

Tutorial LAMMPS

Dr. Caetano R. Miranda

Sumário

1	LAB01: água	2
1.1	Objetivos	2
1.2	Construção do sistema	2
1.3	Arquivo de entrada do Lammmps	2
1.4	Simulação no ensamble NVE	3
1.5	Atividades	3
1.6	Determinando o volume médio	4
1.6.1	Atividades	4
1.7	Distribuição radial de pares $g(r)$	5
1.8	Atividades	5
1.9	Constante de auto-difusão	7
2	LAB02: heptano (C_7H_{16})	9
2.1	Objetivos	9
2.2	Construção do sistema	9
2.3	Atividades	9
3	LAB03: interface água/heptano	10
3.1	Objetivos	10
3.2	Construção do sistema	10
3.3	Perfil de densidade	11
3.4	Atividades	11
3.5	Tensão interfacial	12
4	LAB04: dióxido de carbono	13
4.1	Objetivos	13
4.2	Detalhes da simulação	13
4.3	Análise dos resultados	13
4.3.1	Viscosidade	14
	Referências	15

1 LAB01: água

1.1 Objetivos

1. Criar a topologia do sistema utilizando o pacote PACKMOL[1] e o *script topol.sh*.
2. Realizar simulações de dinâmica molecular considerando diferentes ensembles termodinâmicos através do pacote LAMMPS[2].
3. Determinar a distribuição radial de pares e o coeficiente de difusão em condições normais de temperatura e pressão.

1.2 Construção do sistema

Desejamos realizar simulações de dinâmica molecular da água na fase *bulk* a 300K e 1atm. Um bom ponto de partida é criar uma configuração molecular que possui a densidade experimental da água nessas condições ($1.0g/cm^3$).

Usaremos o pacote PACKMOL[1] para gerar uma configuração inicial contendo 267 moléculas em uma caixa de volume $8.0nm^3$. Para isso, execute o seguinte comando no diretório **LAB01**¹:

```
$ packmol < water.inp
```

Podemos visualizar a configuração gerada com o programa *Visual Molecular Dynamics* (VMD):

```
$ vmd bulk_water.xyz
```

A partir do arquivo *bulk_water.xyz* podemos gerar o arquivo de topologia do sistema que deverá conter informações essenciais sobre o campo de força utilizado. Esse arquivo contém os parâmetros Lennard-Jones e as cargas do potencial de Coulomb, entre outros dados. O arquivo de topologia pode ser gerado através do *script topol.sh*:

```
$ ./topol.sh
```

O arquivo *water_bulk.top* é gerado replicando as informações sobre uma única molécula contidas no documento *water.top*. Abra-os para visualizar e entender a sua estrutura.

1.3 Arquivo de entrada do LAMMPS

Abra o arquivo de entrada do lammps *in.water_nve*. Nele encontram-se anotações sobre o significado de cada linha de comando.

¹Em `~/Documents/DISCIPLINA/TUTORIAL-LAMMPS/LAB01/water`

1.4 Simulação no ensemble NVE

Execute a seguinte linha de comando para realizar a simulação no ensemble microcanônico:

```
$ lammps < in.water_nve
```

onde serão gerados os seguintes arquivos:

- *log.lammps*: arquivo com informações da simulação.
- *bulk_water.lammpstrj*: arquivo das trajetórias.
- *prod.bulk_water.top*: arquivo de topologia que poderá ser utilizado em uma próxima simulação.

Utilize a seguinte linha de comando para salvar as informações de sua simulação em um novo arquivo:

```
$ cat log.lammps > log.lammps_nve
```

Abra o arquivo *log.lammps_nve*:

```
$ gedit log.lammps_nve
```

e edite-o de forma a manter somente as informações termodinâmicas da fase de produção (semelhante ao mostrado na figura 1). Após isso, salve o arquivo.

#Step	Temp	KinEng	PotEng	TotEng	Press	Volume	Density		
211	184.47999	300	5737.4632	-27654.911	-21917.447	2380.1795	64000	0.99982451	
300	158.11493	3023.9287	-24920.291	-21896.363	-3557.8494	64000	0.99982451		
400	153.59646	2937.5134	-24834.775	-21897.262	1528.8845	64000	0.99982451		
500	167.44978	3202.4564	-25105.767	-21903.31	-3052.7684	64000	0.99982451		
600	159.85611	3057.2286	-24951.119	-21893.891	1986.3739	64000	0.99982451		
700	158.59483	3033.1067	-24926.513	-21893.406	-3425.5712	64000	0.99982451		
800	167.54349	3204.2488	-25102.034	-21897.786	1818.7137	64000	0.99982451		
900	165.12748	3158.0427	-25053.379	-21895.337	-3475.4444	64000	0.99982451		
1000	164.48132	3145.6851	-25040.245	-21894.56	1939.0182	64000	0.99982451		
1100	162.73935	3112.3702	-25005.221	-21892.851	-3769.6034	64000	0.99982451		
1200	164.11451	3138.6699	-25032.088	-21893.418	1939.8692	64000	0.99982451		
1300	169.79568	3247.3216	-25144.204	-21896.883	-3637.5705	64000	0.99982451		
1400	168.12223	3215.317	-25110.197	-21894.88	1595.7358	64000	0.99982451		
1500	165.92181	3173.2342	-25067.77	-21894.536	-3866.8815	64000	0.99982451		
1600	169.72464	3245.963	-25141.875	-21895.912	1633.9681	64000	0.99982451		
1700	168.20732	3216.9444	-25112.07	-21895.125	-3555.2666	64000	0.99982451		
1800	167.58111	3204.9681	-25098.598	-21893.63	1640.1773	64000	0.99982451		
1900	169.80895	3247.5753	-25142.277	-21894.702	-3436.0252	64000	0.99982451		
2000									

Figura 1: Informações termodinâmicas da simulação no ensemble NVE

1.5 Atividades

Abra o arquivo *log.lammps_nve* no software **Qtplot**.

```
$ qtpilot log.lammps_nve
```

1. Represente graficamente as colunas 1 e 5. Qual é o significado desse gráfico?
2. Represente graficamente as colunas 1 e 2. Qual é o significado desse gráfico? Por que a temperatura do sistema diminuiu?

1.6 Determinando o volume médio

O arquivo de entrada *in.ave_vol_bulk_water* permitirá determinar o volume médio da caixa a $300K$ e $1atm$. Execute o seguinte comando para realizar a simulação de dinâmica molecular nessas condições:

```
$ lammps < in.ave_vol_bulk_water
```

onde serão gerados os seguintes arquivos:

- *log.lammps*: arquivo com informações da simulação.
- *AverageBox.dat*: arquivo com os valores médios das dimensões da caixa.
- *prod.npt_bulk_water.top*: arquivo de topologia que poderá ser utilizado em uma próxima simulação.

Utilize a seguinte linha de comando para salvar em um novo arquivo as informações dessa simulação:

```
$ cat log.lammps > log.lammps_ave_box
```

Abra o arquivo *log.lammps_ave_box* e edite a parte correspondente a fase de produção no ensemble *NPT* de forma a manter somente as informações termodinâmicas dessa etapa.

1.6.1 Atividades

Abra o arquivo *log.lammps_ave_box* no software **Qtplot**.

- Represente graficamente as colunas 1 e 2. Qual é o significado desse gráfico?
- Represente graficamente as colunas 1 e 6. Qual é o significado desse gráfico?
- Represente graficamente as colunas 1 e 8. Qual é a sua interpretação desse gráfico?
- Calcule a densidade média do sistema e compare com o valor experimental.

1.7 Distribuição radial de pares $g(r)$

Utilizando o arquivo de entrada *in.properties_bulk_water* determinaremos a função de distribuição radial de pares (rpdf) usando o volume médio a $300K$ e $1atm$ obtido na etapa anterior. Para isso, abra o arquivo *prod.npt_bulk_water.top* e substitua os valores de *xhi*, *yhi* e *zhi* pelos valores contidos em *AverageBox.dat*. Através da linha de comando:

```
$ lammps < in.properties_bulk_water
```

serão gerados os seguintes arquivos:

- *log.lammps*: arquivo com informações da simulação;
- *bulk_water_nvt.lammpstrj*: arquivo de trajetórias;
- *bulk_water_msd.dat*: arquivo com o deslocamento quadrático médio da água que será usado para determinar a constante de difusão (próxima etapa).

Abra o arquivo *bulk_water_nvt.lammpstrj* com o programa de visualização:

```
$ vmd bulk_water_nvt.lammpstrj
```

Siga as seguintes instruções para determinar a função de distribuição radial de pares (veja figura 2):

1. Selecionar o arquivo de trajetórias *bulk_water_nvt.lammpstrj* (marcado em azul);
2. Calcular a função de distribuição radial de pares dos átomos de oxigênio (tipo 1 - tipo 1);
3. Salve os resultados obtidos.

1.8 Atividades

Realize o mesmo procedimento para o cálculo da distribuição radial entre os elementos oxigênio-hidrogênio (tipo 1-tipo 2) e responda:

- Qual é o significado dos gráficos?
- Qual é o significado de ambos $g(r)$ tenderem ao valor de 1 para distâncias longas?
- Qual é o significado do pico intenso observado no $g(r)$ oxigênio-hidrogênio?

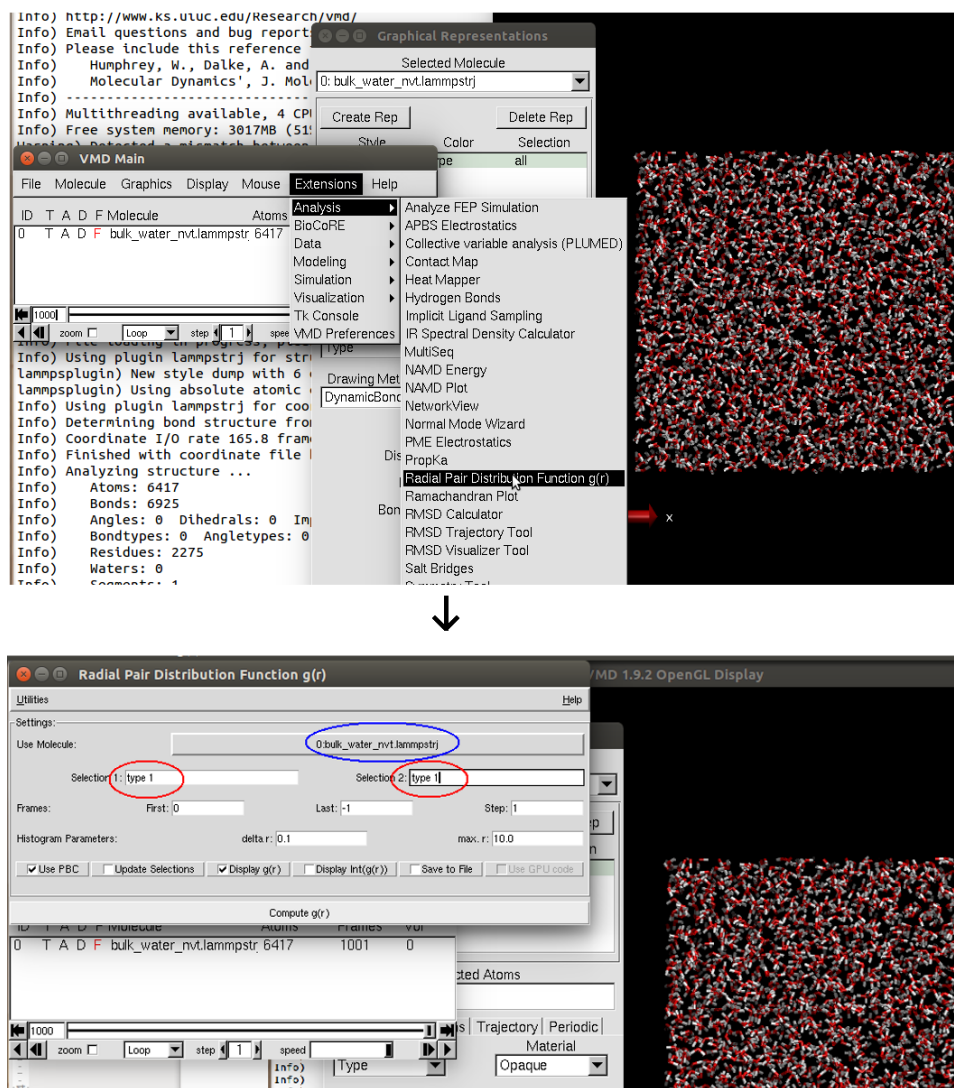


Figura 2: Etapas para a cálculo da distribuição radial de pares no código VMD.

1.9 Constante de auto-difusão

Abra o arquivo *bulk_water_msd.dat* gerado na etapa anterior e delete as 3 primeiras linhas. Em seguida, abra o arquivo no software **Qtiplot** conforme mostrado na figura 3, etapa **1**.

A primeira coluna do arquivo *bulk_water_msd.dat* corresponde aos passos da simulação e não ao tempo físico. Assim, devemos multiplicar essa coluna pelo passo de tempo selecionado na simulação (0.5 fs) conforme mostrado na figura 3 (etapas **2** e **3**). Agora, selecione os pontos a partir de 3000fs (você pode deletar as linhas anteriores), uma vez que eles correspondem ao regime auto-difusivo linear da água (etapa **4**). Represente graficamente esses pontos. Em seguida, faça um ajuste linear (etapa **5**) para determinar o coeficiente de auto-difusão (D) mediante a relação de Einstein, válida para intervalos de tempo longos ($t \rightarrow \infty$):

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle}{6t} \quad (1)$$

onde $r(t)$ é o deslocamento da molécula em relação a posição inicial em $t = 0$.

Note que o valor do coeficiente angular (destacado na etapa **6**, figura 3) deve ser dividido pelo fator 6 (3D) conforme a equação 1. Esse coeficiente possui unidades $[\text{\AA}^2 \text{fs}^{-1}]$ equivalente a $1 \times 10^{-5} [\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$.

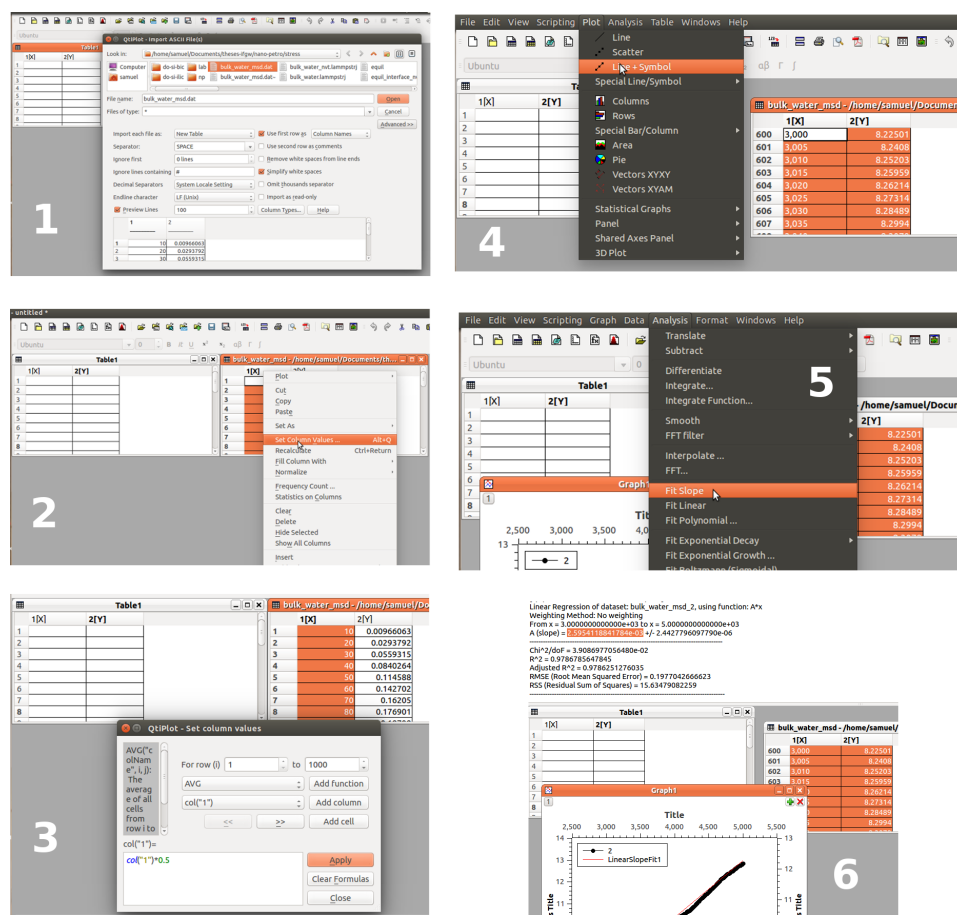


Figura 3: Etapas para determinar o coeficiente de difusão através do software Qtiplot.

2 LAB02: heptano (C_7H_{16})

2.1 Objetivos

1. Criar a topologia do sistema utilizando o pacote PACKMOL e o *script topol.sh*.
2. Realizar simulações nos diferentes ensembles termodinâmicos usando o pacote LAMMPS.
3. Determinar a estrutura do heptano e o coeficiente de difusão em condições ambientais ($300K$ e $1atm$).

2.2 Construção do sistema

Primeiro devem ser escolhidas as dimensões da caixa de simulação. Um tamanho razoável é $(2.1 \times 2.1 \times 2.1)nm^3$ e 38 moléculas de heptano para obter a densidade experimental em condições normais de temperatura e pressão ($0.684g/cm^3$)[3]. Siga as instruções da subseção 1.2 para gerar o arquivo de topologia desse sistema.

2.3 Atividades

Siga o procedimento realizado para a obtenção das propriedades da água *bulk* (LAB01).

1. Determine o volume médio da caixa;
2. Determine a distribuição radial de pares $g(r)$ do Oxigênio-Oxigênio e Oxigênio-Hidrogênio;
3. Determine o coeficiente de auto-difusão.

3 LAB03: interface água/heptano

3.1 Objetivos

1. Criar a topologia da interface água/heptano utilizando o PACKMOL e o *script topol.sh*
2. Realizar simulações de dinâmica molecular usando o pacote LAMMPS.
3. Determinar o perfil de densidade da interface água/heptano e a tensão interfacial.

3.2 Construção do sistema

Queremos construir uma configuração molecular com parte do volume preenchida com água e o restante com o heptano em nosso modelo de interface. Um bom ponto de partida é criar uma configuração que possui a densidade experimental da água e do heptano em seus respectivos volumes. Escolhemos uma caixa de dimensões $(2.1 \times 2.1 \times 4.2)nm^3$ preenchida com 619 moléculas de água e 76 de heptano. O sistema é gerado com o PACKMOL utilizando o arquivo de entrada *water_heptane.inp*. Abra o arquivo e veja os comentários.

Execute o seguinte comando para gerar a configuração da interface água/heptano:

```
$ packmol < water_heptane.inp
```

Podemos visualizar a configuração gerada usando o VMD:

```
$ vmd water_heptane.xyz
```

Agora gere o arquivo da topologia da interface:

```
$ ./topol.sh
```

Abra o arquivo de entrada do lammps *in.water_heptane*. Nele você encontrará anotações do significado de cada linha de comando. Agora, realize a simulação da dinâmica molecular:

```
$ mpirun -np 2 lammps < in.water_heptane
```

onde serão gerados os seguintes arquivos:

- *log.lammps*: arquivo com informações da simulação.
- *interface.lammpstrj*: arquivo de trajetórias
- *AverageBox.dat*: arquivo com os valores médios da dimensão da caixa utilizada na simulação.
- *prod_npt_water_heptane.top*: arquivo da topologia da interface que pode ser usado numa próxima simulação.

Visualize o arquivo de trajetórias:

```
$ vmd interface.lammpstrj
```

Vá em *Graphics>Representations>Drawing Method* e escolha a opção *CPK* para melhorar a visualização do sistema.

3.3 Perfil de densidade

Nessa etapa iremos visualizar o perfil de densidade do sistema. Para isso, abra o arquivo *density_profile_water.dat* e delete as 4 primeiras linhas. Realize o mesmo procedimento no arquivo *density_profile_heptane.dat*. Abra os dois arquivos utilizando o **QtiPlot**.

Agora, copie a coluna 2 de um dos arquivos em uma nova tabela (correspondente a direção perpendicular a interface, no caso o eixo z). Ao lado dessa coluna, copie e cole a coluna 4 das tabelas com as densidades da água e do heptano. Selecione as 3 colunas da tabela recém criada e represente graficamente esses dados (veja figura 4).

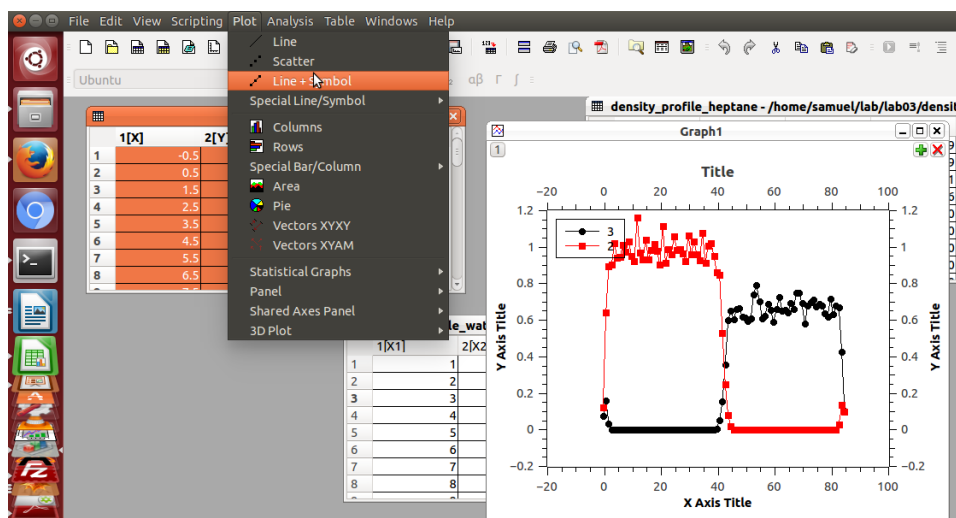


Figura 4: Perfil de densidade da interface água/heptano mostrado através do software **Qtiplot**.

3.4 Atividades

Responda as questões:

1. Qual é a localização da interface?
2. Qual é a densidade da fase *bulk* desses fluidos? Esses valores correspondem àqueles achados em seus cálculos anteriores?

3.5 Tensão interfacial

Nessa etapa vamos determinar a tensão interfacial da interface água/heptano. A tensão interfacial será calculada usando a formulação que envolve a diferença de pressão normal e tangencial a interface:

$$\gamma = \frac{1}{2} \int_{L_b}^{L_a} [p_{ab}(z) - p_T(z)] dz, \quad (2)$$

onde $p_{ab}(z)$ e $p_T(z)$ são a pressão normal e tangencial à interface em função da distância z à interface.

Para o cálculo da tensão interfacial siga os seguintes passos. Abra o arquivo *AverageBox.dat*:

```
$ cat AverageBox.dat
```

para obter as informações das dimensões da caixa utilizadas na próxima etapa. Em seguida, execute o código que irá calcular a tensão interfacial a partir do arquivo *stress_profile.dat*

```
$ ./IFT
```

Esse arquivo foi obtido considerando-se 8000 configurações instantâneas das posições atômicas (*snapshots*). O comando *./IFT* irá criar o arquivo *pressure_profile.dat* que contém o perfil da diferença entre a pressão normal e tangencial ao longo da direção z . Além disso, esse arquivo contém o valor da tensão interfacial calculado com base nesse perfil. Para ver o resultado, execute o comando:

```
$ head pressure_profile.dat
```

4 LAB04: dióxido de carbono

4.1 Objetivos

1. Simular a dinâmica molecular do CO_2 no estado supercrítico (temperatura de 373.15K e 200atm de pressão);
2. Analisar a equilibração das quantidades termodinâmicas;
3. Determinar o coeficiente de auto-difusão e a distribuição radial de pares;
4. Determinar a viscosidade do fluido.

4.2 Detalhes da simulação

Abra o arquivo de entrada do lammps *in.lammps*. Esse *script* da simulação consiste em:

1. Ler a topologia[4] de uma molécula de CO_2 , e replicar o sistema $6 \times 6 \times 6$ vezes;
2. Equilibrar o sistema no ensemble NPT;
3. Determina a distribuição radial de pares, o coeficiente de auto-difusão, e a viscosidade na fase de produção (NPT).

Para realizar a simulação de dinâmica molecular, execute o seguinte comando:

```
$ mpirun -np 2 lammps < in.lammps
```

4.3 Análise dos resultados

Nesta seção iremos representar graficamente os dados da energia, temperatura e pressão em função do tempo de simulação. Estarão salvos os dados termodinâmicos da equilibração e produção nos seguintes arquivos: *thermo-equil-ke.dat*, *thermo-equil-pe.dat*, *thermo-equil-press.dat*, *thermo-equil-temp.dat*, *thermo-prod-ke.dat*, *thermo-prod-pe.dat*, *thermo-prod-press.dat*, *thermo-prod-temp.dat*. Execute os seguintes comandos para gerar os gráficos das quantidades termodinâmicas da equilibração:

```
$ gnuplot thermo-equil-energies.gps  
$ gnuplot thermo-equil-press.gps  
$ gnuplot thermo-equil-temp.gps
```

Cada um desses comandos gerará um arquivo com extensão *.pdf*. Analise se as quantidades estão equilibradas.

Agora, repita o processo considerando a etapa de produção da simulação. Para gerar os gráficos dessa etapa, execute os seguintes comandos:

```
$ gnuplot thermo-prod-energies.gps  
$ gnuplot thermo-prod-press.gps  
$ gnuplot thermo-prod-temp.gps
```

Também podemos determinar o coeficiente de auto-difusão. Para obtê-lo, execute o seguinte comando:

```
$ gnuplot msd.gps
```

e veja o resultado no arquivo *msd.pdf*.

Após isso, obtenha as funções de distribuição radial de pares com o seguinte comando:

```
$ gnuplot gdr.gps
```

4.3.1 Viscosidade

A viscosidade η é obtida a partir da formulação de Green-Kubo, como implementado no pacote LAMMPS:

$$\eta = \frac{V}{3k_B T} \int_0^\infty \left\langle \sum_{x < y} P_{xy}(t) P_{xy}(0) \right\rangle dt \quad (3)$$

onde V é o volume da caixa; T é a temperatura do ensemble; k_B a constante de Boltzman; P_{xy} são os termos não diagonais do tensor de *stress*, sendo que o termo dentro da integral representa a função de correlação do tensor de *stress*. O cálculo da viscosidade através da equação 3 foi incluído no arquivo de entrada do LAMMPS. Abra o arquivo *in.lammps* e veja como essa equação foi implementada.

Visualize a convergência da viscosidade em relação ao tempo. Para isso, representada graficamente a primeira e última coluna dos dados obtidos na fase de produção presentes no arquivo *log.lammps*. O valor final da viscosidade é escrito no arquivo *log.lammps* após a etapa de produção e pode ser acessado através do comando.

```
$ tail log.lammps
```

Compare o valor obtido com o experimental ($3.77 \times 10^{-5} Pa.s$) divulgado pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST) [5]. O sucesso de predição da viscosidade através de simulações de dinâmica molecular depende de diversos fatores, como o número de moléculas na caixa de simulação, o campo de força utilizado, e o tempo total de simulação [6].

Referências

- [1] Leandro Martínez, Ricardo Andrade, Ernesto G Birgin, and José Mario Martínez. Packmol: a package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. *Journal of computational chemistry*, 30(13):2157–2164, 2009.
- [2] Steve Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of computational physics*, 117(1):1–19, 1995.
- [3] CAMEO Chemicals. Database of hazardous materials. *National Oceanic and Atmospheric Administration, editor*, 2013.
- [4] Jonathan G Harris and Kwong H Yung. Carbon dioxide’s liquid-vapor coexistence curve and critical properties as predicted by a simple molecular model. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(31):12021–12024, 1995.
- [5] EW Lemmon. Thermophysical properties of fluid systems. *NIST Chemistry WebBook*, 1998.
- [6] D Nevins and FJ Spera. Accurate computation of shear viscosity from equilibrium molecular dynamics simulations. *Molecular Simulation*, 33(15):1261–1266, 2007.