

## 目录

1	事前声明	2
2	Lennard-Jones 势能模型	3
3	问题	3
4	初始文件设置	4
4.1	设定拓扑文件 . . . . .	4
4.2	设定结构文件 . . . . .	5
4.3	设定分子动力学参数 (mdp) . . . . .	5
5	编译-结果-及分析	12
6	分子模拟	13
7	径向分布函数 (RDF) 分析	13
8	可以修改的参数并且与之而来的结果模拟及解释	15

# Lennard-Jones 势能下的液氩模拟暨 GROMACS 软件学习报告

202011010101 物理 2001 孙陶庵

2023 年 5 月 14 日

## 1 事前声明

GROMACS 是之前完全没有接触过的东西，连安装都不是执行档 (exe)，遇到了非常多的困难；我在网络上找到了马普所的 Prof. Bert de Groot 写得一篇文章 [1]，就是直接和这次大作业的主题对上的。该文章的前半部分讲得是气体的拟合，后半部分讲得是液体部分的。因为网络上的教程太过于稀少（无论中英文），就算有，也是又臭又长的影片，根本无法在一周之内学习完然后完成报告，所以只能使用这位教授的源代码，只做学习之用绝无抄袭之意。我以下这些东西基本都是使用这位教授的源代码，以作为学习之用，绝无抄袭之意图，但同时本文中讨论的部分以及分析结果的部分都是自己搜集资料查询并得出的结果。使用软件：

1.GROMACS

2.Pymol

3.python

## 2 Lennard-Jones 势能模型

$V(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$  其中,  $V(r)$  表示两个粒子之间的势能,  $\epsilon$  表示势能的深度参数,  $\sigma$  表示粒子间的距离参数,  $r$  表示两个粒子之间的距离。

模型的物理解释:

1. 斥力项: 第一项  $\left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12}$  表示斥力项, 它随着粒子之间距离的减小而迅速增大。这一项源于泡利不相容原理, 即两个粒子之间的电子云不能重叠。当两个粒子靠得很近时, 由于泡利不相容原理的限制, 电子云之间的排斥力急剧增加, 导致斥力项迅速增大, 使得粒子之间发生排斥作用。这一项的存在可以解释为什么物质的体积是有限的, 因为当粒子之间的距离趋近于零时, 斥力项趋近于正无穷大, 使得粒子无法进一步靠近。
2. 引力项: 第二个项  $\left( \frac{\sigma}{r} \right)^6$  表示引力项, 它随着粒子之间距离的减小而迅速减小。这一项源于分子之间的范德华力, 即分子之间由于电荷分布产生的吸引力。当两个粒子之间的距离较大时, 引力项占主导地位, 使得粒子之间发生吸引作用。然而, 随着距离的减小, 斥力项的贡献逐渐增大, 抵消了引力项的作用, 导致势能逐渐减小。这一项的存在可以解释为什么物质在一定范围内具有吸引力, 导致分子能够聚集成液体或固体的形态。

## 3 问题

使用 gromacs 在 windows 环境下进行液氩模拟实验

1. 设定液氩系统的模拟参数。参数包括: 氩原子数量, 模拟箱的尺寸, 温度, 模拟总时间和步长等
2. 使用 Lennard-Jones 势能描述氩原子的相互作用, 进行液氩的分子动力学模拟
3. 记录模拟过程中的数据, 包括系统的能量温度压强等物理量的时间演化
4. 分析结果, 解释模拟结果的物理意义, 并于理论预测结果相比较

## 4 初始文件设置

### 4.1 设定拓扑文件

```
1      [ defaults ]
2 ; nbfunc          comb-rule      gen-pairs      fudgeLJ fudgeQQ
3   1              1              no              1.0      1.0
4
5 [ atomtypes ]
6 AR  39.948      0.0    A      0.00622127      9.69576e-06
7
8 [ moleculetype ]
9 ; molname          nrexcl
10 Ar                1
11
12 [ atoms ]
13 ; id      at type res nr  residu name      at name  cg nr    charge
14 1        AR      1      Ar      Ar          Ar      1      0
15
16 [ system ]
17 ; Name
18 Argon
19
20 [ molecules ]
21 ; Compound          #mols
22 AR                  216
```

Listing 1: argon.top

其中 [ atomtypes ] 里面的 A 项 (0.0 后面 0.00622127 前面) 即为 Lennard-Jones 势能在 gromacs 的代号

## 4.2 设定结构文件

总共 219 行的参数文件，详见附件

## 4.3 设定分子动力学参数 (mdp)

```
1      ;
2 ; File 'mdout.mdp' was generated
3 ; By user: bert (1001)
4 ; On host: bertp3
5 ; At date: Sat Dec  4 13:41:42 2004
6 ;
7
8 ; VARIOUS PREPROCESSING OPTIONS
9 include                      =
10 define                      =
11
12 ; RUN CONTROL PARAMETERS
13 integrator                  = md
14 ; Start time and timestep in ps
15 tinit                      = 0
16 dt                         = 0.002
17 nsteps                     = 500000
18 ; For exact run continuation or redoing part of a run
19 init_step                  = 0
20 ; mode for center of mass motion removal
21 comm-mode                   = Linear
22 ; number of steps for center of mass motion removal
23 nstcomm                     = 1
24 ; group(s) for center of mass motion removal
```

```
25 comm-grps          =
26
27 ; LANGEVIN DYNAMICS OPTIONS
28 ; Temperature, friction coefficient (amu/ps) and random seed
29 bd-fric             = 0
30 ld-seed             = 1993
31
32 ; ENERGY MINIMIZATION OPTIONS
33 ; Force tolerance and initial step-size
34 emtol               = 10
35 emstep              = 0.01
36 ; Max number of iterations in relax_shells
37 niter               = 20
38 ; Step size (1/ps^2) for minimization of flexible constraints
39 fcstep              = 0
40 ; Frequency of steepest descents steps when doing CG
41 nstcgsteep          = 1000
42 nbfgscorr           = 10
43
44 ; OUTPUT CONTROL OPTIONS
45 ; Output frequency for coords (x), velocities (v) and forces (f)
46 nstxout              = 10000
47 nstvout              = 10000
48 nstfout              = 0
49 ; Output frequency for energies to log file and energy file
50 nstlog               = 100
51 nstcalcenergy        = 1
52 nstenergy            = 100
53 ; Output frequency and precision for xtc file
```

```
54 nstxout-compressed      = 500
55 compressed-x-precision  = 1000
56 ; This selects the subset of atoms for the xtc file. You can
57 ; select multiple groups. By default all atoms will be written.
58 xtc-grps                =
59 ; Selection of energy groups
60 energygrps              = System
61
62 ; long-range cut-off for switched potentials
63 cutoff-scheme           = Verlet
64
65 ; NEIGHBORSEARCHING PARAMETERS
66 ; nblist update frequency
67 nstlist                 = 50
68 ; Periodic boundary conditions: xyz (default), no (vacuum)
69 ; or full (infinite systems only)
70 pbc                     = xyz
71 ; nblist cut-off
72 rlist                   = 0.85
73
74
75 ; OPTIONS FOR ELECTROSTATICS AND VDW
76 ; Method for doing electrostatics
77 coulombtype             = Cut-off
78 rcoulomb-switch         = 0
79 rcoulomb                 = 0.85
80 ; Dielectric constant (DC) for cut-off or DC of reaction field
81 epsilon-r               = 1
82 ; Method for doing Van der Waals
```

```
83 vdw-type                = Cut-off
84 ; cut-off lengths
85 rvdw-switch              = 0
86 rvdw                    = 0.85
87 ; Apply long range dispersion corrections for Energy and Pressure
88 DispCorr                = Enerpres
89 ; Extension of the potential lookup tables beyond the cut-off
90 table-extension          = 1
91 ; Spacing for the PME/PPPM FFT grid
92 fourierspacing           = 0.12
93 ; FFT grid size, when a value is 0 fourierspacing will be used
94 fourier_nx               = 0
95 fourier_ny               = 0
96 fourier_nz               = 0
97 ; EWALD/PME/PPPM parameters
98 pme_order                = 4
99 ewald_rtol               = 1e-05
100 ewald_geometry           = 3d
101 epsilon_surface          = 0
102
103 ; IMPLICIT SOLVENT (for use with Generalized Born electrostatics)
104 implicit_solvent          = No
105
106 ; OPTIONS FOR WEAK COUPLING ALGORITHMS
107 ; Temperature coupling
108 Tcoupl                   = v-rescale
109 ; Groups to couple separately
110 tc-grps                   = System
111 ; Time constant (ps) and reference temperature (K)
```



```
112 tau_t                = 0.1
113 ref_t                 = 94.4
114 ; Pressure coupling
115 Pcoupl                = No
116 Pcoupltype            = isotropic
117 ; Time constant (ps), compressibility (1/bar) and reference P (bar)
118 tau_p                 = 0.5
119 compressibility        = 4.5e-5
120 ref_p                  = 10.0
121
122 ; SIMULATED ANNEALING
123 ; Type of annealing for each temperature group (no/single/periodic)
124 annealing              =
125 ; Number of time points to use for specifying annealing in each group
126 annealing_npoints      =
127 ; List of times at the annealing points for each group
128 annealing_time         =
129 ; Temp. at each annealing point, for each group.
130 annealing_temp         =
131
132 ; GENERATE VELOCITIES FOR STARTUP RUN
133 gen_vel                = no
134 gen_temp               = 100.0
135 gen_seed               = 173529
136
137 ; OPTIONS FOR BONDS
138 constraints            = all-bonds
139 ; Type of constraint algorithm
140 constraint-algorithm    = Lincs
```

```
141 ; Do not constrain the start configuration
142 continuation                = no
143 ; Use successive overrelaxation to reduce the number of shake iterations
144 Shake-SOR                    = no
145 ; Relative tolerance of shake
146 shake-tol                     = 1e-04
147 ; Highest order in the expansion of the constraint coupling matrix
148 lincs-order                  = 4
149 ; Number of iterations in the final step of LINCS. 1 is fine for
150 ; normal simulations, but use 2 to conserve energy in NVE runs.
151 ; For energy minimization with constraints it should be 4 to 8.
152 lincs-iter                   = 1
153 ; Lincs will write a warning to the stderr if in one step a bond
154 ; rotates over more degrees than
155 lincs-warnangle              = 30
156 ; Convert harmonic bonds to morse potentials
157 morse                        = no
158
159 ; ENERGY GROUP EXCLUSIONS
160 ; Pairs of energy groups for which all non-bonded interactions are excluded
161 energygrp_excl              =
162
163 ; NMR refinement stuff
164 ; Distance restraints type: No, Simple or Ensemble
165 disre                        = No
166 ; Force weighting of pairs in one distance restraint: Conservative or Equal
167 disre-weighting             = Conservative
168 ; Use sqrt of the time averaged times the instantaneous violation
169 disre-mixed                 = no
```

```
170 disre-fc                = 1000
171 disre-tau                = 0
172 ; Output frequency for pair distances to energy file
173 nstdisreout              = 100
174 ; Orientation restraints: No or Yes
175 orire                    = no
176 ; Orientation restraints force constant and tau for time averaging
177 orire-fc                 = 0
178 orire-tau                = 0
179 orire-fitgrp             =
180 ; Output frequency for trace(SD) to energy file
181 nstorireout              = 100
182
183 ; Free energy control stuff
184 free-energy               = no
185 init-lambda              = 0
186 delta-lambda             = 0
187 sc-alpha                 = 0
188 sc-sigma                 = 0.3
189
190 ; Non-equilibrium MD stuff
191 acc-grps                 =
192 accelerate               =
193 freezegrps               =
194 freezedim                =
195 cos-acceleration         = 0
196
197 ; Electric fields
198 ; Format is number of terms (int) and for all terms an amplitude (real)
```

```
199 ; and a phase angle (real)
200 E-x                      =
201 E-xt                      =
202 E-y                      =
203 E-yt                     =
204 E-z                      =
205 E-zt                     =
206
207 ; User defined thingies
208 user1-grps                =
209 user2-grps                =
210 userint1                  = 0
211 userint2                  = 0
212 userint3                  = 0
213 userint4                  = 0
214 userreal1                 = 0
215 userreal2                 = 0
216 userreal3                 = 0
217 userreal4                 = 0
```

Listing 2: 94k.mdp

包含初始条件及其它参数

## 5 编译-结果-及分析

分别输入以下命令：

```
1 gmx grompp -f 94k.mdp -c liquid.gro -p argon.top
2 gmx mdrun -v -c liquid.pdb -nice 0
3 gmx msd -s -o msd.xvg -f traj_comp.xtc -trestart 50 -b 100
```

并且设定完全后，会得到 xvg 档案，我们使用 python 分析画图

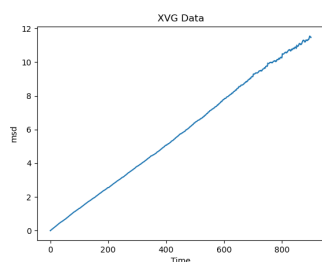


图 1: 结果

```
data prefix: D:\Process-zone\GROMACS\project-liquid
working dir: D:\Process-zone\GROMACS\project-liquid
Command line:
gmx md -s o.md.xvg -f traj_comp.xtc -trestart 50 -b 100

Reading file topol.tpr, VERSION 2020.6-MODIFIED (single precision)
Reading file topol.tpr, VERSION 2020.6-MODIFIED (single precision)

Select a group to calculate mean squared displacement for:
Group 0 ( System) has 216 elements
Group 1 ( Other) has 216 elements
Group 2 ( Ar) has 216 elements
Select a group: 0
Selected 0: 'System'
List frame: 900 time 1000.000

Used 19 restart points spaced 50 ps over 900 ps
Fitting from 50 to 810 ps
D[ System] 0.2733 (+/- 0.2599) 1e-5 cm^2/s

Back Off! I just backed up md.xvg to ./md.xvg.18

GROMACS reminds you: "FORTRAN, the infantile disorder, by now nearly 20 years old, is hopelessly inadequate for whatever
computer application you have in mind today: it is now too clumsy, too risky, and too expensive to use." (Edgar Dijkstra, 1979)
D:\Process-zone\GROMACS\project-liquid,
```

图 2: 得到扩散系数  $2.1853 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$

## 6 分子模拟

```
1 wget http://www3.mpibpc.mpg.de/groups/de_groot/compbio1/p1/anneal2.mdp
2 gmx grompp -f anneal2.mdp -c liquid.gro -p argon.top -maxwarn 1
3 gmx mdrun -v -c anneal2.pdb -nice 0
```

以上指令用于跑 (mdrun) 出拟合档案 liquid.gro(结构文件) 及 traj\_comp.xtc(轨迹文件) 将以上这两个文件放在 Pymol 中打开后会得到一段分子振动的影片，并将其打印成 GIF 档（见附件）

## 7 径向分布函数 (RDF) 分析

RDF 可以提供有关系统中粒子之间的距离分布信息。分析 RDF 可以确定粒子之间的最近邻距离、平均距离以及周期性结构（如晶体中的晶格常数）同时在研究相变过程中也非常有用。相变通常涉及粒子的聚集或分散，以及结构的变化。通过监测 RDF 随温度、压力或其他条件的变化，可以探索相变过程中粒子的聚集行为。接下来讨论如何使用 rdf 来分析：

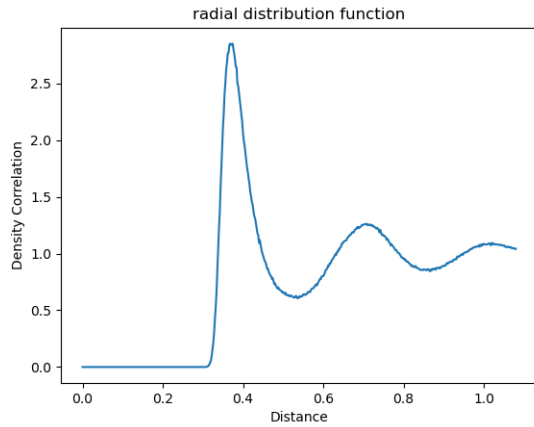


图 3: liquid

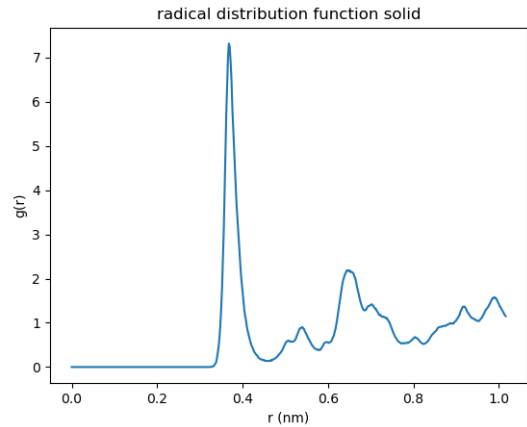


图 4: solid

通过模拟液态氦和固态氦的系统，可以观察和比较两种相态的结构和性质。液态氦的原子会存在较大的自由度和较弱的相互作用，而固态氦的原子会排列成有序的晶格结构，并具有较强的相互作用。固体部分在  $r=0.4$  nm 时达到了约 7 左右的极端值，而液体部分只有不到 3。这说明在固体相中，在距离为 0.4 nm 的位置上，原子之间存在更强烈的相互作用或者更密集的排列。这大概是因为固体和液体的结构差异。在固体中，原子通常排列成紧密的晶格结构，原子之间的相互作用力更强，因此在  $g(r)$  函数中会观察到较高的峰值。而在液体中，原子之间的排列相对更为松散，相互作用力较弱，因此在  $g(r)$  函数中的峰值较低。

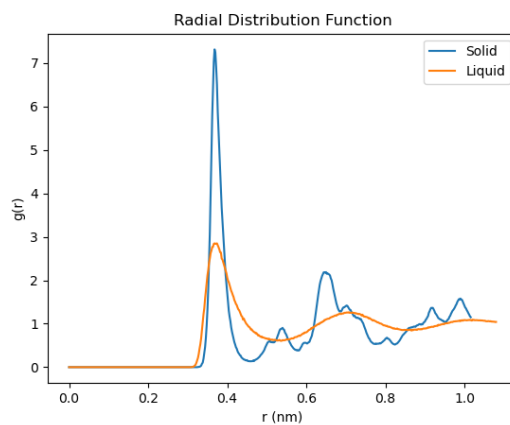


图 5: all in one

## 8 可以修改的参数并且与之而来的结果模拟及解释

### 参考文献

- [1] Prof. Bert de Groot, "Practical 1: Introduction to molecular dynamics simulation," [https://www3.mpibpc.mpg.de/groups/de\\_groot/compbio1/p1/](https://www3.mpibpc.mpg.de/groups/de_groot/compbio1/p1/), 2021.