

UNIWERSYTET MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ W LUBLINIE

Projekt "Zintegrowany UMCS" Centrum Kształcenia i Obsługi Studiów, Biuro ds. Kształcenia Ustawicznego telefon: +48 81 537 54 61

Skrypt do laboratorium z przedmiotu: Nanomateriały funkcjonalne

W RAMACH PROJEKTU

"Zintegrowany UMCS"

Program Operacyjny Wiedza Edukacja Rozwój na lata 2014-2020, Oś priorytetowa III Szkolnictwo wyższe dla gospodarki i rozwoju, Działanie 3.5 Kompleksowe programy szkół wyższych współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

> Krzysztof Nieszporek krzysn@hektor.umcs.lublin.pl













Opis zawartości pendrive

Pendrive zawiera bootowalny, w pełni funkcjonalny system operacyjny Debian GNU/Linux w wersji 9.6. Menu startowe pendrive oferuje ponadto możliwość instalacji Debiana na wewnętrznym dysku twardym komputera.

Debian został skonfigurowany do pracy w trybie "persistence". Oznacza to, że zapamiętywane są wszelkie zmiany w konfiguracji systemu np. zmiana tapety, zmiany w systemie plików, instalacja i deinstalacja oprogramowania. Praca odbywa się na koncie użytkownika "fiber", hasła użytkownika fiber oraz hasło administratora systemu są takie same i brzmią "fiber". Nie należy uaktualniać systemu.

Do instalacji systemu oraz względnie komfortowej pracy wymagany jest szybki, markowy pendrive o pojemności 8 GB. Większa pojemność pendrive nie ma wpływu na wydajność pracy.

W zależności od systemu operacyjnego pendrive może być przygotowany na dwa sposoby:

1) system operacyjny Linux

• Po umieszczeniu pendrive w gnieździe usb komputera w oknie terminala należy wydać polecenie <u>z prawami roota</u>:

dd if=/sciezka/fiber.iso of=/dev/sdx

gdzie **dev/sdx** wskazuje na pendrive. Zwykle dysk twardy komputera to /**dev/sda** natomiast pendrive to /**dev/sdb** lub /**dev/sdc**. Właściwe urządzenie można zidentyfikować poleceniami:

lshw -short |grep disk lub fdisk -l

Trzeba zachować ostrożność gdyż podanie niewłaściwej nazwy urządzenia **dev/sdx** w poleceniu **dd** może spowodować nieodwracalne usunięcie danych z dysku komputera.

2) system operacyjny Windows

Pendrive można przygotować za pomocą bezpłatnego programu Rufus (**https://rufus.ie**/). Po umieszczeniu pendrive w gnieździe komputera i uruchomieniu programu Rufus należy kolejno:

- w polu "**Urządzenie**" wskazać na jakim dysku nagrany zostanie system,
- po zaznaczeniu opcji **"utwórz bootowalny dysk używając**" wybrać **"Obraz ISO**" i wskazać, za pomocą przycisku obok, plik **fiber.iso**,
- kliknąć przycisk "Start".





Pendrive zawiera bogate oprogramowanie użytkowe środowiska Gnome oraz dodatkowe narzędzia związane z badaniami teoretycznymi. Można wymienić między innymi:

1) edytor tekstu gedit,

2) pakiet biurowy LibreOffice,

3) przeglądarkę internetową firefox,

4) oprogramowanie do modelowania cząsteczek: avogadro, pyMOL, VMD,

5) narzędzia do tworzenia wykresów: geogebra, gnuplot z nakładką plotdrop, scidavis, xmgrace,

6) pakiet obliczeniowy wxMaxima,

7) środowisko obliczeniowe Octave (odpowiednik komercyjnego oprogramowania Matlab),

8) pakiet do obliczeń metodami dynamiki molekularnej Gromacs.

Wyżej wymienione oprogramowanie w większości przypadków można uruchomić korzystając ze środowiska Gnome. W niektórych przypadkach wymagane jest uruchamianie przy pomocy terminala (np. **gnome-terminal**, dostępny w menu Gnome).

Wyżej wymienione oprogramowanie posiada dobrze dopracowaną dokumentację dostępną w internecie. Poniżej umieszczono krótki opis kilku wybranych aplikacji:

- Program gedit to wszechstronne narzędzie do edycji plików tekstowych. Jest to doskonały edytor dla programistów ponieważ oferuje, obok typowych możliwości edytora tekstu, tzw. kolorowanie składni, automatyczne uzupełnianie nawiasów, podpowiadanie wcześniej użytych słów itp. Z powodzeniem może być stosowany jako alternatywa dla edytora vim oraz nano.
- Pakiet biurowy LibreOffice to bardo dobra alternatywa dla komercyjnego oprogramowania MS Office. W skład pakietu wchodzą: procesor tekstu, arkusz kalkulacyjny, program do tworzenia prezentacji multimedialnych, edytor równań matematycznych oraz edytor graficzny.
- wxMaxima to bezpłatny odpowiednik komercyjnego narzędzia Mathematica. Umożliwia prowadzenie obliczeń np. granic funkcji, całek, pochodnych, przekształcanie wzorów, tworzenie wykresów itp.





- Xmgrace to bardzo zaawansowane oprogramowanie do tworzenia wykresów 2D. Niestety, obsługa programu nie jest zbyt intuicyjna. Jedną z zalet xmgrace jest możliwość wyświetlania wykresów zapisanych w formacie XVG pakietu Gromacs.
- Program Avogadro to zaawansowany edytor i wizualizator cząsteczek zaprojektowany do wieloplatformowego zastosowania w chemii obliczeniowej, modelowaniu molekularnym, bioinformatyce, materiałoznawstwie i pokrewnych dziedzinach. Jego obsługa jest bardzo intuicyjna. Umożliwia generowanie danych wejściowych dla wielu pakietów chemii obliczeniowej.
- PyMOL jest narzędziem do wizualizacji cząsteczek. Posiada wiele przydatnych funkcji pomocnych w przygotowaniu geometrii wejściowej do obliczeń teoretycznych metodami dynamiki molekularnej i chemii kwantowej.
- Program VMD jest przeznaczony do modelowania, wizualizacji i analizy układów biologicznych takich jak białka, kwasy nukleinowe itp. VMD może odczytywać standardowe pliki banku danych PDB i wyświetlać zawartą w nich strukturę. VMD oferuje szeroką gamę metod renderowania i barwienia cząsteczek. Można go wykorzystać do animacji i analizy trajektorii symulacji dynamiki molekularnej. VMD może również służyć do generowania startowych struktur układów molekularnych np. nanorurek.

Pendrive zawiera przygotowane trzy ćwiczenia z badań metodami klasycznej dynamiki molekularnej. Obliczenia prowadzone są przy pomocy pakietu Gromacs (http://www.gromacs.org/).

Ćwiczenia przeprowadza się w terminalu (np. **gnome-terminal**). Pierwsze polecenie jakie należy wydać to **md.sh**. Skrypt ten tworzy w pamięci komputera wirtualny dysk (tzw. RAMdysk) o pojemności 1 GB, kopiuje do niego pliki niezbędne do obliczeń i zmienia katalog roboczy na /**media/ramdisk**/. Ponadto **md.sh** wyświetla listę poleceń jakie należy wydać w celu przeprowadzenia obliczeń. Każde kolejne wywołanie skryptu **md.sh** powoduje wymazanie zawartości RAMdysku i skopiowanie do niego plików potrzebnych do obliczeń.

Zaletą prowadzenia obliczeń w RAMdysku jest bardzo szybki zapis i odczyt danych. Odciążony jest wówczas pendrive co znacząco zwiększa komfort pracy. Główna wada takiego rozwiązania to stosunkowo mała ilość dostępnego miejsca do zapisu wyników symulacji i utrata danych po





restarcie systemu. Z tego powodu rozpoczęcie nowego ćwiczenia wymaga ponownego wydania polecenia **md.sh**.

W badaniach metodami klasycznej dynamiki molekularnej za pomocą pakietu Gromacs można wyróżnić kilka etapów:

1) Przygotowanie startowej konfiguracji układu tzw. boksu symulacyjnego. Do tego celu można wykorzystać zainstalowany na pendrive program **packmol**. W przypadku symulacji wody zawartość plik konfiguracyjnego programu **box.inp** jest następująca:

add_box_sides tolerance 2.0 filetype pdb output box.pdb structure woda.pdb number 1000 inside cube 0. 0. 0. 50. end structure

Wydanie w terminalu polecenia **pymol**<**box.inp** spowoduje utworzenie startowej konfiguracji dla symulacji **box.pdb**. Plik zawiera informacje o ścianach komórki symulacyjnej (add_box_sides) a minimalna odległość pomiędzy każdą z 1000 cząsteczek wody jest nie mniejsza niż 2 Å (tolerance). Boks ma kształt sześcianu o długości krawędzi 50 Å (inside cube).

Wygenerowany plik **box.pdb** można obejrzeć programami VMD lub pyMol (polecenie **vmd box.pdb** lub **pymol box.pdb**).

2) Kolejny etap to przygotowanie pliku tzw. topologii **topol.top**. Często jest to jeden z trudniejszych etapów przygotowania obliczeń dlatego dla każdego z ćwiczeń plik ten został już przygotowany. Poniżej umieszczono zawartość pliku **topol.top** z folderu /**media**/**ramdisk**/**water**:

```
#include "oplsaa.ff/forcefield.itp"
#include "oplsaa.ff/tip3p.itp"
[ system ]
1000 tip3p molecules
[ molecules ]
SOL 1000
```





Pierwsze dwie linijki rozpoczynające się instrukcją #include to dołączenie do **topol.top** informacji o zastosowanym polu siłowym (tutaj jest to pole OPLS-AA) oraz informacji o topologii cząsteczki wody. Sekcja [system] zawiera opis układu symulacyjnego natomiast [molecules] informacje o liczbie cząsteczek wody (liczbie tzw. residuum w układzie, tutaj woda nosi nazwę SOL). Pliki **forcefield.itp** oraz **tip3p.itp** można obejrzeć w folderze /**usr/share/gromacs/top/oplsaa.ff**/. Zapisane są w nich informacje o oddziaływaniach międzyatomowych, geometrii cząsteczki wody, ładunku atomów itp.

3) W pierwszym kroku obliczeń przeprowadza się tzw. minimalizację energii układu. Polega ona na losowej zmianie struktury boksu symulacyjnego tak aby energia potencjalna układu osiągnęła minimum. Służą do tego dwa polecenia:

gmx grompp -f grompp_energy.mdp -c box.pdb -p topol.top -o traj gmx mdrun -deffnm traj

Pierwsze z nich (program **gmx-grompp**) to etap przygotowania plików niezbędnych do obliczeń a drugie (program **gmx-mdrun**) to właściwe obliczenia, w tym przypadku minimalizacja energii układu. Program **gmx-grompp** korzysta z pliku konfiguracyjnego **grompp_energy.mdp** a wyniki zapisuje do pliku o nazwie **traj.tpr**. Plik ten jest następnie wykorzystany przez **gmx-mdrun**. Powyższe dwie linijki powodują powstanie pliku **traj.gro** który jest zmodyfikowaną konfiguracją startową stymulacji (pierwotnie plik **box.pdb**). Plik **traj.gro** posłuży do właściwych symulacji 1000 cząsteczek wody. Plik GRO w razie potrzeby można przekonwertować do formatu PDB poleceniem:

gmx editconf -f traj.gro -o traj.pdb

Warto omówić zawartość pliku **grompp_energy.mdp**. Wygląda ona następująco:

integrator	=	steep
emtol	=	10.0
emstep	=	0.01
nsteps	=	10000





cutoff-scheme = Verlet coulombtype = PME rcoulomb = 1.2 ; Short-range electrostatic cut-off rvdw = 1.2 ; Short-range Van der Waals cut-off pbc = xyz ; Periodic Boundary Conditions (yes/no) define = -DFLEXIBLE ; flexible water instead of rigid water

Instrukcja integrator informuje o stosowanym podczas obliczeń algorytmie (steep to algorytm do minimalizacji energii układu) natomiast emtol, emstep oraz nsteps to informacje jak i kiedy nastąpi zakończenie obliczeń. Plik zawiera również informacje o modelu oddziaływań kulombowskich (tutaj PME) oraz zastosowanym punkcie odcięcia (ang. cutoff, tutaj 1.2 nm dla oddziaływań kulombowskich oraz oddziaływań van der Waalsa). Zastosowano periodyczne warunki brzegowe w trzech wymiarach.

4) Właściwe symulacje wywołują następujące polecenia:

gmx grompp -f grompp_simulations.mdp -c traj.gro -p topol.top -o traj2 gmx mdrun -deffnm traj2 -v

Pierwsza linijka jest analogiczna do punktu 3, różni się plikiem konfiguracyjnym symulacji. Plik **grompp_simulations.mdp** ma następującą zawartość:

= md = 0 = 0.001 = 300000
= 1000 = 5
= System
= PME
= Verlet = 1.2 = 1.2
= nose-hoover = 1 7





tc-grps	= system
tau-t	= 0.2
ref-t	= 300.0
Pcoupl	- Parrinello-Pahman
compressibility	= 4.5e-5
ref-p	= 1.0

Tym razem symulacje prowadzone są z wykorzystaniem algorytmu md (integrator), z krokiem czasowym 0,001 ps i liczbą kroków 300000 (odpowiada to 300 ps czasu symulacji). Instrukcje compressed-x-precision oraz nstxout-compressed dotyczą kompresji powstałej w rezultacie symulacji trajektorii (plik **traj2.xtc**). Instrukcje tcoupl oraz pcoupl informuują program **gmx-mdrun** o typie termostatu i barostatu. Symulacje prowadzone są w 300 K (ref-t) a rozmiary komórki symulacyjnej są tak dobierane aby ciśnienie układu wynosiło około 1 bar. Powyższy przykład wskazuje, iż symulacje prowadzone są w układzie izotermiczno-izobarycznym.

Podsumowując, plik MDP zawiera informacje o parametrach obliczeń. Jego składnia jest bardzo złożona. Przygotowane na pendrive ćwiczenia zawierają w pliku MDP minimalną liczbę instrukcji jaka jest niezbędna do poprawnego działania programu **gmx-grompp**. Zawsze po poprawnym przebiegu polecenia **gmx-grompp** na dysku zapisywany jest (dla informacji) kompletny plik konfiguracyjny **mdout.mdp** który zawiera, oprócz instrukcji z **grompp_energy.mdp** lub **gromp_simulations.mdp**, pozostałe instrukcje gromacsa z domyślnymi wartościami.

Animację przeprowadzonych obliczeń można obejrzeć po wydaniu polecenia:

vmd traj.gro traj2.xtc

(można dodać ściany do boksu symulacyjnego wpisując w terminalu programu vmd polecenie **pbc box**).





Symulacja 1000 cząsteczek wody tip3p

Ćwiczenie należy rozpocząć od wpisania w terminalu polecenia **md.sh**. Użytkownik zostanie przeniesiony do folderu /**media/ramdisk**/. Pliki związane z ćwiczeniem znajdują się w podfolderze **water** (należy wydać polecenie **cd water**). Wiersz zgłoszenia powinien wyglądać następująco:

fiber@debian:/media/ramdisk/water\$

Należy zapoznać się z treścią plików w folderze (lista plików dostępna po wydaniu polecenia **ls**).

Konfigurację startową otrzymuje się po wydaniu polecenia:

packmol<box.inp

Minimalizacja energii:

gmx grompp -f grompp_energy.mdp -c box.pdb -p topol.top -o traj gmx mdrun -deffnm traj

Właściwe symulacje:

gmx grompp -f grompp_simulations.mdp -c traj.gro -p topol.top -o traj2 gmx mdrun -deffnm traj2 -v

Animacja przeprowadzonych symulacji:

vmd traj.gro traj2.xtc

Powyższe polecenia są takie same dla wszystkich ćwiczeń.

W programie **vmd**, menu Graphics/Representations, można zmodyfikować wygląd boksu symulacyjnego (np. Drawing Method VDW):







Zmianę gęstości układu w funkcji czasu symulacji można zbadać poleceniem:

gmx energy -f traj2.edr

Po wybraniu odpowiedniej opcji na dysku zostanie zapisany plik **energy.xvg**. Można go obejrzeć po wydaniu polecenia:

xmgrace energy.xvg





Podobnie, poleceniem **gmx energy -f traj2.edr** można uzyskać informację o ewolucji czasowej objętości układu, temperatury, energii potencjalnej itp.

Współczynnik dyfuzji wody można obliczyć poleceniem:

gmx msd -f traj2.xtc -s traj2.tpr

Program wyświetla obliczoną wartość z nachylenia funkcji MSD. Mimo dość krótkiego czasu obliczeń wartość ta nie odbiega zbytnio od danych literaturowych (D_{H20} =2,317x10⁻⁵ cm²/s w temp. 25 °C, P.S. Tofts, D. Lloyd, C.A. Clark, G.J. Barker, G.J.M. Parker, P. McConville, C. Baldock, J.M. Pope, Magnetic Resonance in Medicine, Vol. 43, No. 3, 368–374 (2000)). Wykres funkcji MSD ma postać:



Otrzymana podczas symulacji trajektoria fazowa może posłużyć do zbadania średniej odległości pomiędzy cząsteczkami wody. W celu przeprowadzenia tego typu obliczeń należy przygotować tzw. plik indeksu który umożliwi odwoływanie się do określonych atomów w układzie. Służy do tego polecenie:

gmx make_ndx -f box.pdb





Program wstępnie wyświetla listę domyślnych grup: System, Water oraz SOL. Każda z nich zawiera 1000 elementów (cząsteczek wody). Aby stworzyć nową grupę zawierającą tylko atomy tlenu należy wydać polecenie: **a OW**

Powstanie grupa o nazwie OW z 1000 elementów (atomów tlenu). Podobnie utworzymy grupę zawierającą atomy wodoru:

a HW*

Powstała grupa o nazwie HW* zawiera 2000 elementów (tyle jest przecież atomów wodoru w układzie zawierającym 1000 cząsteczek wody). HW* to maska dla HW1 oraz HW2 (patrz plik **box.pdb**). Klawisz 'q' kończy działanie programu **gmx-make_ndx** a na dysku zapisany zostaje plik **index.ndx** (warto do niego zajrzeć poleceniem **less index.ndx**, grupy zawierają konkretne numery atomów powiązane z plikiem **box.pdb**).

Funkcję rdf dla pary tlen-tlen można otrzymać po wywołaniu polecenia:

gmx rdf -f traj2.xtc -s traj2.tpr -n index.ndx -b 250 -e 255

i dwukrotnym wybraniu grupy OW. Wykres wygląda następująco:







Pierwsze maksimum funkcji rdf dla r = 0,28 nm odpowiada odległości tlentlen dla której potencjał średnich sił osiąga minimum. Jest to odległość odpowiadająca położeniom dwóch cząsteczek H_2O pomiędzy którymi występuje wiązanie wodorowe.

Analogicznie można otrzymać wykres funkcji rdf pary tlen-wodór.





Symulacja 10 nanorurek w boksie o stałych rozmiarach

Nanorurki w układzie zostały wygenerowane za pomocą programu **vmd**. Po jego uruchomieniu (vmd należy uruchomić w terminalu) nanorurkę można wygenerować za pomocą menu Extensions/Modeling/Nanotube Builder. W symulacjach nanorurki zakończone są atomami wodoru. Atomy wodoru po obu stronach nanorurki to residuum ED1 oraz residuum ED2.

Ćwiczenie należy rozpocząć od wpisania w terminalu polecenia **md.sh**. Użytkownik zostanie przeniesiony do folderu /**media**/**ramdisk**/. Pliki związane z ćwiczeniem znajdują się w podfolderze **cnt** (należy wydać polecenie **cd cnt**). Wiersz zgłoszenia powinien wyglądać następująco:

fiber@debian:/media/ramdisk/cnt\$

Należy zapoznać się z treścią plików w folderze (lista plików dostępna po wydaniu polecenia **ls**). Jedną z istotnych różnic w plikach MDP jest prowadzenie symulacji w układzie izotermiczno-izochorycznym. Konfigurację startową otrzymuje się po wydaniu polecenia:

packmol<box.inp

Minimalizacja energii:

gmx grompp -f grompp_energy.mdp -c box.pdb -p topol.top -o traj gmx mdrun -deffnm traj

Właściwe symulacje:

gmx grompp -f grompp_simulations.mdp -c traj.gro -p topol.top -o traj2 gmx mdrun -deffnm traj2 -v

Animacja przeprowadzonych symulacji:

vmd traj.gro traj2.xtc

Powyższe polecenia są takie same dla wszystkich ćwiczeń.





W programie **vmd**, menu Graphics/Representations, można zmodyfikować wygląd boksu symulacyjnego.



Obserwacja animacji trajektorii fazowej pokazuje, że nanorurki w układzie dążą do uporządkowania tzn. układają się równolegle względem siebie. Zmianę energii potencjalnej układu w funkcji czasu symulacji można obejrzeć po wydaniu poleceń:

gmx energy -f traj2.edr xmgrace energy.xvg

Wzajemne ułożenie nanorurek może być przeanalizowane za pomocą funkcji rdf (należy wybrać grupy ED1 oraz ED2):

gmx rdf -f traj2.xtc -s traj2.tpr -rmax 7.0

Lokalne maksima funkcji RDF odpowiadają odległościom pomiędzy środkami ciężkości atomów wodoru przyłączonych do końców nanorurek.





Symulacja 10 arkuszy grafenowych w boksie o stałych rozmiarach

Arkusze grafenowe zostały wygenerowane za pomocą programu **vmd**. Po jego uruchomieniu (vmd należy uruchomić w terminalu) nanorurkę można wygenerować za pomocą menu Extensions/Modeling/Nanotube Builder. Krawędzie arkuszy zakończone są atomami wodoru (residuum LIG), atomy węgla to residuum GRA.

Ćwiczenie należy rozpocząć od wpisania w terminalu polecenia **md.sh**. Użytkownik zostanie przeniesiony do folderu /**media**/**ramdisk**/. Pliki związane z ćwiczeniem znajdują się w podfolderze **graphene** (należy wydać polecenie **cd graphene**). Wiersz zgłoszenia powinien wyglądać następująco:

fiber@debian:/media/ramdisk/graphene\$

Należy zapoznać się z treścią plików w folderze (lista plików dostępna po wydaniu polecenia **ls**). Symulacje prowadzone są w układzie izotermicznoizochorycznym (patrz pliki MDP).

Konfigurację startową otrzymuje się po wydaniu polecenia:

packmol<box.inp

Minimalizacja energii:

gmx grompp -f grompp_energy.mdp -c box.pdb -p topol.top -o traj gmx mdrun -deffnm traj

Właściwe symulacje:

gmx grompp -f grompp_simulations.mdp -c traj.gro -p topol.top -o traj2 gmx mdrun -deffnm traj2 -v

Animacja przeprowadzonych symulacji:

vmd traj.gro traj2.xtc

Powyższe polecenia są takie same dla wszystkich ćwiczeń.





W programie **vmd**, menu Graphics/Representations, można zmodyfikować wygląd boksu symulacyjnego.

Obserwacja animacji trajektorii fazowej pokazuje, że arkusze grafenowe układają się w warstwy podobnie jak w graficie.



Odległości pomiędzy arkuszami można zbadać np. przy pomocy programu pymol. Po uruchomieniu programu

pymol traj2.gro

w menu Wizard/Measurement należy zaznaczyć poprzez kliknięcie wybrane dwa atomy w sąsiadujących arkuszach grafenowych. Manipulując myszką można odczytać odległość między nimi podaną w Å (wielkość czcionki którą podana jest odległość można zmienić w menu Setting/Label/Size).

