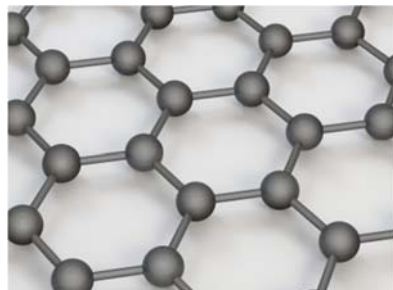


Εργαστηριακή άσκηση

Ιδιότητες οργανικών από προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής



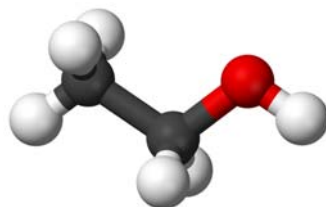
Δ.Γ. Παπαγεωργίου

- NAMD
<http://www.ks.uiuc.edu/Research/namd/>
- VMD: Visual Molecular Dynamics
<http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/>
- AmberTools
<http://ambermd.org/#AmberTools>
- GNUPLOT
<http://www.gnuplot.info/>

Σύστημα υπό μελέτη

Αιθανόλη

Αντίστοιχη υπολογιστική μελέτη:
Structure and Dynamics of Liquid Ethanol
J. Phys. Chem. B 1997, 101, 78-86.



Προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής σε:

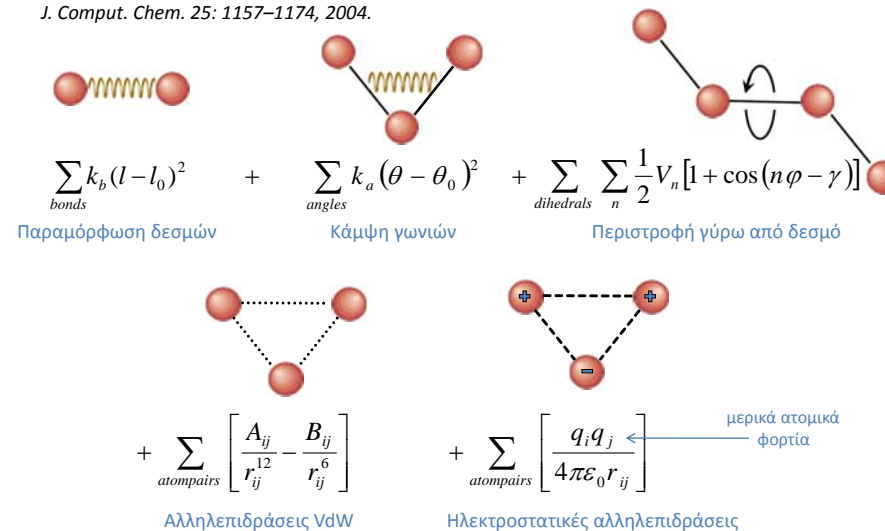
- Αέρια φάση
- Υγρή φάση

Ιδιότητες σε θερμοκρασία δωματίου:

- Πυκνότητα
- Ενθαλπία εξάτμισης
- Προτιμητέες διαμορφώσεις
- Συνάρτηση ακτινικής κατανομής

Πεδίο δυνάμεων GAFF

Development and testing of a general Amber force field
J. Comput. Chem. 25: 1157–1174, 2004.



Απαραίτητα αρχεία

Απαραίτητα αρχεία:

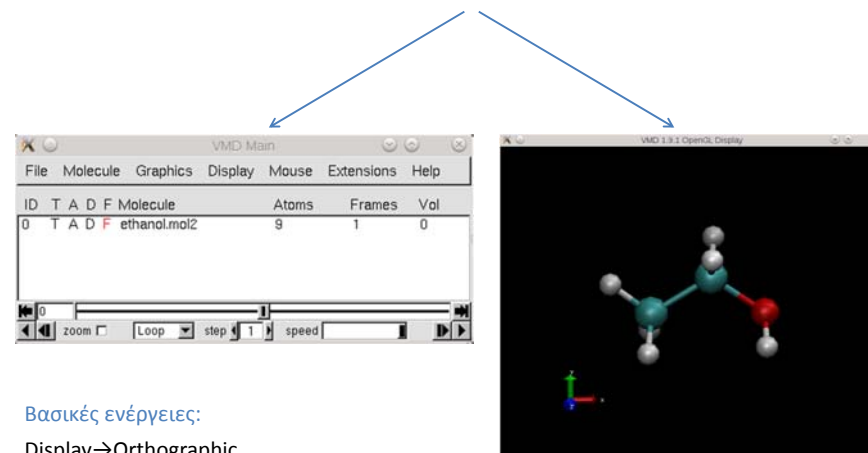
- Το μόριο της αιθανόλης (ethanol.mol2)
- Αρχεία προετοιμασίας (t1.in, t2.in)
- Αρχεία εισόδου για το NAMD (n1.in, n2.in, box.xsc)

Διαθέσιμα από την ιστοσελίδα:

<http://pc164.materials.uoi.gr/dpapego/courses/e11/>

Οπτικοποίηση του μορίου

vmd ethanol.mol2

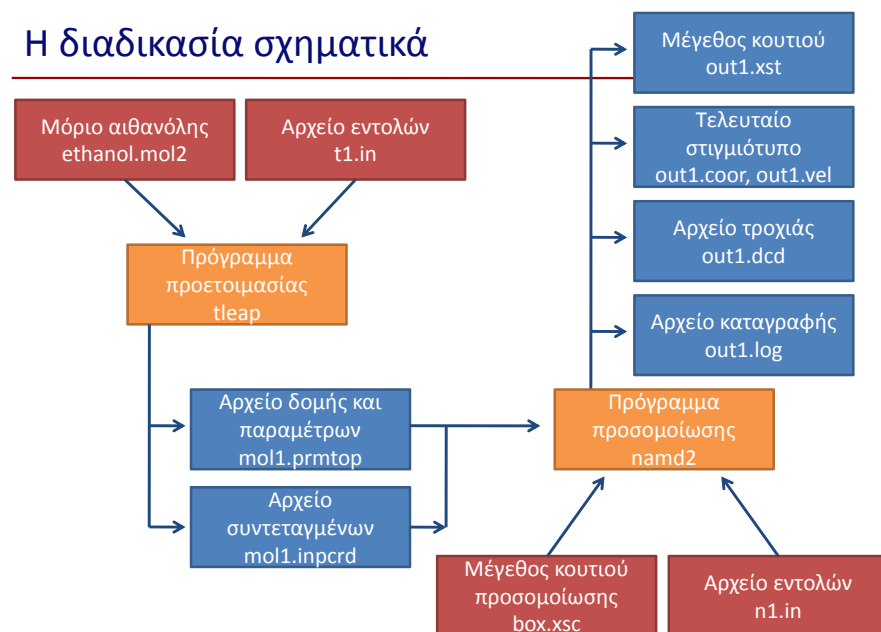


Βασικές ενέργειες:

Display → Orthographic

Graphics → Representations → Drawing Method → CPK

Η διαδικασία σχηματικά



Προσομοίωση στην αέρια φάση

Προετοιμασία των αρχείων εισόδου για το NAMD:

```
tleap -f t1.in
```

Αρχεία που δημιουργούνται:

- **leap.log** αρχείο καταγραφής
- **mol1.prmtp** αρχείο δομής και παραμέτρων
- **mol1.inpcrd** αρχείο συντεταγμένων

Διεξαγωγή της προσομοίωσης:

```
namd2 n1.in | tee out1.log
```

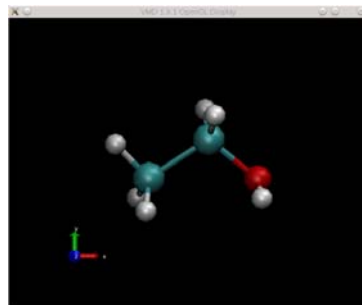
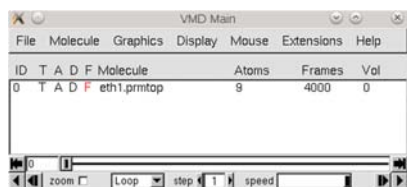
Αρχεία που δημιουργούνται:

- **out1.log** αρχείο καταγραφής
- **out1.dcd** αρχείο τροχιάς
- **out1.coor** συντεταγμένες τελευταίου βήματος
- **out1.vel** ταχύτητες τελευταίου βήματος

Οπτικοποίηση της τροχιάς

vmd mol1.prm top out1.dcd ← Αρχείο τροχιάς

Αρχείο δομής
και παραμέτρων

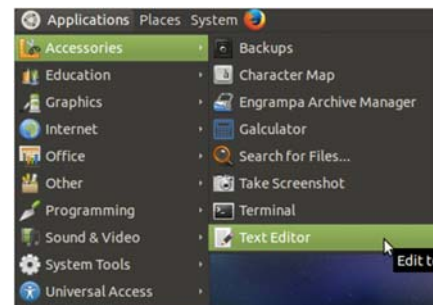


Βασικές ενέργειες:

Display → Orthographic

Graphics → Representations → Drawing Method → CPK

Επιθεώρηση των αρχείων



• Ενεργοποιούμε τον Text Editor

• Ανοίγουμε (Open) τα αρχεία:

- ethanol.mol2
- t1.in
- mol1.prm top
- mol1.inpcrd
- n1.in
- out1.log

Εξαγωγή αποτελεσμάτων από το αρχείο καταγραφής

Μόλις τελειώσει η προσομοίωση μπορούμε να εξαγάγουμε αριθμητικά αποτελέσματα από το αρχείο καταγραφής out1.log

namd-temp < out1.log > t1 ← Αρχείο στο οποίο θα γραφεί η θερμοκρασία

↑
Αρχείο καταγραφής

```
0 616.6892
1 598.9785
2 549.8445
3 480.4587
4 407.7829
5 351.7059
6 319.1103
7 316.6098
8 340.9789
9 379.9655
```

↑
Χρονικό βήμα

↑
Θερμοκρασία

Γραφική παράσταση με το Gnuplot

```
gnuplot
gnuplot> plot 't1' u 1:2 w l
```

't1' Αρχείο με δεδομένα
u 1:2 Ποιές στήλες να χρησιμοποιηθούν για τους άξονες x και y
w l Τα σημεία να ενωθούν με γραμμές

```
gnuplot> exit ← Εξόδος από το gnuplot
```

Μέση τιμή θερμοκρασίας

```
avg 2 25001 50000 < t1
```

2	Στήλη
25001	Η άθροιση ξεκινά από αυτή τη γραμμή
50000	Η άθροιση τελειώνει σε αυτή τη γραμμή
t1	Αρχείο εισόδου

Αποτέλεσμα στην οθόνη:

```
Number of data:      25000
Average:            300.02623594499897
```

Δυναμική ενέργεια

```
namd-energy < out1.log > e1
```

Εξαγωγή από το
αρχείο καταγραφής

```
gnuplot
gnuplot> plot 'e1' u 1:2 w l
gnuplot> exit
```

Γραφική παράσταση

```
avg 2 25001 50000 < e1
```

Μέση τιμή

Η μέση τιμή της ενέργειας θα μας χρειαστεί αργότερα.

Προτιμητές διαμορφώσεις

```
vmd mol1.prmtop out1.dcd
```

Ενέργειες:

Display→Orthographic

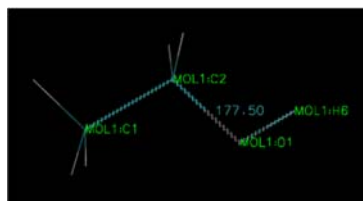
Graphics→Representations→Drawing Method→CPK

Mouse→Label→Dihedrals

Click στα άτομα C-C-O-H

Graphics→Labels→Dihedrals→(επιλογή γωνίας)

→Graph→Save→a

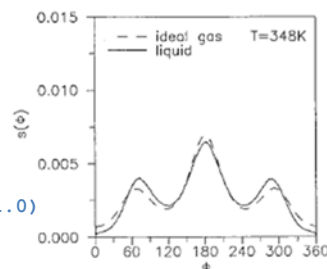


```
gnuplot> plot 'a'
```

```
gnuplot> binwidth=5
```

```
gnuplot> bin(x,width)=width*floor(x/width)
```

```
gnuplot> plot 'a' using (bin($2,binwidth)):(1.0)
smooth freq with boxes
```



Προσομοίωση στην υγρή φάση

Προετοιμασία των αρχείων εισόδου για το NAMD:

```
t1eap -f t2.in
```

Αποτέλεσμα:

```
Solute vdw bounding box:      6.517 4.909 4.731
Total bounding box for atom centers: 34.517 32.909 32.731
Solvent unit box:            6.517 4.909 4.731
Total vdw box size:          26.068 34.363 33.117 angstroms.
Volume: 29665.370 A^3
Total mass 8983.260 amu, Density 0.503 g/cc
```

Μέγεθος κουτιού
προσομοίωσης

Αρχεία που δημιουργούνται:

- **leap.log** αρχείο καταγραφής
- **mol2.prmtop** αρχείο δομής και παραμέτρων
- **mol2.inpcrd** αρχείο συντεταγμένων

Χρειαζόμαστε ως επιπλέον είσοδο στο NAMD, αρχείο με το μέγεθος του κουτιού της προσομοίωσης (box.xsc)

Προσομείωση στην υγρή φάση

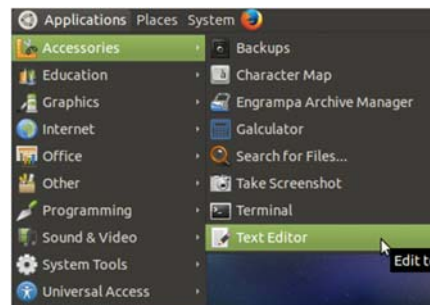
Διεξαγωγή της προσομείωσης:

```
namd2 n2.in | tee out2.log ← Χρονοβόρο
```

Αρχεία που δημιουργούνται:

- **out2.log** αρχείο καταγραφής
- **out2.dcd** αρχείο τροχιάς
- **out2.xst** μέγεθος κουτιού
- **out2.coor** συντεταγμένες τελευταίου βήματος
- **out2.vel** ταχύτητες τελευταίου βήματος

Επιθεώρηση των αρχείων



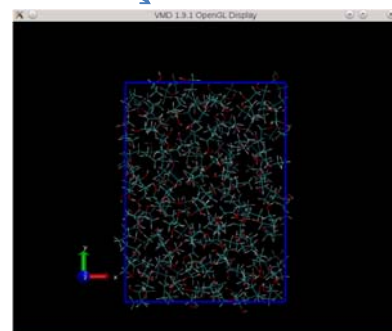
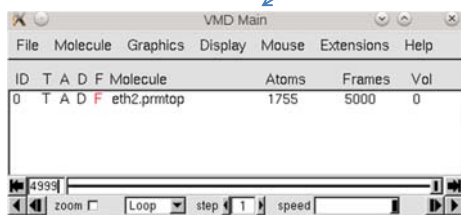
Διαφορές του n2.in από το n1.in

- Όνομα αρχείων εξόδου: out2
 - Γράφουμε την τροχιά κάθε 10 βήματα.
 - Γράφουμε τις διαστάσεις του κουτιού σε κάθε βήμα.
 - Περιοδικό σύστημα, ορίζουμε κουτί.
 - Περιοδικό σύστημα, άθροιση ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων (Ewald).
 - Υπολογισμός ηλεκτροστατικών και VdW κάθε 20 βήματα.
 - Βαροστάτης για έλεγχο της πίεσης.
- Ενεργοποιούμε τον **Text Editor**
 - Ανοίγουμε (**Open**) τα αρχεία:
 - t2.in
 - n2.in

Οπτικοποίηση αποτελεσμάτων (vmd)

```
vmd mol2.prmtp out2.dcd ← Αρχείο τροχιάς
```

Αρχείο δομής
και παραμέτρων



Ενέργειες:

Display → Orthographic

Στο τερματικό: pbc box -center origin

Θερμοκρασία

```
namd-temp < out2.log > t2
```

Εξαγωγή από το
αρχείο καταγραφής

```
gnuplot  
gnuplot> plot 't2' u 1:2 w l  
gnuplot> exit
```

Γραφική παράσταση

```
avg 2 25001 50000 < t2
```

Μέση τιμή

Δυναμική ενέργεια

```
namd-energy < out2.log > e2
```

Εξαγωγή από το
αρχείο καταγραφής

```
gnuplot  
gnuplot> plot 'e2' u 1:2 w l  
gnuplot> exit
```

Γραφική παράσταση

```
avg 2 25001 50000 < e2
```

Μέση τιμή

Πίεση

```
namd-press < out2.log > p2
```

Εξαγωγή από το
αρχείο καταγραφής

```
gnuplot  
gnuplot> plot 'p2' u 1:2 w l  
gnuplot> exit
```

Γραφική παράσταση

```
avg 2 25001 50000 < p2
```

Μέση τιμή

Μέγεθος κουτιού προσομοίωσης

```
namd-box < out2.xst > b2
```

Εξαγωγή από το
αρχείο καταγραφής

```
0 32.485 30.612 28.842  
1 32.485 30.612 28.842  
2 32.515 30.6403 28.8687  
3 32.515 30.6403 28.8687  
4 32.5687 30.6909 28.9163  
5 32.5687 30.6909 28.9163
```

Χρονικό βήμα ↑ ↑ ↑
 x y z

```
gnuplot  
gnuplot> plot 'b2' u 1:2 w l, '' u 1:3 w l, '' u 1:4 w l  
gnuplot> exit
```

Γραφική παράσταση

```
avg 2 25001 50000 < b2  
avg 3 25001 50000 < b2  
avg 4 25001 50000 < b2
```

Μέση τιμή

Πυκνότητα

Αφού βρήκαμε τις διαστάσεις του κουτιού μπορούμε να υπολογίσουμε την πυκνότητα :

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Η ολική μάζα του συστήματος έχει υπολογιστεί από το NAMD και είναι γραμμένη στο αρχείο out2.log (TOTAL MASS).

Πειραματικά δεδομένα:

[http://en.wikipedia.org/wiki/Ethanol_\(data_page\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Ethanol_(data_page))

Υπολογιστική μελέτη:

TABLE 1: Temperatures and Densities of the Simulated Systems

run	temp (K)	density (g/cm ³)
A	173	0.8936
B	223	0.8492
C	298	0.7873
D	348	0.7401

Ενθαλπία εξάτμισης

Θερμοδυναμικός ορισμός $H = U + PV$

Στην αέρια φάση $H_g = U_g + PV_g$

Στην υγρή φάση $H_l = U_l + PV_l$

Ενθαλπία εξάτμισης:

$$\Delta H_{vap} = H_g - H_l = U_g - U_l + P(V_g - V_l) \approx \Delta U + PV_g \approx \Delta U + k_B T$$

Υπολογιστική μελέτη:

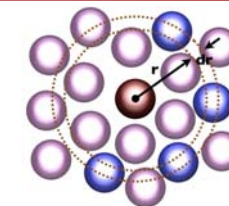
TABLE 2: Intermolecular Potential Energies and Heats of Vaporization (in kcal/mol)

	T (K)			
	173	223	298	348
$-E_s(l)$	11.28	10.76	9.69	8.78
ΔH_{vap}^a	11.60	11.20	10.23	9.27
ΔH_{vap}^b		10.79	10.15	9.37
ΔH_{vap}^c			9.99, ^d 10.08 ^e	9.08 ^f

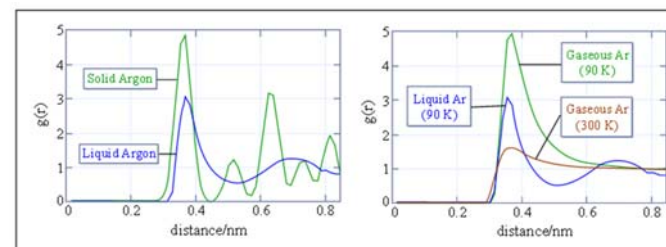
^a The $(H - H^0)$ corrections are not included in ΔH_{vap} at 173 and 223 K. ^b Experimental values from ref 17b. ^c Results from other simulations: ^d from ref 2; ^e from ref 14; ^f from ref 13.

Συνάρτηση ακτινικής κατανομής

Δείχνει πως μεταβάλλεται η αριθμητική πυκνότητα $\rho = \frac{N}{V}$ καθώς απομακρυνόμαστε από το άτομο.

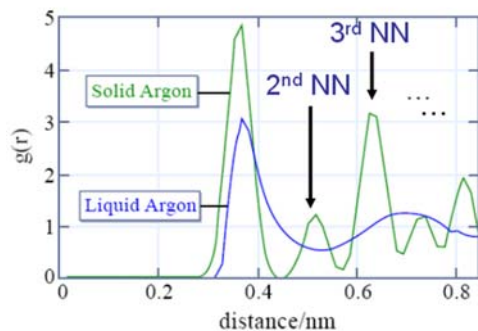


$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho} = \frac{1}{\rho} \frac{\Delta N(r)}{\Delta V(r)} = \frac{1}{\rho} \frac{\Delta N(r)}{\frac{4}{3}\pi(r+\Delta r)^3 - \frac{4}{3}\pi r^3} \approx \frac{1}{\rho} \frac{\Delta N(r)}{4\pi r^2 \Delta r}$$



Συνάρτηση ακτινικής κατανομής

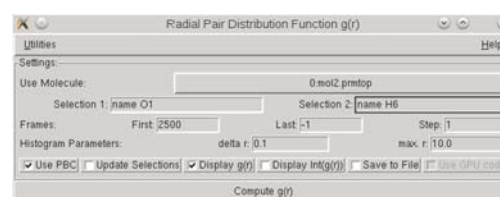
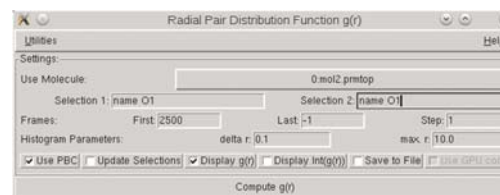
Οι κορυφές δείχνουν μια προτιμώμενη απόσταση για τους γείτονες ενός ατόμου. Έτσι η συνάρτηση ακτινικής κατανομής παρέχει λεπτομέρειες σχετικά με τη δομή του συστήματος.



Συνάρτηση ακτινικής κατανομής

vmd mol2.prm top out2.dcd

Extensions → Analysis → Radial Pair Distribution Function



Υπολογιστική μελέτη

