

经典分子动力学（MD）及其在浸润研究中的应用

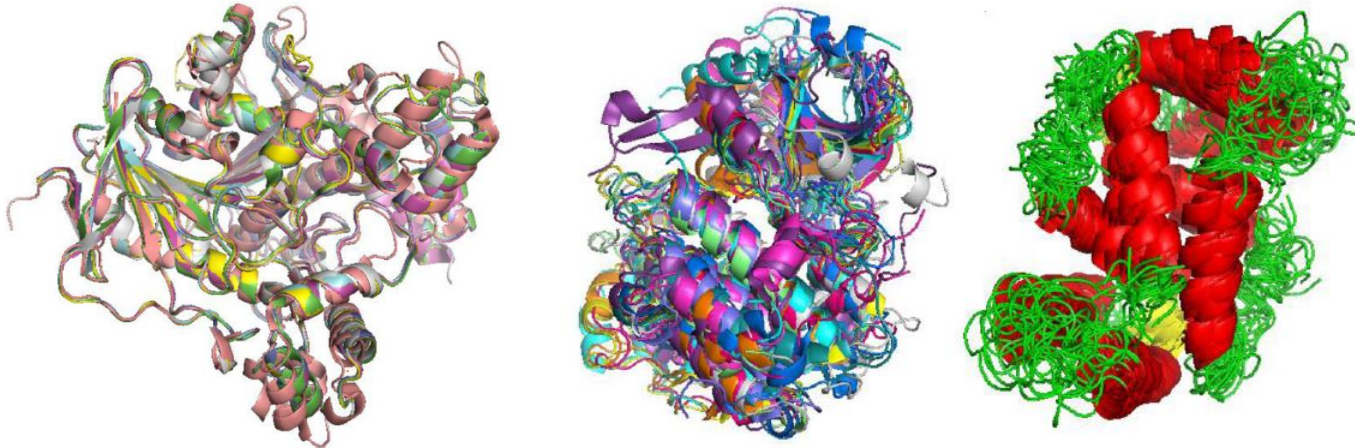
黄永峰

松山湖材料实验室
中科院物理所

1. 背景
2. 分子动力学的计算原理
3. 常用的软件简介以及如何计算浸润
4. 总结

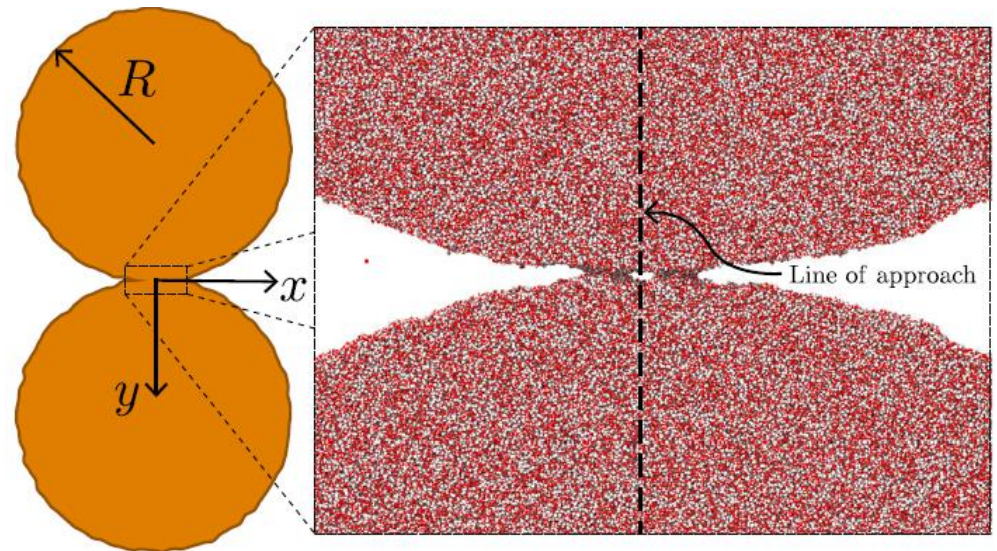
经典分子动力学的特点

1. 适合原子数较多的体系，联系宏观现象和微观表现，如蛋白质等



structure variability within a protein family

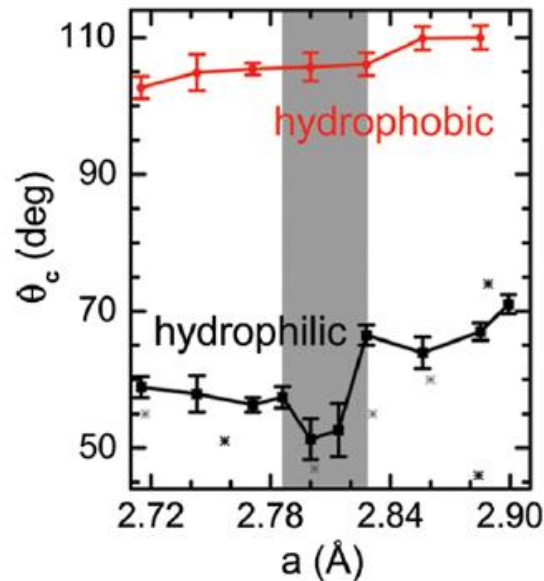
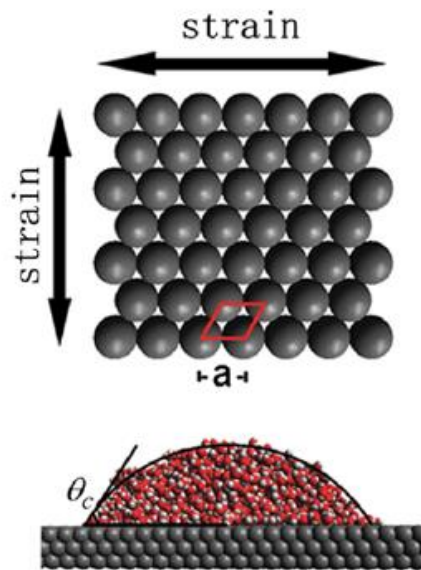
Adv. Appl. in Bioinf. Chem., 2015.



coalescence of two cylindrical droplets ($R=58.5$ nm)
PRL 122, 104501 (2019).

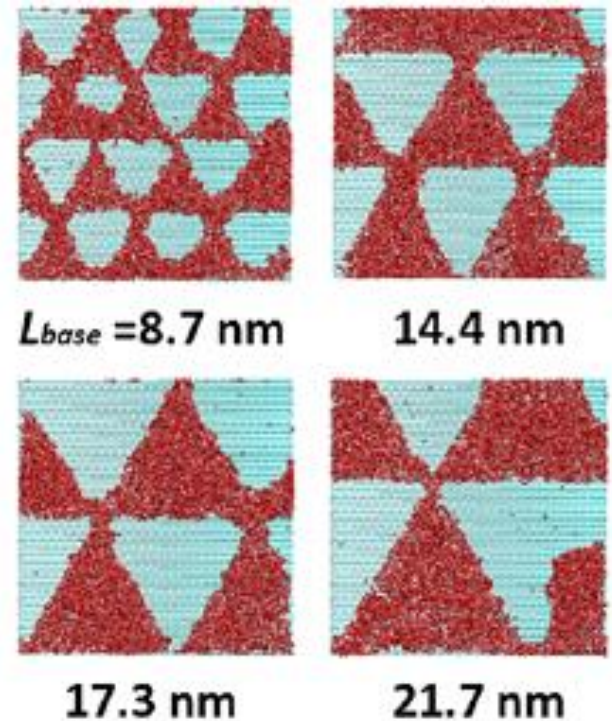
经典分子动力学的特点

2. 适合研究原子分子尺度的性质和机理



wetting by constant lattice

PRL 110, 126101 (2013).



water evaporation

PRL 115, 195901 (2015).

分子动力学的原理

- 动力学：研究作用于物体的力与物体运动的关系
- 分子动力学：原子分子体系的多粒子动力学行为

多粒子体系的牛顿第二定律：

$$m_i \frac{\partial^2 \mathbf{r}_i}{\partial t^2} = \mathbf{F}_i, \quad i = 1 \dots N.$$

m_i : 第*i*个粒子的质量

\mathbf{r}_i : 第*i*个粒子的位置

\mathbf{F}_i : 第*i*个粒子的受力

力的来源和势能

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_i}$$

V : 势能总和，一般主要是范德瓦尔斯势和库伦势

$$V = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{i,j} f \cdot \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$



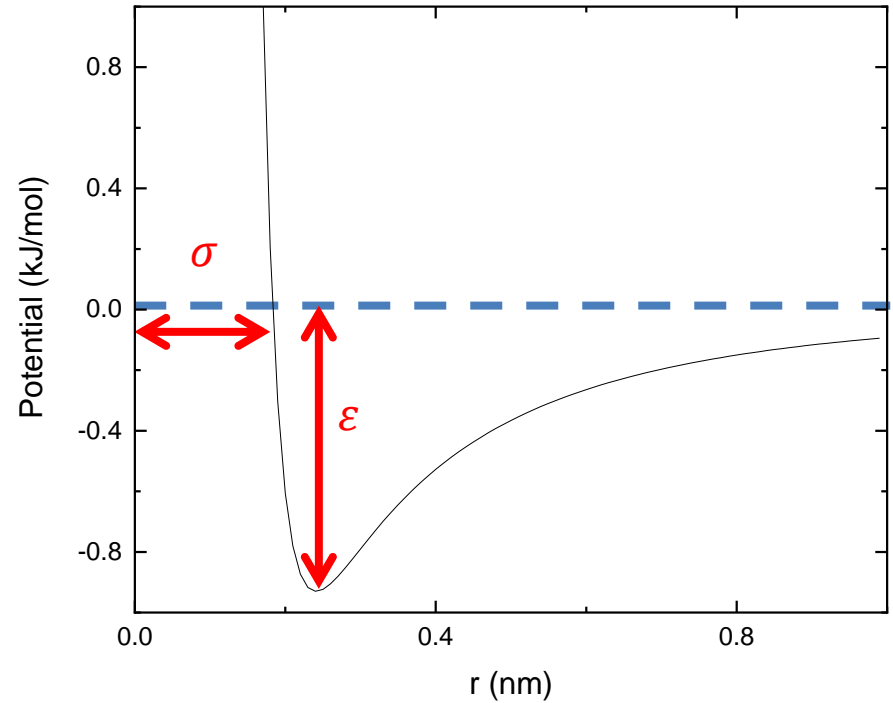
Lennard-Jones
(L-J) potential



Coulomb potential

Lennard-Jones (L-J) potential: short range interaction

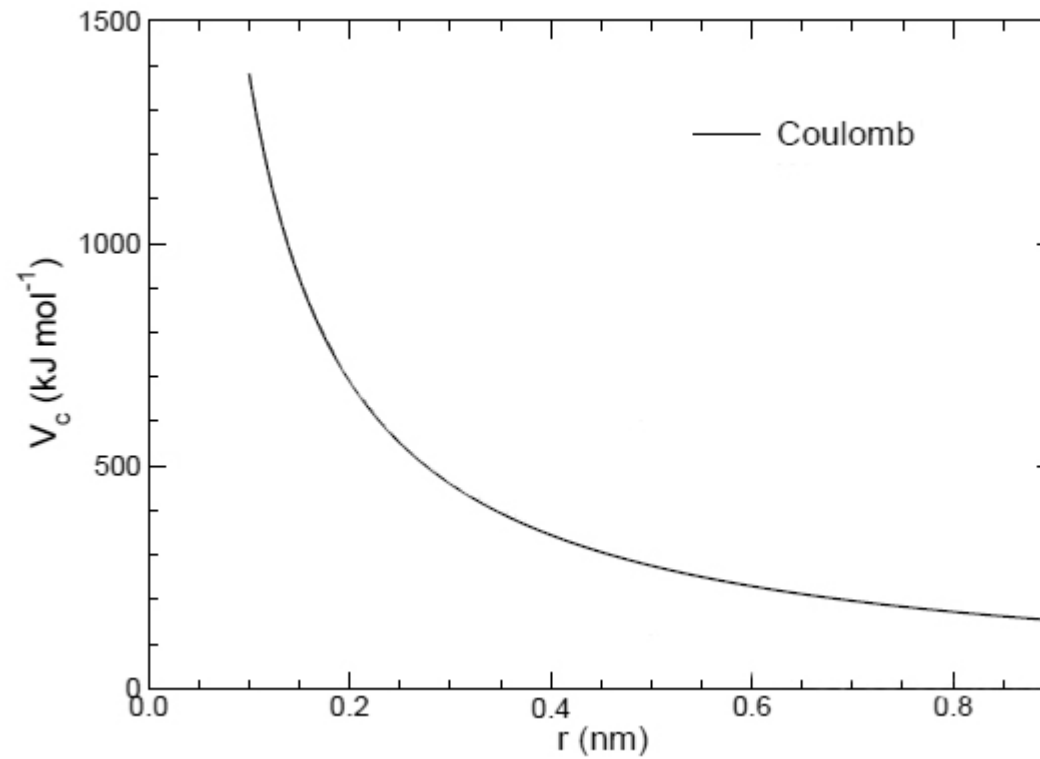
$$V_{\text{LJ}} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right].$$



- r 减小, V_{LJ} 迅速增大 ($\sim r^{12}$) ;
- $r > 1.0$ nm, V_{LJ} 迅速减小 ($\sim r^6$) ;
- 决定参数: σ 和 θ 。

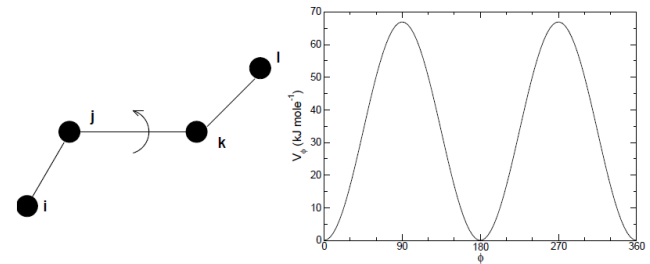
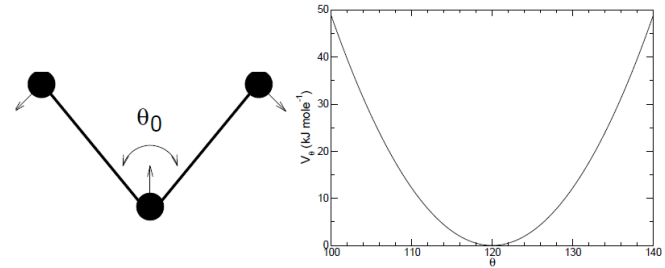
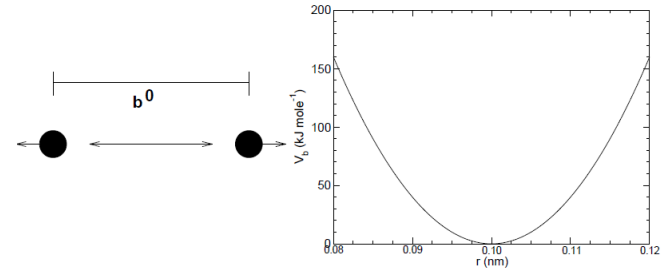
Coulomb potential: long-range interaction

$$V_c = f \cdot \frac{q_1 q_2}{r}.$$



成键部分作用：决定分子类型

- bond interaction
- angle interaction
- dihedral interaction
-



分子动力学的计算思路

- Newton's Equations of motion

$$F_i = m_i \cdot a_i = m_i \cdot \frac{dv_i}{dt} = m \cdot \frac{d^2 r_i}{dt^2}$$

$$F_i = -\nabla_i V$$

- Position, speed and acceleration are functions of time
 $r_i(t)$; $v_i(t)$; $a_i(t)$
- The force is related to the acceleration and, in turn, to the potential energy
- Integration of the equations of motion => initial structure : $r_i(t=0)$; initial distribution of velocities: $v_i(t=0)$

从加速度到位置变化：以一维为例

- Acceleration:

$$a = \frac{dv}{dt}$$

- If a is constant $a \neq f(t)$

$$v(t) = at + v_0$$

- Speed:

$$v(t) = \frac{dx(t)}{dt}$$

- Position:

- The trajectory $x(t)$ obtained by integration taking into account the initial positions and velocities (x_0 et v_0)

$$x(t) = v \cdot t + x_0 = a \cdot \frac{t^2}{2} + v_0 t + x_0$$

小结

计算的原理

$$m_i \frac{\partial^2 \mathbf{r}_i}{\partial t^2} = \vec{F}_i$$

$$\vec{F}_i = - \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_i}$$

力场

成键作用：简谐模型，比如键的伸缩振动能

$$V_B(r) = \frac{1}{2} k (r - b_0)^2.$$

非键作用

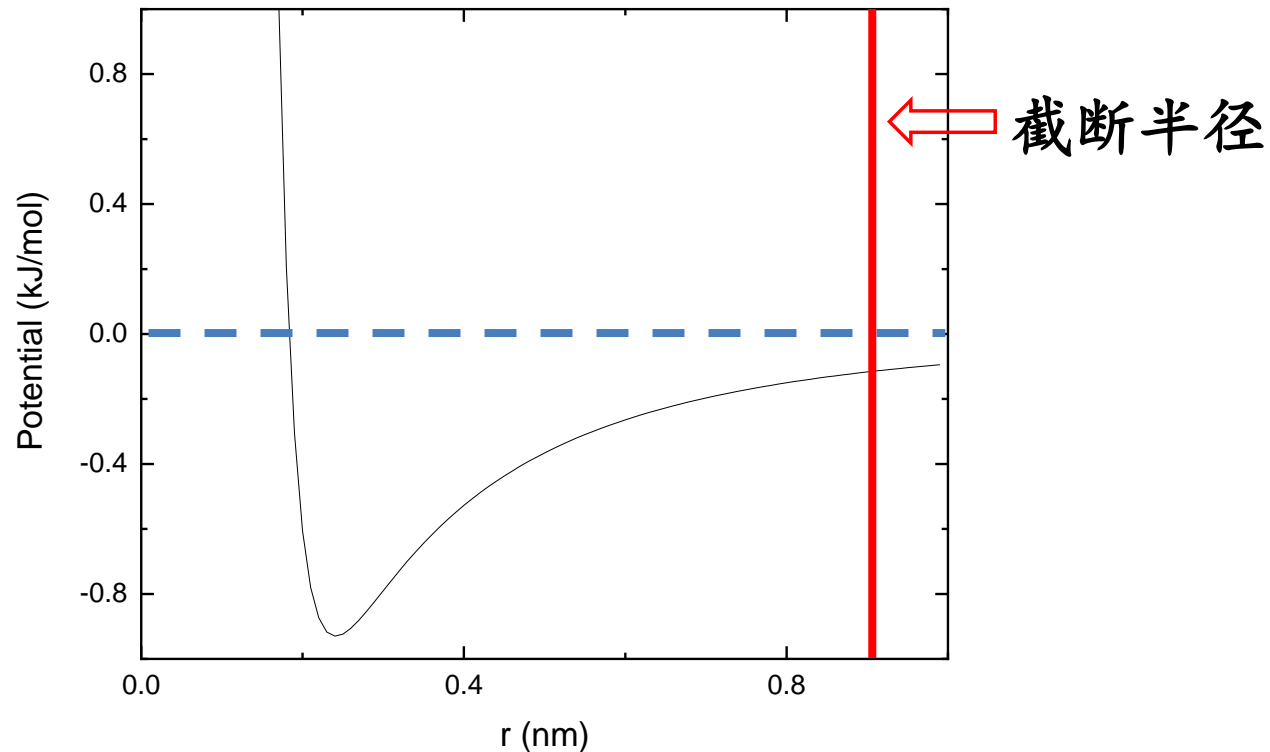
范德瓦尔斯作用： $V_{LJ} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right].$

静电作用： $V_C = f \cdot \frac{q_1 q_2}{r}.$

力场：势能函数的表达式和其中的参数。

势能的处理方法

L-J势： 短程作用， 只计算截断半径内的部分



L-J势能的截断半径分布示意图： 常见取值为0.9–1.2 nm

Coulomb势： 截断半径内在实空间计算；
（长程作用） 截断半径外通过傅里叶变换计算。

在浸润研究中的应用

研究背景：普遍存在的浸润现象



疏水的叶片

R. Blossey, *Nature Materials*, 2, 301 (2003).



会集水的甲虫

A. R. Parker *et al.*, *Nature*, 414, 33 (2001).



水黾



溅落的咖啡滴

by 张文彬



TiO₂薄膜上的水雾

R. Wang *et al.*, *Nature*, 388, 431 (1997).



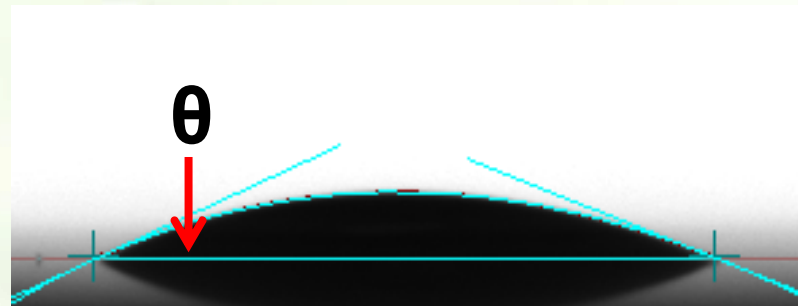
雨天的汽车玻璃

Baidu.com

浸润的表征



不同体积水滴在表面的形态

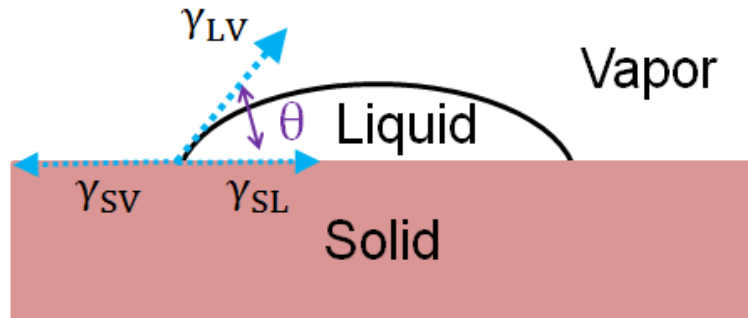


静态接触角的测量:
拟合侧视图

$\theta < 10^\circ$: 超亲水; $\theta > 150^\circ$: 超疏水。

H. B. Eral *et al.*, *Coll. Pol. Sci.*, 291, 247-260 (2012).

浸润研究的理论



T. Young, *Phil. Trans. Roy. Soc.* 95, 65 (1805).

$$\cos \theta_0 = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

S: 固相; L: 液相; V: 气相.

杨氏方程及示意图



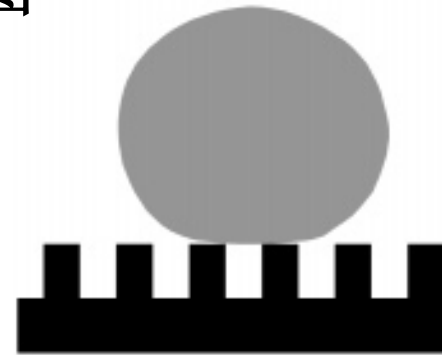
$$\cos \theta = A \cos \theta_0$$

A为粗糙度

Wenzel模型

R. N. Wenzel, *Ind. Engi. Chem.*, 28(8), 989, 1936.

E. Martines *et al.*, *Nano Lett*, 5, 2097 (2005).



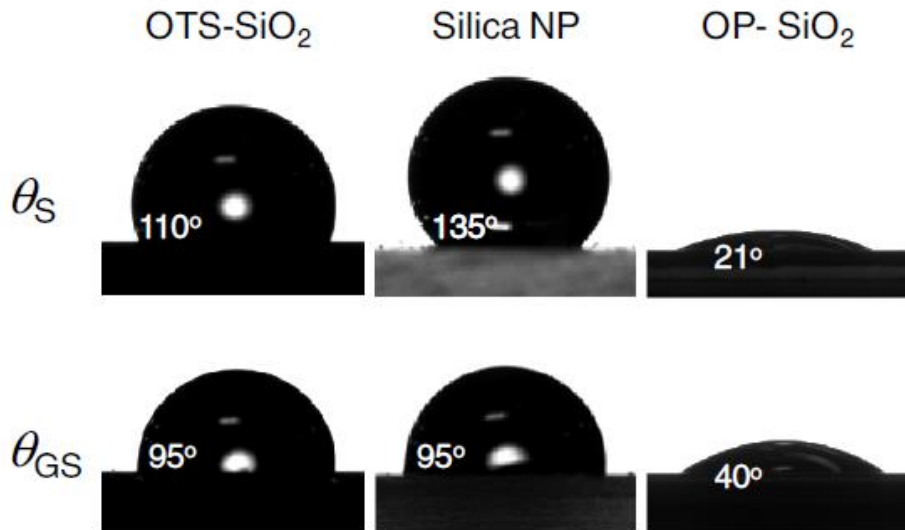
$$\cos \theta = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2$$

f_1 、 f_2 为固液接触面处各组分的比例

Cassie-Baxter模型

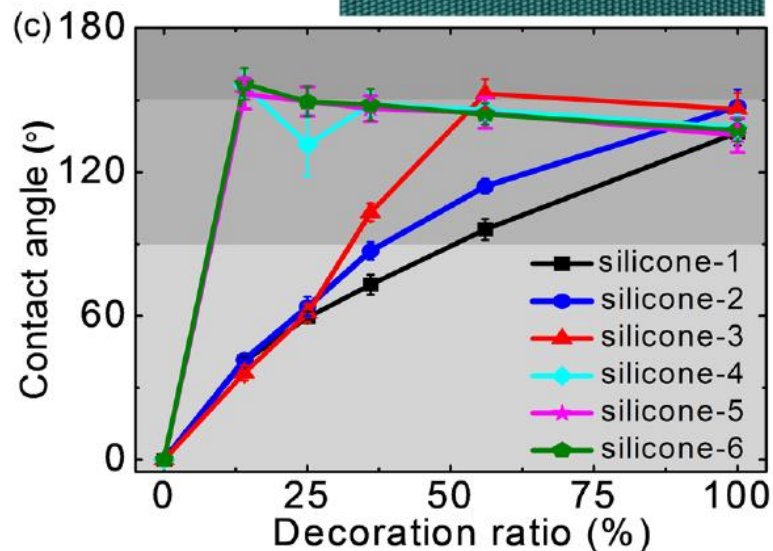
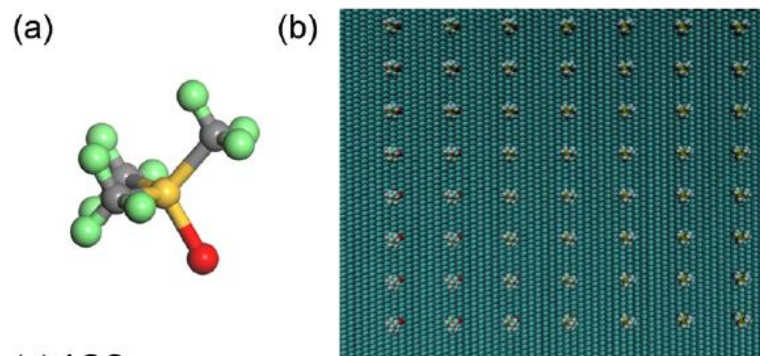
A. B. D. Cassie *et al.*, *Trans. Fara. Soc.*, 40, 546 (1944).

分子原子尺度如何影响浸润？



石墨烯覆盖衬底引起的浸润变化
上：无石墨烯覆盖时的接触角
下：有石墨烯覆盖时的接触角

PRL 109, 176101 (2012).

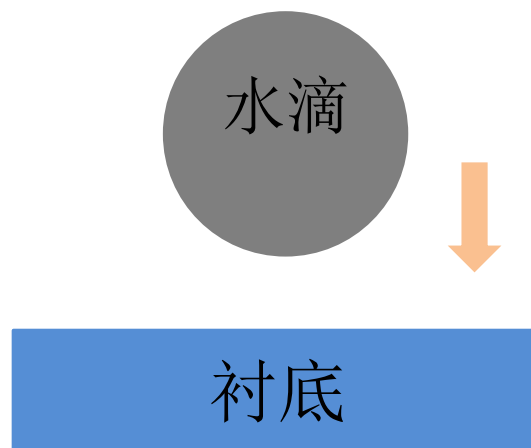


硅油分子诱导衬底的浸润变化

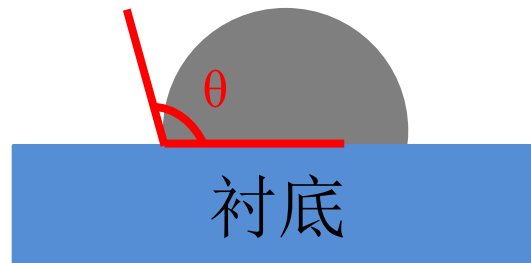
J. Chem. Phys. **149**, 014706 (2018).

实验上接触角的测量

Step 1: 放置水滴



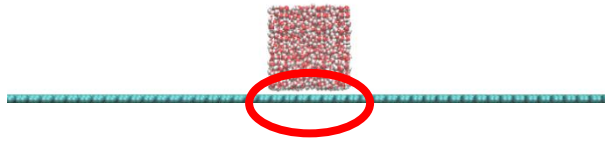
Step 2: 拟合轮廓求得
接触角数值 θ



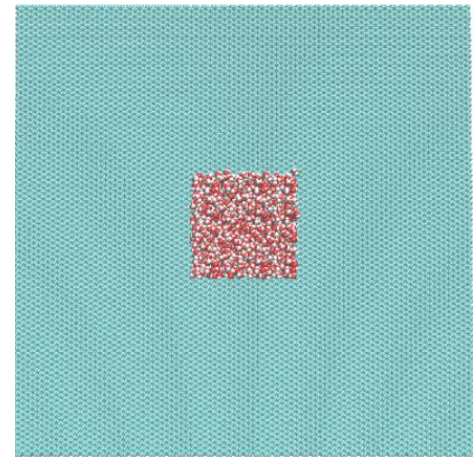
分子动力学模拟

1. 构建初始构型；
2. 计算模拟直至水滴的形貌稳定；
3. 拟合水滴轮廓并计算接触角数值。

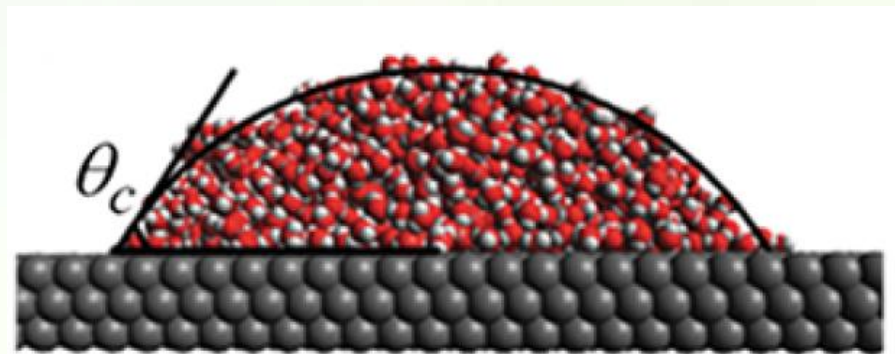
模拟使用的初始构型的侧视图（左）和俯视图（右）



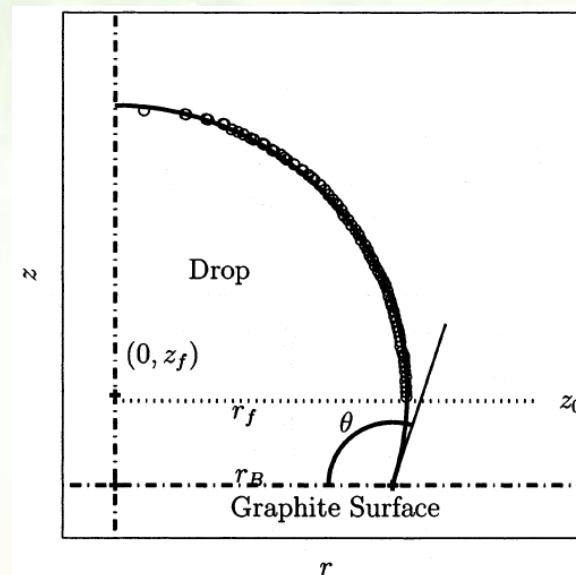
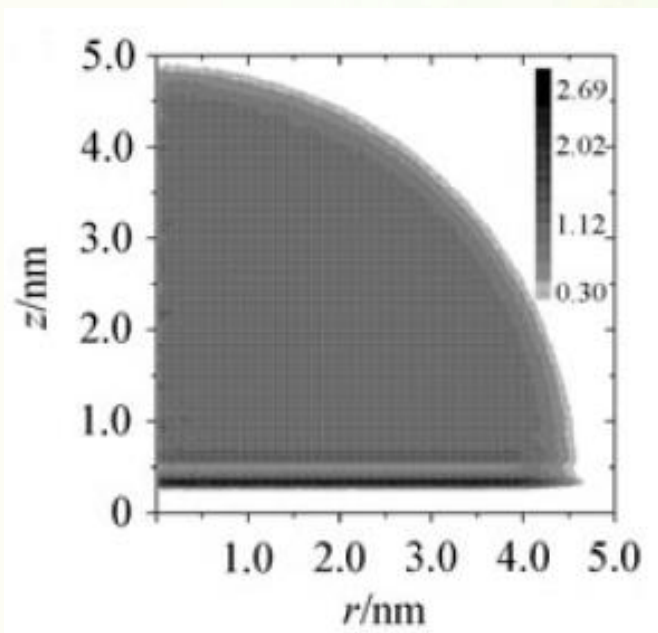
水滴与衬底之间要保持一定间距
(~0.5 nm)



接触角的计算：轮廓拟合



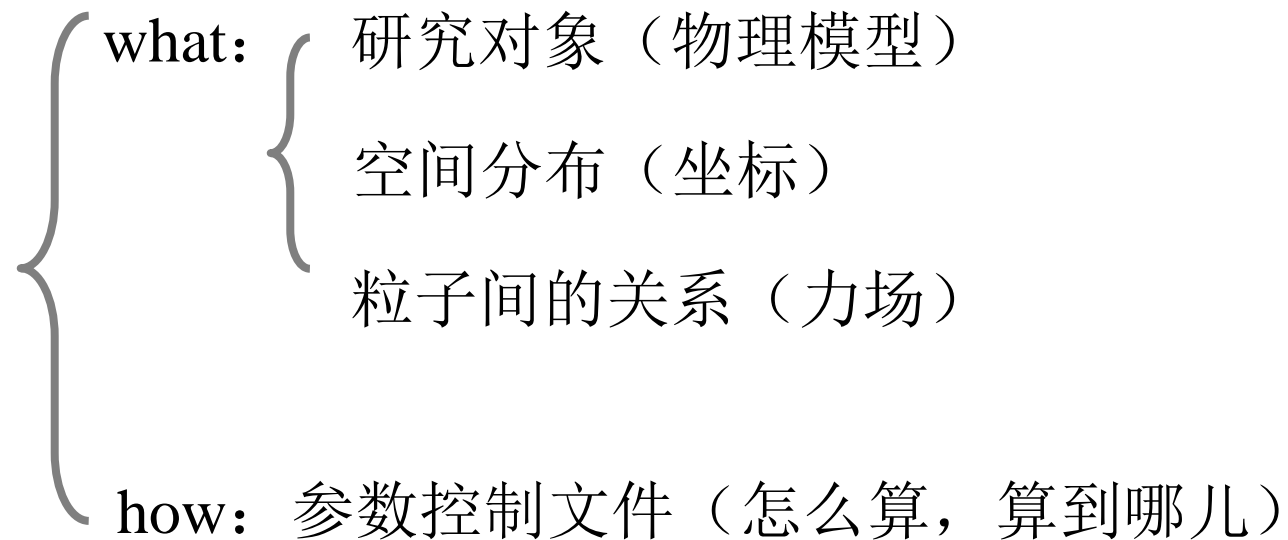
对水滴形貌进行轮廓拟合
PRL 110, 126101 (2013).



T. Werder *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 107, 1345-1352 (2003).

密度拟合或者坐标分布拟合均可

- 计算所需的内容

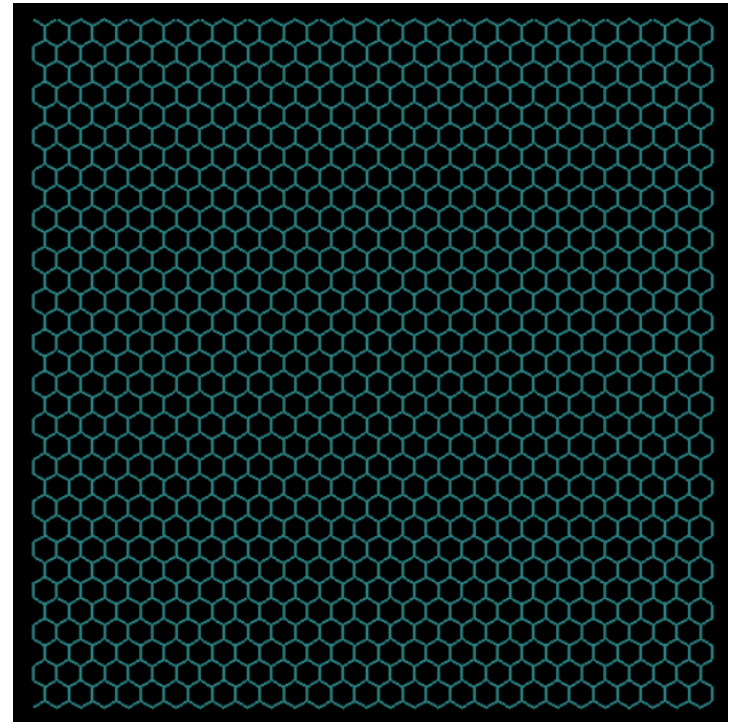


Gromacs输入文件与构建



- 坐标文件: .gro

```
Graphene
1972
Gra      C      1      0.000      0.000      0.000
Gra      C      2      0.123      0.071      0.000
Gra      C      3      0.123      0.213      0.000
Gra      C      4      0.000      0.284      0.000
Gra      C      5      0.246      0.000      0.000
Gra      C      6      0.369      0.071      0.000
Gra      C      7      0.369      0.213      0.000
Gra      C      8      0.246      0.284      0.000
Gra      C      9      0.492      0.000      0.000
Gra      C     10      0.615      0.071      0.000
Gra      C     11      0.615      0.213      0.000
Gra      C     12      0.492      0.284      0.000
Gra      C     13      0.738      0.000      0.000
Gra      C     14      0.861      0.071      0.000
Gra      C     15      0.861      0.213      0.000
```



- 拓扑文件: .top

Gromacs输入文件与构建



- 坐标文件: .gro

注释
原子数

```
Graphene
1972
  Gra  C    1  0.000  0.000  0.000
  Gra  C    2  0.123  0.071  0.000
  Gra  C    3  0.123  0.213  0.000
  Gra  C    4  0.000  0.284  0.000
  Gra  C    5  0.246  0.000  0.000
  Gra  C    6  0.369  0.071  0.000
  Gra  C    7  0.369  0.213  0.000
  Gra  C    8  0.246  0.284  0.000
  Gra  C    9  0.492  0.000  0.000
  Gra  C   10  0.615  0.071  0.000
  Gra  C   11  0.615  0.213  0.000
  Gra  C   12  0.492  0.284  0.000
  Gra  C   13  0.738  0.000  0.000
  Gra  C   14  0.861  0.071  0.000
  Gra  C   15  0.861  0.213  0.000
```

残基 原子名 原子序号

```
Gra  C  1966
Gra  C  1967
Gra  C  1968
Gra  C  1969
Gra  C  1970
Gra  C  1971
Gra  C  1972
17.100  7.100  20
```

周期性盒子的长度

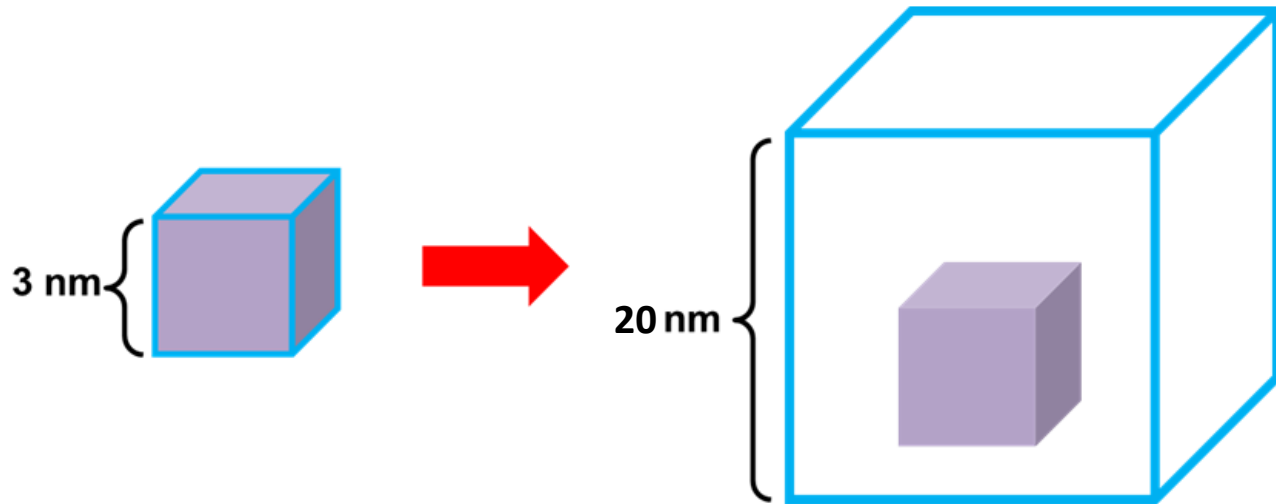
水的坐标文件: 使用系统自带命令genbox或者genconf产生
genbox -cs spc216.gro -box 3 3 3 -maxsol 1000 -o water.gro
由此产生了一个xyz方向均为3 nm的水盒子

构建水-衬底体系

- 与实验类似，将水放在衬底上。

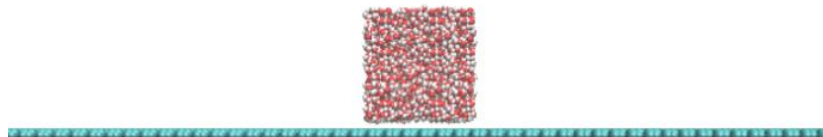
1. 将两者的周期性尺寸调成一致：editconf命令

```
editconf -f water.gro -box 17.1 7.1 20 -center 8.5 3.5 2 -o waterbox.gro
```



2. 将水盒子放在衬底上：genbox命令

```
genbox -cp graphene.gro -cs waterbox.gro -o gra-wat.gro
```



Gromacs输入文件与构建

- 拓扑文件: **.top** (记录势能作用的粒子等以及相关的参数)

开始部分

```
;Include forcefield parameters
#include "charmm27.ff/forcefield.itp"

[ atomtypes ]
C      6      12      0.0      A      0.342      0.5251
H      1       1      0.0      A      0.040      0.1925
[ moleculetype ]
; name  nrexcl
Sisub   3

[ atoms ]
; nr      type      resnr      residu      atom      cgnr      charge
      1       C       1       Gra       C       1       0
```

后面部分

```
.....

;Include water
#include "charmm27.ff/spc.itp"

[ system ]
Sisub

[ molecules ]
;Compound  #nmols
Sisub      1
SOL       2109
```

Gromacs输入文件与构建

- 参数文件: .mdp

minim.mdp

```
;minim.mdp-used as input into gro
;parameters describing what to do
when to stop and what to save
integrator      = steep
emtol           = 10000.0
emstep         = 0.01
nsteps         = 50000
dt             = 0.002
nstlog          = 50

nstlist        = 1
ns_type        = grid
rlist          = 1.0
coulombtype    = PME
rcoulomb       = 1.0
rvdw           = 1.0
pbc            = xyz
ewald_geometry = 3dc
freezegrps     = Gra
freezedim      = Y Y Y
```

nvt.mdp

```
title          = water in
define         = -DPOSRES
; Run parameters
integrator      = md
nsteps         = 2000000
dt             = 0.002

; Output control
nstxout        = 5000
nstvout        = 5000
nstenergy      = 5000
nstlog         = 5000

; Bond parameters
continuation    = no
```

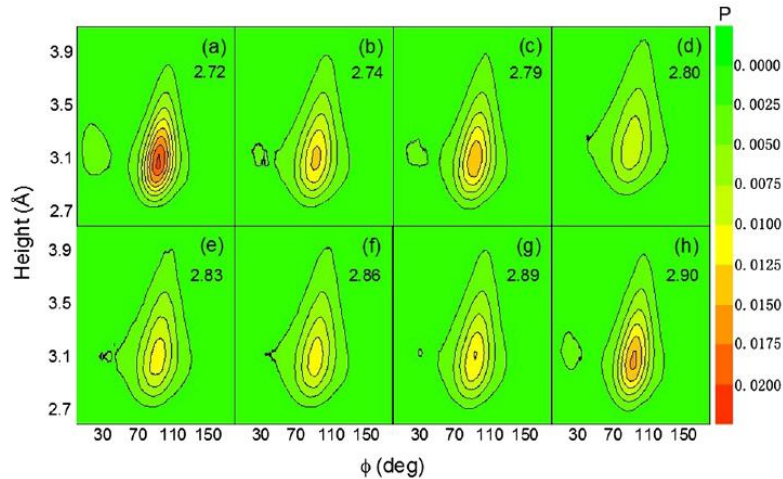
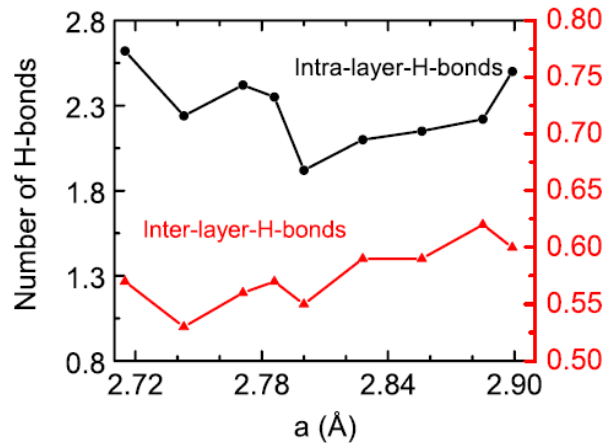
```
grompp -f minim.mdp -c gra-wat.gro -p gra-wat.top -o grawt.tpr -maxwarn 1
mdrun -s grawat.tpr -c grawatem.gro -e energy.edr -g em.log -o em.trr
```

Gromacs输出文件

- **.gro**: 最终结果的坐标文件（包含速度）
- **.log**: 日志文件，记录计算的过程。
- **.trr**: 主要的数据文件，记录计算过程每一帧的坐标、速度、受力等信息。
- 其他文件: **.edr**等。

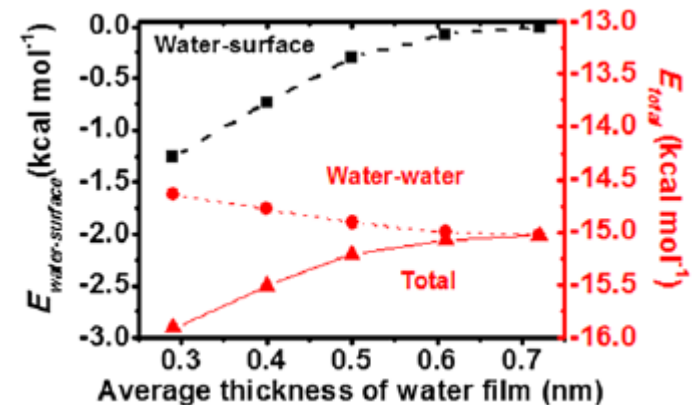
数据处理

1. 计算接触角的数值：利用.trr或者计算后的.gro文件；
2. 分析机理：氢键分布、位置分布、能量等。



H-bonds distribution and OH orientation vs. height

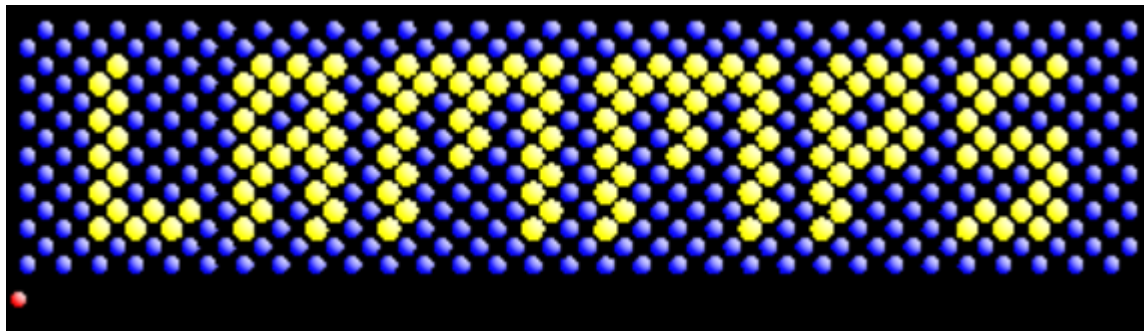
PRL 110, 126101 (2013).



Average interaction energy vs.
the average thickness

PRL 115, 195901 (2015).

Lammps的输入文件



- 坐标文件: .data或者restart
- 参数文件: .in
- 输出文件可以根据自己要求定制。

输入文件的例子

.data文件

```
LAMMPS data file.
30193 atoms
4218 bonds
2109 angles
0 dihedrals
0 impropers
3 atom types
1 bond types
1 angle types
0 dihedral types
0 improper types
0.00 223.0400 xlo xhi
0.00 223.0400 ylo yhi
0.00 223.0400 zlo zhi

# Pair Coeffs
#
# 1 Si
# 2 HT
# 3 OT

# Bond Coeffs
#
# 1

# Angle Coeffs
#
# 1

Masses

1 28.08 # Si
2 1.007940 # HT
3 15.999400 # OT
```

.in文件

```
#initialization
units real
atom_style full
dimension 3

#atom definition
#read_restart watermgcl-m-1.restart
read_data siwatnvt-1.data
#change_box all boundary p p p
reset_timestep 0

# 1 Si
# 2 HT
# 3 OW

pair_style lj/cut/coul/long 10.0 10.0
kpace_style ppm 1e-4
kpace_modify order 4
neigh_modify every 2 delay 10 page 100000 one 10000

##### epsilon(kcal/mol) sigma (A)
pair_coeff 1 1 0.2869 2.5000
pair_coeff 2 2 0.0460 0.4000
pair_coeff 3 3 0.1522 3.1507
pair_coeff 1 2 0.1149 1.4500
pair_coeff 1 3 0.2090 2.8254
pair_coeff 2 3 0.0837 1.7753

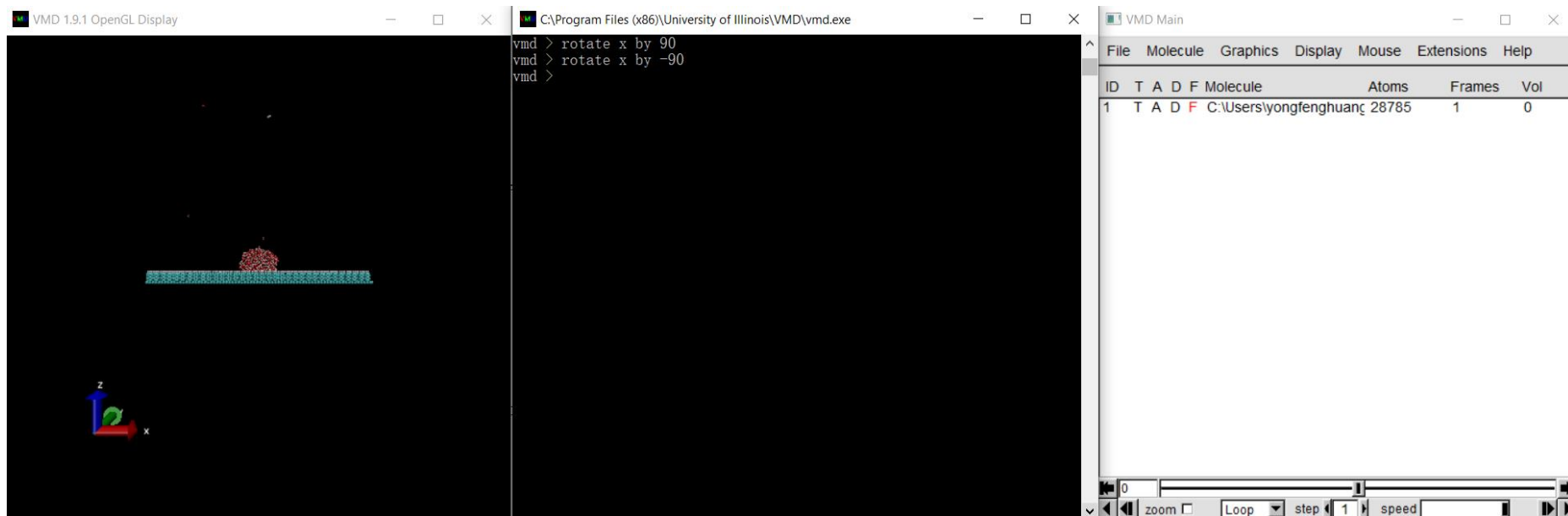
bond_style harmonic
bond_coeff 1 450.0 0.9572

angle_style harmonic
angle_coeff 1 55 104.52
```

vmd的简单使用介绍1：可视化



1. 计算体系的可视化



显示窗口

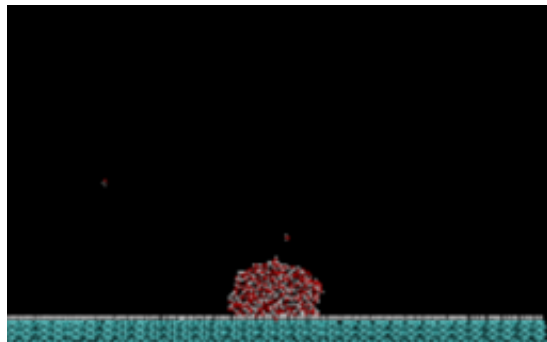
命令输入窗口

控制窗口

对图像就行调整或者输出数据

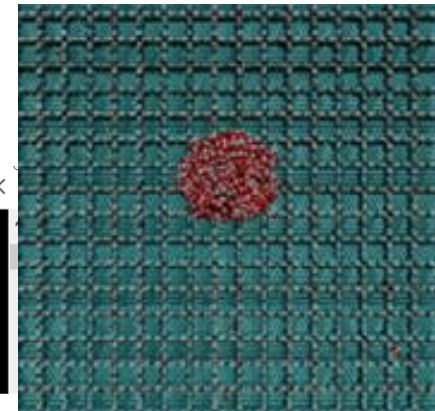
vmd的简单使用介绍1：可视化

a. 通过命令调整

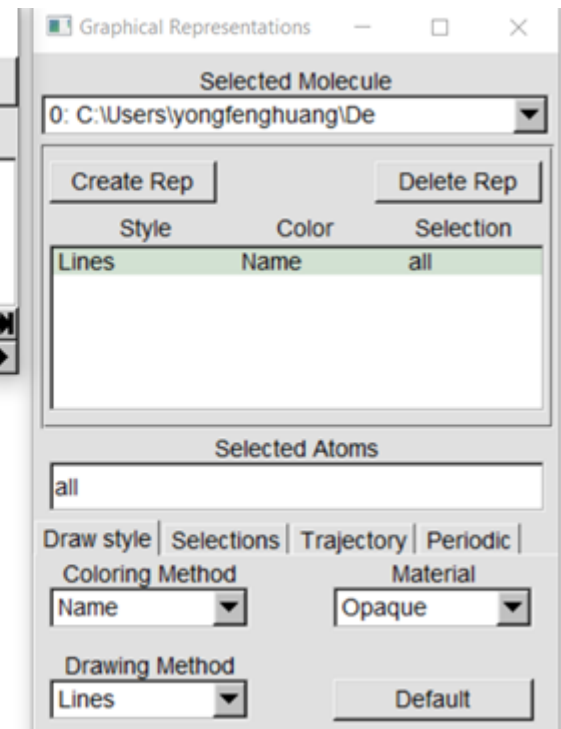
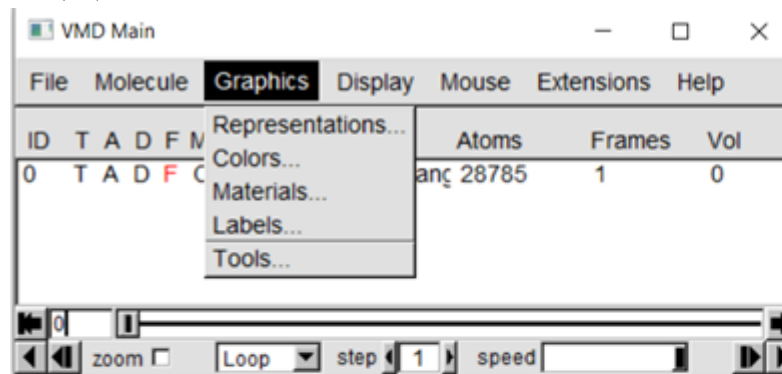


```
C:\Program Files (x86)\University of Illinois\VMD\vmd.exe
vmd > rotate x by 90
vmd >
```

rotate x by 90

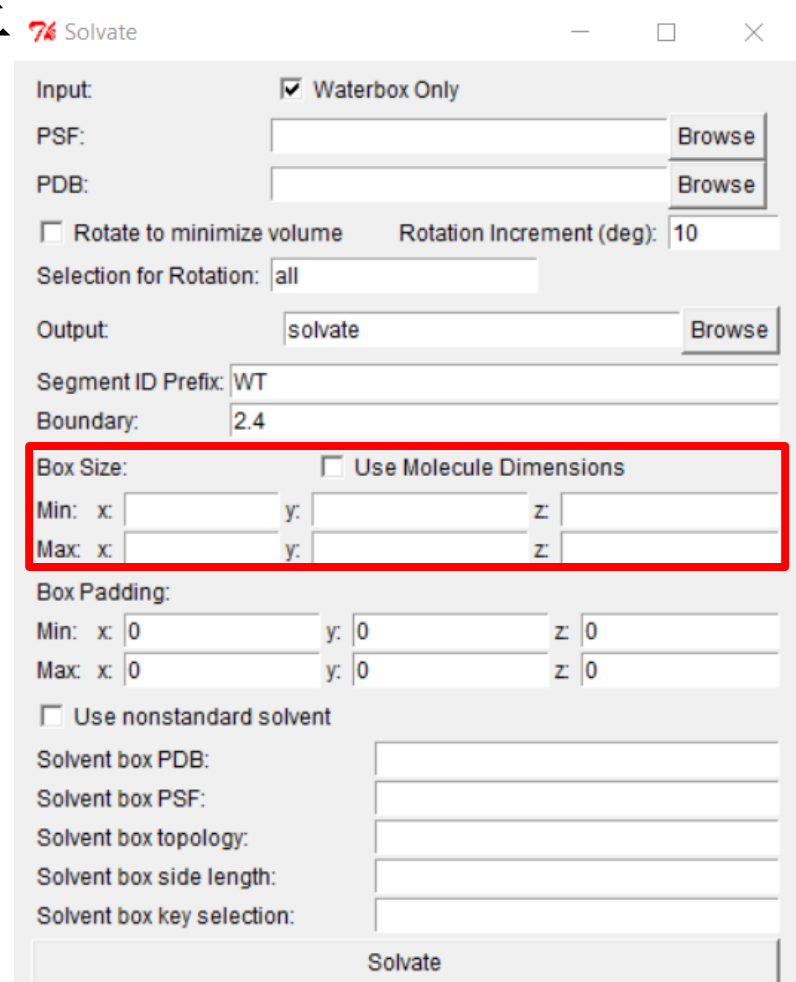
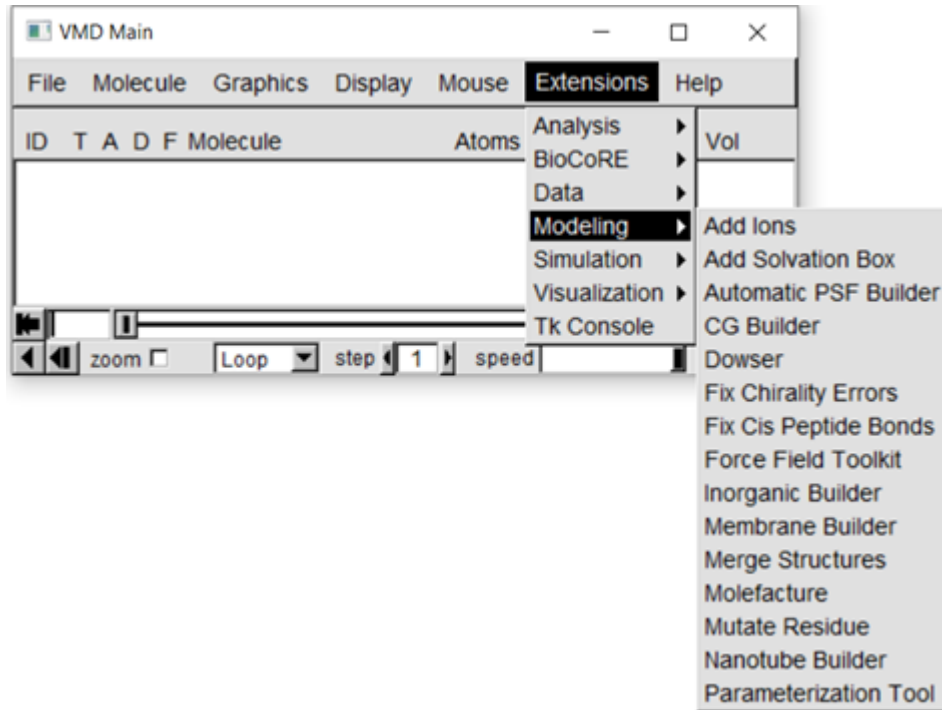


b. 通过菜单栏调整



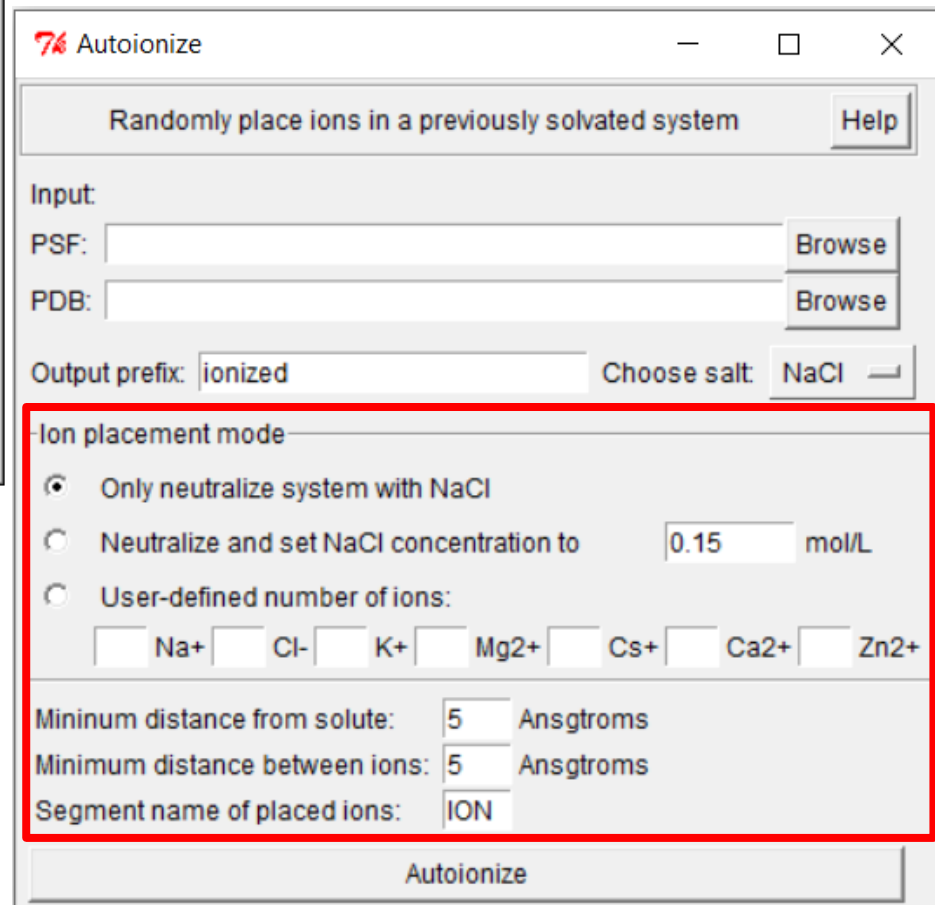
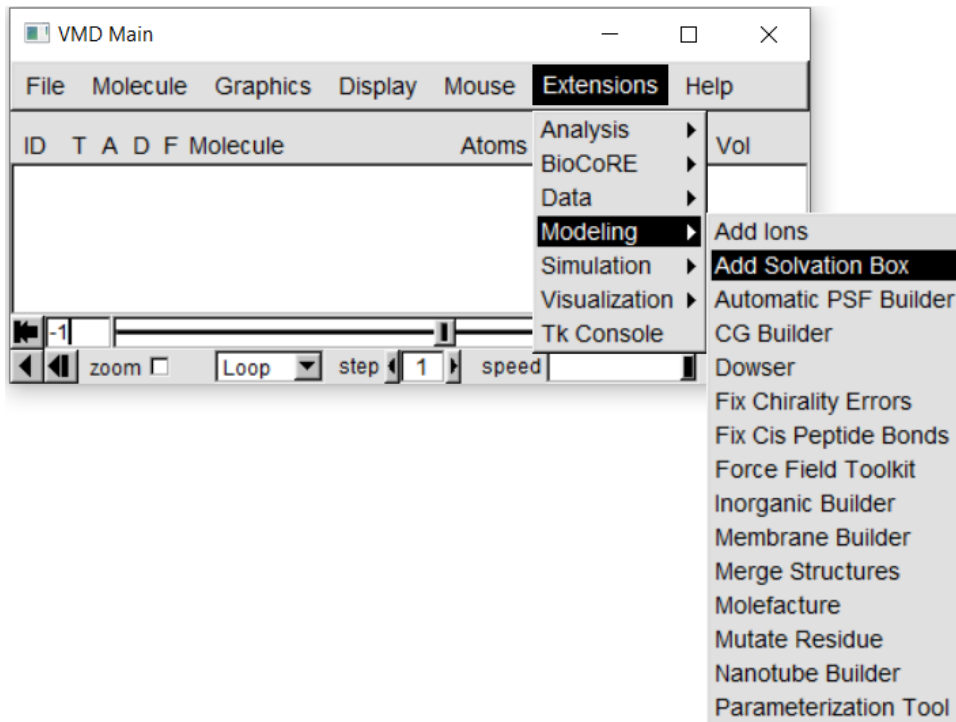
vmd的简单使用介绍2：体系构建

2. 常用体系的生成：水盒子



vmd的简单使用介绍2：体系构建

盐的水溶液

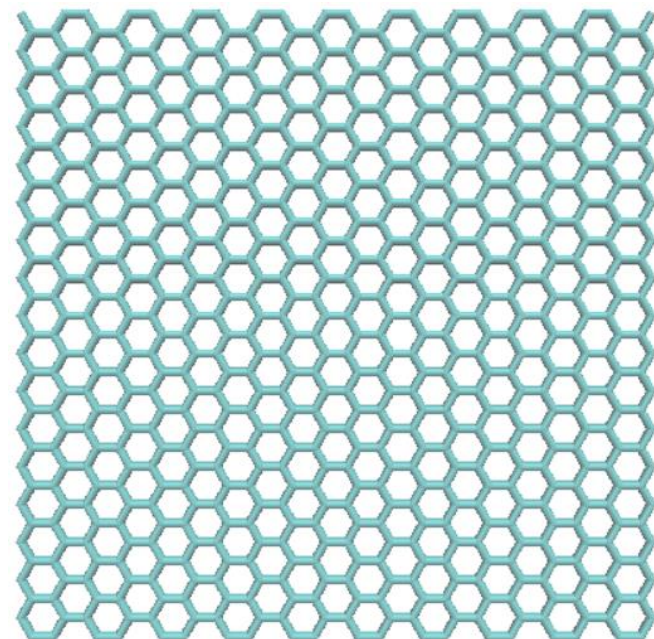


vmd的简单使用介绍2

特殊材料体系，如石墨烯等。

```
graphene -lx 4 -ly 4 -type zigzag -nlayers 1
```

```
vmd > graphene -lx 4 -ly 4 -type zigzag -nlayers 1
Info) Determining bond structure from distance search ...
Info) Bond count: 983
Info) Analyzing structure ...
Info)   Atoms: 680
Info)   Bonds: 983
Info)   Angles: 1894   Dihedrals: 3665   Improper: 608   Cross-terms: 0
Info)   Bondtypes: 1   Angletypes: 1   Dihedraltypes: 1   Impropertypes: 1
Info)   Residues: 1
Info)   Waters: 0
Info)   Segments: 1
Info)   Fragments: 1   Protein: 0   Nucleic: 0
0
vmd >
```



vmd的简单使用介绍3：数据的导出

3. 数据导出：构型，图片



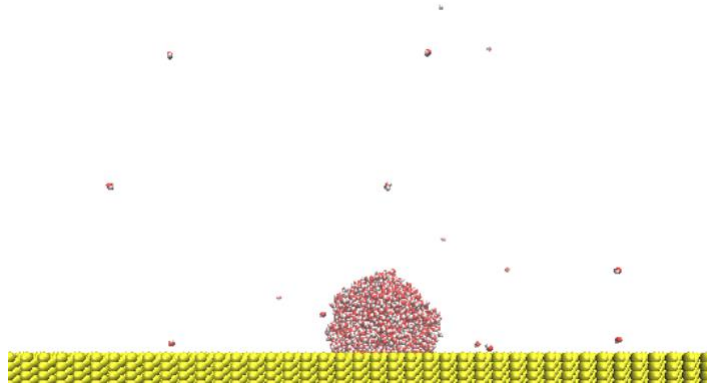
```
C:\Program Files (x86)\University of Illinois\VMD\vmd.exe

vmd > topo writelammpsdata xxx.data
Info) writing LAMMPS Masses section.
Info) writing LAMMPS Atoms section in style 'full'.
Info) writing LAMMPS Bonds section.
Info) writing LAMMPS Angles section.
Info) writing LAMMPS Dihedrals section.
Info) writing LAMMPS Improvers section.
0
vmd > render snapshot xxx.bmp
Info) Rendering current scene to 'xxx.bmp' ...
Info) Rendering complete.
vmd >
```

用于MD计算的初始结构和数据分析

与水分子体系相关的其他计算情形

- 蒸发 (evaporation)



absorption region

Setup of evaporation of water droplet.

Y. Huang et al, *2D Mater.* 5 (2018) 041001.

- 磁场

L. Zhang et al, *Oncotarget*, Vol. 7, No. 27.

X. Chen et al, *Journal of Molecular Liquids* 249 (2018) 1052–1059.

F. Moosavi et al, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 354 (2014) 239–247.

- 一维、二维红外光谱

田国才等. 《凝聚相中振动能量弛豫的理论研究》

P. Hamm et al, *Concepts and Methods of 2D Infrared Spectroscopy*

总结

1. 简要介绍了经典分子动力学的计算原理;
2. 结合分子动力学在浸润中的应用, 介绍了其使用的基本思路和基本的数据分析。

后记

- ✓ 分子动力学的内容很丰富，软件也很多，请结合具体的研究深入挖掘，找到适合自己的方法。
- ✓ 软件说明书（user manual）非常重要，熟练使用数据处理的工具。
- ✓ 计算重要，分析和道理更重要。

祝大家生活愉快，科研顺利！

谢谢大家