

# STŘEDOŠKOLSKÁ ODBORNÁ ČINNOST

## POČÍTAČOVÉ MODELOVÁNÍ INTERAKCÍ ORGANICKÉ HMOTY S KŘEMENNÝM POVRCHEM

Jiří Guth

České Budějovice 2013

# **STŘEDOŠKOLSKÁ ODBORNÁ ČINNOST**

**Počítačové modelování interakcí organické hmoty s křemenným povrchem**

**Computer Modeling of Interactions of Organic Matter with Quartz Surface**

**Autor: Jiří Guth Jarkovský**

**Škola: Gymnázium, České Budějovice, Jírovцова 8**

**Konzultant: RNDr. Milan Předota, Ph.D.**

**České Budějovice 2013**

## **Prohlášení**

*Prohlašuji, že jsem svou práci vypracoval samostatně, použil jsem pouze podklady uvedené v příloženém seznamu a postup při zpracování a dalším nakládání s prací je v souladu se zákonem č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) v platném znění.*

V ..... dne ..... podpis: .....

Poděkování.

Na prvním místě děkuji RNDr. Milanu Předotovi, Ph. D., za poskytnutí konzultací a vedení mé práce, za věcné rady k psaní práce a za velice trpělivý přístup ve všech ohledech.

Dále děkuji RNDr. Milanu Předotovi, Ph. D., RNDr. Babaku Minofarovi, Ph.D. a Ing. Ondřeji Kroutilovi za poskytnutí vstupních topologií a konfigurací.

Také děkuji Ústavu fyziky a biofyziky Přírodovědecké fakulty Jihočeské univerzity v Českých Budějovicích za poskytnutí výpočetního klastru k provádění simulací.

V neposlední řadě děkuji i studentce PřF Bc. Haně Barvíkové za praktické rady k psaní práce a analýze výsledků.

Anotace:

Tato práce se zabývá použitím programu GROMACS k vytvoření a následné simulaci systému molekuly organické kyseliny Suwannee River Fulvic Acid a křemenného povrchu ve vodném prostředí.

Práce vysvětluje principy molekulové dynamiky obecně a popisuje, jak se simulace provádí. Také se zabývá popisem práce v programovém balíku GROMACS, provádí jednotlivými fázemi přípravy molekulového systému a mimo jiné zmiňuje některé analyzační nástroje.

Obsahem práce jsou také výsledky simulací různě deprotonované fulvické kyseliny a různě nabitého křemenného povrchu ve vodném prostředí.

Abstract:

This thesis is focused on utilising the software GROMACS for preparation and further simulation of a molecular system of the Suwannee River Fulvic Acid with a quartz surface in aqueous environment.

The thesis mentions the principles of molecular dynamics in general and explains how the simulation is carried out. It also describes the work with GROMACS in particular. It guides throughout the phases of the preparation of the system and at last but not least it mentions some GROMACS analysis tools.

Klíčová slova: molekulární dynamika, organická hmota, křemen, Gromacs,

Key words: molecular dynamics, organic matter, quartz, Gromacs,

# Obsah

Úvod .....	6
1. Současný stav .....	7
1.1. MM a QM způsob modelování .....	7
1.2. Teorie molekulární dynamiky .....	7
1.2.1. Potenciální energie .....	7
1.2.2. Vlastní MD výpočet .....	10
1.2.3. Periodické okrajové podmínky .....	11
2. GROMACS .....	12
2.1. Hlavní principy práce v GROMACSu .....	12
2.1.1. Vytváření nové konfigurace .....	12
2.1.2. První simulace - ekvilibrace .....	13
2.1.3. Produkční běh simulace .....	14
2.1.4. Analýza .....	15
3. Cíle práce .....	16
4. Metodika .....	17
4.1. Seznámení se studovaným systémem .....	17
4.1.1. Obecné informace .....	17
4.1.2. Zkoumané molekuly .....	17
5. Výsledky .....	23
5.1. Plně deprotonovaná kyselina a nenabitý povrch .....	23
5.1.1. Interakce molekuly s povrchem .....	23
5.1.2. Interakce molekuly s Na <sup>+</sup> kationty .....	25
5.2. Plně deprotonovaná kyselina a povrch s nábojem -0.03 C/m <sup>2</sup> .....	28
5.2.1. Interakce molekuly s povrchem .....	28
5.1.2. Interakce iontů s povrchem .....	29
5.3. Plně deprotonovaná kyselina a povrch s nábojem -0.06 C/m <sup>2</sup> .....	31
5.3.1. Interakce molekuly s povrchem .....	31
5.4. Plně deprotonovaná kyselina a povrch s nábojem -0.12 C/m <sup>2</sup> .....	32
5.4.1. Interakce molekuly s povrchem .....	32
5.5. Kyselina bez deprotonace a povrch elektricky neutrální .....	33
5.4.1. Interakce molekuly s povrchem .....	33
6. Závěr .....	34
7. Použité zdroje .....	34
8. Přílohy .....	35

# Úvod

Molekulární dynamika obecně je jednou z nejdůležitějších zkoumajících interakce látek na molekulární úrovni pomocí počítačových simulací. Spojuje v sobě poznatky fyziky, chemie, matematiky a případně dalších oborů (např. biologie, medicína, materiálové vědy). To, že se celý výzkum provádí pomocí výpočetní techniky, spolu přináší řadu výhod. Software určený na molekulární dynamiku dovoluje libovolně nastavovat teplotu, tlak i chemické složení celého systému molekul, což nám umožňuje dosáhnout co nejideálnějších podmínek pro výzkum dané konfigurace, pomocí počítače je také možné simulovat nebezpečné, či finančně neproveditelné pokusy.

Simulace provedené v praktické části této práce spadají pod grantový projekt MŠMT - Kontakt, ME 09062,

*Studium struktury a dynamiky minerálních povrchů a biomembrán a jejich interakcí organickými a anorganickými ligandy pomocí počítačového modelování.*

Projekt se mj.zabývá interakcí huminových a fulvických kyselin s minerálními povrchy, konkrétně křemenem, kam spadá i téma mé práce.

O organické hmotě obecně se toho z pohledu molekulární dynamiky neví příliš a přitom organické kyseliny i křemen jsou v přírodě velmi obvyklé a rychle přibývají experimentální data, zejména adsorpční, které se touto problematikou zabývají.

Ke své práci jsem používal program GROMACS a studoval jsem interakci jedné z fulvických kyselin ve vodném roztoku se čtyřmi různě nabitými povrchy křemene v závislosti na pH.

# 1. Současný stav

## 1.1. MM a QM způsob modelování

V současné době jsou dva, respektive tři hlavní způsoby, jak modelovat. Liší se hlavně v přístupu k molekulám a vazbám mezi nimi. Jsou to způsob molekulově mechanický (MM) a kvantově mechanický (QM), dále pak jejich kombinace, způsob hybridní (MM/QM).[1] Rozdíl mezi těmito způsoby výpočtů je v tom, že MM je schopné simulovat větší systémy molekul rychleji, ovšem s menší přesností, právě proto, že nepočítá s kvantovou fyzikou a tím pádem neumožňuje pracovat ani s chemickými reakcemi. Pro svoji práci jsem zvolil MM způsob, právě kvůli jeho výhodám oproti QM přístupu a protože ve své simulaci neočekávám žádné chemické reakce.

## 1.2. Teorie molekulární dynamiky

MM způsob MD funguje na základě klasických zákonů Newtonovské mechaniky, pomocí nichž se ze spočítané síly působící na částice vypočítá jejich pohyb.

### 1.2.1. Potenciální energie

Hlavní způsob, jak software zjišťuje síly působící na částice je určování jejich potenciální energie, neboť prostorovou derivací potenciální energie je síla působící na částici.

#### 1.2.1.1. Potenciály vazebné

Jak již název napovídá, tato kategorie zahrnuje potenciály mezi atomy spojenými jednou, či více vazbami. Existují tři typy vazebných potenciálů:

##### Pnutí vazeb

V MM způsobu modelování se s kovalentními vazbami počítá jako s pružinami o charakteristické tuhosti  $k_B$  podle atomů, které jsou vazbou vázány. Pochopitelně jako obyčejná pružina má i každá vazba svoji charakteristickou ideální délku  $l_0$ , pro kterou mají atomy ve vazbě nejnižší energii. Kdyby byla vazba vnější silou nucena se protáhnout/zkrátit, začala by působit silou na její atomy a ty by dostaly potenciální energii. Aproximace vazby jako pružiny sice není přesná, ovšem k významným nepřesnostem dochází až při řádově větších deformacích vazeb, než jaké předpokládám ve svých simulacích. Potenciální energie jedné vazby závislá na okamžité délce vazby se tedy vypočítá takto [5], [12]:

$$E_B(l) = k_B(l - l_0)^2 / 2$$



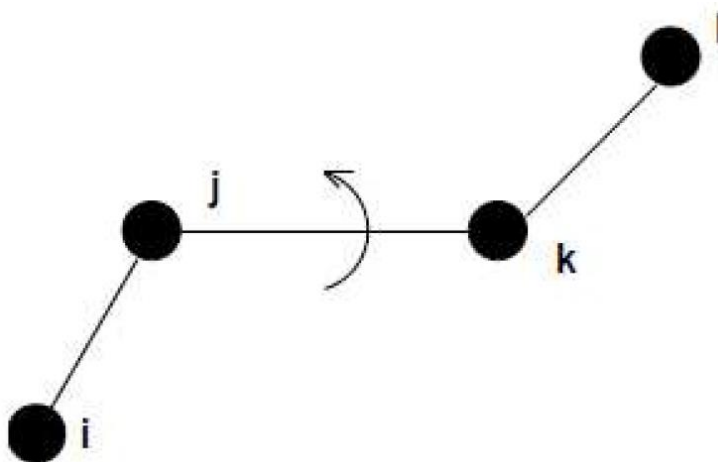
## Ohýbání úhlů

Energie ohýbání úhlů souvisí se změnou velikosti vazebných úhlů tzn. úhlů mezi dvěma vazbami mezi třemi atomy. I zde se stejně jako u pnutí vazeb počítá s tzv. harmonickým potenciálem, tzn, že energie je závislá na druhé mocnině výchylky od ideálního úhlu  $\varphi_0$  s nejmenší energií. [5], [12]

$$E_A(\varphi) = k_A(\varphi - \varphi_0)^2 / 2$$

## Torze

Torze neboli kroucení je potenciál vzniklý kroucením vazby, torzi je možné definovat jen u vazeb, které nejsou jedinnými vazbami vedoucími do atomů oné vazby (např. na Obr. 1. nelze definovat torzi vazby  $ij$ .)



Obr. 1: Vysvětlení torze [3]

GROMACS počítá torzní energii podle následujícího vzorce [2]:

$$E_T(\theta) = k_T(1 + \cos(n\theta - \theta_0))$$

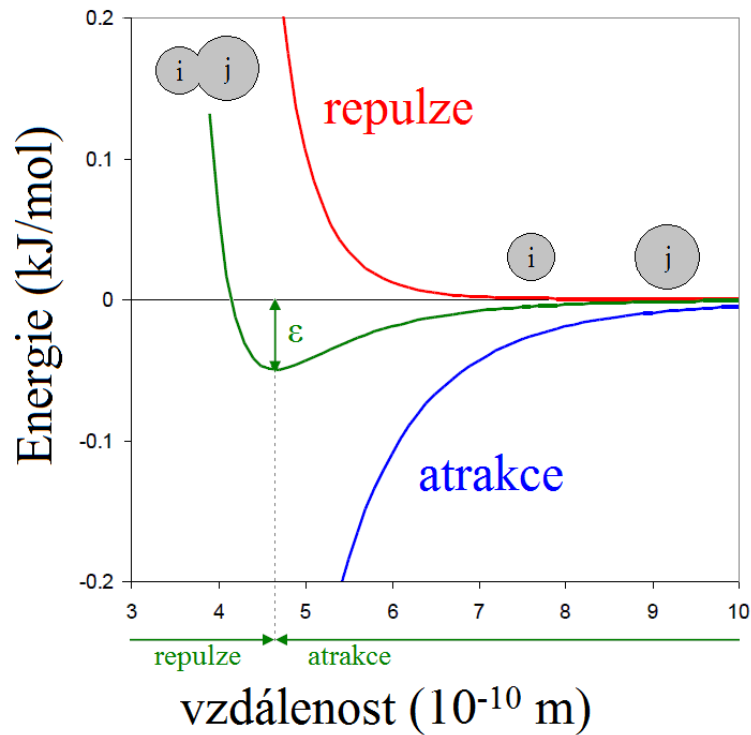
### 1.2.2.1. Potenciály nevazebné

Potenciály nevazebné popisují interakce dvou atomů, které spolu netvoří vazbu a to jak v rámci jedné molekuly, tak i mezi atomy různých molekul.

### Energie van der Waalsovských interakcí

Van der Waalsovské (vdW) síly jsou odpuzivé i přitažlivé síly mezi elektroneutralními atomy. Závislost energie vdW interakcí na vzdálenosti dvou částic je znázorněna na Obr. 2. zelenou křivkou. Červeně je znázorněna odpuzivá (repulzivní) složka vdW sil a modře přitažlivá

(atraktivní). Tyto síly klesají se šestou mocninou vzdálenosti, proto mají pozorovatelné účinky jen na velmi malé vzdálenosti. Z úspory výpočetního času se pro tuto sílu nastavuje tzv. cutoff (sférické oříznutí potenciálu), což je maximální vzdálenost, na kterou se ještě má vdW síla uvažovat (pro větší vzdálenosti by vdW interakce vyšla zanedbatelně malá a její výpočet by akorát zatěžoval procesor)



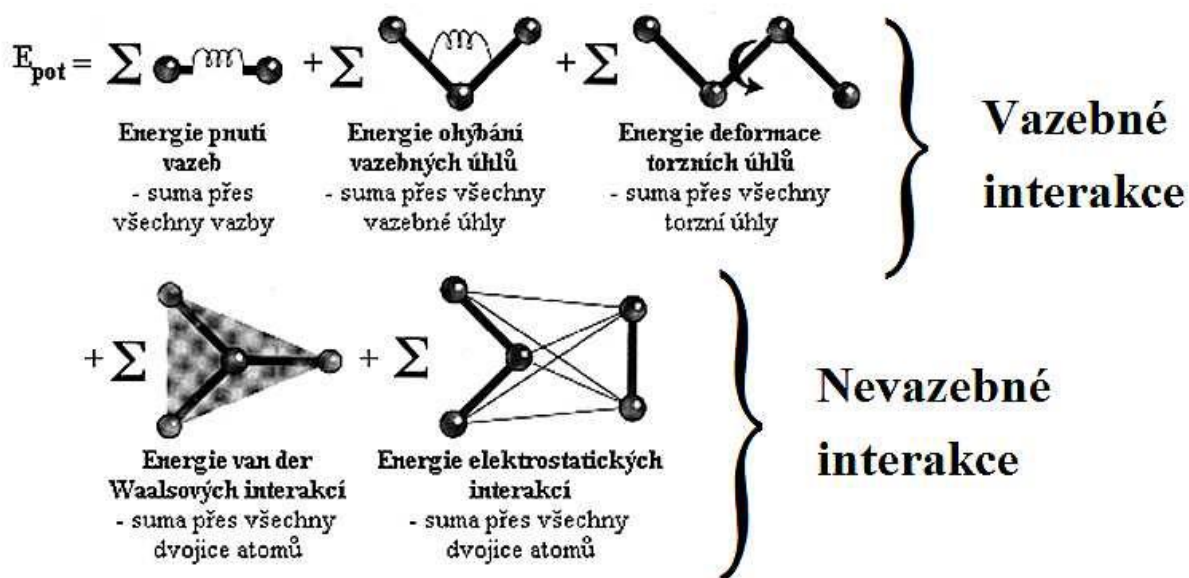
Obr. 2: Závislost energie vdW interakcí na vzdálenosti atomů  $i$  a  $j$ . Schématicky [3]

### Elektrostatická interakce

Vlivem elektrostatických sil se částice se shodným nábojem odpuzují, zatímco částice s různým nábojem se přitahují. V porovnání s vdW jde o síly s větším dosahem. Potenciální energie je zde dána přesně Coulombovým zákonem [4]:

$$E_C(r_{ij}) = q_i q_j / 4\pi\epsilon r_{ij}$$

Celková potenciální energie systému je dána součtem všech jmenovaných vazebných i nevazebných potenciálních energií, viz Obr. 3.



Obr. 3: Výpočet potenciální energie z různých potenciálů [2]

### 1.2.2. Vlastní MD výpočet

Jak jsem již zmínil, software určený pro simulace MM metodou určuje pohyb atomů na základě zákonů klasické Newtonovské fyziky. Program tedy funguje tak, že v každém kroku začíná s nějakou konfigurací systému, tzn. množinou poloh a rychlostí všech atomů systému. Následně vypočítá síly působící na každý atom v čase  $t$  jako důsledek výše zmíněných interakcí a z nich vypočte integrací novou konfiguraci atomů v čase  $t + \delta t$ , kde  $\delta t$  je tzv. integrační krok, který se volí obvykle 1 až 2 fs. K tomuto výpočtu používá program hlavně 2. Newtonův zákon:

$$F = a * m = m * d^2r / dt^2$$

Software pochopitelně nemůže pracovat s infinitezimálním časovým krokem a proto pracuje s upravenou verzí rovnice obsahující onen integrační krok:

$$F = a * m = m * \delta^2r / \delta t^2$$

Program, který použiji já bude k výpočtu polohy atomů v čase  $t + \delta t$  využívat tzv. Verletův algoritmus [4]. Ten vychází z rovnic určující polohu bodu v čase  $t \pm \delta t$  při rovnoměrně zrychleném pohybu:

$$r(t + \delta t) = r(t) + \delta t v(t) + \delta t^2 a(t) / 2$$

poloha částice v čase  $t + \delta t$

$$r(t - \delta t) = r(t) - \delta t v(t) + \delta t^2 a(t) / 2$$

poloha částice v čase  $t - \delta t$

Po sečtení obou rovnic:

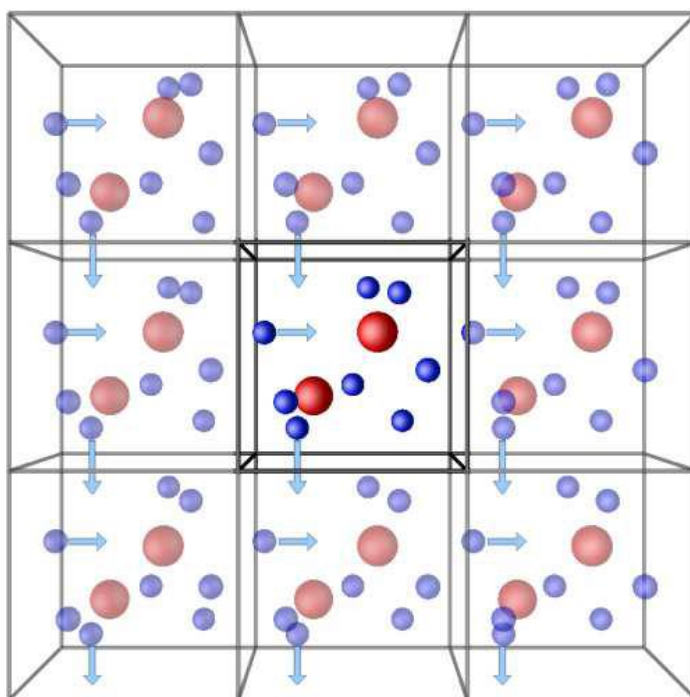
$$r(t + \delta t) = 2r(t) - r(t - \delta t) + \delta t^2 a(t)$$

Verletův algoritmus

### 1.2.3. Periodické okrajové podmínky

Sice je pravda, že MM způsob umožňuje simulovat systémy o mnohem větším počtu částic, než QM systém. Ovšem stále se může jednat maximálně o řádově  $10^6$  molekul. Kdyby se simulovalo jen tolik molekul, velmi výrazně by se projevilo, že některé molekuly by byly na kraji celého systému a to by znehodnotilo celou simulaci.

Proto se v programech na MD používají tzv. periodické okrajové podmínky. V praxi to znamená, že se celý systém uzavře do tzv. boxu, nejjednodušeji kvádru, ovšem možné jsou i oktaedry aj. a tento box se nekonečněkrát nakopíruje ve všech směrech okolo sebe, včetně svého obsahu. Co se děje v jednom boxu, děje se i v ostatních; když molekula vycestuje stěnou ven z boxu, opačnou stěnou do něj přicestuje naprosto stejná molekula.



Obr. 4: Znárodnění periodických okrajových podmínek [6]

## 2.GROMACS

GROMACS, neboli GRONingen Machine for Chemical Simulations – nástroj pro chemické simulace vyvinutý na Univerzitě Groningen [3] je software určený pro molekulární dynamiku, šířený pod licencí GNU GPL. [7] GROMACS jsem pro své simulace použil i já.

### 2.1. Hlavní principy práce v GROMACSu

GROMACS je programový balík – obsahuje spoustu jednoduchých nástrojů (utilit), které každý umí něco a dohromady je s nimi možné vše, co moderní MD dovoluje<sup>1</sup>. V následujících řádcích Vás seznámím se základními principy a datovými soubory, se kterými GROMACS pracuje.

Principy GROMACSích utilit budu vysvětlovat postupně, v pořadí v jakém se většinou používají.

#### 2.1.1. Vytváření nové konfigurace

Základ je, aby počítač věděl, kde se nachází jaký atom. K tomu slouží konfigurační soubor s příponou *.gro*, který obsahuje seznam všech atomů systému, informaci, do jaké patří molekuly, jejich polohu a jejich rychlost. Poslední řádek *.gro* souboru jsou navíc tři čísla určující velikost boxu systému v nanometrech.

Soubor *.gro* vzniká buďto sloučením několika již existujících *.gro* souborů nebo jako výstupní soubor již dobehlé simulace – poslední konfigurace atomů systému dané simulace.

Alternativa je napsat si *.gro* soubor ručně, ovšem v současné době je mnohem pohodlnější si již vytvořený *.gro* soubor stáhnout z nějaké již hotové databáze.

##### 2.1.1.1. Solvatace

Obvyklá metoda dotváření *.gro* souboru je také solvatace, kdy se vakuum v *.gro* souboru vyplní vhodným rozpouštědlem – nejčastěji vodou, ale je možné použít i organická rozpouštědla.

Když je volný prostor vyplněn solventem, umožňuje GROMACS nahradit některé molekuly solventu ionty. Většinou se volí ionty  $\text{Na}^+$  a  $\text{Cl}^-$ , jednak kvůli realističnosti simulace (právě kvůli tomu, že tyto ionty jsou velmi běžné) a jednak pro vyrovnání celkového náboje systému, neboť jak kyselina tak křemen mohou být nabity záporně. Vzniklá *.gro* konfigurace už je připravena na první simulace.

<sup>1</sup> Podrobná, ovšem anglická nápověda ke každé utilitě je v GROMACSím manuálu [4]. V češtině jsou funkce a ovládání vybraných utilit srozumitelně popsány v bakalářských pracích H. Barvíkové [3] a K. Šilhavé [5]

### 2.1.1.2. Přiřazení počátečních rychlostí

Pokud není používán *.gro* soubor výstupním souborem doběhlé simulace, pravděpodobně jsou molekulám v něm přiřazeny nevhodné rychlosti (například při použití solvatace se atomy solventu pohybují po jejich přidání nulovou rychlostí). Simulovat ale potřebujeme při nějaké realistické teplotě, proto jsou na počátku všem atomům náhodně přiděleny rychlosti podle Maxwell-Boltzmannovského rozdělení rychlostí.

### 2.1.2. První simulace - ekvilibrace

Když máme připravenou konfiguraci atomů, musíme ještě provést tzv. ekvilibraci, než bude možné spustit produkční běh (z anglického run) simulace (tedy ten, který je směrodatný a který se zkoumá). Ekvilibrace se skládá ze tří kratších běhů simulací, které slouží specifickým účelům.

Ekvilibrací už začíná MD (Při vytváření konfigurace se ještě žádné molekuly nehýbou). Ke každé simulaci je nutný tzv. preprocessing. GROMACS má na preprocessing utilitu `grompp`, která používá 4 vstupní soubory:

- Počáteční konfiguraci systému *.gro*
- Topologii obsahující další informace o atomech systému, např. hmotnost, náboj, dvojice atomů tvořící vazby, ale i o vazbách v systému (zvláště jejich mechanické vlastnosti zmíněné v 1.2.2.1.)
- Index soubor *.ndx*. V tomto souboru jsou uživatelem zvolené skupiny obsahující různé atomy. Tyto pak mohou být použity dalšími utilitami. Mnou definované skupiny, které jsou použity v dalším textu jsou:
  - MOL obsahující všechny atomy molekuly
  - NA obsahující všechny atomy sodíku přidané do simulace ve fázi přidávání iontů
  - Dále všechna residua a molekulové typy v Obr. 7 mají svou skupinu v indexu
- Soubor s parametry simulace *.mdp* – hlavními zadanými parametry jsou:
  - doba integračního kroku
  - počet kroků
  - referenční teplota
  - referenční tlak

Dále je možné pomocí tohoto souboru určit např. skupinu molekul definovanou v indexu, která se nebude v průběhu celé simulace vůbec hýbat nebo určit, že na některé molekuly má po celou dobu simulace působit konstantní zrychlení atd. ...

Výstupním souborem utility `grompp` je binární soubor *.tpr*, který obsahuje všechny informace potřebné pro rozběhnutí simulace. Tento soubor je jedinným vstupním souborem utility `mdrun`, která spouští simulaci. Výstupními soubory proběhlé simulace jsou:

- Konečná konfigurace atomů systému *.gro*

- Trajektorie všech atomů systému během celé simulace *.xtc*
- Soubor obsahující informace o změnách energií během simulace *.edr*

Soubory *.xtc* a *.edr* mohou být použity na konečnou analýzu simulace, zatímco vzniklý *.gro* soubor lze použít pro přípravu další simulace následující po té právě doběhlé.

### 2.1.2.1. Minimalizace energie

Při vytváření konfigurací se mohlo stát, že byla vytvořena energeticky nevýhodná konfigurace s vysokou potenciální energií (např. při generování solventu byly vygenerovány dva atomy se shodným nábojem velmi blízko sebe). Tato velká potenciální energie se pravděpodobně okamžitě po spuštění přemění na energii kinetickou a tím se systém může ohřát mnohem víc, než si přejeme.

Fáze minimalizace energie se snaží najít energeticky nejstabilnější konformaci atomů systému a v této konformaci se udržet. V souboru *.mdp* pro tuto simulaci je zadáno, že se bude minimalizovat energie a je v něm i vybrán algoritmus, jakým se to bude provádět. Obsahuje také parametr určující, že se simulace ukončí, jakmile se energie ustálí.

### 2.1.2.2. Termostatování

Tato část ekvilibrace se spouští, aby se ustálila celková teplota celého systému. Regulace teploty se provádí škálováním rychlostí. Opět pro tuto část ekvilibrace se použije specifický *.mdp* soubor, který určí algoritmus, jakým se má termostatovat. Tomuto běhu se říká také NVT ekvilibrace, protože hodnoty, které se program snaží udržet konstantní jsou počet molekul, objem boxu a teplota.

### 2.1.2.3. Barostatování

Poslední fáze ekvilibrace se provádí, aby se dosáhlo vyžadovaného tlaku a aby se tento tlak v systému ustálil. Během této simulace se škáluje velikost boxu, neboť chceme udržovat v nejlepším případě stálou teplotu, tlak a ani počet částic nechceme měnit. Zase se použije zvláštní soubor *.mdp* pro barostatování, který například určí, že se velikost boxu má škálovat jen ve směru osy *x*. Tomuto běhu se říká také NPT ekvilibrace, protože hodnoty, které se program snaží udržet konstantní jsou počet molekul, tlak a teplota.

## 2.1.3. Produkční běh simulace

Když je systém zekvilibrován, nastal čas pro tzn. produkční běh. Ten je podstatně delší, než ekvilibrace a právě jeho výsledky se zkoumají. *.mdp* soubor zde nijak výrazně nezasahuje do simulace kvůli realističnosti. Tento běh také běží v režimu NVT – počet molekul, objem a teplota se program snaží udržet konstantní (nicméně teplotu už neovlivňuje zdaleka tak výrazně jako při termostatování).

## 2.1.4. Analýza

Nezbytnou součástí každé práce zabývající se MD je i analýza výsledků. K tomuto účelu obsahuje GROMACS velké množství utilit. Valná většina z nich používá výstupní formát souborů `.xvg`. Tento formát je textový soubor obsahující data vhodná pro zpracování jako graf. K tomuto účelu jsem používal program Xmgrace. Následuje stručný popis jednotlivých mnou použitých utilit, aby jste rozuměli grafům, které budu předkládat v kapitole 4, Výsledky.

### 2.1.4.1. `g_dist`

Graf ve výstupním souboru z této utility zobrazuje závislost vzdálenosti těžišť dvou vybraných skupin atomů definovaných v `.ndx` souboru, na čase.

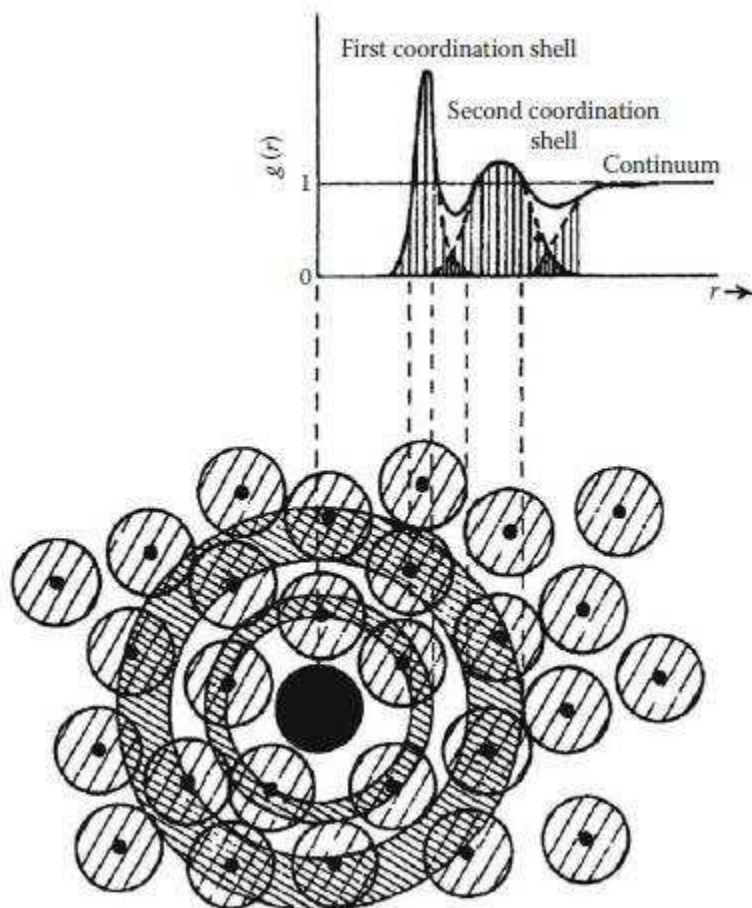
### 2.1.4.2. `g_density`

Tato utilita vypočítá pro každý krok hustotu sledované skupiny atomů v závislosti na jejich z-ové souřadnici a výsledek zprůměruje pro celou simulaci.

### 2.1.4.3. `g_rdf`

RDF neboli radiální distribuční funkce je párová korelační funkce sledující, s jakou pravděpodobností se atomy dvou vybraných skupin budou nacházet v dané vzdálenosti od sebe v porovnání s pravděpodobností, s jakou by se v této vzdálenosti nacházely při naprosto rovnoměrném rozložení. Názornější vysvětlení snad poskytne Obr. 5. Tato funkce je skvělým nástrojem k hledání vodíkových vazeb, neboť v tom případě jsou atomy velmi blízko po relativně dlouhou dobu.





Obr. 5: Ukázka, jak číst graf funkce RDF [13]

### 3. Cíle práce

1. Seznámení se základy molekulární dynamiky a problematikou modelování interakcí molekul s povrchy.
2. Seznámení s prací v programu pro molekulární dynamiku GROMACS.
3. Provedení simulací interakce molekuly fulvické kyseliny s různě nabitým povrchem křemene ( $\text{SiO}_2$ ) v závislosti na pH roztoku.
4. Kvalitativní zpracování výsledků simulací.

## 4. Metodika

Protože MD je velmi náročná na výkon počítače, byl mi poskytnut přístup na výpočetní klastř Ústavu fyziky a biofyziky PřF JU. Pomocí vzdáleného přístupu přes příkazový řádek SSH klienta PuTTY 0.60 a SFTP klienta WinSCP 4.1.9. jsem mohl veškeré přípravy na simulování, spouštění simulací i konečnou analýzu provádět ze svého domova. Pro přenos grafického rozhraní ze vzdálených počítačů byl použit program Xming 6.9.0.31. Mezi toto grafické rozhraní patřily jak grafy v programu Xmgrace, tak vizualizace molekul v programu VMD. K simulacím jsem využíval verzi GROMACSu 4.5.5. Všechny zmíněné programy jsou zdarma

### 4.1. Seznámení se studovaným systémem

#### 4.1.1. Obecné informace

Pro parametry všech mnou prováděných simulací platí, že integrační krok byl 2 fs, počáteční velikost boxu před NPT fází byla  $5,500 \times 3,982 \times 8,000$  nm. Specifické parametry pro jednotlivé mnou provedené simulace jsou:

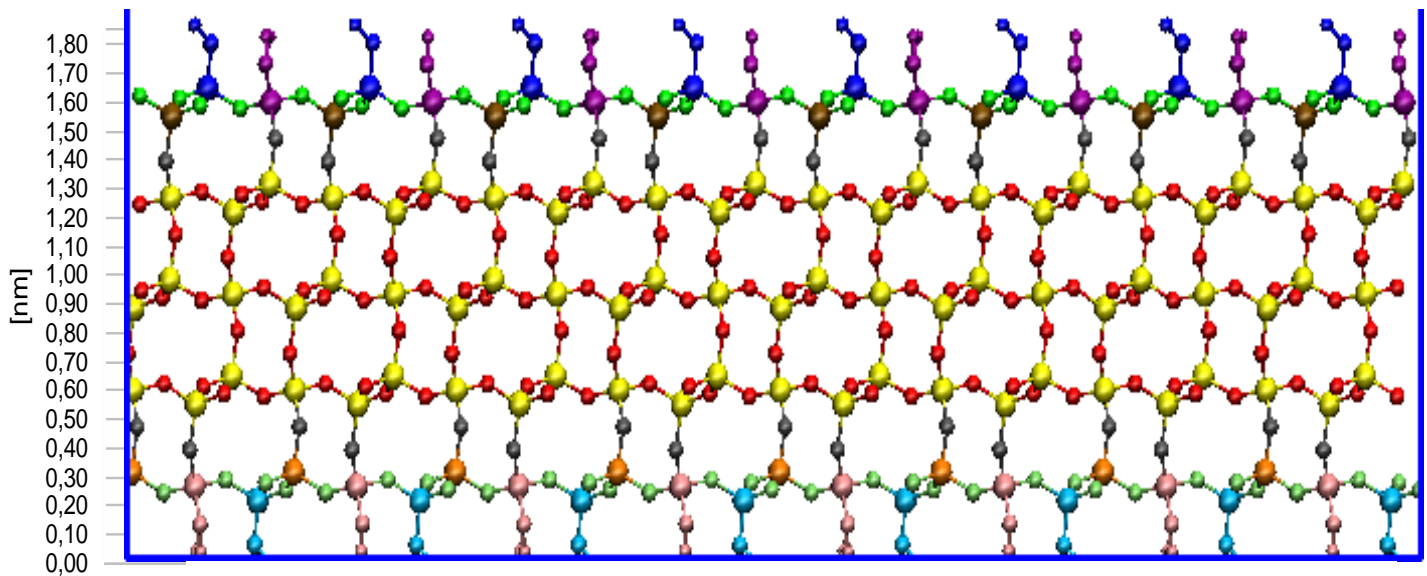
NVT ekvilibrace – 35000 kroků (70 ps), teplota 300 K  
NPT ekvilibrace – 50000 kroků (100 ps), tlak 1 bar  
produkční běh – 35000000 kroků (70 ns)

#### 4.1.2. Zkoumané molekuly

Následuje popis molekul, které jsem ve své simulaci použil.

##### 4.1.2.1. Povrch křemene

Model různě nabitých křemenných povrchů a počáteční konfigurace byly nedávno připraveny pracovníky UFY [8]. Ve svých simulacích jsem molekuly v oblasti křemene nazývané BULK zafixoval pomocí *.mdp* souboru, takže se nemohly vůbec hýbat, aby se křemen nezdeformoval a aby se neposouval v průběhu simulace. Detailnější popis povrchu křemene viz následující Obr. 7.



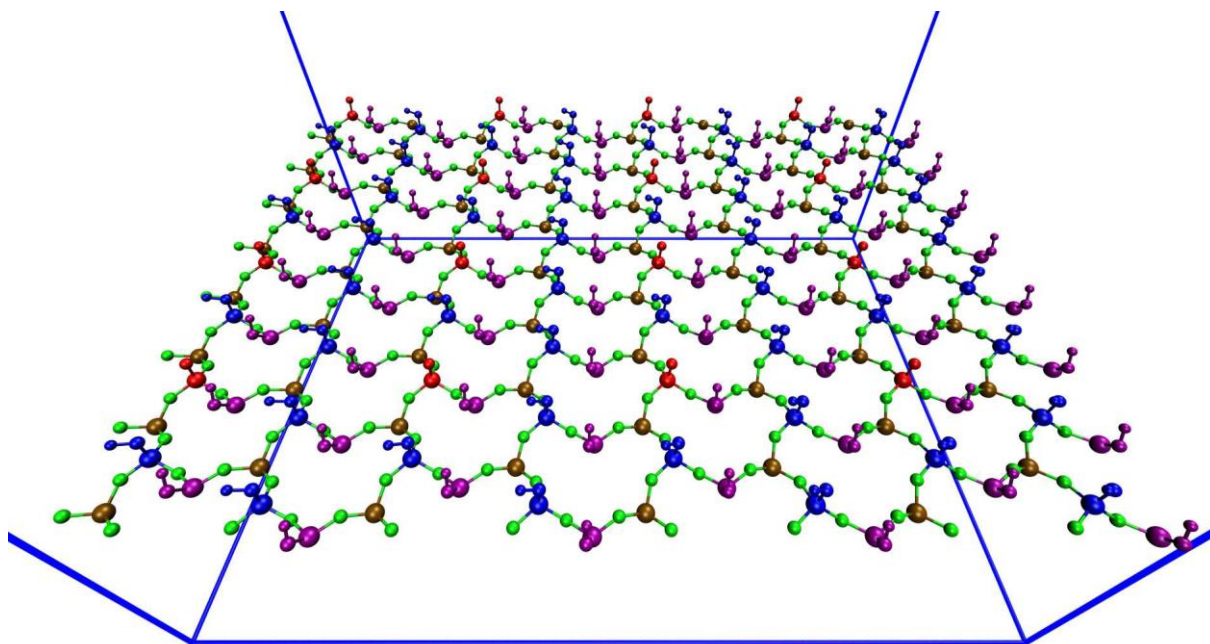
- |       |  |                          |
|-------|--|--------------------------|
| ■ HU1 | vodík navázaný na OU1                      | } residuum SU1 - silanol |
| ● OU1 | kyslík navázaný na atom SU1                |                          |
| ● SU1 | nejvýše položený křemík 1. povrchu         |                          |
| ● HD1 | vodík navázaný na OD1                      | } residuum SD1 - silanol |
| ● OD1 | kyslík navázaný na atom SD1                |                          |
| ● SD1 | níže položený křemík 1. povrchu            |                          |
| ● OS1 | kyslík 1. povrchu; spojuje SD1 s SU1 a SS1 |                          |
| ● SS1 | křemík 1. povrchu bez residua SU1          |                          |
| ● OBS | kyslík mezi BULKem a povrchovými atomy     |                          |
| ● SiB | bulkový křemík                             |                          |
| ● OB  | bulkový kyslík                             |                          |
| ● SS2 | křemík 2. povrchu bez residua SU2          |                          |
| ● OS2 | kyslík 2. povrchu; spojuje SD2 s SU2 a SS2 |                          |
| ● SD2 | níže položený křemík 2. povrchu            | } residuum SD2 - silanol |
| ● OD2 | kyslík navázaný na atom SD2                |                          |
| ● HD2 | vodík navázaný na OD2                      |                          |
| ● SU2 | nejvýše položený křemík 2. povrchu         | } residuum SU2 - silanol |
| ● OU2 | kyslík navázaný na atom SU2                |                          |
| ● HU2 | vodík navázaný na OD2                      |                          |

Obr. 7. Znázornění povrchu křemene s vyznačenými typy molekul a residuí (zde residuum je obecně podmnožina molekuly). Atomy každého typu (např. OS1) mají svou skupinu v *.ndx* souboru [3]

Pro každý povrch existuje hodnota tzv.  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  (z anglického point of zero charge). Tato hodnota je specifická pro každá povrch a odpovídá pH, pro které není povrch nabit. Pro nižší hodnoty pH se kyselé prostředí chová jako donor protonů a povrch se nabíjí kladně, zatímco pro vyšší pH se prostředí naopak chová jako akceptor protonů a povrch se nabíjí záporně.

Simulace jsem prováděl pro čtyři možnosti nabití povrchu křemene v závislosti na pH prostředí, viz Tabulka 1 na následující stránce. [8]

Různá plošná hustota vznikla deprotonováním různého počtu silanolů na povrchu.



**Obr. 8:** Pohled na vrchní vrstvu křemenného povrchu nabitého na  $-0.12 \text{ C/m}^2$ . Modré čáry jsou okraje simulačního boxu. Periodické okrajové podmínky se postarají o to, že vznikne souvislý povrch. Červeně jsou zabarvena deprotonovaná residua SU1. Pro tuto hodnotu nabití povrchu je jich 16 v jedné replice boxu.

#### 4.1.2.2. Fulvická kyselina

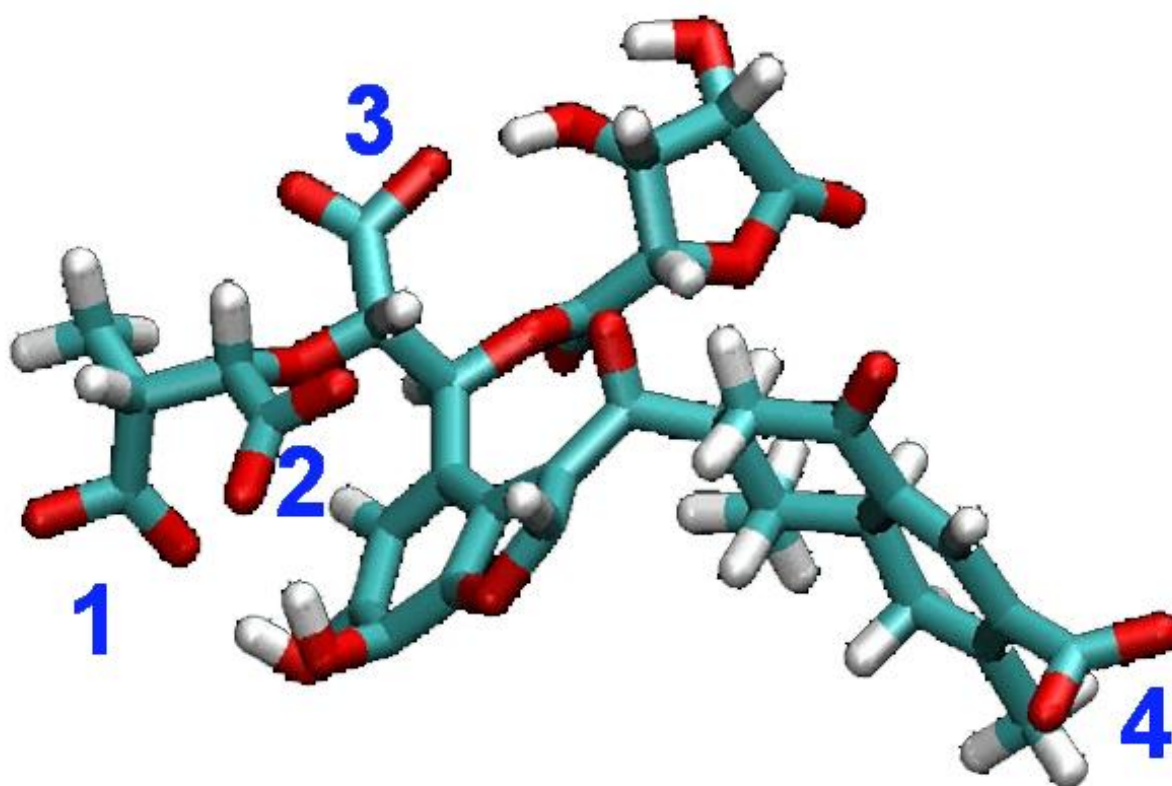
V mých simulacích byla hlavní zkoumanou látkou jedna z fulvických kyselin nazvaná anglicky *Suwannee River Fulvic Acid (SFRA)*, podle řeky, ve které byla objevena. Její chemický vzorec je velice složitý, proto ani nemá žádné konkrétnější označení. Stejně jako všechny fulvické kyseliny je mezifází při rozkladu organických sloučenin, je tedy v přírodě poměrně častá a reprezentuje celou početnou skupinu látek podobného složení, které při rozkladu organické hmoty vznikají.

V celé její struktuře jsou nejdůležitější čtyři její COOH skupiny, od kterých očekáváme nejaktivnější interakci s křemenem. Tyto skupiny si označím čísly, viz Obr. 6 a pojmenuji si je COO $n$ , kde  $n$  je číslo dané skupiny. Pro tyto skupiny ještě nejsou přesně vypočteny/změřeny disociační konstanty, proto simuluji jen dvě různé možnosti disociace:

- Žádná skupina není disociovaná
- Všechny skupiny COOH jsou deprotonované (bez  $H^+$ ), tedy pouze  $COO^-$ .

Lze téměř s jistotou tvrdit, že pro pH, při kterém se nabíjí povrch křemene již bude molekula zcela deprotonována. Proto nemá smysl simulovat konfiguraci nabitého povrchu křemene s nedisociovanou kyselinou. Kombinace křemene a kyseliny, které mají a nemají smysl shrnuje následující tabulka 1. Problematika smysluplnosti simulace různě deprotonované kyseliny v prostředí s různým pH vyplývá ze znalosti, že obecně  $pK_a$  skupiny COOH se pohybuje v hodnotách menších nebo přibližně rovných hodnotě 4,5 [11].

Molekula kyseliny mi byla dodána v samostatném *.gro* souboru, její počáteční poloha byla různá pro různé kombinace různě nabitého povrchu křemene a různě deprotonované kyseliny a měnila se již během ekvibrace systému.



**Obr. 6: Deprotonovaná zkoumaná fulvická kyselina s označeními COO skupinami**

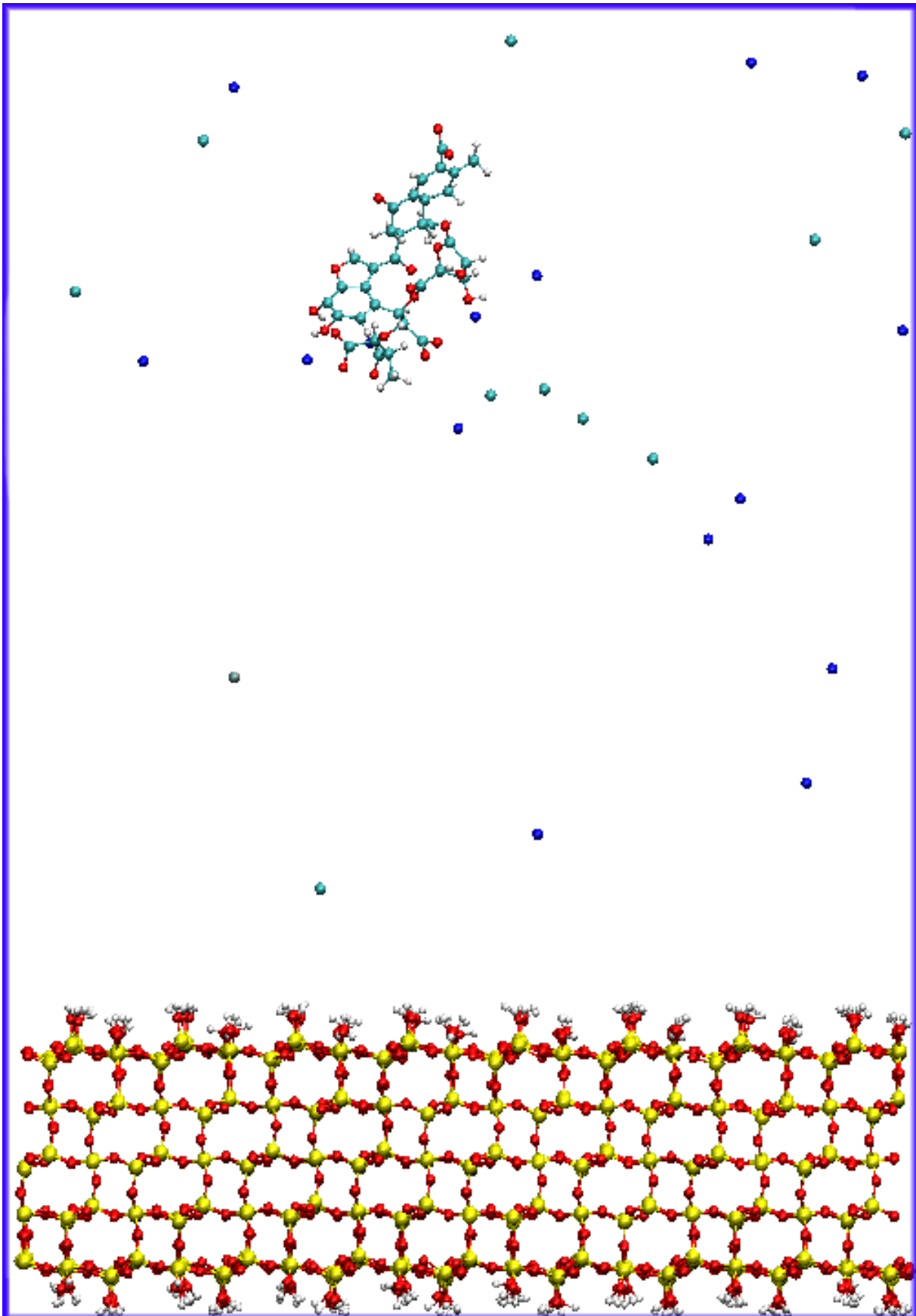
pH	4,5	8,6	9,4	10,2
náboj povrchu křemene	0,00 C/m <sup>2</sup>	-0,03 C/m <sup>2</sup>	-0,06 C/m <sup>2</sup>	-0,12 C/m <sup>2</sup>
plně deprotonovaná	má smysl	má smysl	má smysl	má smysl
plně protonovaná	má smysl	nemá smysl	nemá smysl	nemá smysl

**Tabulka 1: pH zkoumaných systémů, odpovídající nabití křemenného povrchu a smysluplnost simulace různě protonované kyseliny v tomto prostředí.**

#### **4.1.2.3. Solvent a ionty**

V mé simulaci byla použita voda modelovaná tzv. SPC modelem [9], který je defaultním modelem vody v GROMACSu.

Do vody byly ve fázi přípravy počáteční konfigurace přidány ionty v realistické koncentraci 0,1 mol/l. Použité kationty byly  $\text{Na}^+$ , použité anionty byly  $\text{Cl}^-$ . Jejich přesný počet byl stanoven tak, aby vyrovnal celkový náboj systému způsobený nabitím křemenného povrchu a deprotonací kyseliny.



**Obr. 9:** Box s křemenem, kyselinou a ionty zobrazený v programu VMD (molekuly vody nejsou pro přehlednost zobrazovány). Modře je vyznačen okraj boxu.

## 5. Výsledky

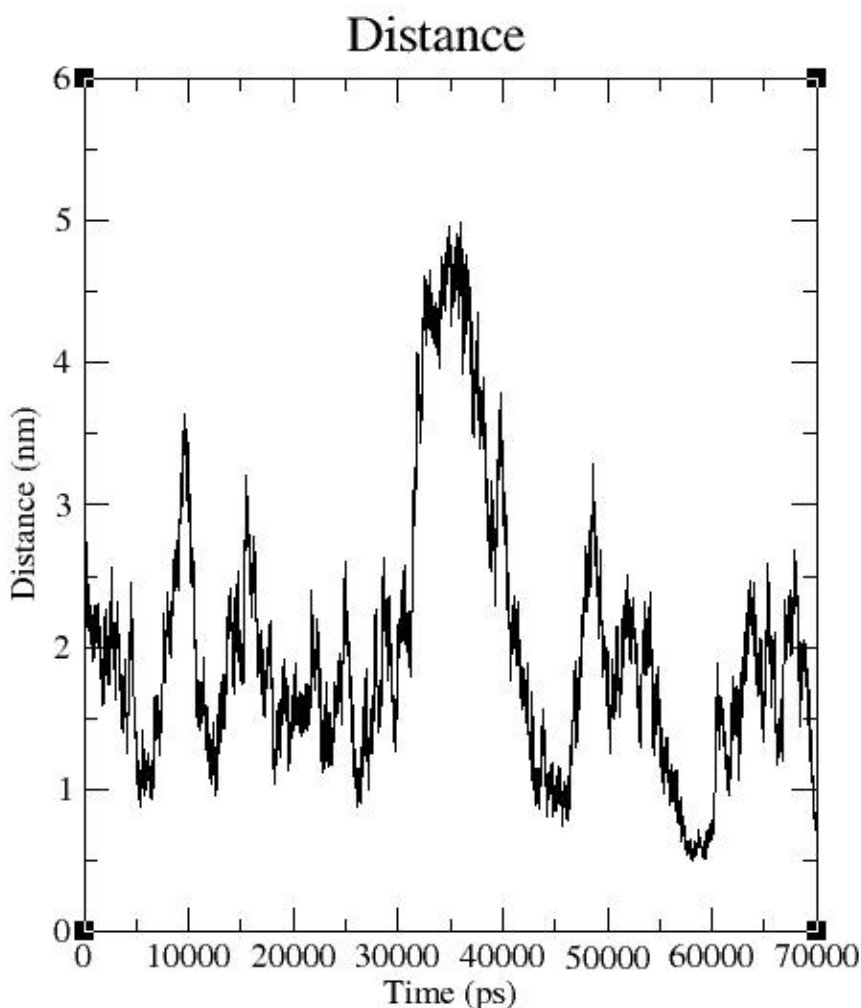
### 5.1. Plně deprotonovaná kyselina a nenabitý povrch

Jako první jsem studoval kombinaci plně deprotonované kyseliny s nenabitým povrchem křemene.

#### 5.1.1. Interakce molekuly s povrchem

Nejdříve jsem pomocí utility `g_dist` vytvořil graf závislosti vzdálenosti molekuly od povrchu na čase (konkrétně je to z-ová vzdálenost těžišť molekuly a atomů HU1, které vlastně určují povrch křemene), abych měl přehled, jak molekula cestovala. viz Obr. 10.

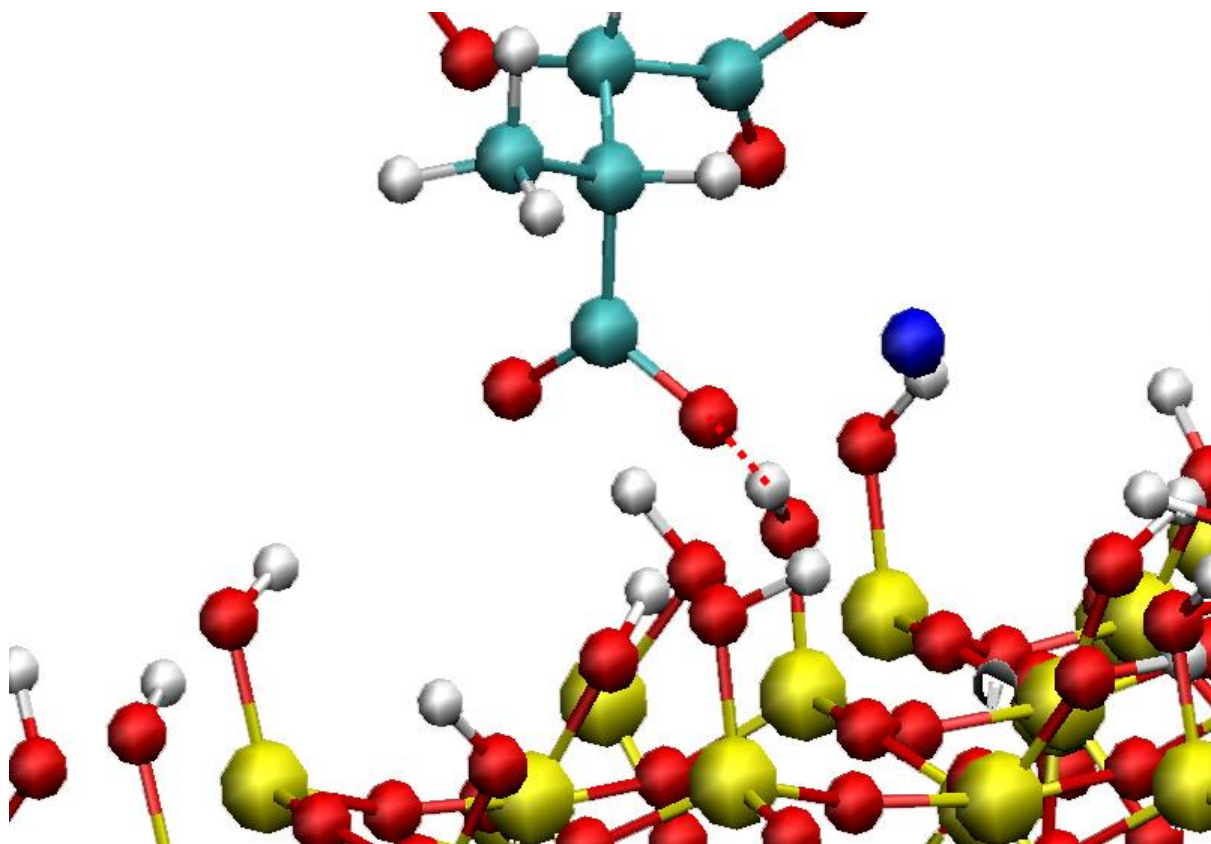
Z grafu je vidět například to, že uprostřed simulace se molekula asi na 10 ns vzdálila až 5 nm od povrchu křemene, tj. díky periodickým okrajovým podmínkám až k opačnému povrchu křemenné vrstvy. Nejdůležitější je ale čas okolo 58 ns, kdy byla molekula sledovanému povrchu křemene nejbližší. Její těžiště bylo od povrchu křemene vzdáleno půl nanometru, a protože molekula má ve většině rozměrů velikost alespoň 1 nm, je velmi pravděpodobné, že v tomto čase nějaká část molekuly byla ke křemenu tak blízko, že došlo k přímé interakci.



Obr. 10: Graf vzdálenosti deprotonované molekuly od neutrálně nabitého povrchu v závislosti na čase.

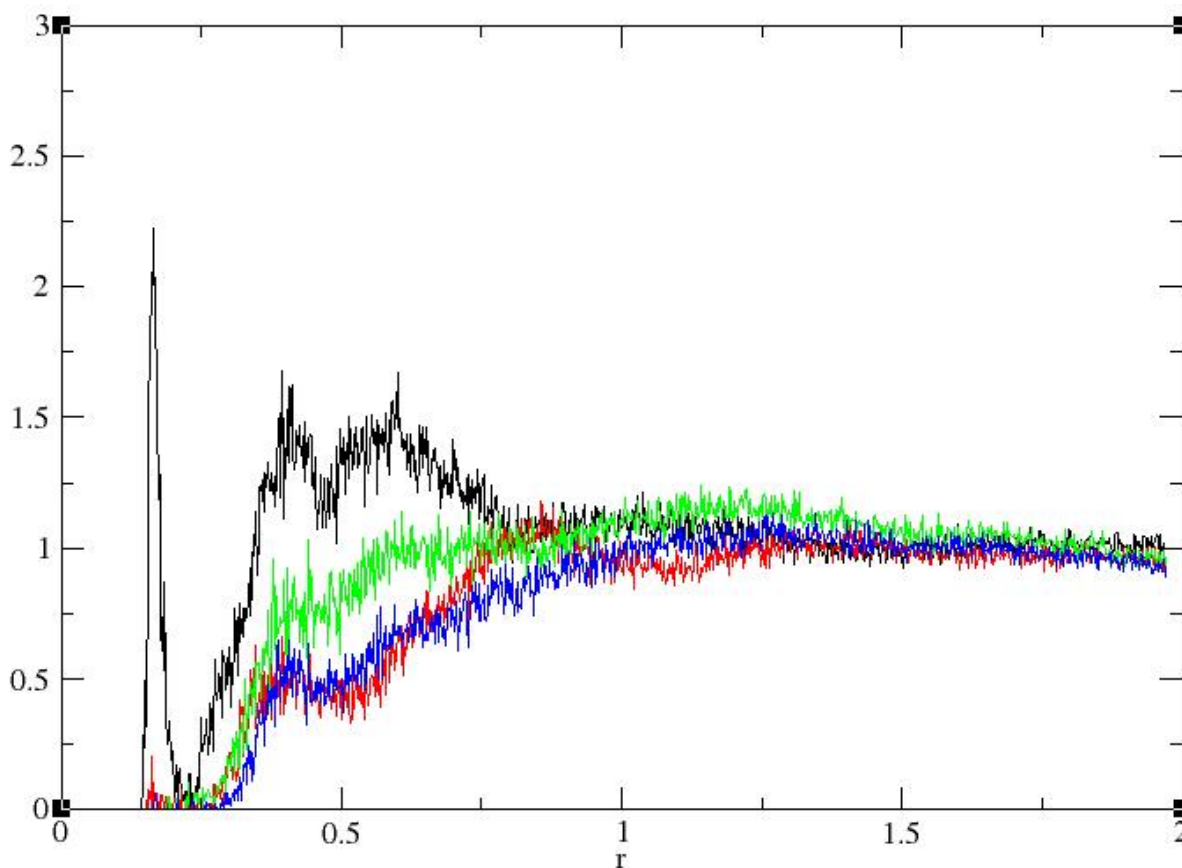


Z videa vizualizace této simulace pomocí VMD (viz. video 1) je vidět, že k těsnému kontaktu kyseliny a povrchu křemene došlo. Detail viz Obr. 11.



**Obr. 11 :Detailní pohled na molekulu v době interakce – vodíková vazba je vyznačena. (pro přehlednost nejsou zobrazeny atomy vody a některé atomy křemene)**

Vytvořil jsem proto grafy RDF pro dvojice každé z COO skupin a skupiny obsahující všechny HU1 vodíky na křemenu, abych viděl, která COO skupina interagovala, viz Obr. 12.

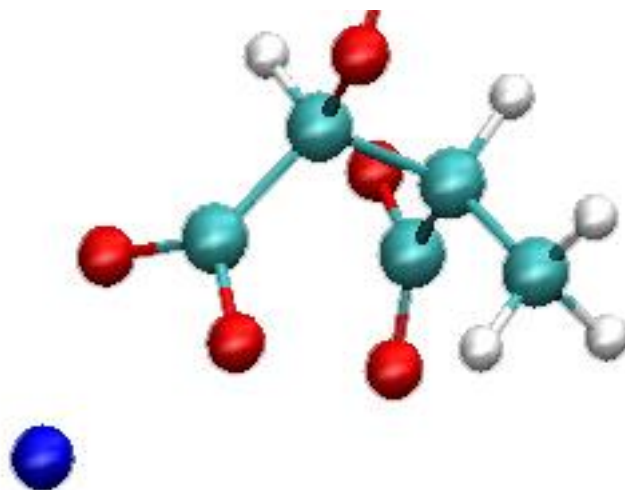


**Obr. 12:** Graf zobrazující radiální distribuční funkci pro dvojice každé ze skupin COO1, COO2, COO3 a COO4 se skupinou HU1 u simulace s neutrálně nabitým křemenem. Údaje na ose x jsou v nanometrech.

Z grafu je dobře vidět, že na krátkou vzdálenost interagovala jen skupina COO1. Právě do vzdálenosti okolo 0,2 nm fungují vodíkové vazby [10] a tedy právě na přítomnost těchto vazeb mezi skupinou COO1 a vodíky na povrchu křemene upozorňuje nejvýraznější peak grafu. Protože graf počítá s průměrem za celou simulaci, není peak tak vysoký, jaký bývá u podobných grafů, kde k vodíkové vazbě dochází po dobu celé simulace, zatímco zde byla molekula u povrchu jen zlomek z celé doby simulace.

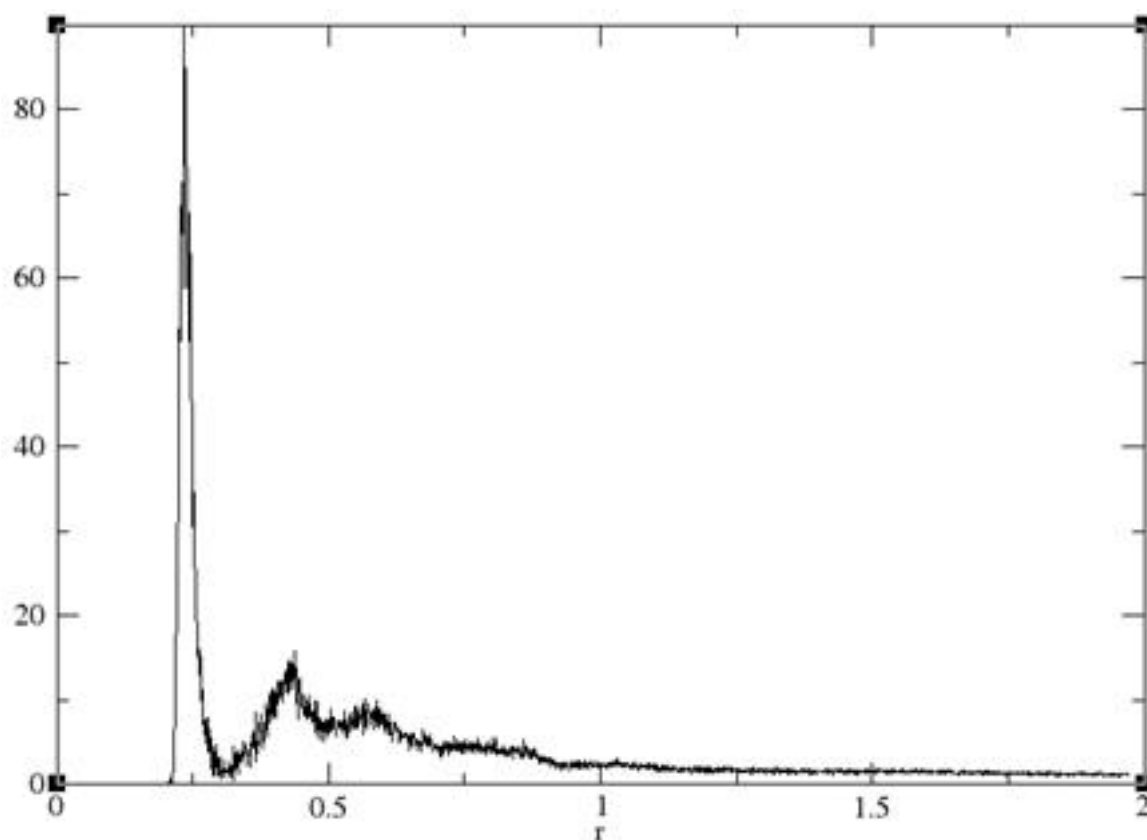
### 5.1.2. Interakce molekuly s Na<sup>+</sup> kationty

Ve VMD si také nelze nevšimnout, že velmi často se stává, že mezi kyslíky COO skupiny se dostane kationt Na<sup>+</sup> a udrží se tam. To je logické, opačné elektrické náboje se přitahují a COO skupina má náboj záporný.



**Obr. 13: Sodíkový kation v blízkosti COO skupiny**

Nejlépe se tato skutečnost zobrazí pomocí grafu funkce RDF na obrázku Obr. 14.



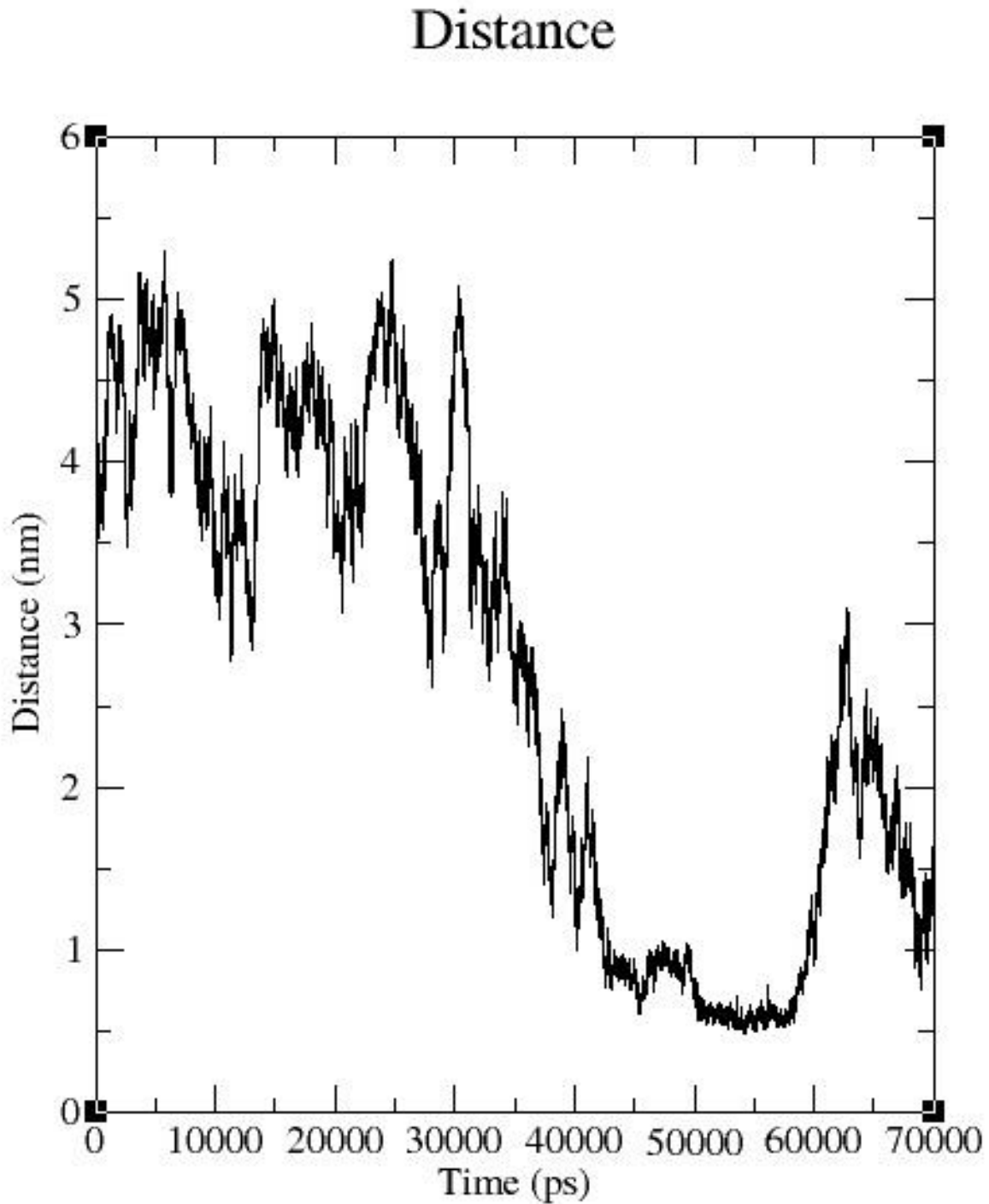
**Obr. 14: RDF atomů skupin NA a COO1**

Zde je prvotní peak skutečně vysoký, což znamená, že tento efekt je velmi výrazný. Z kvantitativního hlediska lze říci, že ve vzdálenosti okolo 0,25 nm od těžiště skupiny COO 1 se atomy  $\text{Na}^+$  nacházely až osmdesátkrát častěji, než kdyby byly po celém objemu boxu rozloženy rovnoměrně. Sekundární peaky značí, že obecně se kationty  $\text{Na}^+$  zdržovaly hojně v okolí molekuly. Toto výrazné přitahování sodíkových kationtů funguje u všech COO skupin stejně, proto uvádím graf jen pro skupinu COO1. Samotná tato interakce není předmětem mé studie, nicméně takto navázaný kationt sodíku může hrát významnou roli v přemostění interakce mezi záporně nabitým povrchem a neutrální či záporně nabitou molekulou.

## 5.2. Plně deprotonovaná kyselina a povrch s nábojem $-0.03 \text{ C/m}^2$

### 5.2.1. Interakce molekuly s povrchem

Na Obr. 15 je zobrazen výstup z utility `g_dist` porovnávající vertikální vzdálenost molekuly a povrchu křemene.

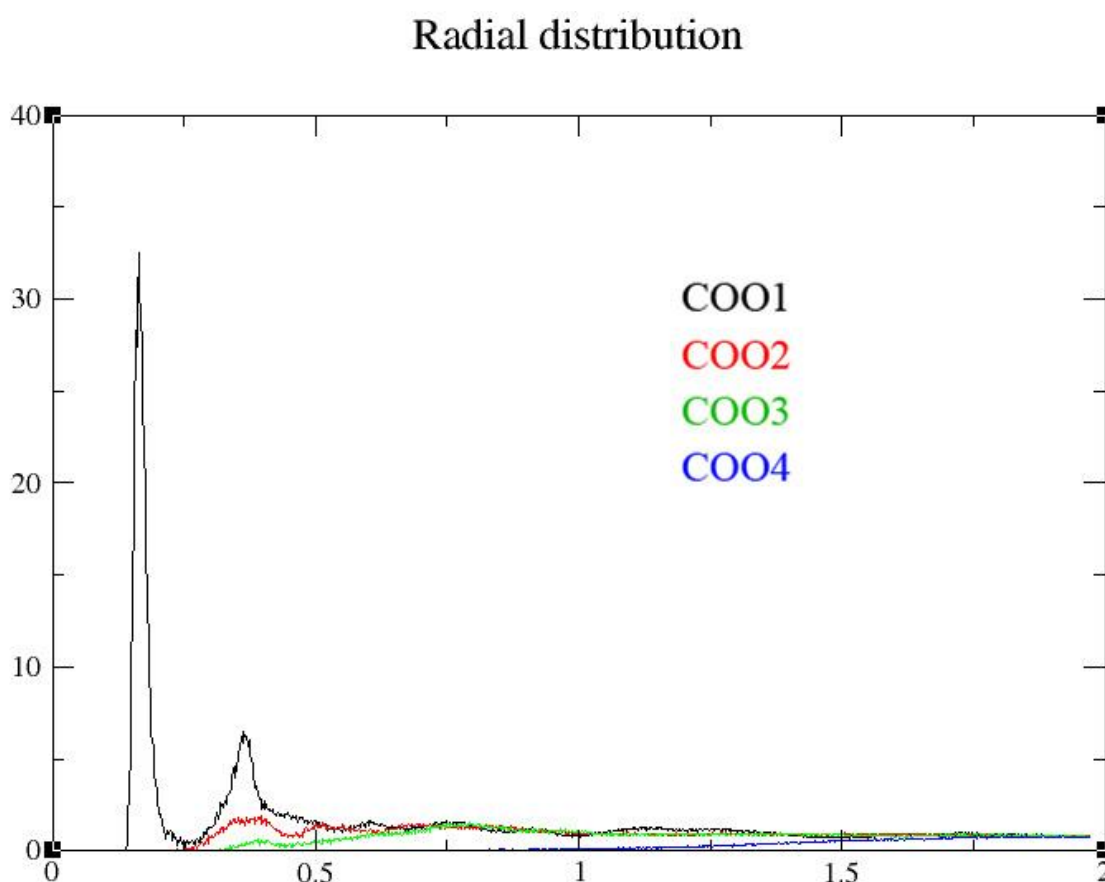


Obr. 15: Graf závislosti vzdálenosti molekuly od povrchu na čase v systému s křemenem nabitým na  $-0.03 \text{ C/m}^2$ .

Na grafu je vidět, že molekula nejdříve difundovala ve vodě, trochu se přiblížila k opačnému povrchu křemene, který je díky periodickým okrajovým podmínkám těsně nah horním okrajem boxu, ale zhruba v polovině simulace se začala pohybovat směrem k povrchu křemene. Přibližně mezi 43. a 58. nanosekundou molekula interagovala s povrchem. Vzdálenost molekuly od povrchu je zde velmi malá a téměř neměnná. Tato simulace je opět vizualizována ve videu 2.

RDF pro jednotlivé skupiny COO s povrchovými vodíky křemene je zobrazena na Obr. 16.

Z grafu je jasně vidět, že skupina COO1 se vodíkovou vazbou vážala na povrch křemene, ostatní skupiny COO takové vazby nevytvářely.

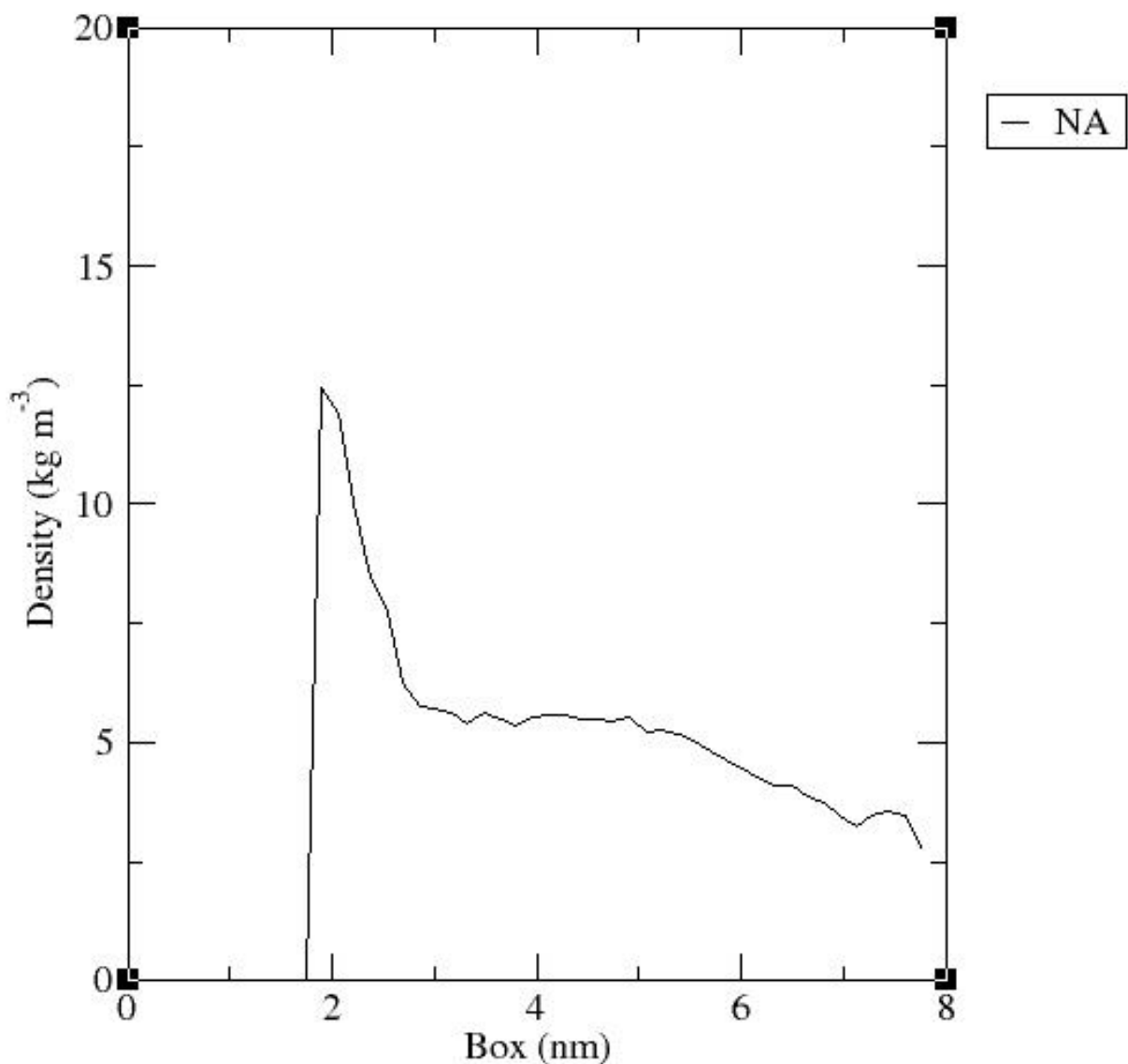


**Obr. 16:** RDF pro dvojice každé z COO skupin fulvické kyseliny a skupiny vodíků na povrchu křemene nabitého na  $-0.03 \text{ C/m}^2$

### 5.1.2. Interakce iontů s povrchem

Povrch v této simulaci je již záporně nabitý a proto zde lze pozorovat adsorpci kationtů  $\text{Na}^+$ . Adsorpce znamená, že se ionty přitahované k povrchu (vlivem elektrostatistických sil) na něj navážou a zůstanou u záporně nabitého povrchu v energeticky výhodných polohách.

Názorně to zobrazuje graf průměrné hustoty iontů  $\text{Na}^+$  na obrázku Obr. 17 vygenerovaný pomocí `g_density` (`g_density` viz 2.1.4.2)



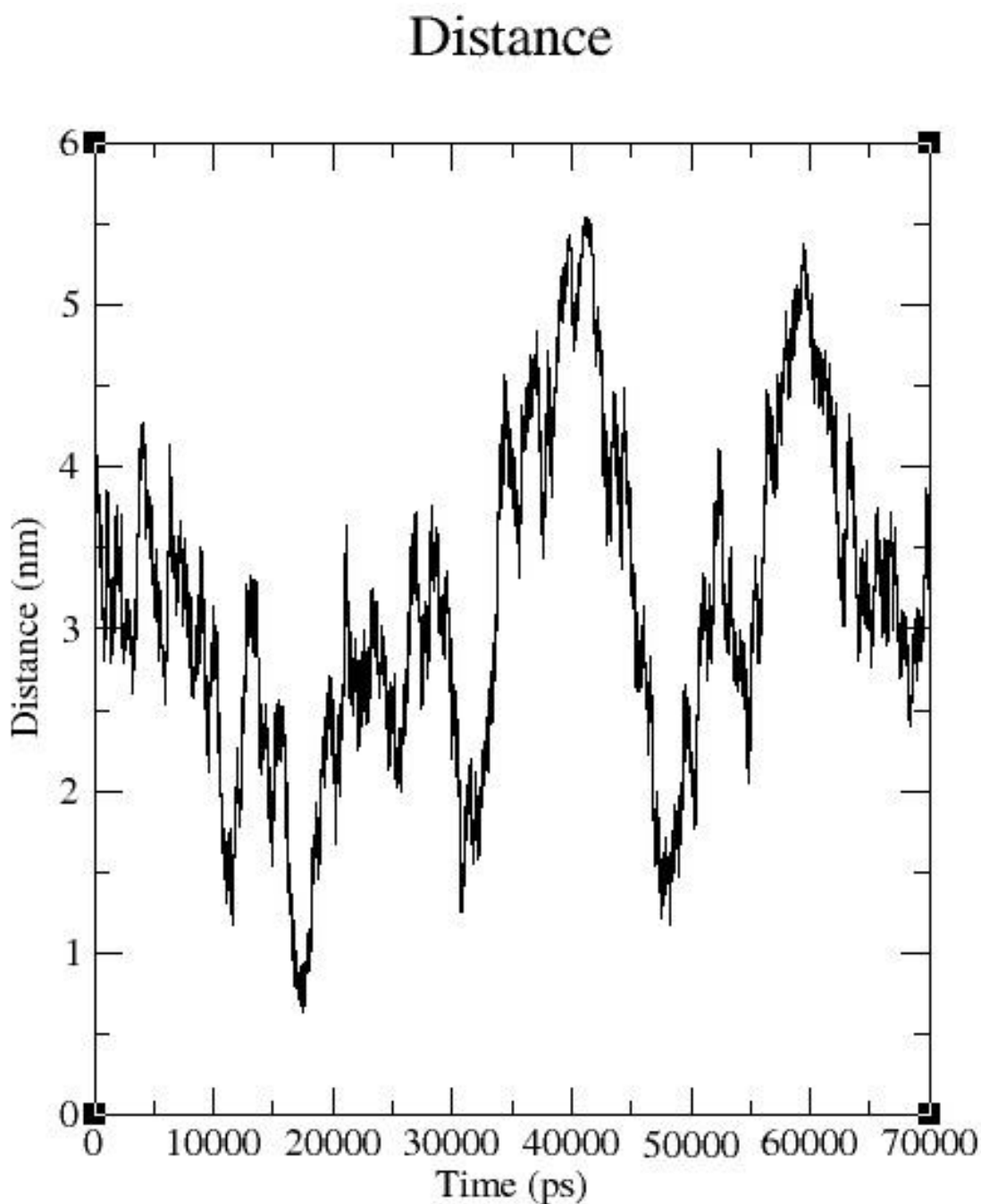
**Obr. 17:** Graf průměrné hustoty  $\text{Na}^+$  iontů v závislosti na jejich  $z$ -ové souřadnici v boxu s křemenem s nábojem  $-0.03 \text{ C/m}^2$ .

Z grafu je zřetelně vidět, že u povrchu je zhruba dvojnásobně větší koncentrace  $\text{Na}^+$  iontů, než volně ve vodě (oblast se  $z$ -ovou souřadnicí 0 až 1,9 nm je obsazena křemenem a proto zde logicky nic jiného není). Kladně nabitě adsorbované ionty jsou hlavním důvodem, proč záporně nabitá molekula drží i u jinak záporně nabitého povrchu. Samotná adsorbce iontů ovšem není tématem mé práce, a proto se jí samotnou již nebudu zabývat a budu jen sledovat, jak adsorbovaná vrstva iontů ovlivní chování molekuly.

## 5.3. Plně deprotonovaná kyselina a povrch s nábojem $-0.06 \text{ C/m}^2$

### 5.3.1. Interakce molekuly s povrchem

Opět začnu vykreslením grafu zobrazujícího pohyb molekuly ve směru osy z (tzn. její vzdálenost od křemene) v závislosti na čase, viz Obr. 18.



Obr. 18: Graf závislosti vzdálenosti molekuly od povrchu na čase v systému s křemenem nabitým na  $-0.06 \text{ C/m}^2$ .



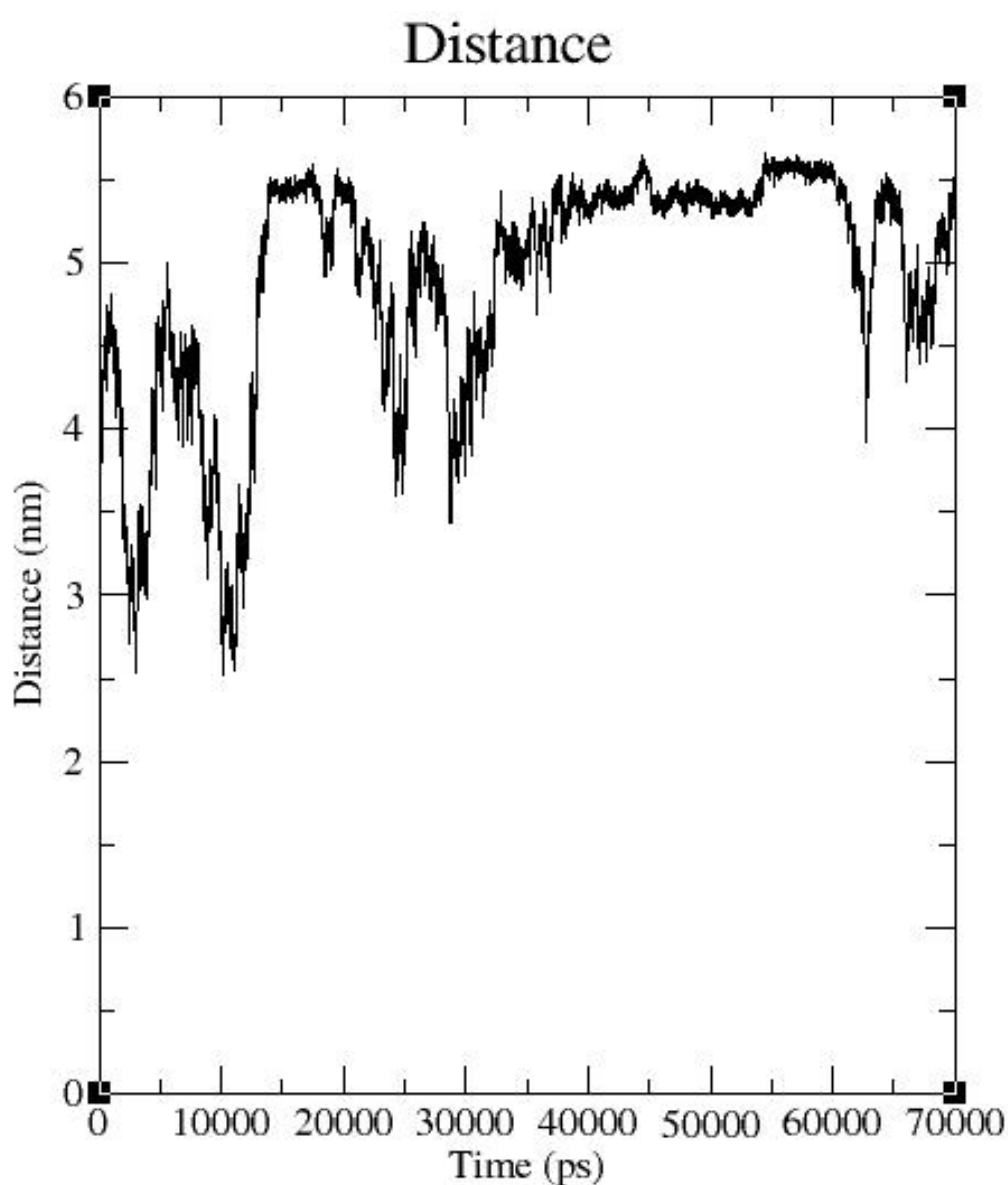
Z tohoto grafu je jasně vidět, že molekula se nedrží u povrchu, naopak difunduje sem a tam, vůbec neinteraguje s povrchem.

Během této simulace tedy nedošlo k žádné interakci molekuly s povrchem a zkoumání pouhého pohybu molekuly ve vodě není předmětem mé práce nehledě na to, že je v podstatě náhodný. Vizualizace této simulace je zobrazena ve videu 3.

## 5.4. Plně deprotonovaná kyselina a povrch s nábojem $-0.12 \text{ C/m}^2$

### 5.4.1. Interakce molekuly s povrchem

Opět začnu vykreslením grafu zobrazujícího pohyb molekuly ve směru osy  $z$  v závislosti na čase, viz Obr. 19.



Obr. 19: Graf závislosti vzdálenosti molekuly od povrchu na čase v systému s křemenem nabitým na  $-0.12 \text{ C/m}^2$ .

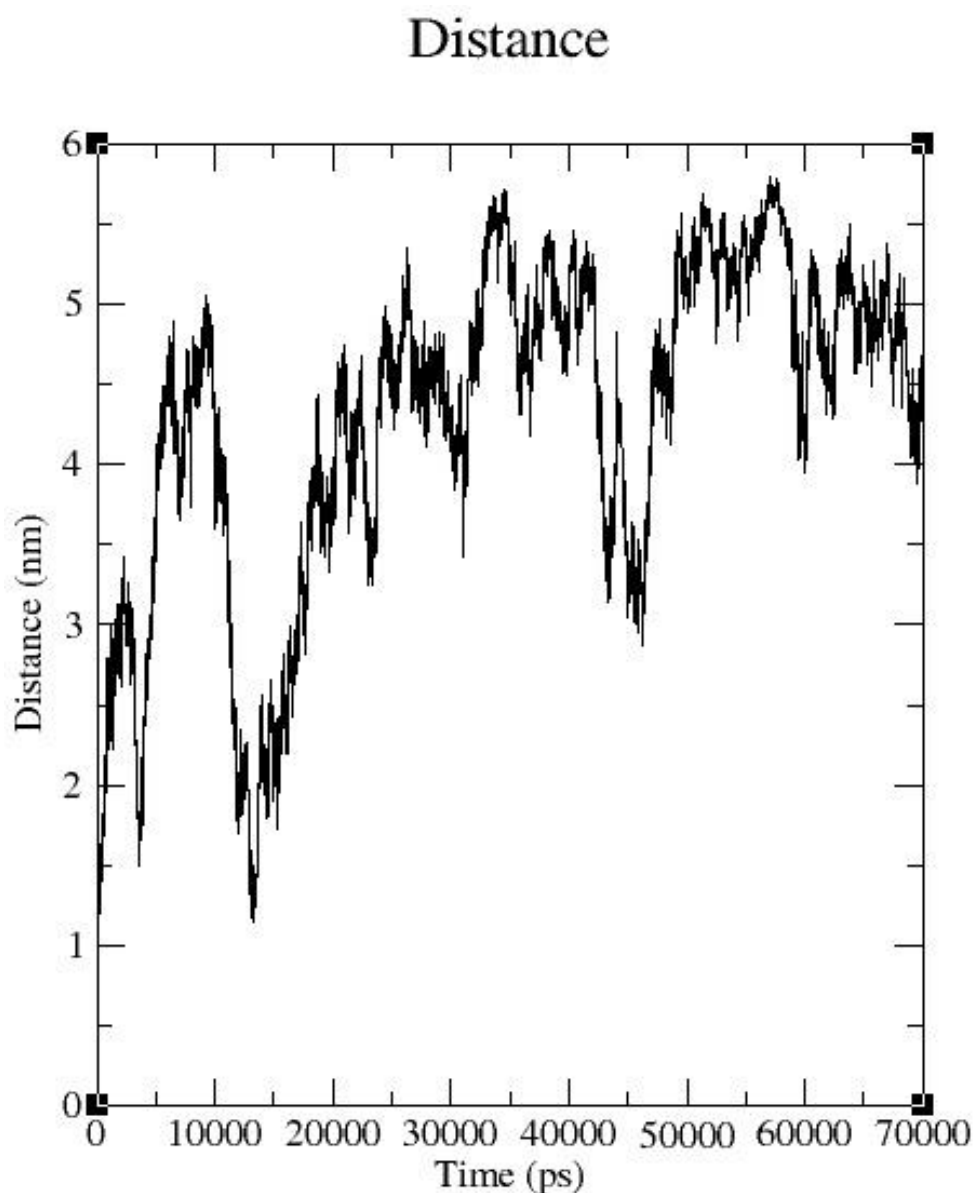
Z grafu i z videa 4 je jasně vidět, že kyselina se rychle vzdálila od povrchu a dokonce interagovala celkem dlouho se spodní plochou křemene, která kvůli periodickým okrajovým podmínkám je i nahoře. Tato interakce byla sice intenzivní, nicméně nemá smysl ji zkoumat, neboť tato simulace studovala interakci s nabitým povrchem.

Hypotéza tvrdící, že se na záporně nabitým povrchu vytvoří kladně nabitá vrstva adsorbovaných iontů, která přitáhne a udrží molekulu, se v tomto případě nepotvrdila, kladná vrstva iontů na povrchu křemene zřejmě nebyla dost silná.

## 5.5. Kyselina bez deprotonace a povrch elektricky neutrální

### 5.4.1. Interakce molekuly s povrchem

Zde si opět nechám nejprve vykreslit graf závislosti vertikální vzdálenosti molekuly od povrchu viz Obr. 20.



Obr. 20: Graf závislosti vzdálenosti neutrálně nabité molekuly od neutrálního povrchu na čase.

Neutrální molekula pravděpodobně není k neutrálnímu povrchu křemene nijak přitahována. Z grafu na Obr. 20 i z videa 5 je vidět, že molekula z velké části jen náhodně plula vodou. V pozdější části simulace se sice přihlížela k hornímu okraji boxu, kde je kvůli periodickým okrajovým podmínkám i opačný povrch křemene, ale nijak s ním neinteragovala.

## 6. Závěr

Pomocí programového balíku GROMACS jsem provedl pět simulací zkoumajících, jak fulvická kyselina interaguje s různě nabitým křemenným povrchem. Jak jsem již zmínil, tento model povrchu křemene byl teprve nedávno vyvinut [8].

Z analýzy výsledků simulací vyplývá, že deprotonovaná kyselina interagovala s neutrálním nebo málo nabitým křemenem, větší hustota náboje již deprotonovanou kyselinu nepřitahovala, čemuž nepomohla ani vrstva kladně nabitých iontů, která se utvořila na povrchu záporně nabitého křemene. Ze čtyř COO<sup>-</sup> skupin kyseliny se na křemenný povrch vážala pouze skupina 1. Nedisociovaná kyselina s neutrálním povrchem křemene nijak neinteragovala.

Výsledky mé práce považuji za kvalitativní, kvantitativní analýza síly a četnosti vazby v závislosti na náboji křemenného povrchu vyžaduje podrobnější výzkum v této oblasti a nebyla součástí této práce.

## 7. Použité zdroje

- [1] JANDERKA, Pavel. *Molekulové modelování a teoretická chemie na PC* [online]. Chemické listy, 2000 [citováno 2013-04-10]. Dostupné online: <[http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2000\\_01\\_05.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2000_01_05.pdf)>
- [2] LEACH, JENSEN, GRANT, KLIKORKA, *Počítačová chemie* [online]. 7. přednáška, 3.11.2005 [citováno 2013-04-10]. Dostupné online: <[http://www.ncbr.muni.cz/~n19n/vyuka/pocitacova\\_chemie/ppt/mm1.ppt](http://www.ncbr.muni.cz/~n19n/vyuka/pocitacova_chemie/ppt/mm1.ppt)>
- [3] BARVÍKOVÁ, Hana. *Počítačové modelování interakcí molekul s minerálními povrchy*, bakalářská práce, PŘF JU, 2012
- [4] B. HESS, D. van der SPOE, E. LINDAHL a kolektiv, *Gromacs User Manual* [online], verze 4.5.6., Royal Institute of Technology and Uppsala University, Švédsko, publikováno 19. ledna 2013 [citováno 2013-04-10]. Dostupné online: <<http://www.gromacs.org/Documentation/Manual>>

- [5] ŠILHAVÁ, Kristýna. *Software pro molekulární dynamiku*, bakalářská práce, ZSF JU, 2011
- [6] S. LE ROUX, V. PETKOV, *Model Box Periodic Boundary Conditions – P.B.C.* [online], I.S.A.A.C.S. program, Central Michigan University, [citováno 2013-04-10]. Dostupné online: <<http://isaacs.sourceforge.net/phys/psc.html>>
- [7] *About Gromacs* [online], aktualizováno 29. března 2013 [citováno 2013-04-10]. Dostupné online: <[http://www.gromacs.org/About\\_Gromacs](http://www.gromacs.org/About_Gromacs)>
- [8] O. KROUTIL, Z. CHVAL, M. PŘEDOTA, A. SKELTON, *Computer simulations of quartz (101)-water interface over a range of pH values*, publikace v redakčním řízení.
- [9] K. TOUKAN, A. RAHMAN, *Molecular-dynamics study of atomic motions in water*, Nuclear Engineering Department, Massachusetts Institute of Technology, *Physical Review B*, Svazek 31, březen 1985, pp.2643-2648
- [10] *Vodíková vazba* [online]. Vysoká škola chemicko-technologická, [citováno 2013-04-10]. Dostupné online: <[http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_es-001/hesla/vodikova\\_vazba.html](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/vodikova_vazba.html)>
- [11] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 98th edition, CRC press, 2008, ISBN 0-8493-0488-1
- [12] I. NEZBEDA, J. KOLAFKA, M. KOTRLA, *Úvod do počítačových simulací, metody Monte Carlo a molekulární dynamiky*, Karolinum, 1998
- [13] *Nanoparticles and Quantum Dots* [online], publikováno 2. ledna 2011 [citováno 2013-04-10]. Dostupné online: <<http://nanoparticlesandquantumdots.blogspot.com/>>

## 8. Přílohy

K práci je přiložen jeden soubor videos.zip obsahujících následujících pět souborů:

video1.mp4 zobrazující průběh simulace pro deprotonovanou kyselinu a nenabitý povrch

video2.mp4 zobrazující průběh simulace pro deprotonovanou kyselinu a povrch s nábojem  $0,03 \text{ C/m}^2$

video3.mp4 zobrazující průběh simulace pro deprotonovanou kyselinu a povrch s nábojem  $0,06 \text{ C/m}^2$

video4.mp4 zobrazující průběh simulace pro deprotonovanou kyselinu a povrch s nábojem  $0,12 \text{ C/m}^2$

video5.mp4 zobrazující průběh simulace pro neutrální kyselinu a neutrální povrch