

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Чисельні методи.

Молекулярно-динамічні розрахунки в LAMMPS.

Моделювання полімеру в водному середовищі

Сергій БУР'ЯН

Навчальний посібник

для студентів фізичного факультету

Київ – 2024

Навчальний посібник призначено для студентів фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка, що навчаються за спеціальністю 104 “Фізика та астрономія”, за освітньою програмою “Фізика” ОКР Бакалавр. Цей посібник є детальним керівництвом з проведення комп’ютерного моделювання молекулярних систем. Він містить як короткі теоретичні відомості з основ молекулярної динаміки, так і детальні практичні вказівки з використання програмного забезпечення LAMMPS. Цей матеріал допоможе студентам у освоєнні навичок, які лежать в основі сучасних досліджень у галузі фундаментальної та медичної фізики методом комп’ютерного моделювання, підготовки до наукової діяльності та виконання кваліфікаційних робіт.

Автор: Бур’ян Сергій Анатолійович, к.ф.-м.н., асистент кафедри молекулярної фізики

Рецензенти:

Курилюк В.В., доцент, к.ф.-м.н., завідувач кафедри фізики металів

Ісаєв М.В., к.ф.-м.н. науковий співробітник Національного центру наукових досліджень Франції

Рекомендовано до друку

Вченою Радою фізичного факультету

(протокол №14 від 15.04 2024 року)

© Бур’ян Сергій Анатолійович, кандидат фізико-математичних наук

Зміст

1	Вступ	4
2	Деякі особливості моделювання в LAMMPS	7
2.1	Типи частинок та моделі	7
2.2	Міжатомні потенціали та їх застосування	8
2.3	Створення атомів	11
2.4	Ансамблі, обмеження та граничні умови	12
2.5	Структура вхідного скрипта LAMMPS	13
3	Моделювання водного середовища для полімеру	14
3.1	Деякі особливості гнучкої моделі води TIP4P/2005f . .	16
3.2	Ініціалізація симуляції для TIP4P/2005f	21
3.2.1	Ініціалізація змінних	21
3.2.2	Ініціалізація симуляційної коробки	22
3.2.3	Ініціалізація стилів потенціалів взаємодії.	24
3.2.4	Ініціалізація стилів зв'язків, кутів та дієдралів.	26
3.2.5	Загальні зауваження щодо оптимізації параметрів взаємодії в молекулярно-динамічних моделях	29
3.2.6	Інтеграція спеціалізованих зв'язків у молекулярні моделі	30
3.2.7	Теоретичний аналіз міжмолекулярних взаємодій у молекулярних системах	31
3.3	Визначення системи для TIP4P/2005f	34
3.3.1	Конфігурація симуляційної області	34
3.3.2	Генерування молекул води	36
3.3.3	Файл молекулярного шаблону для TIP4P/2005f	39
3.4	Налаштування симуляції для TIP4P/2005f	42
3.4.1	Імпорт параметрів взаємодії з файлу	42
3.4.2	Налаштування списку сусідніх атомів	43
3.4.3	Мінімізація енергії системи	45

3.4.4	Моніторинг параметрів симуляції	46
3.4.5	Візуальний моніторинг параметрів системи за допомогою Visual Studio Code	49
3.4.6	Термостатування та баростатування	53
3.5	Запуск симуляції водного середовища з використанням моделі TIP4P/2005f	55
4	Моделювання полімерної молекули	60
4.1	Ініціалізація симуляції	60
4.2	Визначення та налаштування симуляції	61
4.2.1	Читання файлу топології молекули ПЕГ.	62
4.2.2	Підключення файлу з налаштуванням ПЕГ.	64
4.2.3	Мінімізація повної енергії системи	67
4.2.4	Налаштування термостата Берендсена	67
4.2.5	Налаштування збору даних	69
4.3	Запуск симуляції та збереження конфігурації ПЕГ	72
5	Моделювання молекули поліетиленгліколю в воді	74
5.1	Процедура об'єднання ПЕГ з водою	74
5.2	Практичні аспекти об'єднання ПЕГ з водою	75
5.3	Об'єднання ПЕГ з водою	76
5.4	Створення груп та видалення молекул, які перекриваються	78
5.5	Мінімізація енергії системи	79
5.6	Контроль температури та тиску	80
5.7	Збереження даних симуляції	81
5.8	Еквілібрування та збереження даних	84
6	Підсумкові міркування	85

1 Вступ

Цей посібник було створено з метою надання методичних рекомендацій та забезпечення коротких теоретичних відомостей, необхідних для практичного опанування елементарними навичками проведення комп'ютерного моделювання атомарних та молекулярних систем шляхом використання чисельних методів інтегрування рівнянь їх руху в рамках класичної молекулярної динаміки (МД) застосовуючи сучасне програмне забезпечення.

Молекулярна динаміка, яка забезпечує засоби для моделювання атомних і молекулярних систем, є невід'ємною частиною багатьох сучасних наукових досліджень. Основою МД є чисельні алгоритми, які дозволяють ітеративно розв'язувати рівняння руху для великої кількості частинок, що взаємодіють між собою.

Досліджуючи гравітаційну задачу трьох та більше тіл, Анрі Пуанкаре зробив значний внесок [1] у розвиток теорії динамічних систем, виявивши чутливість розв'язків рівнянь їх руху до початкових умов. Цей висновок ілюструє важливість чисельних методів, коли аналітичні розв'язки недоступні, що робить чисельні методи не лише корисними, але й невід'ємними для вивчення поведінки складних систем. Спеціалізоване комп'ютерне програмне забезпечення, таке як LAMMPS, GROMACS, і NAMD, реалізує ці чисельні методи, надаючи дослідникам ефективні інструменти для проведення молекулярно-динамічних симуляцій.

У цьому посібнику особлива увага приділяється ролі програмного забезпечення у реалізації МД симуляцій саме з акцентом на LAMMPS та практичним аспектам використання програмного забезпечення для моделювання, включаючи налаштування симуляцій, визначення потенціалів взаємодії та аналіз результатів.

Ми цілеспрямовано зосереджуємося на реалізації молекулярно-динамічного методу в контексті фізичних систем різних структур та властивостей.

Основні завдання цього посібника включають, але не обмежуються декількома наступним пунктами:

- коротко пояснити основні ідеї та теоретичні засади методу молекулярної динаміки;
- надати загальний огляд програмного пакету LAMMPS, його технічної документації, процесу встановлення та налаштування;
- ознайомити з основами створення вхідних сценаріїв LAMMPS, процедурою візуалізації траєкторій атомів та особливостями удосконалення скриптів;
- продемонструвати практичні приклади моделювання полярних рідин на прикладі води та полімерних молекул поміщених в водне середовище;
- описати процеси аналізу, обробки та графічного представлення результатів молекулярно-динамічних розрахунків.

Як вже зазначалось, основним програмним засобом, який використовується в цьому посібнику, є пакет LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) – це програмний інструмент для виконання симуляцій молекулярної динаміки, який дозволяє детально досліджувати динаміку різноманітних частинок, від атомів до макроскопічних об'єктів, в середовищах з рідким, твердим чи газоподібним станами агрегації. Програма адаптована до роботи з широким спектром матеріалів, включаючи полімери, біологічні системи та тверді матеріали, такі як метали та кераміка, застосовуючи різні силові поля для моделювання різних типів взаємодій (наприклад, ван-дер-Ваальсівські взаємодії, електростатичні взаємодії тощо), різні граничні умови та декілька алгоритмів для інтеграції рівнянь руху.

Завдяки модульній структурі, LAMMPS підтримує паралельні обчислення на різних типах обчислювальних систем, від персональних комп'ютерів до великих обчислювальних кластерів і суперкомп'ютерів, з ефективним використанням технологій паралельного програмування через MPI та опціональної підтримки OpenMP і GPU. Програма написана на сучасному C++, що сприяє легкій інтеграції нових функцій та розширень.

Основна функція LAMMPS полягає в інтеграції рівнянь руху для систем частинок, які взаємодіють з урахуванням коротко- та далекодійних сил, що забезпечує детальне моделювання поведінки системи на мікро- та мезорівнях. Використання списків сусідів та просторова декомпозиція дозволяють оптимізувати обчислення для великих систем.

Для більш детальної інформації про можливості та використання LAMMPS звертайтеся до офіційної документації програми [2].

Крім LAMMPS, у цьому посібнику обговорюються такі програмні засоби, як OVITO, VMD та Spyder для візуалізації результатів моделювання.

У посібнику подаються детальні інструкції та приклади коду, що допоможуть читачу освоїти реалізацію методу молекулярної динаміки за допомогою програмного пакету LAMMPS, а наведені фрагменти вхідних сценаріїв дадуть змогу “зібрати” готові до виконання “працездатні” скрипти та виконати комп'ютерні симуляції всіх тих об'єктів і систем про які йдеться мова в тексті кожного розділу.

2 Деякі особливості моделювання в LAMMPS

2.1 Типи частинок та моделі

У програмному пакеті LAMMPS для моделювання атомів та молекул доступні різноманітні типи частинок та моделей, які дозволяють репрезентувати різні системи. Перелічимо деякі з них, об'єднавши в певні групи та коротко описавши.

- **Атоми.** Найбільш базовий тип частинок, що використовуються для моделювання атомних систем.
- **Грубозернисті частинки.** Вони можуть бути використані для моделювання полімерів типу куля-пружина або інших грубозернистих матеріалів.
- **Об'єднані-атомні полімери або органічні молекули.** Ці моделі представляють системи, де атоми або групи атомів об'єднуються в єдині частинки.
- **Повно-атомні полімери, органічні молекули, білки, ДНК.** Дозволяють детально моделювати складні молекулярні системи.
- **Метали, металеві оксиди.** Використовуються для моделювання металевих матеріалів та їх сполук.
- **Зернисті матеріали.** Для моделювання кристалічних або аморфних зернистих систем.
- **Грубозернисті мезомасштабні моделі.** Використовуються для апроксимації систем на мезомасштабному рівні.
- **Частинки обмеженого розміру.** Можуть бути кулями, еліпсоїдами, лінійними сегментами, полігонами тощо.

- **Частинки з дипольними моментами або магнітним спіном.** Використовуються для моделювання систем з електричною або магнітною взаємодією.
- **Жорсткі колекції.** Для моделювання жорстких структур, що складаються з наборів частинок.
- **Гібридні комбінації.** Поєднують різні типи частинок та моделей для моделювання складних систем.

Ці типи частинок та моделей надають широкі можливості для дослідження різноманітних систем на молекулярному рівні.

2.2 Міжатомні потенціали та їх застосування

У сфері теоретичної та обчислювальної фізики визначальну роль відіграють міжатомні потенціали, що формують основу для вивчення взаємодій між атомами та молекулами. Програмний комплекс LAMMPS надає широкі можливості для молекулярної динаміки через використання різноманітних міжатомних потенціалів, які дозволяють досліджувати широкий спектр фізичних процесів. Представлено систематизований огляд ключових типів міжатомних потенціалів:

- **Парні потенціали**, основою яких є взаємодія між двома іонізованими частинками. Ці потенціали імітують фундаментальні сили притягання та відштовхування, відомі з класичної фізики:
 - *Потенціал Леннарда-Джонса* відтворює взаємодію між нейтральними атомами, що широко застосовується для моделювання газів та рідин.
 - *Потенціал Бакінгема* ефективно описує взаємодії в іонних та координаційних кристалах, зокрема енергію відштовхування при коротких дистанціях.

-
- *Потенціал Морзе* використовується для детального опису хімічних зв'язків, включаючи їх розтягнення та стиснення.
 - **Інші спеціалізовані парні потенціали** дозволяють моделювати деякі конкретні типи взаємодій:
 - *Потенціал Юкави (Yukawa)* ефективно застосовується для вивчення екранованих кулонівських взаємодій у плазмі та електролітах, де взаємодії між зарядженими частинками зменшуються експоненційно з відстанню.
 - *Soft потенціал* використовується для моделювання систем, де необхідно уникнути занадто сильного відштовхування між частинками при їх зближенні, що корисно при вивченні колоїдів та полімерів.
 - *Гармонічний потенціал* підходить для опису взаємодій у системах, де атоми або молекули можуть вважатися зв'язаними пружними зв'язками, наприклад, у моделях макромолекулярних ланцюгів або кристалічних решіток з дефектами.
 - *Гаусівський потенціал* застосовується для деталізації взаємодій, що мають максимум при певній ненульовій відстані між частинками, що може відображати специфічні типи хімічних зв'язків або структурних особливостей.
 - *Табличні потенціали* надають можливість використання експериментально отриманих або теоретично розрахованих функцій взаємодії без необхідності їх аналітичного представлення, забезпечуючи високу гнучкість при моделюванні складних систем.
 - *Скриптовані потенціали* дозволяють користувачам задавати власні функції взаємодії через скрипти, надаючи найвищий рівень адаптивності та персоналізації у моделюванні специфічних задач.

- **Заряджені парні потенціали** забезпечують моделювання електростатичної взаємодії між зарядженими частинками, включно з кулонівськими силами, що є основою для розуміння властивостей солей та іонних розчинів.
- **Багаточастинкові потенціали**, які описують взаємодію між трьома або більше частинками, забезпечуючи здатність відтворювати більш складні фізичні процеси, такі як ковалентне зв'язування або кутові залежності між атомами:
 - *Tersoff, Stillinger-Weber* потенціали, що відомі своєю здатністю детально моделювати властивості напівпровідникових матеріалів, особливо кремнію та германію, через унікальне врахування кутових залежностей між атомами.
 - *ReaxFF* — багаточастинковий потенціал, що дозволяє моделювати хімічні реакції з врахуванням розриву та формування зв'язків в динамічних умовах.
- **Потенціали, засновані на машинному навчанні**, представляють передовий напрям у моделюванні, дозволяючи ефективно імітувати взаємодії на основі великих наборів емпіричних даних, використовуючи методи машинного навчання.
- **Далекодійні взаємодії та моделі поляризації** надають інструменти для вивчення електростатичних та поляризаційних ефектів в масштабах, що перевищують молекулярний рівень, відповідно.

2.3 Створення атомів

Для створення об'єктів моделювання, наприклад таких як атоми чи молекули, необхідних, які будуть використані в комп'ютерному моделюванні засобами LAMMPS можна скористатися рядом різними методами.

- **Зчитування координат атомів з файлів.** Можна імпортувати координати атомів з файлів, що містять відомості про їх розташування у просторі.
- **Створення атомів на рішеннях або випадкових мережах.** Можна генерувати атоми на рішеннях або випадкових мережах, наприклад, для створення міжкристалічних границь або порожнин у системі.
- **Видалення геометричних або логічних груп атомів.** Дозволяє видаляти атоми за певними геометричними характеристиками або за допомогою логічних умов, наприклад, для створення порожнин у системі.
- **Реплікація існуючих атомів.** Дозволяє створювати копії існуючих атомів у системі, що допомагає збільшити об'єм моделі.
- **Переміщення атомів.** Можна здійснювати довільне переміщення атомів у системі, щоб налаштувати їх розташування або створити деякі конфігурації.

Ці методи дозволяють створювати різноманітні моделі систем, включаючи порожнини, границі зерен та інші структурні особливості, які можуть бути важливими для дослідження властивостей матеріалів.

2.4 Ансамблі, обмеження та граничні умови

При моделюванні атомарних та молекулярних систем важливо враховувати ансамбль, обмеження та граничні умови, які впливають на поведінку системи. Основні аспекти цих параметрів включають ряд особливостей наведених далі.

- **Розмірність системи.** Система може бути тривимірною (3D) або двовимірною (2D), залежно від контексту дослідження.
- **Симетрія.** Система може мати ортогональну або непаралельну (триклінну) симетрію в своїй геометрії.
- **Ансамбль.** Можливі різні ансамблі, такі як ансамбль з незмінним числом частинок, об'ємом та енергією (NVE), з незмінним числом частинок, об'ємом та температурою (NVT), з незмінним числом частинок, тиском та температурою (NPT), тощо. Коректний вибір ансамблю залежить від умов дослідження.
- **Обмеження.** Можливе використання різних обмежень, таких як умови термостату або баростату, щоб забезпечити стабільні умови симуляції.
- **Граничні умови.** Граничні умови визначають, як система взаємодіє з середовищем, що її оточує. Це може включати стінки з різними властивостями, такими як періодичність, дзеркальність, бути статичними або рухомими, або відкриті умови, які дозволяють частинкам виходити за межі області симуляції.

Використання відповідних ансамблів, обмежень та граничних умов є важливим для відтворення реальних умов та отримання достовірних результатів у молекулярно-динамічних симуляціях.

2.5 Структура вхідного скрипта LAMMPS

Структура типового вхідного сценарію для LAMMPS поділяється на чотири основні частини. Детально про кожну з цих частин можна дізнатися з офіційної документації LAMMPS [3], яка надає приклади та рекомендації для ефективної організації вхідних скриптів залежно від цілей вашої симуляції. Коротко опишемо ці чотири частини.

- **Ініціалізація.** Тут визначаються основні параметри моделювання, такі як одиниці виміру (наприклад, метричні чи атомні одиниці), розмірність моделі (2D чи 3D), типи взаємодій між частинками (наприклад, встановлення силових полів), та граничні умови симуляції.
- **Визначення системи.** Цей крок включає створення симуляційної коробки та заповнення її атомами або молекулами. Можливі варіанти — введення даних з файлу або генерація атомів у визначеній області. Описується також, яким чином атоми розподіляються всередині симуляційної коробки.
- **Налаштування симуляції.** Обираються та налаштовуються коефіцієнти силових полів, параметри для розрахунків, такі як крок часу, критерії збіжності для оптимізації. Визначаються умови та методи для здійснення симуляції, включаючи термостати, баростати, та інші елементи контролю стану системи.
- **Запуск симуляції.** Виконання симуляції за допомогою команди `'run'`, з можливістю додаткової оптимізації та аналізу. Можливість повторення симуляції зі зміненими налаштуваннями для досягнення бажаних результатів або детальнішого аналізу системи.

Останні дві частини можна повторювати скільки завгодно разів.

3 Моделювання водного середовища для полімеру

Дослідження взаємодії біомолекул з водним середовищем є важливим для розуміння фундаментальних біологічних процесів та може бути використано з метою розробки нових технологій.

Поліетиленгліколь (ПЕГ), завдяки своїй біосумісності та розчинності, активно застосовується в біомедицині як складова лікарських засобів і систем доставки ліків. Вивчення мікроскопічних властивостей взаємодії ПЕГ з водою дозволяє вдосконалити розробку фармацевтичних застосувань, підвищуючи їхню ефективність та безпеку.

Цей розділ присвячено особливостям налаштування молекулярно-динамічних симуляцій водного середовища для подальшого використання при моделюванні взаємодії молекули поліетиленгліколю з водним середовищем застосовуючи програмне забезпечення LAMMPS. Для моделювання водного середовища використовуємо модель води TIP4P/2005f. Високоточна модель води TIP4P/2005f забезпечує детальне відтворення структурних і термодинамічних властивостей рідкої води, що є важливим також і для моделювання гідратаційних оболонок навколо молекул ПЕГ.

Процес моделювання включатиме кілька етапів: вибір та налаштування міжмолекулярних потенціалів, конфігурацію симуляційної коробки, підготовку початкових структур води та полімеру, оптимізацію їх взаєморозміщення через енергетичну мінімізацію, та динамічне моделювання взаємодії.

Методи візуалізації та аналізу молекулярних динамічних траєкторій забезпечує важливі відомості про поведінку атомів і молекул у системі, зокрема щодо коливань, обертань та інших видів рухів. Це дає можливість не лише ідентифікувати ключові взаємодії, що впливають на розчинність та стабільність ПЕГ у воді, але й забезпечує засоби для прогнозування поведінки полімеру в різноманітних біологічних та хімічних середовищах.

У цьому розділі розглядається моделювання водного середовища, зосереджуючись на використанні моделі води TIP4P/2005f, яка дозволяє детально відтворити фундаментальні властивості води, зумовлені динамікою атомів в молекулі води (див. Рис. 1). Модель TIP4P/2005f була представлена в роботі Гонсалеса та Абаскала (2011)[4] є гнучкою версією попередньої моделі TIP4P/2005. TIP4P/2005f була розроблена з метою додати внутрішньомолекулярні ступені вільності до успішної жорсткої моделі TIP4P/2005, щоб покращити прогнози деяких властивостей і забезпечити розрахунок нових.

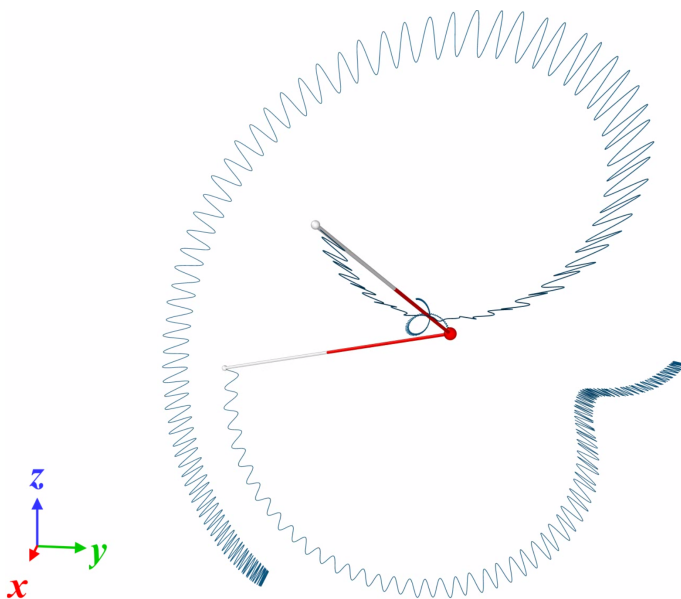


Рис. 1: Схематичне зображення молекули води моделі TIP4P/2005f, показано траєкторії руху атомів протягом 1000 фс.

3.1 Деякі особливості гнучкої моделі води TIP4P/2005f

Гнучкість моделі. Гнучкість моделі TIP4P/2005f забезпечується шляхом допускання коливань в довжині зв'язків між атомом Оксигену та атомами Гідрогену (ОН-зв'язок) і кута Н-О-Н, що дозволяє системі більш точно моделювати властивості реальної води, зокрема, її термодинамічні характеристики та поведінку при різних умовах.

Внутрішньомолекулярні взаємодії. Для обчислення довжини ОН-зв'язків у цій моделі використовувалася ангармонічна функція – потенціал Морзе, з параметрами, оптимізованими для відтворення піків інфрачервоного спектра рідкої води та вироблення середньої геометрії, близької до TIP4P/2005. Для моделювання згинання кута Н-О-Н використано гармонічний потенціал.

Міжмолекулярні взаємодії. Було внесено невеликі зміни в параметр σ потенціалу Леннард-Джонса для відтворення міжмолекулярних взаємодій, зберігаючи інші параметри незмінними в порівнянні з TIP4P/2005. Це забезпечило, що нова модель може використовуватися з тією ж впевненістю, що і її попередник.

Властивості моделі. Модель TIP4P/2005f показала відмінні результати для широкого спектру властивостей води, включаючи густину при кімнатній температурі, ізотермічну стисливість, статичну діелектричну проникність і коефіцієнт самодифузії. Вона також незначно покращила температуру плавлення льоду T_m порівняно з TIP4P/2005. Важливою особливістю моделі TIP4P/2005f є її ефективність у вивченні води під високим тиском та в інших специфічних умовах, де важливо враховувати внутрішньомолекулярну гнучкість та вимагається деталізоване відображення міжмолекулярних та внутрішньомолекулярних взаємодій.

Застосування моделі TIP4P/2005f у молекулярному моделюванні дозволяє отримати глибоке розуміння водних систем на молекулярному рівні, включаючи взаємодію води з розчиненими речовинами, її вплив на структуру та динаміку біомолекул, а також роль води в хімічних реакціях. Використання цієї моделі у поєднанні з сучасними програмними засобами для молекулярної динаміки створює потужний інструментарій для досліджень у галузі фізичної хімії, біофізики, та матеріалознавства.

Параметри гнучкої моделі води TIP4P/2005f, згідно роботи Гонсалеса та Абаскала [4] представлені нижче в таблиці 1:

Параметр	Числове значення
ε , ккал \cdot моль ⁻¹	0,18521
σ , Å	3,1644
q_H , e	0,5564
d_{OM}^{rel}	0,13194
D_r , кДж/моль	432,581
r_{eq} , Å	0,9419
β , нм ⁻¹	22,87
θ_{eq} , °	107,4
K_θ , кДж/моль/рад ²	367,810
m_O , г/моль	15,9994
m_H , г/моль	1,008

Табл. 1: Значення параметрів для моделі води TIP4P/2005f [4].

Нижче наведено детальний опис цих параметрів:

- ε (ккал \cdot моль⁻¹) - це глибина потенціальної ями потенціалу Леннард-Джонса, яка відображає енергію притягання між двома молекулами води, коли вони знаходяться на оптимальній відстані одна від одної.
- σ (Å) - відстань, на якій потенціал Леннард-Джонса досягає нульового значення, що характеризує ефективний розмір молекули води.

- q_H (e) - заряд на атомі водню в молекулі води.
- r_{OM} (Å) - відстань між киснем та віртуальним атомом М.
- D_r (кДж/моль) - глибина потенційної ями потенціалу Морзе для зв'язку між атомами кисню та водню.
- r_{eq} (Å) - рівноважна відстань зв'язку О-Н.
- β (нм⁻¹) - параметр потенціалу Морзе, що визначає ширину потенціальної ями.
- θ_{eq} (°) - рівноважний кут між водневими атомами.
- K_θ (кДж/моль/рад²) - константа жорсткості кута.

Як зазначається в роботі [4] для визначення відстані d_{OH}^{rel} у моделі води TIP4P/2005f було обрано таке значення, яке дозволяє відтворити відстань d_{OM} згідно з геометрією TIP4P/2005 (тобто $d_{OH} = 0.9572$ Å, $\theta = 104.52^\circ$ і, отже, $d_{OM} = 0.1546$ Å).

Для адаптації параметрів моделі води TIP4P/2005f до потенціалів, які використовуються в LAMMPS, важливо зрозуміти, як параметри, представлені в роботі Гонсалеса та Абаскала [4], пов'язані з формами потенціалів у LAMMPS.

Параметри моделі TIP4P/2005f включають параметри для потенціалу Морзе, що описують взаємодії між атомами кисню та водню, та гармонічного потенціалу для кутів між водневими атомами і атомом кисню в молекулі води. У роботі [4] зазначено, що для зв'язку О-Н використовується повний потенціал Морзе, а для кутів — простий гармонічний потенціал. Важливо відзначити, що форма цих потенціалів може відрізнятися від тих, що застосовуються в LAMMPS.

У LAMMPS команда `'pair_style morse'` використовується для налаштування взаємодій з потенціалом Морзе між атомами із загальним виразом:

$$V(r) = D_0[e^{-2\alpha(r-r_0)} - 2e^{-\alpha(r-r_0)}],$$

де D_0 — це глибина потенціальної ями, α — параметр, що визначає ширину потенційної ями, а r_0 — рівноважна відстань між атомами. Ці значення відрізняються від D_r та β в роботі Гонсалеса та Абаскала [4], тому потрібно виконати точні переведення між цими наборами параметрів.

Перед використанням цих команд у симуляції необхідно виконати відповідні перерахунки для коефіцієнтів D_r , β , K_θ , з урахуванням різниць у формах потенціалів між джерелом і LAMMPS. Такий підхід забезпечить, що модельовані взаємодії відповідатимуть фізичним властивостям реальних молекул води, згідно з визначеннями TIP4P/2005f.

Команда `'bond_style harmonic'` в LAMMPS використовується для задання гармонічного потенціалу для зв'язків, з виразом:

$$V(r) = K(r - r_0)^2,$$

де K — це константа жорсткості, а r_0 — рівноважна відстань зв'язку. У роботі Гонсалеса та Абаскала [4] використовується вираз для гармонічного потенціалу, що має коефіцієнт $1/2$ перед константою жорсткості K . У LAMMPS коефіцієнт $1/2$ не використовується, тому важливо врахувати це розходження при налаштуванні параметрів.

Гармонічний потенціал для кутів у моделі води TIP4P/2005f використовується для опису зміни енергії, пов'язаної з відхиленням кута між двома водневими атомами та атомом кисню від їх рівноважної величини. Формула для гармонічного потенціалу кута у роботі [4] виглядає так:

$$V_{\text{НОН}}(\theta) = \frac{1}{2}K_\theta(\theta - \theta_{\text{eq}})^2,$$

де K_θ - це константа жорсткості кута, θ - поточний кут між атомами, а θ_{eq} - рівноважний кут. Значення θ_{eq} та K_θ є параметрами, які визначаються експериментально або через обчислювальні симуляції, щоб відповідати певним фізичним властивостям води.

У контексті LAMMPS, гармонічний потенціал для кутів встановлюється за допомогою команди ‘`angle_style harmonic`’, яка вказує, що для моделювання кутових взаємодій слід використовувати гармонічний потенціал. Параметри цього потенціалу (K_θ та θ_{eq}) задаються через команду ‘`angle_coeff`’.

Це означає, що для адаптації параметрів моделі TIP4P/2005f [4] до потенціалів, використовуваних у LAMMPS, важливо відповідним чином налаштувати значення K_θ та θ_{eq} , щоб забезпечити точне відтворення фізичних властивостей молекули води.

3.2 Ініціалізація симуляції для TIP4P/2005f

3.2.1 Ініціалізація змінних

На самому початку підготовки сценарію моделювання з використанням LAMMPS критично важливо встановити основні параметри, такі як розміри симуляційної коробки.

Нижче на лістингу 1 наведено приклад ініціалізації змінних ‘a’, ‘b’ та ‘c’ значеннями 100, 15 та 15, які представляють відповідно довжину, ширину та висоту коробки в тривимірному просторі, відповідно, застосовуючи наступний синтаксис:

```
1 variable a equal 100
2 variable b equal 15
3 variable c equal 15
```

Лістинг 1: Встановлення розмірів симуляційної коробки

Значення змінних, що використовуються у вхідному скрипті, зручно описати перед усіма іншими налаштуваннями симуляції, що дозволяє забезпечити гнучкість та адаптивність моделювання до різних сценаріїв. Аналогічно можна ініціалізувати будь-які інші змінні, яким далі у вхідному сценарії потрібно присвоїти конкретні числові значення.

Оптимальний вибір розмірів симуляційної коробки може залежати від різних факторів. Важливо мінімізувати вплив періодичних граничних умов, щоб уникнути артефактів, пов'язаних із штучними взаємодіями через границі коробки, тим самим забезпечуючи більш природну поведінку молекул. Також, необхідно забезпечити достатній об'єм симуляційної коробки для адекватного розміщення як полімерних ланцюгів поліетиленгліколю, так і молекул води. Це важливо для створення умов, що дозволяють молекулам демонструвати реалістичну динаміку, зокрема, для формування та руйнування водневих зв'язків.

3.2.2 Ініціалізація симуляційної коробки

На цьому етапі встановлюємо основні параметри симуляції для забезпечення точного та реалістичного моделювання водного середовища готового до подальшого об'єднання з окремо підготовленою молекулою поліетиленгліколю. Ця частина вхідного скрипта містить загальні налаштування, які потрібно визначити перед створенням або читанням атомів із файлу. У нашому випадку це здійснюється наступним набором команд з необхідними нам параметрами:

```
1  units real
2  dimension      3
3  boundary      p p p
4
5  atom_style     full
6  atom_modify   map array
```

Лістинг 2: Ініціалізація параметрів симуляційної коробки

Коротко опишемо команди, наведені в лістингу 2.

units real: Команда `'units'` в LAMMPS визначає систему одиниць для симуляції, включаючи масу, довжину, час, енергію, температуру, тиск та інші величини. Для стилю `'real'` основні одиниці включають грами на моль для маси, ангстрем для довжини, фемтосекунди для часу, і калорії на моль для енергії. Для цього стилю використовується термохімічна калорія, яка еквівалентна 4.184 Дж. Вибір стилю одиниць визначає внутрішні коефіцієнти перетворення в LAMMPS і впливає на всі задані та виведені величини у симуляції.

dimension 3: Ця команда визначає тривимірний простір для симуляції, що в даному випадку є необхідним для відтворення реалістичного водного середовища.

boundary p p p: Команда `'boundary'` визначає стиль граничних умов для кожної з трьох вимірів глобальної симуляційної коробки.

Стиль може бути заданий однією буквою для обох граней коробки у відповідному вимірі або двома буквами для окремого визначення стилю кожної з граней.

‘p’ (періодичні) — встановлює періодичні граничні умови, за яких частинки можуть взаємодіяти через границю та переходити з одного кінця коробки в інший, імітуючи нескінченну систему.

‘f’ (фіксовані) — задає фіксовані граничні умови, де положення грані є незмінним. Частинки, що виходять за межі, будуть видалені з симуляції на наступному кроці перебудови сусідів.

‘s’ (затухаючі) — встановлює граничні умови з “затягуванням” (shrink-wrapping), де положення грані автоматично налаштовується так, щоб охоплювати усі частинки у відповідному вимірі, незалежно від того, наскільки далеко вони переміщуються.

‘m’ (мінімальні затухаючі з обмеженням) — аналогічно стилю ‘s’, але з додатковим обмеженням мінімального або максимального положення грані, заданим у файлі даних, перезапуску, або через команду ‘create_box’. Це запобігає переміщенню грані нижче заданого рівня, що корисно для симуляцій, де потрібно залишити місце для певних процесів, наприклад, для випаровування частинок.

atom_style full: Команда ‘atom_style’ з параметром ‘full’ забезпечує можливість обрати стиль частинок, який дозволяє зберігати детальну інформацію про атоми, включаючи їх заряди та маси, а також необхідну інформацію для визначення молекулярних зв’язків, кутів, і дієдральних кутів. Це важливо для моделювання систем, де взаємодії визначаються не тільки відстанями між атомами, але й їхніми валентними структурами.

atom_modify map array: Команда ‘atom_modify map array’ в LAMMPS дозволяє змінювати атрибути атомів, встановлені за допомогою ‘atom_style’, і створює структуру для ефективного виявлення атомів за їхніми ідентифікаторами (ID).

Опція `'array'` ініціює формування масиву, де кожному атому призначається унікальний індекс, підвищуючи тим самим продуктивність обчислень, особливо в масштабних системах. Ключове слово `'map'` визначає метод пошуку атомів з конкретними ID, коли це потрібно для взаємодій, таких як зв'язки чи кути. LAMMPS ефективно здійснює цей пошук, створюючи “карту”, яка може бути представлена як масив або хеш-таблиця. У випадку, коли `'map'` не вказано у вхідному скрипті, LAMMPS автоматично створює карту тільки для молекулярних систем з фіксованими зв'язками. У атомних системах карта генерується лише за наявності чіткої вказівки, через що деякі команди можуть видавати помилку при її відсутності. Таким чином, за допомогою `'map'` можна примусово створити карту. Це ефективний, але потенційно ресурсомісткий метод для великих симуляцій.

Така ініціалізація симуляційної коробки для детального моделювання водного середовища та поведінки поліетиленгліколю в ньому дозволяє врахувати необхідність точної репрезентації молекулярних структур та взаємодій.

Встановлення періодичних граничних умов, тривимірності симуляції, та вибір стилю атомів, що дозволяє детально відтворювати молекулярну структуру речовин, є ключовими елементами, які забезпечують високу якість симуляційного дослідження водного середовища. Крім того, детальне налаштування параметрів симуляційної коробки і створення її з необхідними властивостями для різних типів молекулярних зв'язків, кутів, дієдралів, та інших спеціальних параметрів забезпечує гнучкість і адаптивність методу моделювання до широкого спектру молекулярних систем.

3.2.3 Ініціалізація стилів потенціалів взаємодії.

Налаштування симуляції водного середовища з використанням параметрів моделі TIP4P/2005f вимагає досить ретельного підходу з використанням парного стилю `'lj/cut/tip4p/long'`. Відповідний фрагмент вхідного сценарію:

```
1 pair_style lj/cut/tip4p/long 8 9 6 15 0.14174 12
2 pair_modify tail yes
3 kspace_style pppm/tip4p 1e-5
```

Лістинг 3: Налаштування взаємодій для моделі TIP4P/2005f

Наведемо опис команд застосованих у лістингу 3.

pair_style lj/cut/tip4p/long 8 9 6 15 0.14174 12: Команда ‘pair_style lj/cut/tip4p/long’ у LAMMPS використовується для задання стилів взаємодій між парами атомів. У контексті моделі води TIP4P/2005f, команда конфігурує потенціал Леннарда-Джонса з урахуванням електростатичних властивостей, характерних для цієї моделі. Ось детальний розгляд кожного з аргументів:

- ‘8 9’ це два числа, які вказують типи атомів, для яких буде застосовуватися взаємодія, в даному випадку атоми з типами 8 та 9, які представляють кисень і водень у моделі води TIP4P/2005f.

- ‘6 15’ це числа, що ідентифікують тип зв’язку і тип кута, які пов’язані з взаємодіями, описаними в молекулярному шаблоні. У нашому разі, 6 відноситься до типу зв’язку між атомом кисеню та водню, а 15 до типу кута між атомами водню і кисеню.

- ‘0.14174’ це значення встановлює положення фіктивного атома. Значення в ангстремах (Å) визначає відстань цього віртуального атома від реального атома кисеню у молекулі води.

- ‘12’ задає радіус дії для потенціалу Леннарда-Джонса, в ангстремах вказує відстань, на якій взаємодія між атомами може бути “відрізаною” (‘cut-off’).

pair_modify tail yes: Команда вмикання корекції хвоста потенціалу дозволяє врахувати внесок від далекодієвих взаємодій поза радіусом відсічення, що особливо важливо зокрема для обчислення термодинамічних величин, таких як тиск.

`kpspace_style pppm/tip4p 1e-5`: Команда конфігурує використання методу часткових зарядів (Particle-Particle Particle-Mesh, PPPM) спеціально адаптованого для моделі води TIP4P/2005f, що є ключовим для розрахунку далекодієвих електростатичних взаємодій у водних системах. Цей метод комбінує прямий розрахунок взаємодій між найближчими частинками з ефективним використанням просторової сітки для далекодієвих взаємодій, оптимізуючи загальну обчислювальну продуктивність та точність симуляцій:

- `'pppm'`: Вказує на використання методу PPPM для електростатичних розрахунків. Метод PPPM ефективно балансує між точністю та обчислювальною вимогою, ідеально підходячи для великих симуляційних систем з різноманітними електростатичними взаємодіями.

- `'/tip4p'`: Ця частина команди адаптує PPPM метод спеціально для моделі води TIP4P/2005f, забезпечуючи коректний розрахунок взаємодій, які враховують унікальну геометрію та електростатичні властивості молекул води.

- `'1e-5'`: Вказує на вимогу до точності електростатичних розрахунків, максимально допустиму похибку в розрахунках електростатичного потенціалу. Це дозволяє точно відтворювати взаємодії між молекулами води на різних відстанях, враховуючи далекодієвий характер електростатичних сил.

3.2.4 Ініціалізація стилів зв'язків, кутів та дієдралів.

Для доповнення налаштувань водного середовища, важливо також визначити стилі зв'язків, кутів та дієдральних кутів, які задіяні у молекулах води та поліетиленгліколю.

```
1 bond_style hybrid harmonic morse
2 angle_style harmonic
3 dihedral_style harmonic
```

Лістинг 4: Встановлення стилів зв'язків, кутів та дієдралів

bond_style hybrid harmonic morse: Ця команда задає гібридний стиль для моделювання зв'язків, що дозволяє використовувати декілька типів потенціалів для різних зв'язків унікально для кожного вибраного набору параметрів силового поля. Потенціал **'harmonic'** використовується для моделювання пружних властивостей зв'язків, тоді як **'morse'** дозволяє точніше відтворювати енергію деформації зв'язків, зокрема, тут він застосовується для атомів молекули води в рамках моделі TIP4P/2005f.

angle_style harmonic: Встановлює гармонічний потенціал для моделювання кутів між зв'язками, коли припускається, що енергія деформації кута пропорційна квадрату відхилення кута від його рівноважного значення.

dihedral_style harmonic: Задає гармонічний стиль для дієдральних кутів, які характеризують поворот фрагментів молекул навколо зв'язків. Аналогічно до кутів, гармонічний потенціал для дієдралів дозволяє моделювати енергію, що витрачається на деформацію дієдрального кута від його рівноважного стану. В нашій симуляції буде використовуватись для зв'язків у молекулі поліетиленгліколю.

Ці налаштування забезпечують комплексний підхід до моделювання внутрішньомолекулярних взаємодій у водному середовищі. Застосування різних стилів для зв'язків, кутів і дієдралів дозволяє досягти високої точності при відтворенні фізичних властивостей молекул в симуляціях, що є ключовим для розуміння їх поведінки та взаємодій у розчині.

Налаштування спеціальних зв'язків. Ще одна команда є важливою у досягненні точності моделювання молекулярних систем, коригуючи міжатомні взаємодії, що описуються потенціалами Леннард-Джонса та Кулона для атомів, які розташовані у безпосередній близькості.

Команда `'special_bonds'` дає змогу впливати на взаємодії між атомами, які перебувають у складі саме однієї молекули.

```
special_bonds lj 0 0 0.5 coul 0 0 1 angle yes dihedral yes
```

Лістинг 5: Встановлення спеціальних зв'язків

Команда `'special_bonds'` у LAMMPS призначена для налаштування коефіцієнтів ваги для парних енергетичних та силових взаємодій між парами атомів, які також перебувають у постійному зв'язку один з одним, прямо або через один чи два проміжних зв'язки. Ці коефіцієнти ваги використовуються майже всіма стилями парних взаємодій, які обчислюють прості парні взаємодії. Використання цих коефіцієнтів зумовлено тим, що взаємодія між парою зв'язаних атомів вже повністю (або переважно) визначається потенціалами зв'язку, кута, дієдрального зв'язку, і тому не зв'язкова взаємодія Леннарда-Джонса або Кулонівська взаємодія між парою атомів повинна бути виключена (або зменшена за допомогою коефіцієнта ваги).

- Параметри `'lj 0 0 0.5'` означають, що взаємодії Леннарда-Джонса між 1-2 та 1-3 сусідами повністю ігноруються (коефіцієнт ваги `'0'`), тоді як для 1-4 сусідів взаємодія зменшується до `'0.5'` від її повної величини.
- Параметри `'coul 0 0 1'` вказують, що Кулонівські взаємодії для 1-2 та 1-3 сусідів повністю виключені, а для 1-4 сусідів зберігаються повністю (коефіцієнт ваги `'1'`).
- `'angle yes'` та `'dihedral yes'` дозволяють урахувати кутові та дієдральні взаємодії в обчисленні внутрішньої структури молекули, забезпечуючи більш реалістичне моделювання.

Тут взаємодія з третім сусідом стосується лише молекули поліетиленгліколю, а не молекул води.

Параметри `'lj'` та `'coul'` дозволяють встановлювати ваги для Леннарда-Джонса та Кулонівських взаємодій окремо, даючи можливість детального налаштування взаємодій у системі.

3.2.5 Загальні зауваження щодо оптимізації параметрів взаємодії в молекулярно-динамічних моделях

Оптимізація параметрів взаємодії в молекулярно-динамічних моделях є критичним аспектом, що дозволяє точно відтворювати властивості реальних систем на молекулярному рівні. Цей процес вимагає вдумливого вибору і налаштування потенціалів взаємодії, які моделюють як зв'язкові (ковалентні), так і небондові (нековалентні) сили.

Конфігурація енергетичного ландшафту водних розчинів.

Визначальною особливістю водних систем є їх складний енергетичний ландшафт, формований взаємодіями на різних рівнях. Використання гармонічних потенціалів для зв'язкових взаємодій дозволяє враховувати еластичні властивості молекул, тоді як потенціали Леннарда-Джонса та електростатичні взаємодії, розраховані за допомогою закону Кулона, моделюють взаємодії між молекулами води та розчиненими речовинами.

Адаптація до особливостей TIP4P/2005f. Модель води TIP4P/2005f вимагає спеціального підходу до моделювання, зокрема налаштування дисперсійних та електростатичних взаємодій за допомогою стилю `'lj/cut/tip4p/long'`. Ефективне використання методу PPPM (`'kspc_style ppm/tip4p 1e-5'`) для точного розрахунку далекодієвих електростатичних сил є ключовим для досягнення реалістичного моделювання динаміки водних розчинів.

Деталізація потенціалів Леннарда-Джонса та Кулона. Налаштування цих потенціалів вимагає уважного аналізу хімічної структури та взаємодій у системі. Детальне вивчення ефектів дисперсійних сил та електростатичних взаємодій дозволяє розробити моделі, здатні точно відтворювати різноманітні фізичні та хімічні властивості.

Врахування гармонічних та ангармонічних особливостей.

Реалістичне моделювання молекулярних систем також вимагає інтеграції ангармонічних потенціалів, як-от потенціал Морзе, для деяких зв'язків. Це дозволяє емулювати більш складні деформації, ніж просте гармонійне коливання, забезпечуючи більш точне відображення реальної динаміки молекул.

У сукупності, ці підходи формують методологічну базу для оптимізації параметрів взаємодії в молекулярно-динамічних симуляціях, що є вирішальним для точного відтворення властивостей складних молекулярних систем, які мають важливе значення в біології, хімії, та матеріалознавстві.

3.2.6 Інтеграція спеціалізованих зв'язків у молекулярні моделі

У контексті молекулярної динаміки, детальна настройка спеціалізованих зв'язків є фундаментальним аспектом для досягнення реалістичних симуляцій. Використання команди `'special_bonds'` дозволяє точно контролювати взаємодії всередині молекули, зокрема ковалентно зв'язані атоми, з метою забезпечення правильного представлення їх хімічної структури та динаміки.

Цей процес включає в себе коригування взаємодій між атомами, які утворюють ковалентні зв'язки, а також тонке налаштування параметрів для кутових і дієдральних взаємодій. Такий підхід забезпечує, що внутрішньомолекулярні взаємодії відтворюються з високою точністю, дозволяючи молекулам зберігати свої унікальні властивості та реагувати на зовнішні стимули відповідно до їх реальної хімічної природи.

Балансування взаємодій у полімерних та водних системах.

Ключовим аспектом в моделюванні полімерних та водних систем є правильне врахування взаємодій між полімерними ланцюгами та молекулами води.

Ефективне налаштування параметрів для потенціалів Леннарда-Джонса та Кулона сприяє точному моделюванню цих взаємодій, відтворюючи як структурні, так і динамічні характеристики системи. Такий підхід не тільки підвищує реалізм симуляції, але й дозволяє глибше зрозуміти фізичні процеси, що відбуваються на молекулярному рівні, включаючи самоорганізацію полімерів, механізми взаємодії з розчинниками, та вплив на молекулярну мобільність.

Ця інтеграція спеціалізованих зв'язків і точне моделювання міжмолекулярних взаємодій відкривають нові можливості для розробки матеріалів з покращеними властивостями та для глибшого розуміння фундаментальних біологічних процесів, роблячи молекулярну динаміку незамінним інструментом у сучасній науковій дослідницькій діяльності.

3.2.7 Теоретичний аналіз міжмолекулярних взаємодій у молекулярних системах

Вивчення міжмолекулярних взаємодій відіграє вирішальну роль у розумінні фундаментальних принципів, які лежать в основі структур, динаміки та функціональності молекулярних систем. Міжмолекулярні взаємодії, починаючи від потенціалів Леннарда-Джонса, які забезпечують стабільність флюїдів і закінчуючи Кулонівськими взаємодіями, які контролюють електролітичну провідність, формують складні молекулярні архітектури та визначають багато фізичних і хімічних властивостей речовин.

Моделювання потенціалів Леннарда-Джонса та Кулона. Потенціал Леннарда-Джонса ефективно імітує ван-дер-ваальсові взаємодії, ключові для розуміння поведінки рідкісних газів, розчинності неполярних сполук, та структури білків. Задається формулою

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

де ε представляє глибину потенціальної ями (енергію притягання), а σ — відстань, на якій потенціальна енергія між двома частинками стає нульовою. З іншого боку, Кулонівські взаємодії моделюють електростатичну взаємодію між зарядженими частинками і описуються законом Кулона

$$V_{Coul}(r) = k_e \frac{q_1 q_2}{r},$$

де k_e є кулонівською сталою, q_1 та q_2 — заряди взаємодіючих частинок, а r — відстань між ними.

Стратегії моделювання зв'язкових (ковалентних) взаємодій. Зв'язкові взаємодії в молекулах, які формують стабільні хімічні структури через спільне використання електронних пар, часто моделюються за допомогою гармонічних або ангармонічних потенціалів. Гармонійний потенціал,

$$V(r) = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2,$$

де k є константою сили зв'язку, r — актуальна відстань між атомами, а r_0 — рівноважна відстань зв'язку, є спрощеним представленням, яке підходить для відтворення вібраційних рухів у молекулах. Для врахування нееластичних деформацій в зв'язках можуть бути використані ангармонічні потенціали, такі як потенціал Морзе.

Вплив небондових (не ковалентних) взаємодій на молекулярну архітектуру. Небондові взаємодії, зокрема водневі зв'язки, мають вирішальне значення для формування структури і властивостей води, білків та інших біомолекул, визначаючи їхню стабільність, структурну інтегральність та біологічну активність. Точне моделювання цих взаємодій вимагає детального розуміння та врахування як короткодійних, так і далекодійних сил, а також здатності молекулярних динамічних алгоритмів точно відтворювати ці складні взаємодії.

Таким чином, теоретичний аналіз і точне моделювання міжмолекулярних взаємодій відкривають нові можливості для розробки матеріалів з покращеними властивостями та для глибшого розуміння фундаментальних біологічних процесів, роблячи молекулярну динаміку незамінним інструментом у сучасній науковій дослідницькій діяльності.

3.3 Визначення системи для TIP4P/2005f

3.3.1 Конфігурація симуляційної області

Цей етап включає створення симуляційної коробки та налаштування середовища для подальшого розміщення молекул. Важливість точного визначення геометрії симуляційної області та властивостей матеріалів полягає в забезпеченні адекватних умов для відтворення поведінки молекул.

```
1  region sim_box block -{a} {a} -{b} {b} -{c} {c}
2
3  create_box 9 sim_box bond/types 6 angle/types 15 &
4  dihedral/types 3 &
5  extra/bond/per/atom 2 &
6  extra/angle/per/atom 1 &
7  extra/special/per/atom 2
```

Лістинг 6: Конфігурація симуляційної коробки

`region sim_box block -{a} {a} -{b} {b} -{c} {c}`: Ключове слово `region` вказує на ініціалізацію нового регіону в симуляції, з назвою `sim_box`. Цей регіон може бути використаний для визначення областей, де будуть застосовані певні умови. Форма регіону вказується параметром `block`, у цьому випадку прямокутний паралелепіпед. Межі блоку задаються від `-{a}` до `{a}` по осі X, від `-{b}` до `{b}` по осі Y, і від `-{c}` до `{c}` по осі Z, де використання синтаксису `{a}`, `{b}`, `{c}` забезпечує передачу значень раніше ініційованих змінних `'a'`, `'b'` та `'c'`, що визначають відповідні розміри коробки у трьох просторових вимірах. Ці параметри разом дозволяють динамічно адаптувати розміри симуляційної коробки, роблячи модель гнучкою та здатною до швидкої адаптації під різні умови дослідження. Такий підхід є особливо корисним у дослідженнях, де потрібно змінювати розміри системи для вивчення впливу обмеженого простору на поведінку молекул.

`create_box 9 sim_box`: Команда `'create_box'` створює раніше ініціалізовану симуляційну коробку `'sim_box'` з визначеним максимальним числом типів атомів (тут саме `'9'`). Параметри `'bond/types'`, `'angle/types'`, `'dihedral/types'` визначають максимальну кількість можливих типів зв'язків, кутів, та дієдралів відповідно, які можна використовувати в симуляції. Ці параметри важливі для складних молекулярних систем, де очікується велика різноманітність молекулярних зв'язків. Додаткові параметри `'extra/bond/per/atom'`, `'extra/angle/per/atom'`, `'extra/special/per/atom'` слугують для зазначення додаткового внеску в максимальну кількість зв'язків, кутів та спеціальних елементів, які можуть бути асоційовані з кожним атомом. Це важливо для оптимізації використання пам'яті та обчислювальних ресурсів, особливо в складних системах з великою кількістю міжмолекулярних взаємодій.

Варто зазначити про відмінність `'region'` та `'create_box'`.

Ключове слово `'region'` в LAMMPS використовується для ініціалізації нового регіону в симуляційному просторі, який задається певними геометричними параметрами (наприклад, формою та розмірами). Цей регіон може слугувати, зокрема, для визначення місця, де будуть розміщені атоми або застосовані певні граничні умови.

Команда `'create_box'` використовується після ініціалізації регіону для створення симуляційної коробки зазначеного розміру та форми, а також для вказівки кількості типів атомів (і, за потреби, типів зв'язків, кутів, дієдралів), які будуть використовуватися в симуляції. Ця команда фактично ініціалізує симуляційну коробку в обраному регіоні `'sim_box'`, готуючи її для додавання атомів та подальшого налаштування системи.

Отже, `'region'` задає просторову область, а `'create_box'` використовує цю область для створення симуляційної коробки, в якій буде відбуватися молекулярна динаміка або інші типи симуляцій.

3.3.2 Генерування молекул води

Створення молекул води у симуляційному середовищі відбувається за допомогою спеціально підготовлених молекулярних шаблонів та методик їх розміщення, що дозволяє точно відтворити поведінку водного середовища.

```

1  region water_region block -${a} ${a} -${b} ${b} -${c} ${c}
   units box
2  molecule tip4p_2005f tip4p_2005f.mol
3  create_atoms 0 random 2000 8456 water_region mol
   tip4p_2005f 8763 overlap 1.3 maxtry 50

```

Лістинг 7: Розміщення молекул води у симуляційному середовищі

`region water_region block -${a} {a} -${b} ${b} -${c} ${c}`
`units box`: Команда `'region'` використовується для ініціювання нового регіону в симуляції під назвою `'water_region'`, який може бути використаний для задання геометрії областей, де будуть розміщені атоми, або де будуть застосовані специфічні умови симуляції. Параметр `'block'` вказує на те, що новий регіон матиме форму прямого паралелепіпед, розміри якого задаються за допомогою раніше ініційованих змінних `'a'`, `'b'` та `'c'`. Параметр `'units box'` вказує, що розміри регіону зазначені в одиницях, які були задані для симуляції (`'units real'`), забезпечуючи консистентність між розмірами симуляційної коробки та параметрами молекул, що в ній розміщуються.

`molecule tip4p_2005f tip4p_2005f.mol`: Ця команда слугує для інтеграції заздалегідь підготовленої структури молекули води в симуляційний процес, дозволяючи зосередитися на параметрах симуляції, не вдаючись до ручного визначення складних молекулярних структур. Розглянемо деякі технічні аспекти команди в контексті LAMMPS для завантаження молекулярної структури води за моделлю TIP4P/2005f з зовнішнього файлу:

- ‘`molecule`’ є параметром, який вказує LAMMPS на необхідність ініціювання молекулярного шаблону, який буде використовуватися для створення екземплярів молекул в симуляції. Вона дозволяє визначити набір атомів, зв’язків, кутів, дієдралів і інших характеристик, які разом формують молекулу.

- ‘`tip4p_2005f`’ є унікальним ідентифікатором (або назвою) молекулярного шаблону, який вказує на конкретний набір даних про молекулу. В цьому випадку, для зручності назва обрана так, щоб нагадувати про модель води TIP4P/2005f, специфікації якої будуть завантажені.

- ‘`tip4p_2005f.mol`’ позначає ім’я файлу, що містить детальний опис молекули, включаючи координати атомів, типи атомів, заряди, зв’язки, кути, і потенційно дієдральні кути. Файл має бути підготовлений заздалегідь і містити всю необхідну інформацію в форматі, сумісному з LAMMPS.

```
create_atoms 0 random 2000 8456 water_region mol
```

`tip4p_2005f 8763 overlap 1.3 maxtry 50`: Команда в LAMMPS ініціює створення 2000 молекул води в області, визначеній раніше як ‘`water_region`’, застосовуючи алгоритм випадкового розміщення з деякими специфікаціями:

- ‘`0`’ означає, що тип атома для генерування не вказується напряму, а визначається шаблоном молекули, який буде використовуватися.

- ‘`random 2000`’ керує створенням 2000 випадково розміщених молекул води в обраній області.

- ‘`8456`’ є значенням початкового числа для генератора випадкових чисел, що забезпечує відтворюваність результатів при повторних запусках симуляції.

- ‘`water_region`’ визначає область, де будуть розміщені молекули, відповідно до раніше визначених геометричних параметрів, заданих у команді ‘`region`’.

- `'mol tip4p_2005f'` у команді означає, що для генерації молекули у симуляційному середовищі буде використаний шаблон молекули, ідентифікований через унікальний ідентифікатор `'tip4p_2005f'`, безпосередньо посилається на дані, витягнуті з відповідного файлу опису молекули — `'tip4p_2005f.mol'`. Ключове слово `'mol'` використовується в команді для створення атомів чи молекули зазначеного типу в симуляційній області. Використання цього параметра у команді, такої як `'create_atoms'`, вказує на те, що атоми або молекули будуть створюватися на основі зазначеного молекулярного шаблону або файлу топології. Цей файл містить всю необхідну інформацію про структуру молекули, включаючи положення атомів, їх типи, зв'язки між атомами, кути, потенційні заряди та інші характеристики, які потрібні для точного моделювання. Таким чином, використання `'mol'` дозволяє зручно інтегрувати складні молекулярні структури в симуляції, забезпечуючи високу точність та реалістичність молекулярно-динамічних моделей.

- `'8763'` є додатковим числом, що використовується для генерації випадкових позицій, забезпечуючи відмінність від ініціалізації генератора випадкових чисел.

- `'overlap 1.3'` встановлює межу, за якою нові молекули не будуть розташовуватися ближче один до одного, ніж на 1.3 \AA , в рамках процесу випадкового розподілу в обраній області. Цей параметр слугує для запобігання створення нереалістично щільних або фізично неможливих конфігурацій, де молекули опинилися б надто близько одна до одної. Він не допускає перекриття між молекулами на вказану відстань, але дозволяє забезпечити достатній простір між ними, зберігаючи фізичну адекватність розподілу молекул у симуляційному середовищі.

- `'maxtry 50'` встановлює ліміт у 50 спроб для розміщення кожної молекули, після чого процедура генерації буде зупинена для запобігання нескінченним циклом у випадку, якщо вказані умови розміщення неможливо задовольнити.

3.3.3 Файл молекулярного шаблону для TIP4P/2005f

Команда `'molecule tip4p_2005f tip4p_2005f.mol'` імпортує файл `'tip4p_2005f.mol'`, який має наступний вміст:

```
1 # Water molecule. Explicit TIP4P/2005f geometry for Morse
2   and harmonic potentials [doi:10.1063/1.3663219]
3
4 3 atoms
5 2 bonds
6 1 angles
7
8 Coords
9
10 1 0.00000000 -0.06241845 0.00000 # O
11 2 0.75910384 0.49519876 0.00000 # H
12 3 -0.75910384 0.49519876 0.00000 # H
13
14 Types
15
16 1 8 # O
17 2 9 # H
18 3 9 # H
19
20 Charges
21
22 1 -1.1128
23 2 0.5564
24 3 0.5564
25
26 Bonds
27
28 1 6 1 2
29 2 6 1 3
30
31 Angles
32
33 1 15 2 1 3
```

Лістинг 8: Текст файлу `'tip4p_2005f.mol'` для моделі TIP4P/2005f

Файл з молекулярним шаблоном описує топологію молекули води для моделі TIP4P/2005f. Інформація в файлі детально описує структуру молекули води, включаючи координати атомів, типи атомів, заряди, зв'язки та кути. Детальніше розглянемо кожен з компонентів файлу молекулярного шаблону `'tip4p_2005f.mol'`.

'#' – дозволяє створювати коментар – перший рядок файлу, починаючи з символу `#` може містити описову інформацію про вміст файлу. В даному разі він вказує на те, що файл включає в себе деталі моделі води TIP4P/2005f, призначену для використання з потенціалами Морзе та гармонійними, з посиланням на джерело в науковій літературі `'[doi:10.1063/1.3663219]'`.

'3 atoms' оголошує, що в моделі молекули води присутні три атоми: один атом кисню та два атоми водню.

'2 bonds' інформує, що між цими атомами існують два хімічні зв'язки.

'1 angles' вказує на наявність одного кута, сформованого між цими трьома атомами, який є характерним для молекули води.

'Coords' (Координати): У цьому розділі задані просторові координати для кожного атома молекули у форматі: індекс атома, його координати X, Y, Z, та коментар з типом атома (O для кисню, H для водню). Ці координати відображають відстань та орієнтацію атомів водню відносно атома кисню в декартовій системі координат з початком в центрі мас молекули води.

'Types' (Типи): Розділ визначає тип кожного атома у молекулі. Тип атома використовується при встановленні силових полів і взаємодій між атомами у симуляції. Тут кисень має тип 8, а водень — тип 9.

‘Charges’ (Заряди): Розділ містить інформацію про часткові заряди атомів. Вони вказані як -1.1128 для кисню та 0.5564 для кожного атома водню.

‘Bonds’ (Зв’язки): Тут кожен рядок описує один хімічний зв’язок у молекулі. Нумерація починається з ‘1’, і кожен зв’язок має унікальний ідентифікатор. Вказуються три параметри для кожного зв’язку.

- **Ідентифікатор зв’язку:** Унікальний номер зв’язку в молекулі.
- **Тип зв’язку:** Число, що ідентифікує тип хімічного зв’язку, згідно з силовим полем, яке використовується у симуляції. У цьому випадку ‘6’ може вказувати на особливі властивості зв’язку, такі як його жорсткість або довжину в рівноважному стані.
- **Ідентифікатори атомів:** Пара чисел, що представляють атоми, між якими існує зв’язок. Наприклад, ‘1 2’ вказує на зв’язок між атомами з ідентифікаторами ‘1’ (кисень) і ‘2’ (один з атомів водню).

‘Angles’ (Кути): У цій секції описується кут між атомами у молекулі води. Тут також використовуються унікальні ідентифікатори для кожного кута, і параметри вказують на:

- **Ідентифікатор кута:** Унікальний номер кута.
- **Тип кута:** Число, що вказує на характеристики кута, такі як його рівноважне значення або жорсткість. ‘15’ може відповідати певному типу кутових взаємодій, визначених у силовому полі.
- **Ідентифікатори атомів:** Трійка чисел, що представляють атоми, які формують кут. Наприклад, ‘2 1 3’ вказує на кут, утворений атомами ‘2’ і ‘3’ (обидва водні) з атомом ‘1’ (кисень) у центрі.

3.4 Налаштування симуляції для TIP4P/2005f

3.4.1 Імпорт параметрів взаємодії з файлу

Підключивши файл ‘`PARM.settings`’, який містить деталізовані параметри для моделювання можна забезпечує гнучке управління налаштуваннями симуляції та сприяє легкій інтеграції оновлень:

```
1 include PARM.settings
```

Листинг 9: Інтеграція параметрів взаємодії з файлу ‘`PARM.settings`’

Файл ‘`PARM.settings`’ містить усі необхідні параметри усіх потенціалів для симуляції поліетиленгліколю в водному середовищі, але лише декілька з цих параметрів стосуються моделювання водного середовища в моделі TIP4P/2005f:

– ‘`pair_coeff 8 8 0.18520704 3.1644`’: Встановлює параметри потенціалу Леннарда-Джонса для атомів кисню (O-O) у молекулах води.

Перше значення ‘`0.18520704`’ відповідає енергії взаємодії (ϵ) визначений в *ккал/моль*, а друге ‘`3.1644`’ — відстані на якій потенціальна енергія зменшується до нуля (σ), в ангстремах.

– ‘`pair_coeff 9 9 0 0`’: Вказує на відсутність взаємодій між атомами водню (H-H), присвоюючи нульові значення параметрам потенціалу, що відображає характерну для моделей води недоцільність розрахунку взаємодій водень-водень.

– ‘`bond_coeff 6 morse 103.320242 2.287 0.9419`’: Описує зв’язок O-H за допомогою потенціалу Морзе, де ‘`103.320242`’ — глибина потенціальної ями (D_r) перерахована в *ккал/моль*, ‘`2.287`’ — ширина потенціалу (β) в ангстремах, а ‘`0.9419`’ — рівноважна відстань зв’язку O-H (r_{eq}) теж визначена в ангстремах.

– ‘`angle_coeff 15 43.9249735 107.4`’: Встановлює гармонічний потенціал для кутів H-O-H, де ‘`43.9249735`’ — енергія деформації кута (K_θ) в *ккал/моль*, а ‘`107.4`’ — рівноважний кут (θ_{eq}). Це дозволяє акуратно відтворити геометрію молекули води.

Ці параметри визначені відповідно до дослідження, опублікованого у роботі Гонсалеса та Абаскала [4] та наведені таблиці 1, і є результатом оптимізації для досягнення максимальної точності відтворення фізичних властивостей води.

Включення цих параметрів до файлу ‘PARM.settings’ забезпечує зручність та уніфікацію управління параметрами моделі, дозволяючи легко адаптувати симуляцію до різних умов чи використовувати оновлені параметри без необхідності зміни основного коду симуляції.

3.4.2 Налаштування списку сусідніх атомів

Для забезпечення високої точності та ефективності симуляцій молекулярних систем, такої як модель води TIP4P/2005f, важливо ретельно налаштувати параметри, пов’язані з оновленням списків сусідів та управлінням пам’яттю:

```
1 neighbor 0.25 bin
2 neighbor_modify every 1 delay 0 once no check yes page
   10000000 one 1000000 binsize 12
```

Лістинг 10: Детальні налаштування для обчислення взаємодій в моделі TIP4P/2005f

neighbor 0.25 bin: Налаштування параметрів оновлення списку сусідів:

‘0.25’ визначає додаткову відстань (у ангстремах), яка додається до радіуса взаємодії потенціалу для визначення, які атоми вважатимуться сусідами. Цей параметр допомагає уникнути частих перерахунків взаємодій при незначних переміщеннях атомів.

Опція ‘bin’ використовується для впровадження сіткового методу сортування атомів у “контейнери”, покращуючи швидкість визначення взаємодій між сусідами.

`neigh_modify every 1 delay 0 once no check yes page 10000000 one 1000000 binsize 12`: Оптимізує частоту та методику оновлення списків сусідів:

Параметри `‘every 1’` і `‘delay 0’` забезпечують оновлення списку сусідів на кожному кроці симуляції без затримок, гарантуючи його актуальність.

Опція `‘check yes’` активізує перевірку необхідності оновлення списку сусідів на кожному кроці, дозволяючи ефективно реагувати на зміни в розташуванні частинок.

Параметри `‘page 10000000’` та `‘one 1000000’` визначають максимальну кількість елементів в списку сусідів, що може бути збережено у пам’яті для всієї системи та для одного атома відповідно, забезпечуючи достатній ресурс для зберігання інформації про сусідів.

Додатково, `‘binsize 12’` задає розмір “контейнера” (біну) для методу сіткового розподілу, оптимізуючи процес визначення сусідніх частинок. Величина біну впливає на швидкість обчислень, балансує між обсягом пам’яті та часом доступу до даних.

Ці налаштування забезпечують ефективність та точність при обчисленні взаємодій у складних молекулярних системах, як модель води TIP4P/2005f. Вони дозволяють оптимізувати визначення сусідів для розрахунку взаємодій, мінімізуючи обчислювальні витрати без значної втрати точності.

Під час налаштування симуляцій важливо також враховувати потреби конкретного дослідження, включаючи передбачувану динаміку системи та взаємодії між молекулами. Ретельне налаштування параметрів, таких як частота оновлення списків сусідів та обсяг пам’яті, є ключем до успішного моделювання молекулярних динамічних процесів.

Важливо відмітити, що наступні етапи налаштування та запуску симуляції можуть відрізнятися залежно від намічених цілей та очікуваних результатів!

Якщо є необхідність моніторингу такого процесу як мінімізація енергії системи перед запуском динамічної симуляції, то варто перед командами для мінімізації (`'minimize'`) налаштувати вивід термодинамічних даних (команди `'thermo_style custom'` і `'thermo'`) та, можливо, запис конфігурації системи частинок (команда `'dump'`) для подальшого їх візуалізації за допомогою OVITO або VMD.

Якщо все ж було запущено запис даних, то варто мати на увазі, що після етапу мінімізації енергії, який може тривати невідому заздалегідь кількість кроків, зручно обнулити їх лічильник, що потребує спершу зупинити запис даних, вимкнувши `'dump'` командою `'undump'`.

3.4.3 Мінімізація енергії системи

Перед початком симуляційної динаміки варто виконати енергетичну мінімізацію, щоб видалити можливі нереалістичні конфігурації та знизити загальний енергетичний стан системи:

```
1 minimize 1.0e-5 1.0e-6 10000 100000
2 reset_timestep 0
```

Лістинг 11: Додаткові налаштування для моделі TIP4P/2005f

`minimize 1.0e-5 1.0e-6 10000 100000`: Команда `'minimize'` використовується для мінімізації енергії системи перед початком динамічної симуляції. Параметри вказують на критерії зупинки процесу мінімізації: енергетичний поріг, поріг зміни енергії, максимальна кількість ітерацій, і максимальна кількість оцінювань сили.

`reset_timestep 0`: Ця команда скидає лічильник часових кроків симуляції до нуля. Це корисно для розпочаття відліку часу симуляції з моменту початку динамічної частини після мінімізації.

3.4.4 Моніторинг параметрів симуляції

Перед початком динамічної симуляції варто забезпечити можливість спостерігати за тим, які процеси відбуваються при цьому. Тому продовжуємо налаштування симуляції з включенням команд для моніторингу стану системи, зокрема температури, тиску, густини, та інших термодинамічних параметрів:

```
1  dump mydmp all atom 10 pure_water_tip4p_2005f.xyz
2
3  thermo_style custom step temp press density lx vol pe ke
   etotal
4
5  thermo 1
6
7  timestep 1
```

Лістинг 12: Моніторинг параметрів симуляції

`dump mydmp_10 all atom 10 pure_water_tip4p_2005f.xyz`: Ця команда встановлює параметри для збереження даних про конфігурацію системи під час симуляції.

- `'mydmp'` є ідентифікатором цієї конкретної команди `'dump'`.
- `'all atom 10'` означає, що інформація про всі атоми буде зберігатися кожні `'10'` кроків.

- Файл `'pure_water_tip4p_2005f_dump_50000fn_10.xyz'` є назвою файлу, в який будуть збережені дані.

За допомогою програмного забезпечення OVITO [5] можна візуалізувати миттєві положення атомів, записані в цьому файлі, як це показано на рисунках 1, 2, 3, 4, та 5.

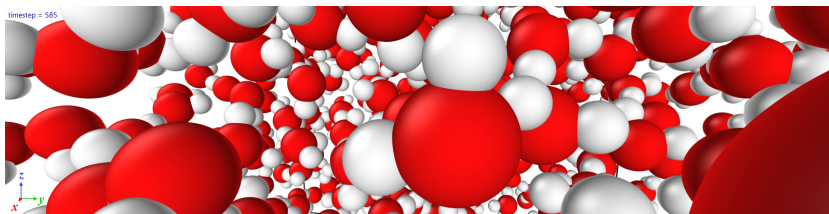


Рис. 2: Збільшений перспективний вид на симуляційну коробку з молекулами води на часовому кроці 585. Розподіл атомів кисню (червоні) та водню (білі) ілюструє мікроскопічну структуру взаємного розташування молекул.

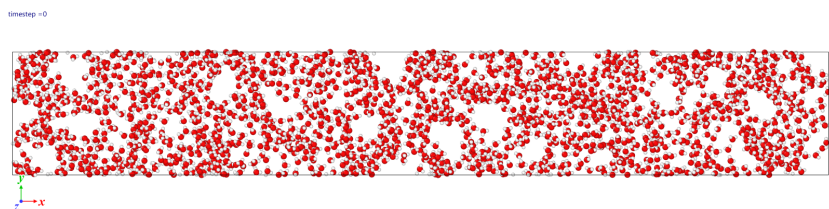


Рис. 3: Верхній вид на симуляційну коробку з молекулами води на початковому часовому кроці (timestep = 0).

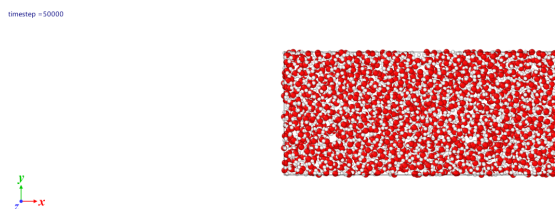


Рис. 4: Вид зверху на симуляційну коробку після 50000 кроків.

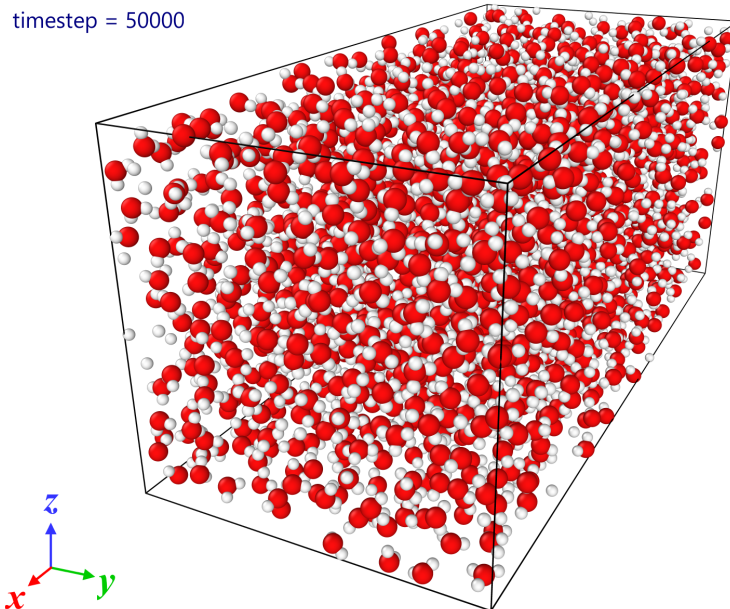


Рис. 5: Перспективний вид на молекули води в симуляційній коробці за допомогою потенціалу TIP4P/2005f на 50000-му часовому кроці. Червоні та білі кулі представляють атоми кисню та водню відповідно, показуючи просторове розташування молекул води.

```
thermo_style custom step temp press density lx vol pe ke
```

`etotal`: Команда `'thermo_style custom'` визначає, які параметри будуть виводитися під час симуляції. Опис параметрів:

- `'step'`: номер поточного кроку симуляції.
- `'temp'`: актуальна температура системи.
- `'press'`: актуальний тиск у системі.
- `'density'`: густина системи.
- `'lx'`: довжина симуляційної комірки в напрямку x .
- `'vol'`: загальний об'єм симуляційної комірки.

- ‘pe’: потенційна енергія системи.
- ‘ke’: кінетична енергія системи.
- ‘etotal’: загальна енергія системи.

thermo 1: Встановлює частоту виведення термодинамічних даних. Тут дані будуть виводитися кожен крок симуляції.

timestep 1: Встановлює тривалість одного кроку симуляції. Значення ‘1’ вказує на крок симуляції тривалістю 1 фемтосекунда (fs).

Ці команди дозволяють ретельно моніторити стан симуляційного експерименту, забезпечуючи можливість відстеження змін у фізичних властивостях системи протягом усього процесу симуляції. Це допомагає у визначенні рівноважного стану системи та аналізі динамічної поведінки молекул.

3.4.5 Візуальний моніторинг параметрів системи за допомогою Visual Studio Code

Використання спеціалізованого програмного забезпечення є ключовим для ефективної роботи з сценаріями молекулярної динаміки LAMMPS. Розширення LAMMPS Language Support [6], створене Томасом Фрідріхом (Thomas Friedrich) для Visual Studio Code, забезпечує комплекс інструментів, які сприяють оптимізації робочого процесу. Ці інструменти включають синтаксичне виділення, автоматичне завершення коду та можливості для візуального аналізу ключових параметрів симуляції, що значно підвищує продуктивність (див. Рис. 6).

```
1  variable a equal 100
2  variable b equal 15
3  variable c equal 15
4  #-----
5  #Initialization
6  #-----
7  units real
8  dimension      3
9  boundary       p p p
10 atom_style     full
11 atom_modify    map array
12
13 pair_style lj/cut/tip4p/long 8 9 6 15 0.15555 12
14 pair_modify    tail yes
15 kspace_style  ppm/tip4p 1e-5
16
17 bond_style     hybrid harmonic morse
18 angle_style   harmonic
19 dihedral_style harmonic
20
21 special_bonds  lj 0 0 0.5 coul 0 0 1 angle yes dihedral yes
22 #-----
23 #System definition
24 #-----
25 region simulation_box block -${a} ${a} -${b} ${b} -${c} ${c}
26
27 create_box 9 simulation_box bond/types 6 angle/types 15 &
28 dihedral/types 3 &
29 extra/bond/per/atom 2 &
30 extra/angle/per/atom 1 &
31 extra/special/per/atom 2
```

Рис. 6: Скріншот частини інтерфейсу користувача Visual Studio Code з відкритим LAMMPS скриптом.

Використовуючи Visual Studio Code, можна в реальному часі спостерігати за тими параметрами системи, які друкуються у log-файлі, представленими у вигляді детальних графіків.

На етапі мінімізації енергії, може бути корисним спостереження за повною енергією системи та середнім тиском (див. Рис. 7 та 8).

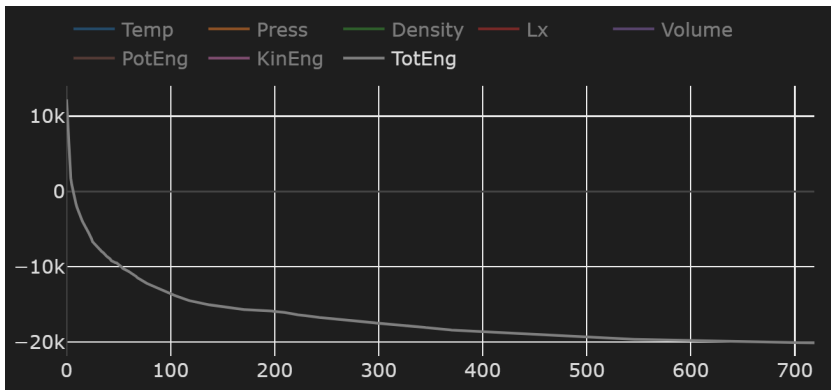


Рис. 7: Повна енергія системи від часу на етапі мінімізації енергії.

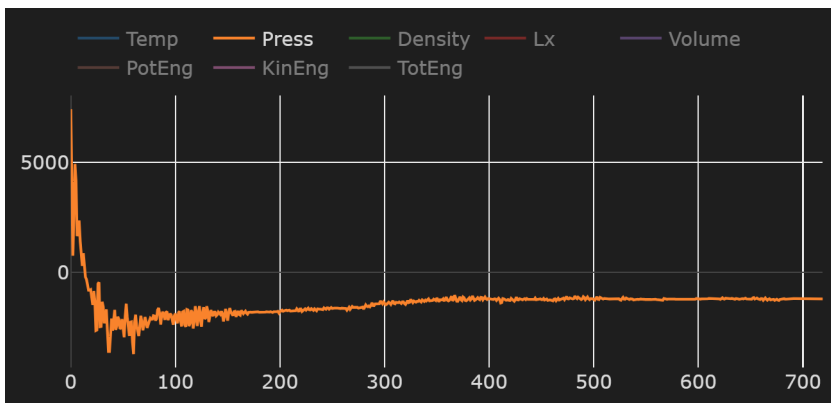


Рис. 8: Середній тиск у системі від часу на етапі мінімізації енергії.

На етапі динамічного моделювання в такий же спосіб можна спостерігати зміни параметрів які виводяться в log-файл, наприклад густини та повної енергії системи (див. Рис. 9 та 10). Це дозволяє провести експрес-аналіз системи.

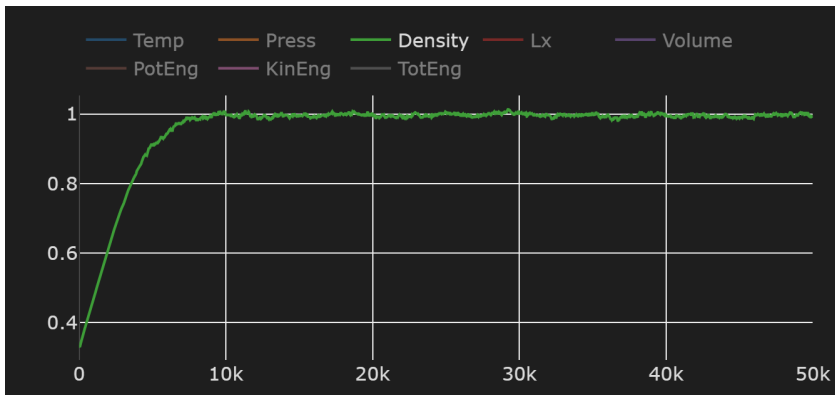


Рис. 9: Графік зміни густини системи на етапі динамічної симуляції.

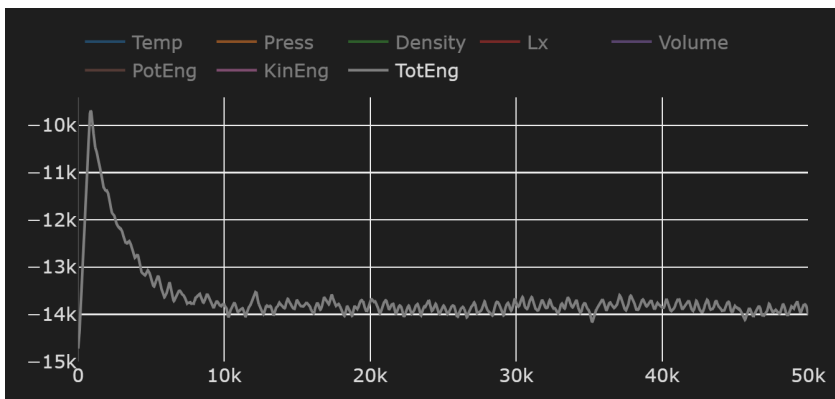


Рис. 10: Повна енергія системи на етапі динамічної симуляції.

Такі візуалізації допомагають переконатись у правильність налаштувань симуляції та надають можливість здійснити первинний аналіз властивостей і динаміки системи, що є особливо важливим на стадії її підготовки та оптимізації для подальшого дослідження.

3.4.6 Термостатування та баростатування

Забезпечення точних та стабільних умов температури та тиску є важливим з метою відтворення реалістичності середовища для моделювання. У цьому контексті, застосування термостата та баростата дозволяє точно контролювати термодинамічні параметри системи:

```
1 velocity all create 300.0 7334 dist gaussian
2 fix 1 all npt temp 300 300 $(100.0*dt) x 1 1 $(100.0*dt)
```

Лістинг 13: Конфігурація термостату та баростату

`velocity all create 300.0 7334 dist gaussian`: Ця команда ініціює початкові швидкості всіх атомів у системі за допомогою гаусового розподілу з середньою температурою ‘300.0’ К. Параметр ‘7334’ використовується як ‘seed’ для генератора випадкових чисел, забезпечуючи відтворюваність результатів. Це дозволяє симуляції розпочатися з реалістичного розподілу температур.

`fix 1 all npt temp 300 300 $(100.0*dt) x 1 1 $(100.0*dt)`:

Ця команда інтегрує алгоритми контролю температури та тиску, задаючи умови NPT (ізобарно-ізотермічний ансамбль), що дозволяє симуляційній системі підтримувати задані температуру та тиск.

- ‘fix 1’ встановлює унікальний ідентифікатор для цієї директиви ‘fix’ у сценарії LAMMPS, дозволяючи їй бути чітко відокремленою від інших ‘fix’ команд.

- ‘all’ вказує на застосування цієї команди до всіх атомів.

- ‘npt temp 300 300’ активує NPT алгоритм, який підтримує температуру системи стабільною на рівні ‘300’ К. Вказання температури двічі (‘300 300’) означає незмінну цільову температуру впродовж усієї симуляції.

- ‘\$(100.0*dt)’ після ‘temp’ є часом релаксації термостата, що виражається через динамічний крок часу ‘dt’, забезпечуючи гнучке управління процесом термостатування.

- '`x 1 1`' задає бажаний тиск в системі як '`1`' бар для осі '`x`' (аналогічно застосовується і до осей `Y` та `Z`, забезпечуючи ізотропний тиск). Це дозволяє алгоритму динамічно коригувати об'єм системи для підтримання вказаного тиску.

- Другий вираз '`$(100.0*dt)`' після опису тиску визначає час релаксації баростата, який також динамічно залежить від кроку часу симуляції '`dt`', дозволяючи системі ефективно реагувати на відхилення від цільового тиску.

Команда '`fix npt`' у LAMMPS, використовуючи параметри Носе-Гувера, дозволяє симулювати ізобарно-ізотермічний ансамбль, що контролює як температуру, так і тиск системи. Метод Носе-Гувера використовується для термостатування та баростатування, дозволяючи ефективно імітувати еквівалентні термодинамічні умови. Це забезпечує динамічну адаптацію симуляційної системи до зазначених умов температури та тиску, важливих для точного моделювання реальних фізичних процесів.

Ця команда є ключовою для моделювання умов, що максимально наближені до реальних експериментальних ситуацій, оскільки вона забезпечує здатність системи імітувати реальні термодинамічні процеси за умов стабільної температури та тиску. Використання ізобарно-ізотермічного ансамблю (NPT) важливе для дослідження фізичних явищ в умовах, що змінюються, дозволяючи аналізувати вплив температури та тиску на властивості матеріалів та процесів.

3.5 Запуск симуляції водного середовища з використанням моделі TIP4P/2005f

Після ретельного налаштування параметрів симуляційного середовища ми ініціюємо процес динамічної симуляції. Використовуючи програмне забезпечення LAMMPS, ми задаємо кількість кроків симуляції та параметри для збереження результатів.

```
1  run 50000
2  write_data H2O_tip4p_2005f.data nocoeff
```

Лістинг 14: Запуск динамічної симуляції та збереження результатів

run 50000: Команда `'run'` ініціює симуляцію на вказану кількість кроків. Значення `'50000'` означає, що симуляція буде виконана для 50000 кроків часу. Як зазначалось раніше, цей блок коду може повторюватись у необхідних для цього частинах скрипта безліч разів.

write_data H2O_tip4p_2005f.data nocoeff: Команда `'write_data'` зберігає поточну конфігурацію системи у вказаний після неї файл, `'H2O_tip4p_2005f.data'` це ім'я файлу для збереження даних. Опція `'nocoeff'` вказує, що параметри взаємодій (коефіцієнти) не будуть збережені в цьому файлі, що часто буває корисно, наприклад якщо існує потреба для перезапуску симуляції з цього файлу а значення параметрів уже вказані у вхідному скрипті.

Файл даних `'H2O_tip4p_2005f.data'` , представляє собою вихідний результат молекулярно-динамічної симуляції, фіксуючи стан системи на часовому кроці `'timestep = 50000'`. Даний файл використовує одиниці `'real'` для запису конфігурації атомарної системи.

У першій частині файлу `'H2O_tip4p_2005f.data'` (Лістинг 15) наведено детальний опис симуляційної системи, що охоплює кількість атомів, зв'язків, кутів, їх відповідні типи, а також маси атомних типів і просторові границі симуляційної коробки.

```
1 # LAMMPS data file via write_data, version 7 Feb 2024,  
2 timestep = 50000, units = real  
3  
4 6000 atoms  
5 9 atom types  
6 4000 bonds  
7 6 bond types  
8 2000 angles  
9 15 angle types  
10 0 dihedrals  
11 3 dihedral types  
12  
13 -33.46729867683198 33.46729867683198 xlo xhi  
14 -15 15 ylo yhi  
15 -15 15 zlo zhi  
16  
17 Masses  
18  
19 1 15.9994  
20 2 12.011  
21 3 1.008  
22 4 1.008  
23 5 12.011  
24 6 15.9994  
25 7 15.9994  
26 8 15.9994  
27 9 1.008  
...  
...
```

Лістинг 15: Перша частина файлу ‘H2O_tip4p_2005f.data’

Кількісні параметри системи. Вказано загальну кількість атомів (‘6000’). Зазначено ‘9’ різних типів атомів. Вказані ‘4000’ зв’язків між атомами, оголошено про ‘6’ типів зв’язків, ‘2000’ кутів та ‘15’ типів кутів, зазначено, що відсутні дієдриали попри те, що їх оголошено ‘3’ типи.

Межі симуляційної коробки. Вказівки ‘xlo xhi’, ‘ylo yhi’, та ‘zlo zhi’ задають просторові межі симуляційної коробки. Ці границі надалі будуть використані для моделювання поліетиленгліколю, з метою спрощення об’єднання двох симуляцій.

Маси атомів. В цьому розділі приведено деталі мас атомних типів, зокрема, масу оксигену (‘15.9994’) та водню (‘1.008’), що важливо для аналізу інерційних властивостей та динаміки системи.

У другій частині файлу ‘H2O_tip4p_2005f.data’ (Лістинг 16) деталізовано представлена інформація, що описує атомарну конфігурацію та динамічні характеристики молекулярної системи. Ця частина містить відомості про положення та швидкості атомів, а також структурні особливості, визначені через зв’язки та кути між ними.

```
1   ...
2   Atoms # full
3
4   651 217 9 0.5564 -27.848877523798507 -10.66439780188036
5   -9.911677422825372 0 0 0
6   ...
7   Velocities
8
9   651 0.007662068728401724 0.05189740642398732
10  0.012282498857635087
11  ...
12  Bonds
13
14  1 6 649 650
15  ....
16  Angles
17
18  1 15 650 649 651
19  ...
```

Лістинг 16: Друга частина файлу ‘H2O_tip4p_2005f.data’

Атоми. Розділ `'Atoms'` містить вичерпну інформацію про кожен атом, включно з його унікальним ідентифікатором (наприклад, `'651'`), номером молекули (`'217'`), типом атома (`'9'`), рядом (`'0.5564'`), та його координатами (`'-27.848877523798507'`, `'-10.66439780188036'`, `'-9.911677422825372'`). Останні три числа в записі кожного атома (`'0 0 0'`) вказують на кількість перетинів стінки симуляційної коробки атомом у кожному з трьох вимірів.

Швидкості. У розділі `'Velocities'` фіксуються вектори швидкостей про кожен атом, наприклад для атома з унікальним ідентифікатором `'651'` декартові компоненти вектора швидкості (`'0.007662068728401724'`, `'0.05189740642398732'`, `'0.012282498857635087'`) на момент, що вказано в коментарі файлу.

Зв'язки та кути. У секціях `'Bonds'` та `'Angles'` представлена інформація, що характеризує міжатомні зв'язки та кути в структурі молекул. Зокрема, запис `'1 6 649 650'` у `'Bonds'` вказує на те, що наявні зв'язки типу `'6'` між атомами з ідентифікаторами `'649'` та `'650'`, описуючи специфічні взаємодії між ними. А запис `'1 15 650 649 651'` у `'Angles'` детально описує кут, сформований трійкою атомів `'650'`, `'649'`, і `'651'` типу `'15'`.

У цьому розділі було детально розглянуто підготовку робочого вхідного сценарію молекулярно-динамічної симуляції водного середовища з використанням моделі води TIP4P/2005f у програмному забезпеченні LAMMPS. Були висвітлені головні аспекти ініціалізації симуляції, визначення системи, налаштування параметрів симуляції, а також запуску та збереження результатів динамічної симуляції. Особливу увагу було приділено налаштуванню взаємодій між молекулами води, включаючи конфігурацію потенціалів Леннарда-Джонса та електростатичних взаємодій згідно з моделлю TIP4P/2005f, а також мінімізації енергії системи для досягнення стабільного вихідного стану перед початком динамічних симуляцій.

Результати цього розділу будуть використані для подальших досліджень поведінки полімерних молекул у водному середовищі, зокрема молекули поліетиленгліколю, що буде детально розглянуто у наступному розділі. Розуміння особливостей водного середовища та його взаємодії з полімерами є критично важливим для інтерпретації механізмів розчинності, гідратації та інших фізико-хімічних процесів, що відбуваються на молекулярному рівні. Другий розділ розширить ці знання, зосередившись на моделюванні молекул поліетиленгліколю у воді, їх структурній організації та динаміці, а також на аналізі взаємодій між полімерними ланцюгами та водним середовищем. Такий підхід дозволить глибше зрозуміти фізико-хімічні властивості полімерних систем у водному середовищі та відкрити нові можливості для їх застосування у широкому спектрі наукових та практичних областей.

4 Моделювання полімерної молекули

У цьому розділі ми зосередимо увагу на моделюванні молекули поліетиленгліколю для подальшого “занурення” в водне середовище, симуляція якого вже була ретельно підготовлена та реалізована в попередньому розділі з використанням водної моделі TIP4P/2005f.

Для ініціації моделювання молекули поліетиленгліколю у водному середовищі використовується скрипт вхідного сценарію для LAMMPS, який традиційно охоплює ініціалізацію симуляційної системи, визначення системи, налаштування параметрів взаємодії, та власне запуск симуляції.

Зважаючи на те, що більшість команд та їх призначення уже було обговорено у попередньому розділі, то тут буде акцентуватись увага лише на тих аспектах симуляції, яких не було зовсім у моделюванні водного середовища, або таких, що зазнали певної модифікації.

4.1 Ініціалізація симуляції

Спочатку необхідно встановлюємо одиниці вимірювання та стиль атомів як це вже було детально описано раніше:

```
1  units real
2  dimension      3
3  boundary      p p p
4  atom_style    full
5  atom_modify   map array
```

Лістинг 17: Ініціалізація властивостей симуляційної коробки – системи одиниць, розмірності, типу стінок, типу атомів, модифікація атрибутів атомів для ефективного виявлення атомів

Також на цьому етапі встановлюємо стилі взаємодій та методи їх розрахунку так як і в моделюванні водного середовища. Оскільки на наступному етапі доведеться об’єднувати ці симуляції, то обидві симуляції повинні бути ідентично ініціалізовані та налаштовані, щоб не сталось незапланованих змін у поведінці:

```
1 pair_style lj/cut/tip4p/long 8 9 6 15 0.14174 12
2 kspace_style pppm/tip4p 1.0e-5
```

Лістинг 18: Ініціалізація стилів для силових полів не зв'язкових взаємодій та методу і точності їх розрахунку

З ти же міркувань обираємо стилі зв'язків, кутів, двогранників та спеціальні зв'язки так як і для водного середовища:

```
1 bond_style hybrid harmonic morse
2 angle_style harmonic
3 dihedral_style harmonic
4 special_bonds lj 0 0 0.5 coul 0 0 1 angle yes dihedral yes
```

Лістинг 19: Ініціалізація стилів зв'язкових взаємодій та методу і точності їх розрахунку

4.2 Визначення та налаштування симуляції

Для моделювання молекули поліетиленгліколю (ПЕГ) у водному середовищі використовується комплексний підхід, який починається з читання файлу топології молекули ПЕГ та імпорту параметрів силового поля. Координати атомів та параметри силового поля для ПЕГ можуть бути отримані з репозиторію Автоматизованого конструктора топології (Automated Topology Builder – АТВ), який надає високоякісні дані для різноманітних молекул. Детальніше про це джерело можна знайти в роботі [7] та на офіційному сайті АТВ [8].

Читаємо початкові положення атомів ПЕГ та параметри взаємодії з файлу наступними командами:

```
1 read_data init_PEG.data
2 include PARM.settings
```

Лістинг 20: Визначення топології системи шляхом зчитування координат окремих атомів, їхніх мас, зв'язків, кутів між ними та підключення файлу з налаштуваннями відповідних коефіцієнтів.

4.2.1 Читання файлу топології молекули ПЕГ.

Файл даних ‘`init_PEG.data`’ містить початкову конфігурацію для симуляції молекули поліетиленгліколю (ПЕГ) у LAMMPS. Цей файл використовує одиниці ‘`real`’ для детального опису структури молекули ПЕГ.

Перша частина файлу (Лістинг 21) надає загальний огляд симуляційної системи, включно з кількістю атомів, зв’язків, кутів, дієдралів, їх типами, а також масами атомів і межами симуляційної коробки.

```
1 101 atoms
2 100 bonds
3 183 angles
4 210 dihedrals
5
6 9 atom types
7 6 bond types
8 15 angle types
9 3 dihedral types
10
11 -33.46729867683198 33.46729867683198 xlo xhi
12 -15 15 ylo yhi
13 -15 15 zlo zhi
14
15 Masses
16
17 1 15.9994 # O
18 2 12.011 # C
19 3 1.008 # H
20 ...
```

Лістинг 21: Перша частина файлу ‘`init_PEG.data`’

Кількісні параметри системи. Зазначено загальну кількість атомів (‘101’), включаючи ‘9’ різних типів атомів. Подано інформацію про ‘100’ зв’язків, ‘183’ кути та ‘210’ дієдралів, що свідчить про складність молекулярної структури ПЕГ.

Межі симуляційної коробки. Просторові межі вказані через ‘xlo xhi’, ‘ylo yhi’, та ‘zlo zhi’, задаючи об’єм для розміщення молекули ПЕГ. Проте, тут значення ‘-33.46729867683198 33.46729867683198 xlo xhi’ встановлено такі яких набула симуляційна коробка після завершення симуляції водного середовища, описана у попередньому розділ. Це було необхідно тому, що симуляція водного середовища відбувалась не при фіксованих стінках вздовж осі X, натомість симуляція далі буде при фіксованих стінках, тому потрібно зберігати попередні розміри, щоб не було зайвих помилок при запуску симуляції.

Маси атомів. Розділ ‘Masses’ визначає маси для кожного типу атомів у молекулі, зокрема, для атомів кисню (O), вуглецю (C), та водню (H).

У другій частині файлу ‘init_PEG.data’ (Лістинг 22) наведено детальний опис налаштування ПЕГ, включаючи положення кожного атома, параметри їх взаємодії через зв’язки, значення кутів та констант для опису зміни кути та дієдралів. Ця інформація важлива для точного відтворення структурних особливостей молекули ПЕГ та її поведінки в симуляції.

```
1  Atoms
2  1 1 4 0.193 20.284 -0.422 1.115
3  ...
4  Bonds
5  1 5 1 2
6  ...
7  Angles
8  1 4 1 2 3
9  ...
10 Dihedrals
11 1 3 1 2 3 4
12 ...
```

Лістинг 22: Деталізація файлу ‘init_PEG.data’

Атоми. Розділ `'Atoms'` містить інформацію про кожен атом у молекулі ПЕГ, включаючи його ідентифікатор, тип, заряд, та тривимірні декартові координати. Наприклад, атом з ідентифікатором `'1'` є типу `'4'` з зарядом `'0.193'` та розташований за координатами `'20.284'`, `'-0.422'`, `'1.115'`.

Зв'язки. У розділі `'Bonds'` представлено інформацію про зв'язки між атомами, що визначають структурну цілісність молекули ПЕГ. Кожен запис містить ідентифікатор зв'язку, його тип, та ідентифікатори атомів, які він з'єднує.

Кути. В розділі `'Angles'` описано кути між трьома атомами, які формують внутрішню структуру молекули. Кожен рядок містить ідентифікатори для кожного кута, ідентифікатор типу кута та трійку чисел, що є ідентифікаторами атомів, які формують кут.

Дієдральні кути. Розділ `'Dihedrals'` містить інформацію про дієдральні кути, що визначають орієнтацію чотирьох атомів у просторі відносно один одного.

4.2.2 Підключення файлу з налаштуванням ПЕГ.

`'PARM.settings'`. Тут використовується той самий, що і для налаштування моделювання водного середовища у попередньому розділі, хоча там і не були використані усі налаштування оскільки моделювалась лише молекула води. Файл містить всі необхідні визначення параметрів силового поля, які використовуються для моделювання міжатомних взаємодій у системі. Ці параметри включають константи для гармонічних зв'язків, кутів, дієдральних кутів, а також для потенціалів Леннард-Джонса та Кулона. Файл дозволяє LAMMPS відтворити фізичні властивості молекули ПЕГ, відповідно до експериментально отриманих або теоретично розрахованих даних.

Визначення мас атомів. Для точного відтворення динаміки та енергетичного балансу системи, кожному типу атомів призначаються специфічні маси. В системі одиниць ‘real’ маси вказуються у грамах на моль:

```

1  mass 1 15.9994 # PEG O
2  mass 2 12.011  # PEG C
3  mass 3 1.008   # PEG H
4  mass 4 1.008   # PEG H
5  mass 5 12.011  # PEG C
6  mass 6 15.9994 # PEG O
7  mass 7 15.9994 # PEG O
8  mass 8 15.9994 # H2O O
9  mass 9 1.008   # H2O H

```

Лістинг 23: Визначення мас атомів

Налаштування взаємодій між атомами забезпечується використанням парного потенціалу Леннард-Джонса, де кожен тип взаємодії має власні параметри притягання та відштовхування:

```

1  pair_coeff 1 1 0.25265643 2.8491607 # PEG O-O interaction
2  pair_coeff 2 2 0.06630155 3.5811794 # PEG C-C interaction
3  pair_coeff 3 3 0.028293679 2.373408 # PEG H-H interaction
4  pair_coeff 4 4 0 0 # PEG H-H (no interaction)
5  pair_coeff 5 5 0.24501823 2.8114421 # PEG C-C interaction
6  pair_coeff 6 6 0.11949714 3.1000042 # PEG O-O interaction
7  pair_coeff 7 7 0.11949714 3.1000042 # PEG O-O interaction
8  pair_coeff 8 8 0.18520704 3.1644 # H2O O-O interaction
9  pair_coeff 9 9 0 0 # H2O H-H (no interaction)

```

Лістинг 24: Парні взаємодії між атомами

Моделювання внутрішньомолекулярних зв’язків здійснюється на основі гібридного стилю ‘bond_style hybrid harmonic morse’ гармонічного потенціалу для молекули полімеру та потенціалу Морзе для молекули води моделі TIP4P/2005f:

```

1  bond_coeff 1 harmonic 400.05737 1.4 # PEG C-O bond
2  bond_coeff 2 harmonic 400.0343 1.53 # PEG C-C bond
3  bond_coeff 3 harmonic 155.35373 1.42 # PEG C-C bond
4  bond_coeff 4 harmonic 143.40344 1.11 # PEG H-C bond
5  bond_coeff 5 harmonic 621.4149 0.938 # PEG C-C bond
6  bond_coeff 6 morse 103.38934 2.287 0.9419 # H2O O-H bond

```

Лістинг 25: Коефіцієнти для зв'язків

Моделювання внутрішньомолекулярних кутів реалізується з використанням гармонічного стилю `'angle_style harmonic'` як для молекули полімеру так і для молекул води моделі TIP4P/2005f:

```

1  angle_coeff 1 47.555878 103.0 # PEG O-C-O angle
2  angle_coeff 2 50.17089 108.0 # PEG C-C-C angle
3  angle_coeff 3 30.173132 109.5 # PEG H-C-H angle
4  angle_coeff 4 47.69405 109.5 # PEG O-C-C angle
5  angle_coeff 5 55.12715 109.5 # PEG C-O-C angle
6  angle_coeff 6 47.634956 109.6 # PEG C-C-O angle
7  angle_coeff 7 55.113907 111.0 # PEG C-O-O angle
8  angle_coeff 8 59.79372 115.0 # PEG O-O-O angle
9  angle_coeff 9 52.476738 107.57 # PEG H-C-O angle
10 angle_coeff 10 54.956596 107.6 # PEG H-O-C angle
11 angle_coeff 11 54.993103 110.3 # PEG H-O-O angle
12 angle_coeff 12 55.0234 111.4 # PEG C-C-C angle
13 angle_coeff 13 30.173132 110.0 # PEG H-C-C angle
14 angle_coeff 14 509.99622 112.0 # PEG C-C-C angle
15 angle_coeff 15 43.95435 107.4 # Water H-O-H angle

```

Лістинг 26: Коефіцієнти для кутів

Коефіцієнти для дієдральних (двогранних) кутів важливі для моделювання складної поведінки полімерів, дозволяючи детально описати обертальні властивості молекулярних ланцюгів. Ці параметри визначають, як молекула реагує на згинання та обертання, що є особливо важливим для розуміння конформаційної гнучкості та динаміки поліетиленгліколю.

Встановлення дієдральних коефіцієнтів дозволяє моделювати внутрішньомолекулярні рухи, які впливають на фізичні та хімічні властивості полімеру в розчині, включно з його здатністю до самоорганізації, взаємодії з іншими молекулами та утворення вторинних структур.

```
1 dihedral_coeff 1 0.30114722 1 3 # Standard PEG torsion
2 dihedral_coeff 2 1.414914 1 3 # Specific PEG torsion
3 dihedral_coeff 3 0.0 1 1 # No torsion for rigidity
```

Лістинг 27: Дієдральні коефіцієнти

4.2.3 Мінімізація повної енергії системи

Як і в попередньому розділі необхідно здійснити мінімізацію повної енергії системи перед початком симуляційної динаміки. Для моніторингу цього процесу можна додати команду для запису термоданих в журнал та запису траєкторій атомів:

```
1 dump mydmp all atom 1 PEG.lammpstrj
2
3 thermo 1
4
5 minimize 1.0e-5 1.0e-6 10000 100000
6
7 undump mydmp
8
9 reset_timestep 0
```

Лістинг 28: Мінімізація повної енергії системи

4.2.4 Налаштування термостата Берендсена

Для підтримки стабільних умов температури та тиску в молекулярнодинамічних симуляціях використовуються термостати та баростати. Один з популярних методів контролю температури — це термостат Берендсена, який адаптує швидкості атомів у системі для досягнення бажаної температури.

Встановлення параметрів для термостата Берендсена та інтеграції руху частинок в системі в LAMMPS може бути здійснено наступним чином:

```

1  fix mynve all nve
2  fix myber all temp/berendsen 300 300 $(100.0*dt)

```

Лістинг 29: Налаштування термостата Берендсена

`'fix mynve all nve'` , команда, яка ініціює інтегратор NVE (енергія системи є константою), що використовується для встановлення інтеграції рівнянь руху частинок без додаткового контролю температури або тиску, забезпечуючи базову динаміку системи на основі законів Ньютона використовуючи параметри їх взаємодій та початкові умови.

`'fix myber all temp/berendsen 300 300 $(100.0*dt)'`, команда з ідентифікатором `'myber'`, що ініціює термостат Берендсена (`'temp/berendsen'`) для всіх (`'all'`) атомів у системі, встановлюючи цільову температуру на `'300'` К з часом релаксації `'100.0'` (у часових одиницях, визначених командою `'units'` у фемтосекундах за замовчуванням). Цей час релаксації вказує, наскільки швидко система повинна адаптуватися до заданої температури.

Термостат Берендсена застосовується лише до трансляційних ступенів свободи частинок, що є важливим аспектом при термостатуванні частинок з обмеженими обертовими ступенями свободи. Він дозволяє забезпечити плавне регулювання температури, уникаючи різких коливань, які можуть виникати при використанні інших методів термостатування.

Варто звернути увагу, що цей термостат не виконує інтеграції руху частинок, тому необхідно використовувати окремий метод для інтеграції, такий як `'fix nve'`, для оновлення положень атомів згідно з модифікованими швидкостями.

4.2.5 Налаштування збору даних

Перехід до збору статистичних даних та еквілібрування системи є важливим етапом моделювання. Ці процедури вимагають належного контролю за ключовими термодинамічними параметрами і забезпечують засідання системи у стан, що максимально наближений до реальних умов. Термостатування та баростатування в LAMMPS проводяться за допомогою команд, які дозволяють контролювати температуру та тиск.

Скидання номера кроку та повторне встановлення дампу. Збір даних про траєкторії атомів здійснюється командою `'dump'`. Збереження траєкторій здійснюється з заданою періодичністю та дозволяє аналізувати поведінку системи протягом симуляції. Опція `'dump_modify'` з параметром `'append yes'` забезпечує додавання нових даних до існуючого файлу дампу, замість його перезаписування.

```
1 dump mydump all atom 10 dump_PEG.lammpstrj  
2 dump_modify mydump append yes
```

Лістинг 30: Налаштування збереження траєкторій

Використовуючи `'dump_PEG.lammpstrj'` можна візуалізувати конфігурацію молекул ПЕГ за допомогою VMD (див. Рис. 11).

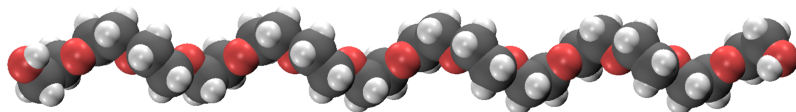


Рис. 11: Початкова конфігурація молекули ПЕГ (timestep = 0).

Моніторинг температури та збереження даних. Моніторинг температури є важливим аспектом при моделюванні молекулярних систем, оскільки температура впливає на багато фізичних властивостей та процесів. В LAMMPS для цього процесу використовуються команди `'variable'` та `'fix ave/time'`, що дозволяють не тільки відстежувати актуальну температуру системи, але й здійснювати її усереднення та запис у файл протягом визначеного інтервалу часу.

Оголошення змінної для температури. Команда `'variable'` використовується для введення змінної `'mytemp'`, яка призначена для відстеження поточної температури системи. Синтаксис команди:

```
1 variable mytemp equal temp
```

Лістинг 31: Оголошення змінної для температури

Тут цьому випадку `'temp'` є вбудованою функцією LAMMPS, що повертає актуальну температуру системи. За допомогою цієї команди ми створюємо змінну `'mytemp'`, значення якої в будь-який момент часу дорівнює поточній температурі симуляції.

Усереднення температури та запис даних. Команда `'fix ave/time'` застосовується для усереднення значення температури протягом вказаного часового інтервалу та запису результатів у файл. Синтаксис команди в даному контексті:

```
1 fix myavg all ave/time 10 10 100 v_mytemp file temp_PEG.dat
```

Лістинг 32: Усереднення температури та запис даних

- `'myavg'` — ідентифікатор команди `'fix'` для легкого видалення або модифікації;
- `'all'` — група атомів, для яких застосовується команда (у цьому випадку всі атоми в симуляції);
- `'ave/time'` — вказує, що потрібно виконати часове усереднення;

- Параметри `'10 10 100'` визначають інтервал усереднення (кожні 10 кроків), частоту виводу (кожні 10 кроків), та кількість кроків для усереднення (100 кроків);
- `'v_mytemp'` — змінна, значення якої усереднюється;
- `'file temp_PEG.dat'` — шлях та назва файлу, куди буде записано усереднене значення температури.

Ця комбінація команд надає детальний моніторинг температурних змін у системі, дозволяючи аналізувати температурну динаміку та стабільність процесів у молекулярній симуляції. Запис даних про температуру в файл сприяє подальшому аналізу та візуалізації температурних трендів, що є особливо корисним для вивчення термодинамічних властивостей полімерних систем, таких як розчини поліетиленгліколю.

Використовуючи скрипт на Python, можна побудувати графік динаміки температури, зчитавши дані з файлу `'temp_PEG.dat'`. На горизонтальній осі графіка представлені часові кроки, а на вертикальній — відповідні значення температури. Бібліотека Matplotlib дозволяє наочно відобразити зміни температури в системі протягом часу симуляції, сприяючи детальному аналізу термодинамічних процесів. Відповідний графік ілюструється на Рис. 12.



Рис. 12: Динаміка температури поліетиленгліколю протягом 0.1 нс.

4.3 Запуск симуляції та збереження конфігурації ПЕГ

Команда `'timestep'` встановлює величину часового кроку для симуляції. Команда `'run'` запускає симуляцію на вказану кількість кроків, забезпечуючи динаміку системи в часі.

```
1 timestep 1
2 run 100000
```

Лістинг 33: Налаштування часового кроку та запуск симуляції

Збереження кінцевої конфігурації системи. По завершенні симуляції команда `'write_data'` запише кінцеву конфігурацію системи у файл. Це може бути корисним для подальшого аналізу стану системи або як вихідна точка для подальших симуляцій.

```
1 write_data PEG.data
```

Лістинг 34: Налаштування збереження траєкторій

Рівноважну конфігурацію молекули ПЕГ після процесів мінімізації енергії та термалізації представлено на Рис. 13.

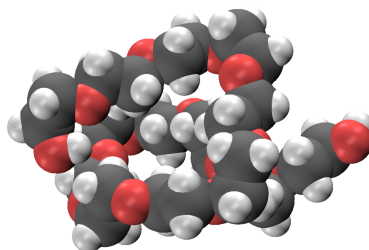


Рис. 13: Рівноважна конфігурація молекули ПЕГ після мінімізації енергії та динамічної термалізації (timestep = 100000).

Завдяки цим командам можна отримати детальну картину процесів, що відбуваються у системі, та її термодинамічний стан, що дає можливість глибокого аналізу властивостей поліетиленгліколю та його взаємодії з водним середовищем.

Моделювання взаємодії ПЕГ з водним середовищем дозволяє детально вивчити як структурні, так і динамічні аспекти розчинення полімеру. Використання водної моделі TIP4P/2005f разом з детально налаштованими параметрами симуляції забезпечує високу точність результатів, дозволяючи імітувати реалістичні умови взаємодії полімеру з розчинником. Аналіз отриманих даних відкриває нові можливості для розуміння процесів гідратації, взаємодії полімер-розчинник та впливу цих процесів на фізико-хімічні властивості розчинів ПЕГ.

5 Моделювання молекули поліетиленгліколю в воді

Процес об'єднання моделей води та поліетиленгліколю (ПЕГ) є ключовим кроком перед проведенням досліджень їх взаємодії, зокрема, для експериментів із розтягуванням полімеру. Підготовка до цього етапу включає окреме зрівноважування моделей ПЕГ та води, що дозволяє досягти стабільних початкових станів обох компонентів.

5.1 Процедура об'єднання ПЕГ з водою

Для ефективного злиття двох систем і створення єдиної симуляційної моделі необхідно виконати наступні кроки:

- 1. Ініціалізація параметрів симуляції.** Використовуючи команди LAMMPS, налаштовуємо основні параметри симуляційного середовища, що були застосовані на попередніх етапах моделювання окремих систем води та ПЕГ. Це включає вибір одиниць вимірювання, типу атомів, стилів взаємодії, а також налаштування граничних умов.
- 2. Завантаження та об'єднання даних.** За допомогою команди `'read_data'`, імпортуємо дані з заздалегідь згенерованих файлів конфігурацій для води та ПЕГ, враховуючи необхідність уникнення перекриття атомів обох моделей.
- 3. Видалення перекриваючих молекул води.** Для створення реалістичної моделі системи, де ПЕГ розподілений у водному середовищі без нереалістичних фізичних конфігурацій, видаляємо молекули води, що перекриваються з ПЕГ. Це дозволяє уникнути неправдоподібно високого тиску та інших потенційних проблем під час симуляції.

4. **Повторне еквілібрування системи.** Після об'єднання компонентів системи проводимо процес еквілібрування нової симуляційної коробки, щоб забезпечити адекватне розподілення частинок та встановлення взаємодій між ними.

5.2 Практичні аспекти об'єднання ПЕГ з водою

На практиці, процес об'єднання ПЕГ та води у єдину симуляційну систему вимагає уважного налаштування та контролю параметрів. Рекомендується створити окрему директорію для об'єднаної системи, наприклад, PEG_H2O/, де буде зберігатися новий вхідний-файл для LAMMPS, наприклад, input_PEG_H2O.lmp.

У цьому файлі слід вказати всі необхідні команди ініціалізації, включаючи параметри одиниць вимірювання, стилі взаємодій, та граничні умови. Після цього, за допомогою команди `'read_data'` з параметром `'add append'`, послідовно імпортуємо дані з файлів H2O.data та PEG.data, забезпечуючи коректне об'єднання компонентів без фізичних перекриттів.

Під час об'єднання важливо створити відповідні групи для частинок води та ПЕГ, щоб мати можливість проводити специфічні операції (наприклад, видалення частинок) та застосовувати унікальні параметри взаємодій для кожного типу частинок.

Використовуючи команду `'delete_atoms overlap'`, можна ефективно видалити молекули води, які займають те саме простір, що й молекула ПЕГ, тим самим запобігаючи потенційним проблемам під час еквілібрування об'єднаної системи.

Після завершення процесу об'єднання та видалення перекриваючих молекул необхідно провести повторне еквілібрування системи, щоб забезпечити її стабілізацію та адаптацію до нових умов. Важливо також візуально перевірити розміщення частинок у симуляційній коробці за допомогою програм візуалізації, таких як VMD, щоб переконатися в правильності виконаних операцій.

5.3 Об'єднання ПЕГ з водою

Для злиття двох систем ми імпортуємо дані з попередньо згенерованих файлів (PEG.data і H2O_tip4p_2005f.data), видаляємо водні молекули, що перекриваються з ПЕГ, та повторно еквілібруємо нову систему.

Зручно створити поруч з окремими H2O/ та PEG/, назвавши її PEG_H2O/. У цій папці потрібно створити новий файл input_PEG_H2O.lmp, до якого додати команди ініціалізації, які були використані на двох попередніх етапах:

```

1  units real
2  dimension      3
3  boundary      p p p
4  atom_style     full
5
6  atom_modify   map array
7
8  pair_style    lj/cut/tip4p/long 8 9 6 15 0.14174 12
9  kspace_style  ppm/tip4p 1.0e-5
10
11 bond_style    hybrid harmonic morse
12 angle_style   harmonic
13 dihedral_style harmonic
14
15 special_bonds lj 0 0 0.5 coul 0 0 1 angle yes dihedral yes

```

При створенні складних симуляційних моделей у LAMMPS, часто виникає необхідність об'єднання декількох різних компонентів системи, як-от різні типи молекул або матеріалів, у єдину симуляційну коробку. Однією з ключових команд для цього процесу є `'read_data'`, яка дозволяє завантажувати структурні та топологічні дані системи з файлу. У складних випадках, коли потрібно імпортувати дані з кількох файлів, LAMMPS надає можливість використовувати цю команду більше одного разу з додатковими параметрами для коректного об'єднання даних.

Команда ‘read_data’. Основне призначення команди ‘read_data’ — ініціалізація симуляційної системи шляхом читання даних про атоми, зв’язки, кути, дієдральні кути тощо з текстового файлу. Перше використання цієї команди створює симуляційну коробку та визначає початкові позиції всіх атомів.

Використання ‘read_data’ для об’єднання компонентів системи Для об’єднання декількох компонентів у одну систему, наприклад, розміщення молекули ПЕГ у водному середовищі, можна використовувати команду ‘read_data’ кілька разів з додаванням ключового слова ‘add append’ під час кожного наступного виклику.

```

1  read_data ../H2O/H2O.data &
2  extra/bond/per/atom 2 &
3  extra/angle/per/atom 5 &
4  extra/dihedral/per/atom 9
5  read_data ../PEG/PEG.data add append shift 0 0 0
6  include ../PARM.settings

```

- **Перший виклик ‘read_data’** читає дані водного середовища з файлу ‘H2O.data’. Це ініціалізує симуляційну коробку та встановлює водне середовище як основу моделі.

- **Параметри ‘extra/bond/per/atom’, ‘extra/angle/per/atom’, ‘extra/dihedral/per/atom’** вказують LAMMPS очікувати додаткову кількість зв’язків, кутів та дієдралів відповідно, що дозволяє системі адекватно обробити додавання нових компонентів.

- **Другий виклик ‘read_data’** імпортує дані молекули ПЕГ з файлу ‘PEG.data’, додаючи її до вже існуючої симуляційної коробки. Ключові слова ‘add append’ гарантують, що дані ПЕГ будуть додані до існуючих даних, а не замінять їх. Параметр ‘shift 0 0 0’ вказує на те, що молекула ПЕГ буде додана без просторового зміщення відносно початкової конфігурації води.

- Команда `'include'` залучає файл `'PARM.settings'`, який містить визначення стилів та параметрів взаємодії для всієї системи, забезпечуючи консистентність взаємодій між всіма компонентами.

Важливо звернути увагу на належне налаштування параметрів системи та вибір оптимальних налаштувань для забезпечення стабільності та реалістичності симуляцій. Коректне застосування команди `'read_data'` з ключовими словами `'add append'` і `'shift'` дозволяє ефективно управляти складними симуляційними системами, враховуючи особливості взаємодії між різними компонентами.

В процесі підготовки до моделювання взаємодії між молекулою поліетиленгліколю та водним середовищем, одним з ключових етапів є коректне об'єднання цих двох компонентів у єдину симуляційну систему. Важливо забезпечити, щоб під час введення молекули ПЕГ у водне середовище не виникало нереалістичних фізичних конфігурацій, зокрема, перекриття атомів ПЕГ та води, що може призвести до надмірно високих сил відштовхування і як наслідок — до некоректної динаміки системи.

5.4 Створення груп та видалення молекул, які перекриваються

Під час інтеграції різних компонентів моделі, таких як молекули води та поліетиленгліколю, у єдину симуляційну систему, важливо забезпечити чітке розмежування цих компонентів. Для цього в LAMMPS використовується команда `'group'`, яка дозволяє класифікувати атоми за певними критеріями, що спрощує управління властивостями та поведінкою різних частин моделі.

```
1 group H2O type 8 9
2 group PEG type 1 2 3 4 5 6 7
```

Вище наведена команда створює дві групи атомів: `'H2O'`, що включає атоми типів 8 та 9, та `'PEG'`, до складу якої входять атоми типів від 1 до 7. Це дозволяє здійснювати подальші операції, спрямовані

на конкретні групи атомів, зокрема, на видалення атомів води, що перекриваються з ПЕГ.

Однією з критично важливих операцій є видалення молекул води, що фізично перекриваються з молекулами ПЕГ, для уникнення не-реалістичних конфігурацій. Це виконується за допомогою команди `'delete_atoms'` з параметром `'overlap'`, який вказує на необхідність видалення всіх атомів, розташованих занадто близько до інших атомів, заданих у другій групі:

```
1 delete_atoms overlap 2.0 H2O PEG mol yes
```

Використання цієї команди з параметром `'2.0'` означає видалення молекул води, які знаходяться на відстані `'2.0'` Å або менше від будь-якого атома ПЕГ. Параметр `'mol yes'` гарантує, що будуть видалені цілі молекули, а не окремі атоми, забезпечуючи цілісність симуляційної системи.

5.5 Мінімізація енергії системи

Одним із ключових кроків перед початком динамічних симуляцій є мінімізація енергії системи. Цей процес виконується за допомогою команди `'minimize'` у LAMMPS, яка дозволяє системі досягти стабільного стану з оптимізованими силами, що діють на атоми, та мінімізованою потенційною енергією. Команда викликається з наступними параметрами:

```
1 minimize etol ftol maxiter maxeval
```

де:

- `'etol'` (energy tolerance) визначає толерантність для зміни енергії системи, при якій процес мінімізації припиняється. Значення `'1.0e-5'` вказує на допустиму зміну енергії менше за `'0.00001'`.
- `'ftol'` (force tolerance) встановлює толерантність для сил, що діють на атоми. Мінімізація завершується, коли максимальна сила, що діє на будь-який атом, стає меншою за `'1.0e-6'`.

- `'maxiter'` (maximum iterations) означає максимальну кількість ітерацій мінімізації, що LAMMPS спробує виконати. Для даної команди встановлено ліміт у `'10000'` ітерацій.
- `'maxeval'` (maximum evaluations) визначає максимальну кількість оцінок енергії, яка буде здійснена під час мінімізації, з лімітом у `'100000'` оцінок.

Застосування команди `'minimize'` з вищенаведеними параметрами забезпечує високу точність у визначенні оптимальних положень атомів, що є важливим для точності подальших симуляцій.

5.6 Контроль температури та тиску

Для забезпечення стабільності температури та тиску в симуляційній системі використовуємо команду `'fix NPT'`, яка дозволяє проводити термостатування та баростатування, відповідно регулюючи температуру та тиск. Ця команда забезпечує можливість масштабування розмірів симуляційної коробки у відповідності до заданих параметрів температури та тиску, зокрема, уздовж осі X. Наведений нижче код ілюструє застосування команди для підтримки температури на рівні `'300'` К з використанням Носе-Гувера термостата та масштабування тиску до 1 атмосфери з релаксацією тиску протягом `'100.0'` одиниць часу (множене на крок часу `'dt'`):

```
1 fix mynpt all npt temp 300 300 $(100.0*dt) x 1 1 $(100.0*dt)
2 timestep 1.0
```

Команда `'timestep 1.0'` визначає крок часу симуляції у фемтосекундах (fs), що є стандартною одиницею часу для багатьох молекулярно-динамічних симуляцій. Використання `'fix NPT'` з такими параметрами дозволяє ефективно контролювати температурні та тискові умови в системі, сприяючи досягненню більш реалістичних симуляційних умов.

5.7 Збереження даних симуляції

Для моніторингу перебігу симуляції та аналізу динамічних властивостей системи важливо зберігати інформацію про позиції атомів, а також інші термодинамічні параметри. В LAMMPS це досягається за допомогою команди `'dump'`, яка дозволяє записувати стани системи в файл у задані моменти часу, та серії команд `'fix ave/time'` для збереження усереднених значень величин протягом часу.

Запис станів системи на кожному `'10'`-му кроці симуляції до файлу `'PEG_in_Water_dump.lammpstrj'` здійснюється так:

```
1 dump mydump all atom 10 PEG_in_Water_dump.lammpstrj
```

Рівноважну конфігурацію молекули ПЕГ в воді після процесів мінімізації енергії та термалізації представлено на Рис. 14 (OVITO).

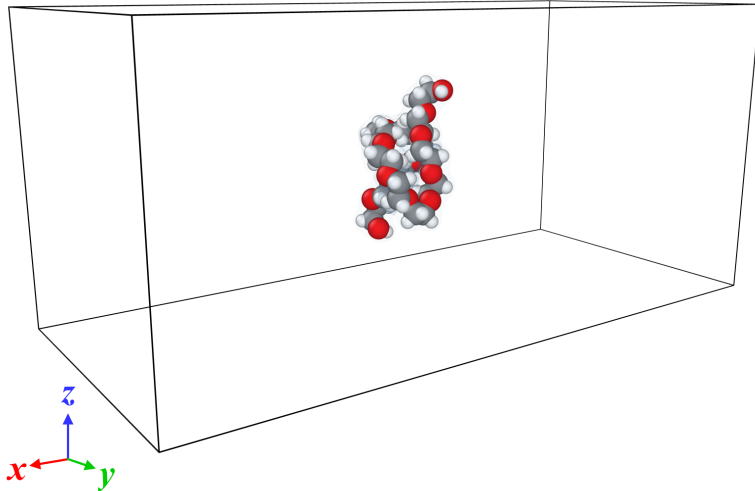


Рис. 14: Рівноважна конфігурація молекули ПЕГ в воді після мінімізації енергії та динамічної термалізації (timestep = 10000).

Для збереження та виведення інформації про температуру, тиск, густину, розміри коробки та інші величини на кожному кроці симуляції використовується наступний набір команд:

```
1 thermo 1
2 thermo_style custom step temp press density lx vol pe ke
   etotal
```

Окрім того, для усереднення та запису значень температури та об'єму системи у файл з інтервалом в 1000 кроків симуляції використовуються змінні та команди 'fix ave/time':

```
1 variable mytemp equal temp
2 variable myvol equal vol
3 fix myat1 all ave/time 10 10 100 v_mytemp file
   PEG_in_Water_temperature.dat
4 fix myat2 all ave/time 10 10 100 v_myvol file
   PEG_in_Water_volume.dat
```

Динаміка температури та об'єму системи під час симуляції представлена на Рис. 15 і Рис. 16 відповідно.



Рис. 15: Динаміка температури системи ПЕГ у воді протягом симуляції.



Рис. 16: Зміна об'єму системи ПЕГ у воді в ході симуляції.

Для відстеження загальної ентальпії системи вводиться змінна `'myenthalpy'`, а її усереднені значення записуються у файл `'PEG_in_Water_enthalpy.dat'` (див. Рис. 17):

```

1  variable myenthalpy equal enthalpy
2  fix myat3 all ave/time 10 10 100 v_myenthalpy file
   PEG_in_Water_enthalpy.dat

```



Рис. 17: Еволюція ентальпії системи ПЕГ у воді протягом часу симуляції.

Ці команди забезпечують ефективний збір даних для подальшого аналізу та дозволяють відслідковувати зміни ключових термодинамічних параметрів системи протягом усієї симуляції.

5.8 Еквілібрування та збереження даних

Після налаштування умов симуляції та збору необхідних даних виконується короткий етап еквілібрування, який дозволяє системі досягти стабільного стану перед фіксацією її кінцевого стану. Еквілібрування здійснюється за допомогою виконання симуляції на задану кількість кроків:

```
1 run 10000
```

Цей крок передбачає виконання ‘10000’ кроків симуляції, що забезпечує достатній час для релаксації системи та адаптації до заданих умов температури та тиску.

По завершенню еквілібрування зберігаємо кінцевий стан системи у файл даних для можливості подальшого аналізу або продовження симуляції в майбутньому:

```
1 write_data PEG_in_Water.data
```

Збереження стану системи в файл ‘`PEG_in_Water.data`’ дозволяє згодом легко відновити симуляцію з цього моменту або провести детальний аналіз отриманих результатів.

Для візуалізації динаміки системи та аналізу ключових параметрів, таких як об’єм симуляційної коробки, рекомендується використовувати спеціалізовані програми, наприклад, VMD або OVITO. Відкриваючи файл ‘`PEG_in_Water_dump.lammpstrj`’ у OVITO (див. Рис. 14), можна спостерігати за еволюцією системи, включаючи зміни у розмірах коробки, які відбуваються уздовж осі X, адаптуючись до нової конфігурації системи.

6 Підсумкові міркування

Цей навчальний посібник детально висвітлює застосування програмного пакету LAMMPS для моделювання полімерних молекул у водних середовищах, з особливим акцентом на моделюванні поліетиленгліколю. На конкретних прикладах цього моделювання демонструються ключові принципи та методології комп'ютерного експерименту, що застосовуються у наукових дослідженнях. Велика увага приділяється не лише самому процесу моделювання, але й вибору та налаштуванню моделей води, що є критичним для відтворення реалістичних умов середовища, де перебувають полімерні молекули.

Особливо підкреслюється значення вибору моделі води з ангармонічними зв'язками та гармонічними кутами в середині молекули, що дозволяє точніше моделювати взаємодії між молекулами води та полімером. Це детальне розуміння водного середовища є важливим для аналізу фізичних та хімічних властивостей полімерів у розчині. Ретельне налаштування молекулярного шаблону, включаючи розрахунок геометрії розташування атомів у молекулі води, вибір типів зв'язків, правильних стилів парних міжатомних потенціалів, таких як потенціали Ленард-Джонса та Кулона, і їх параметризація, є ключовим для досягнення точності результатів моделювання.

Важлива увага приділяється також процесу створення вхідних файлів та скриптів для LAMMPS, які дозволяють дослідникам самостійно розробляти та виконувати симуляції для широкого спектру наукових задач. Обговорюються методи термостатування, баростатування та аналізу механічних і дифузійних властивостей, що розкривають потенціал комп'ютерного моделювання для детального дослідження властивостей матеріалів.

Належне представлення та візуалізація результатів моделювання визначаються як кінцеві етапи дослідницького процесу, що дозволяють науковій спільноті аналізувати і обговорювати отримані дані та сприяє розумінню зв'язку між властивостями полімерних систем.

Таким чином, посібник слугує не тільки як введення в роботу з LAMMPS, але й як фундамент для розвитку професійних навичок, необхідних для проведення наукових досліджень у галузі матеріалознавства. Він підготовлює дослідників до вирішення складних задач, відкриваючи нові можливості для інновацій у розробці матеріалів та технологій.

У процесі підготовки цього навчального посібника велике натхнення та практичні знання були черпані з електронного посібника Сімона Гравеля з моделювання в LAMMPS [9]. Його підхід до викладання комп'ютерного моделювання надихнув автора на створення цього матеріалу, спрямованого на глибоке розуміння моделювання в LAMMPS, з основним акцентом на полімерні молекули у водних середовищах.

Література

- [1] А. Пуанкаре, *Методи нової механіки небесних тіл*. 1892. Les méthodes nouvelles de la mécanique céleste. Видання 1892-1899. Томи 1-3.
- [2] “Lammps documentation.” https://docs.lammps.org/latest/Intro_overview.html. Дата звернення: 22.02.2024.
- [3] “Lammps documentation: Input script structure.” https://docs.lammps.org/Commands_structure.html. Дата звернення: 22.02.2024.
- [4] M. M. Gonzalez and J. L. F. Abascal, “A flexible model for water based on tip4p/2005,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 135, no. 22, p. 224516, 2011.
- [5] A. Stukowski, “Visualization and analysis of atomistic simulation data with ovito—the open visualization tool,” *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 18, no. 1, p. 015012, 2010.
- [6] T. Friedrich, “Lammps language support.” <https://marketplace.visualstudio.com/items?itemName=ThFriedrich.lammps>, 2024. Дата звернення: 22.02.2024.
- [7] A. K. Malde, L. Zuo, M. Breeze, M. Spriet, D. Poger, P. K. Nair, C. Stroet, C. Oostenbrink, and A. E. Mark, “An automated force field topology builder (atb) and repository: Version 1.0,” *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 7, no. 12, pp. 4026–4037, 2011.
- [8] “Automated topology builder (atb).” <https://atb.uq.edu.au/>. Дата звернення: 22.02.2024.
- [9] S. Gravelle, “Lammps tutorials.” <https://lammptutorials.github.io/index.html>. Дата звернення: 22.02.2024.