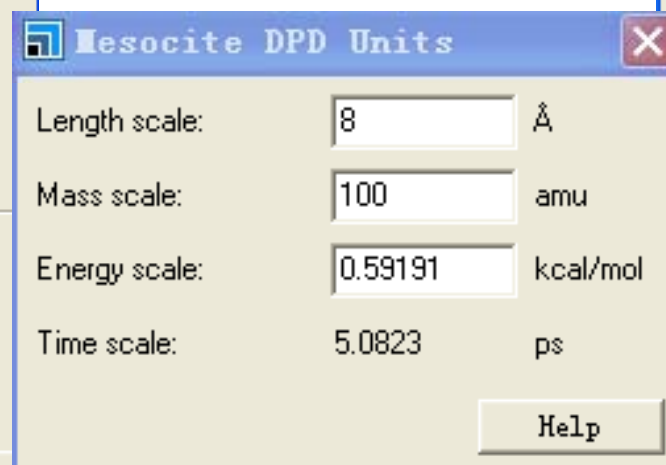
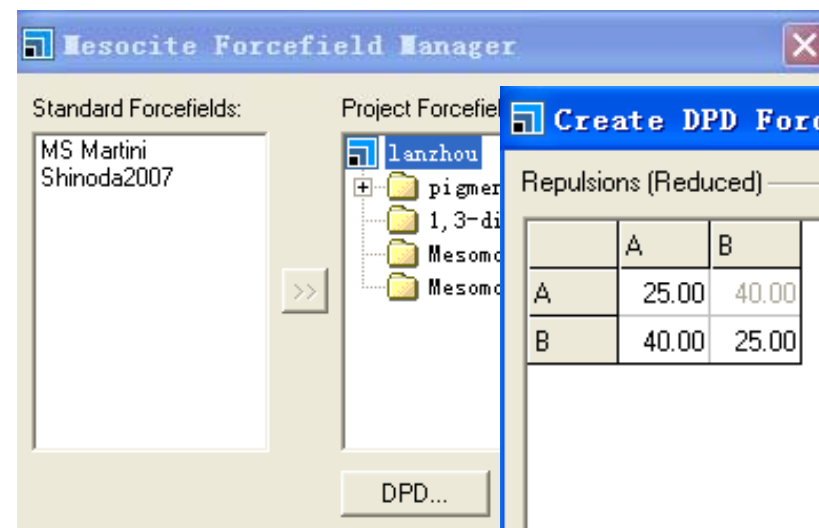
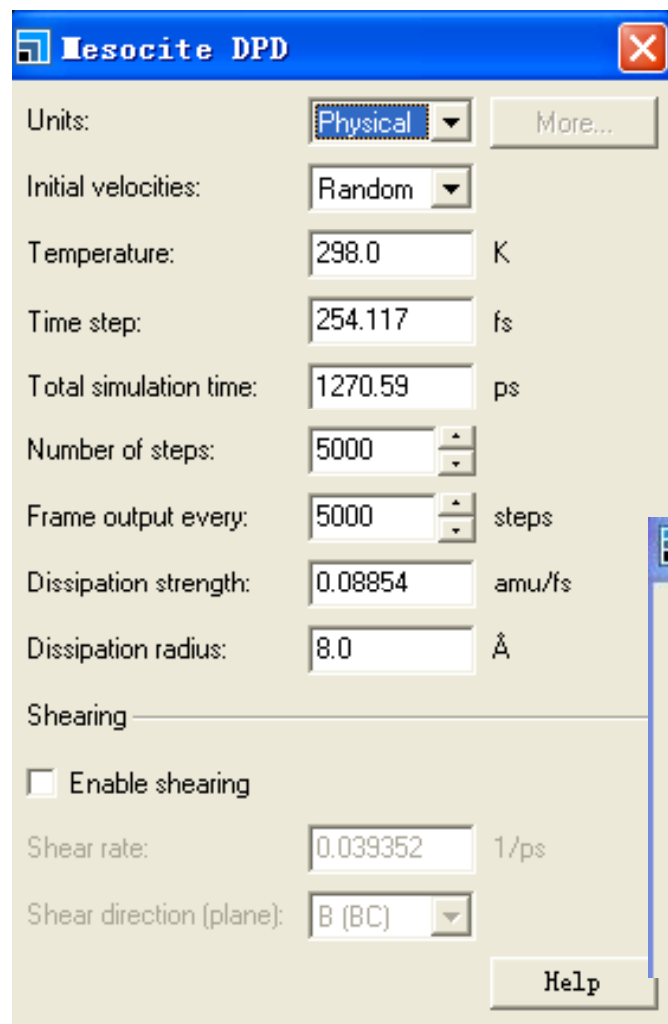
## Setup菜单-----Dynamics/More

- 系统(Ensemble)  
NVT, NPH, NVE, NPT
- 初始速度(Initial velocities)  
任意的(Random); 当前的(current)
- 温度(Temperature)以及控温方法  
速率法; Nose法; Andersen法;  
Berendsen法
- 压力(pressure)以及控压方法  
Andersen法; Berendsen法
- 时间步长(Time step)
- 总模拟时间(Total simulation time)
- 模拟步数( Number of steps)
- 每多少步输出运动单元(Motion groups)



# mesocite的参数设置

## Setup菜单-----DPD/More



# mesocite的参数设置

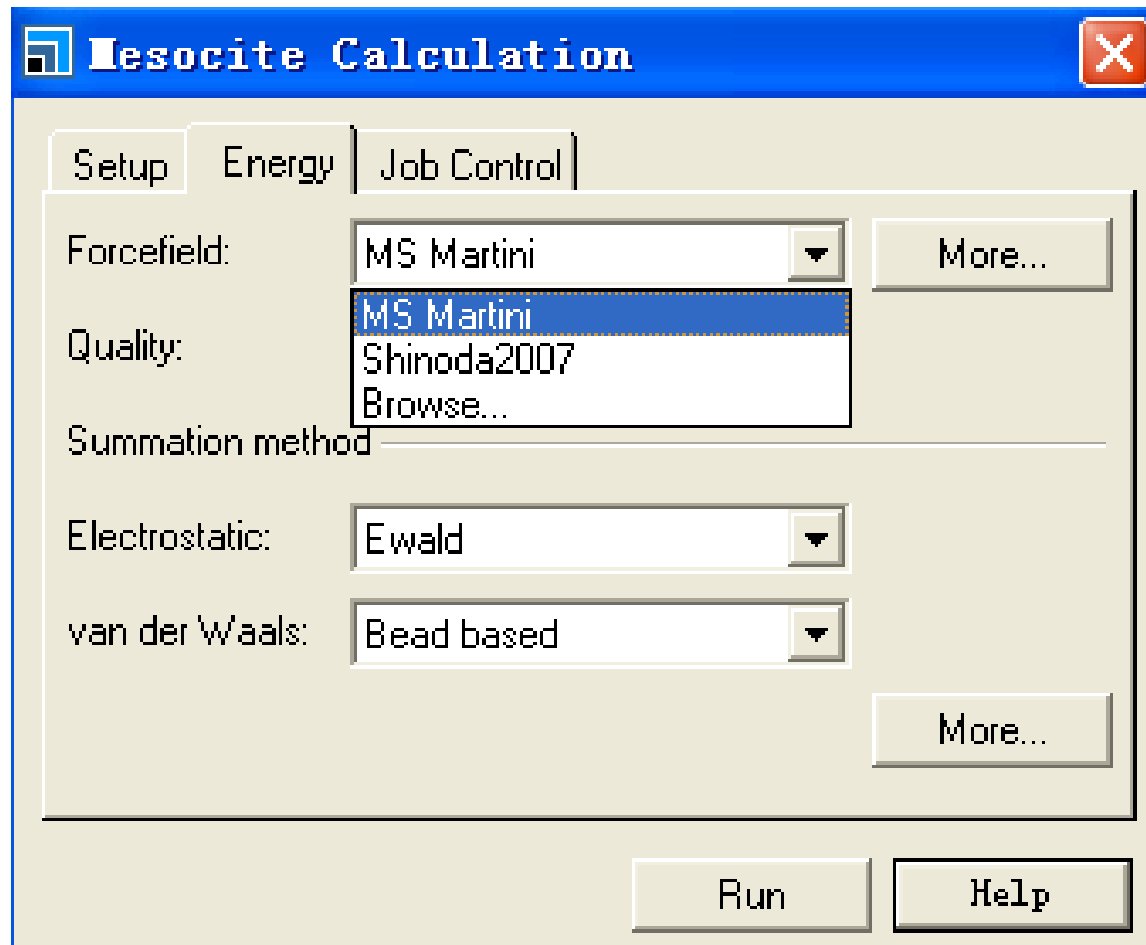
Energy菜单

Forcefield: 力场

martini

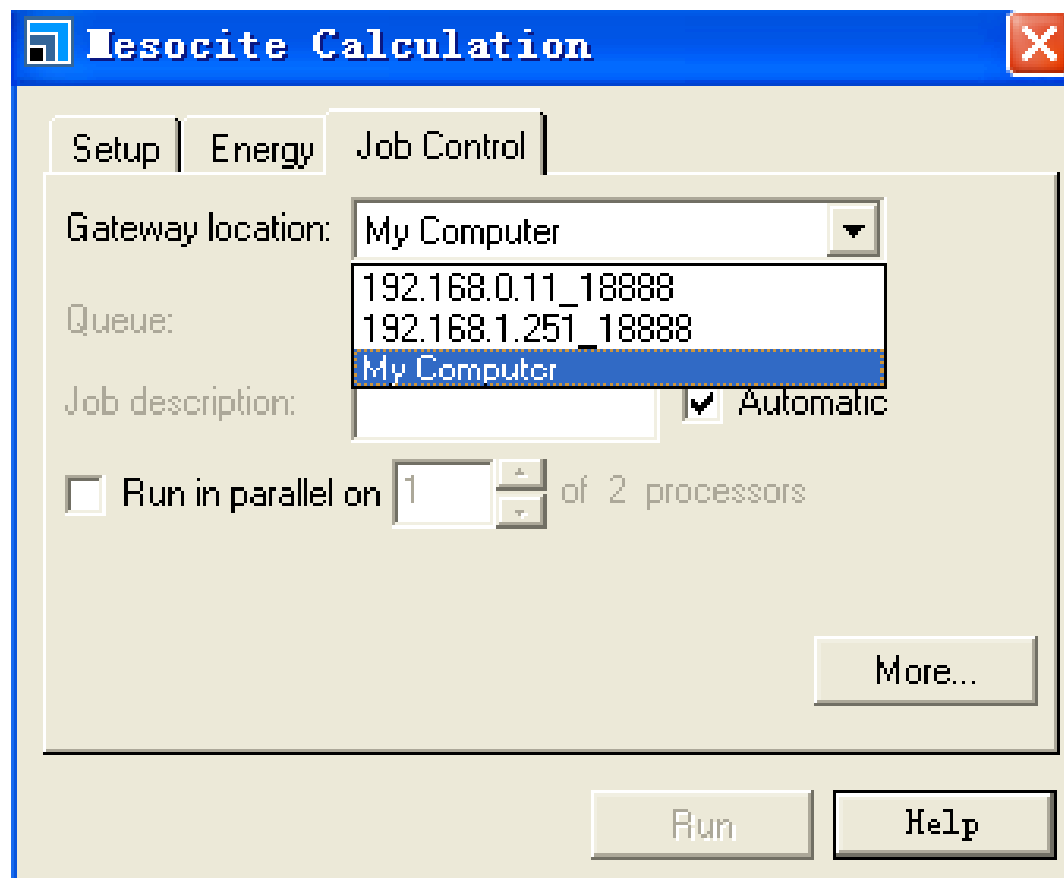
shinoda 2007

summation method:



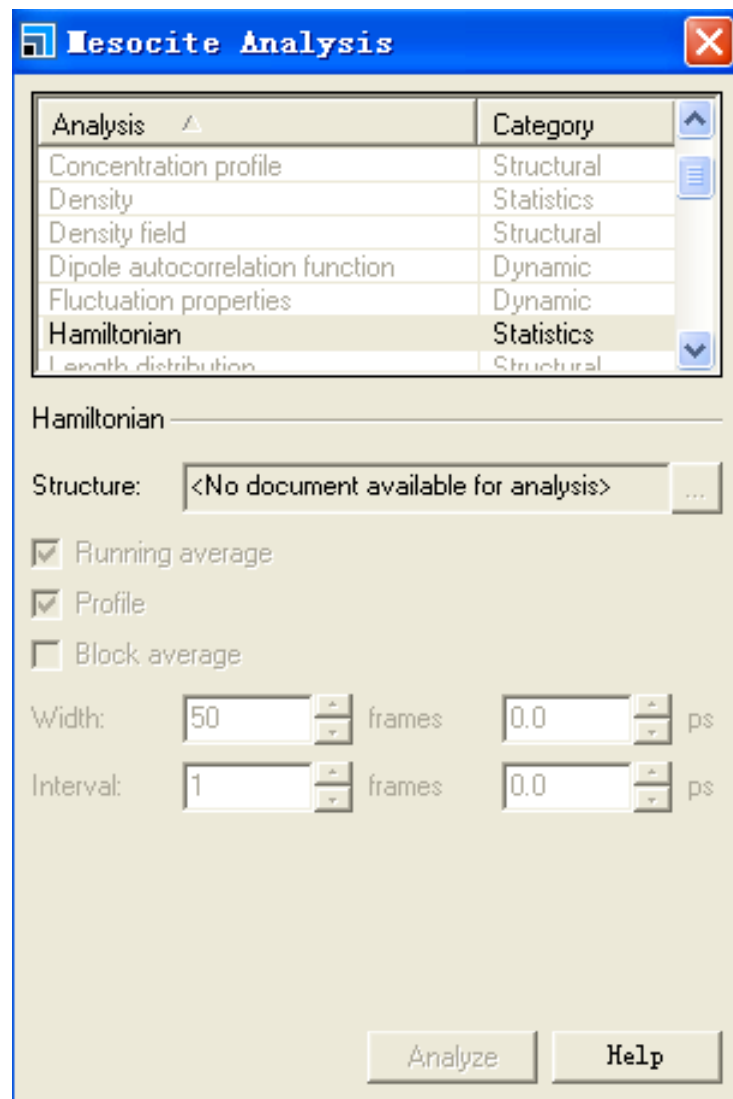
# mesocite的参数设置

## Job Control菜单



# mesocite的参数设置

## analysis菜单

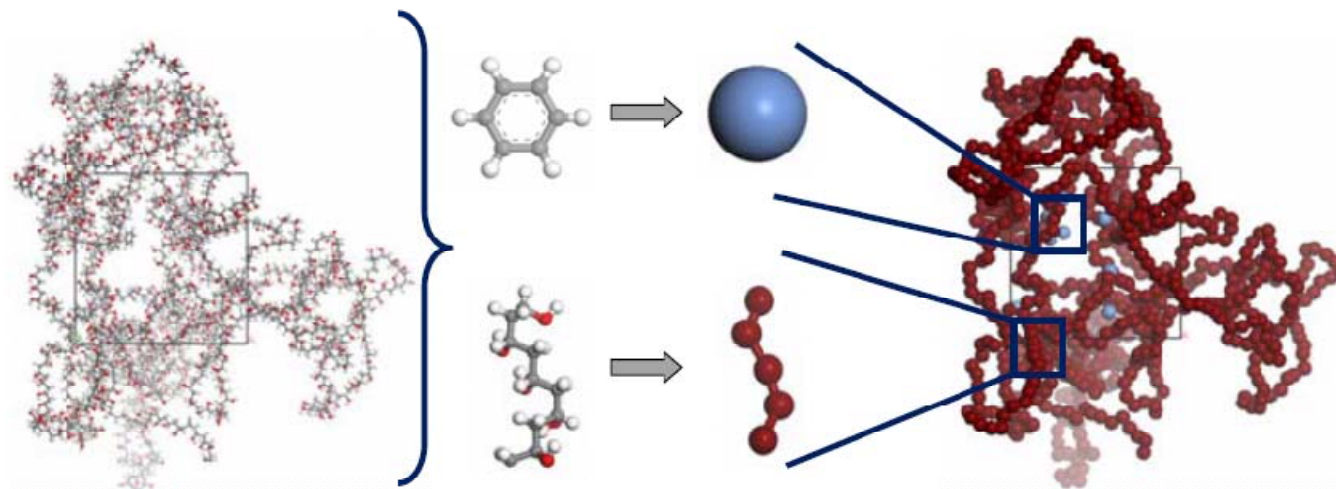


# Mesocite模块应用

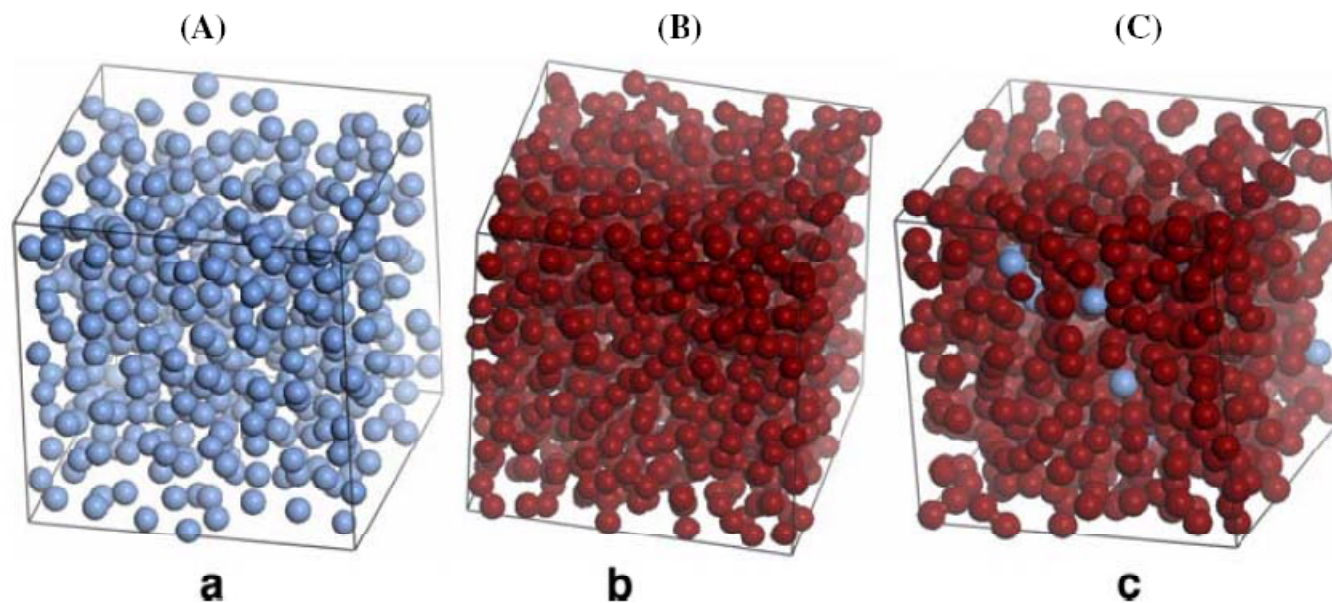
J.Mol.Model, 2010/DOI 10.1007/s00894-010-0687-7

## 背景:

- 对很多中小尺寸分子的扩散过程进行研究，所需空间尺寸、时间变化尺度都很大，原子水平的模拟计算就难以适应要求
- 来自意大利Politecnico di Milano的科学家发展了一种全新的多尺度方法，用以研究聚合物复杂材料中的扩散行为
- 他们将以粗粒度(CG, Coarse Grainer)方法与传统的分子动力学方法结合起来，可以实现大空间尺寸、时间尺度的分子动力学模拟，简单来说就是将基于原子作用势的处理方法应用于粗粒度作用势的获取，对粗粒度MARTINI力场进行参数化
- 他们通过研究苯分子在PVA中的扩散，验证了该方法的可靠性，从而该方法可以被推广应用到大分子及其他复杂聚合物体系

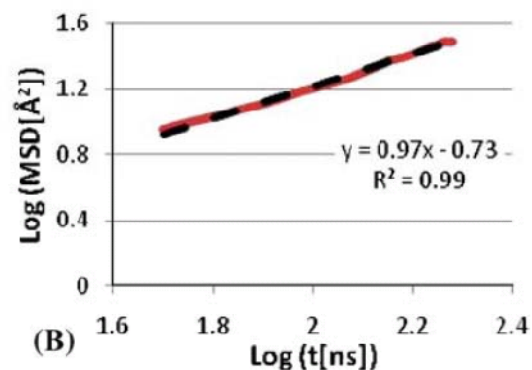
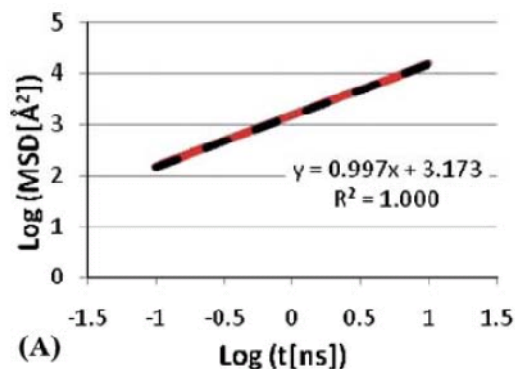
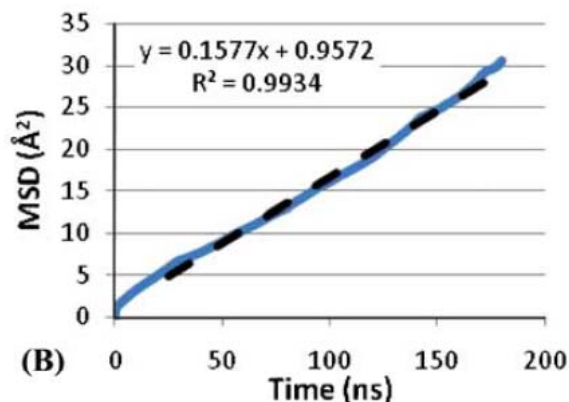
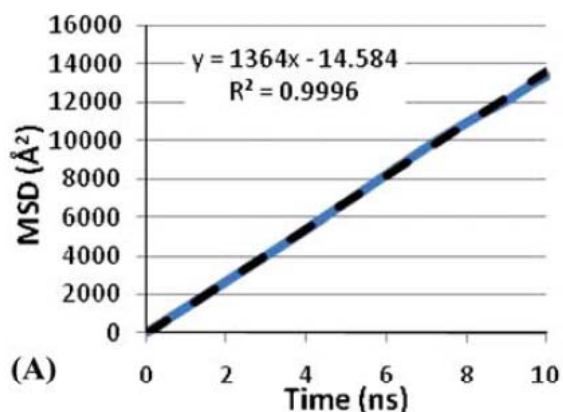


将原子尺寸模型粗粒度化过程/结果



a. 纯苯粗粒度模型  
 b. 纯PVA粗粒度模型  
 c. 苯与PVA混合物粗粒度模型





结论:

a. 算得苯的自扩散系数及在PVA中的扩散系数分别为  $2.27 \times 10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  和  $0.263 \times 10^{-12} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$

b. 这两者的实验数据分别为  $2.20 \times 10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  和  $0.25 \times 10^{-12} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$

c. 可以看到两者的一致性非常好, 该方法可以被用于其他复杂体系的计算

Systems	Total atoms	Total beads	Final density (g/cm <sup>3</sup> )	Experimental density (g/cm <sup>3</sup> )	Predicted $D_{\text{benzene}}$ (m <sup>2</sup> /s)	Experimental $D_{\text{benzene}}$ (m <sup>2</sup> /s)
500 benzene molecules	6000	500	0.881	0.876	$2.273 \cdot 10^{-9}$	$2.203 \cdot 10^{-9}$ [23]
6 PVA chains	8400	1200	1.305	1.23–1.32 [24]	–	–
4 PVA chains + 12 benzene	5744	812	1.293	–	$0.263 \cdot 10^{-12}$	$0.25 \cdot 10^{-12}$ [12]

# Synthia—定量结构性质关系 (QSPR) 计算聚合物性质

Synthia使用预先定义好的相互关系式来计算聚合物的诸多性质。Synthia使用基于独立的原子和键的拓扑信息技术，特别是用了源于图论的连结指数来描述分子体系。在没有所需要的官能团数据的情况下，可以预测出由九种元素组成的聚合物、包括了碳、氢、氧、氮、硅、硫、氟、氯和溴元素。

## 功能

- 使用经验方法快速评估聚合物的性质；
- 预测非晶均聚物和随机共聚物的诸多性质，如热力学，力学和输送性质等；
- 对那些非常新颖，而感兴趣的性质尚未有记录的聚合物进行预测；
- 使用学习表格和图表检验均聚物和共聚物的计算结果；
- 在学校表格中，允许使用结构描述符合QSAR方法，生成定制的相关关系；

计算以下性质：

- 结构性质
- 热物理性质
- 电学、光学和磁学性质
- 力学性质
- 链的硬度和交联性质
- 输送性质

## 我们的技术支持帐号

[Question@neotrident.com](mailto:Question@neotrident.com)

[www.accelrys.com](http://www.accelrys.com)

# 关注我们的网站

[www.neotrident.com](http://www.neotrident.com)

The screenshot shows the Neotrident website interface. At the top left is the Neotrident logo and company name. The top right contains navigation links: 首页 | Pipeline Pilot论坛 | 加入我们 | 联系方式 | English. Below this is a search bar labeled '搜索创腾' and a '搜索' button. A horizontal menu includes: 关于创腾, 产品服务, 解决方案, 新闻动态, 培训中心, 文献参考, 下载专区, 在线登记. The main content area features a banner image of hands typing on a keyboard. Below the banner, the breadcrumb path is '您的位置: 首页 >> 培训中心'. The '培训中心' (Training Center) section is titled '培训主题' and lists several training topics with their respective dates and counts. A red circle highlights the '报名' (Registration) button for the first item, '2009年12月-医药研发信息支持数据库PharmaPendium (网络系列讲座十一)'. To the right, the '重要动态' (Important News) section lists several news items, including '2010年“医药研发信息调研平台网络系列讲座”安排' and 'Reaxys 新功能发布'.

您的位置: 首页 >> 培训中心

**培训主题**

- 2009年12月-医药研发信息支持数据库PharmaPendium (网络系列讲座十一) **报名**
- 2009年12月-生命科学模拟技术专题系列网络讲座DS中的分子动力学 **结束报名**
- 2009年12月-生命科学模拟技术专题系列网络讲座数据分析专题(2) **结束报名**
- 2009年12月-生命科学模拟技术专题系列网络讲座生物技术专题(4) **结束报名**
- 2009年11月-生命科学模拟技术专题系列网络讲座药物设计专题(2) **结束报名**
- 2009年11月-医药研发信息支持数据库DG (网络系列讲座十) **结束报名**
- 2009年11月-生命科学模拟技术专题系列网络讲座药物设计专题(1) **结束报名**

**重要动态**

- 2010年“医药研发信息调研平台网络系列讲座”安排
- Reaxys 新功能发布
- TCMdb中药数据库2009年修订扩充新版已经发行
- 创腾科技上海办公室迁址通知
- Discovery Studio 2.5.5版本新技术
- 2009年生命科学模拟技术专题

报名参加各类相关的网络讲座及高级培训班

# 其它问题

