



**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ, НАУКИ, КУЛЬТУРЫ И СПОРТА
РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ**

РОССИЙСКО-АРМЯНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

К защите

Заведующий кафедрой Общей физики
и квантовых наноструктур

д.ф.-м.н., доц. Д. Б. Айрапетян

«___» _____ 2025г.

Королев Артем Сергеевич

**«АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛ -
СОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ.»**

11.04.04 “Электроника и наноэлектроника”

Магистерская программа: Квантовая и оптическая электроника

Магистерская диссертация

Студент магистратуры

_____ Королев А. С.

подпись

Научный руководитель

_____ д.ф.-м.н., Мамасахлисов Е. Ш.

подпись

Руководитель программы

_____ д.ф.-м.н., проф. Э. М. Казарян

подпись

Ереван 2025



СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ	4
Адсорбция.....	4
Физическая адсорбция	4
Силы Ван-дер-Ваальса	6
Химическая адсорбция.....	7
Сравнение физической адсорбции и хемосорбции	8
Адсорбция органических молекул на поверхности металлов.....	10
Коррозия	10
Биосенсоры.....	11
Нanomатериалы	12
Компьютерное моделирование адсорбции	14
Моделирование адсорбции с применением DFT методов	16
Расположение адсорбента и адсорбтива.....	17
Библиотека GPAW	19
Установка из репозитория Ubuntu	19
Установка в виртуальное окружение с использованием pip	19
Установка GPAW в Google Colab.....	21
Моделирование адсорбции азота на поверхность рутения	21
Моделирование адсорбции метана на поверхность никеля.....	27
Библиотека OpenMM	32
Моделирование адсорбции глицина на поверхность меди в воде	32
ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ	38
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ	39
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Анализ результатов моделирования адсорбции в ASE+GPAW ..	41
ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Анализ результатов моделирования адсорбции в OpenMM	43

ВВЕДЕНИЕ

Адсорбция органических соединений на поверхности металлсодержащих материалов представляет собой фундаментальный процесс, играющий ключевую роль в таких областях, как катализ и ингибирование, сенсорные технологии, очистка окружающей среды и разработка новых функциональных материалов. Изучение адсорбционных процессов позволяет не только понять механизмы взаимодействия молекул с поверхностью, но и оптимизировать свойства материалов для практического применения. Особое значение приобретают металлсодержащие материалы, обладающие высокой каталитической активностью и уникальными физико-химическими характеристиками, которые определяют их эффективность в адсорбции.

Современные методы компьютерного моделирования, такие как классическая молекулярная динамика и молекулярная динамика с применением DFT методов, предоставляют мощный инструментарий для исследования адсорбции на атомном и молекулярном уровнях. Эти подходы позволяют прогнозировать поведение молекул на поверхности, определять энергетические характеристики взаимодействия и выявлять ключевые факторы, влияющие на адсорбционные процессы. Применение компьютерного моделирования сокращает затраты на экспериментальные исследования и ускоряет разработку новых материалов с заданными свойствами.

Целью данной работы является изучение адсорбционных процессов, их применение в науке и промышленности, а также исследование возможностей компьютерного моделирования адсорбции.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Адсорбция

Адсорбция – процесс, при котором происходит увеличение концентрации растворенного вещества (адсорбата) у поверхности твердого или жидкого вещества (адсорбента)[1].

Адсорбция является частным случаем сорбции.

Обратный адсорбции процесс называется десорбцией. При десорбции адсорбат покидает поверхность адсорбента.

Различают два вида адсорбции: физическую и химическую.

Физическая адсорбция

Физическая адсорбция – это тип адсорбционного процесса, при котором молекулы прикрепляются к поверхности металла или жидкости за счет слабых сил Ван-дер-Ваальса. В отличие от хемосорбции, которая включает формирование химических связей, физическая адсорбция происходит за счет межмолекулярных сил и обычно обратима.

На рисунке 1 изображен пример физической адсорбции. Буквами обозначены:

- а) Адсорбент
- б) Адсорбат
- с) Адсорбтив в газе или жидкости

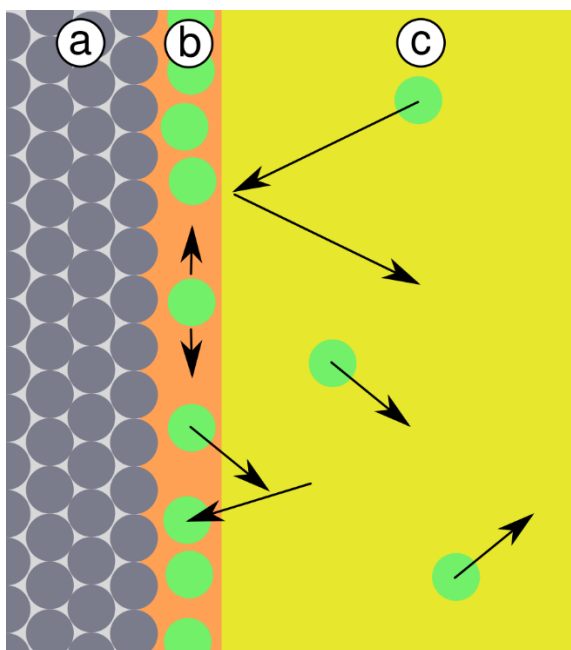


Рисунок 1 – физическая адсорбция

Ключевые характеристики физической адсорбции:

1. Слабые взаимодействия: адсорбат удерживается на поверхности адсорбента за счет сил Ван-дер-Ваальса, таких как диполь-дипольное притяжение, лондоновские силы.
2. Небольшое изменение энтальпии: выделение тепла при физической адсорбции низкое, обычно в пределах от 5 до 40 кДж/моль, т. к. не происходит формирования новых химических связей.
3. Многослойная адсорбция: возможно накопление нескольких слоев адсорбата.
4. Обратимый процесс: физическую адсорбцию можно обратить путем снижения давления или увеличения температуры, т. к. силы, удерживающие молекулы, относительно слабы.
5. Лучше протекает при низкой температуре: физическая адсорбция – экзотермический процесс, поэтому при повышении температуры величина адсорбции уменьшается.
6. Неспецифическая: физическая адсорбция может возникать на большом количестве пар адсорбат-адсорбент, т. к. она происходит из-за общих межмолекулярных сил, а не из-за специфических химических взаимодействий.

Применения физической адсорбции:

- Хранение и разделение газов

- Измерения площади поверхности (например, методом БЭТ)
- Холодильные системы

Силы Ван-дер-Ваальса

Силы Ван-дер-Ваальса – это слабые межмолекулярные силы, которые возникают из-за взаимодействий между атомами и молекулами. Несмотря на относительную слабость в сравнении с ковалентными или ионными связями, они играют важную роль во многих физических и биологических процессах.

Типы сил Ван-дер-Ваальса:

1. Дисперсионное притяжение или лондоновские силы (взаимодействие между мгновенным и наведенным диполем) – наиболее слабый тип сил и существует между всеми атомами и молекулами, независимо от их полярности. Они проявляются в виде временных флуктуаций в электронной плотности, которые создают мгновенные диполи. Это, в свою очередь, создает диполи в соседних атомах или молекулах, что ведет к их слабому притяжению.
2. Ориентационные силы (взаимодействие между постоянными диполями) – возникает между молекулами, в которых есть постоянные дипольные моменты. Положительная сторона одной молекулы притягивает отрицательную сторону другой, образуя сближающую силу. Эта сила сильнее лондоновской, но все еще значительно слабее химической связи.
3. Индукционное притяжение или поляризационное притяжение (взаимодействие между постоянным и наведенным диполем) – эти силы возникают, когда полярная молекула создает наведенный дипольный момент в нейтральной молекуле. Взаимодействие между постоянным и наведенным диполем образует сближающую силу.

Характеристики сил Ван-дер-Ваальса:

1. Слабые, но суммирующиеся: каждый отдельный тип сил Ван-дер-Ваальса слаб, но вместе они могут представлять значительную силу в больших системах или при большой площади поверхности.
2. Действуют на небольшом расстоянии: быстро исчезают с увеличением расстояния. Обычно наблюдаются на расстоянии нескольких нанометров или меньше.
3. Зависят от температуры: высокие температуры уменьшают эффект от сил Ван-дер-Ваальса, т. к. кинетическая энергия преодолевает слабые притяжения.

Значение сил Ван-дер-Ваальса и их наблюдение в природе:

- Конденсация газов – позволяют неполярным газам превращаться в жидкость при низких температурах.
- Биологические структуры – помогают стабилизации структур белков, ДНК и РНК.
- Адсорбция – физическая адсорбция протекает благодаря силам Ван-дер-Ваальса.
- Свойства материалов – силы Ван-дер-Ваальса влияют на такие свойства как температура кипения и плавления, растворимость, механическая прочность.

Химическая адсорбция

Химическая адсорбция – это тип адсорбционного процесса, при котором адсорбат формирует химическую связь с поверхностью адсорбента. Место на поверхности адсорбента, в котором формируется химическая связь, называется активным центром. Обычно это необратимый процесс ввиду большой силы химической связи.

На рисунке 2 изображен пример химической адсорбции:

- a) Адсорбтив
- b) Адсорбат
- c) Активные центры
- d) Адсорбент

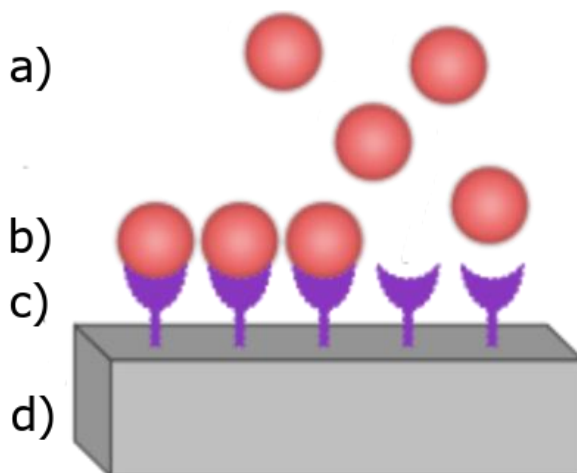


Рисунок 2 – химическая адсорбция

Ключевые характеристики химической адсорбции:

1. Сильное взаимодействие: хемосорбция включает формирование ковалентных и ионных связей между адсорбатом и адсорбентом, что приводит к крепкой связи между ними.
2. Значительное изменение энтальпии: выделение тепла при хемосорбции значительно, обычно в пределах от 40 до 400 кДж/моль, из-за формирования новых химических связей.
3. Однослойная адсорбция: ввиду того, что химическая адсорбция обычно ограничена активными центрами адсорбента – формируется только один слой из адсорбата.
4. Обычно необратима: в нормальных условиях, из-за силы химических связей, хемосорбцию нельзя обратить. Десорбция может произойти только при очень высокой температуре или при отдельных реакциях.
5. Лучше протекает при высокой температуре: хемосорбции нужна активирующая энергия, поэтому она протекает лучше при относительно высокой температуре.
6. Специфическая: хемосорбция протекает только на подходящих парах адсорбат-адсорбент.

Применения хемосорбции:

- Ингибирование коррозии (адсорбирующиеся ингибиторы коррозии)
- Газовые сенсоры
- Биологические сенсоры

Сравнение физической адсорбции и хемосорбции

В таблице 1 и на рисунке 3 представлено сравнение физической и химической адсорбций.

Таблица 1 – Сравнение физической и химической адсорбций

Признак	Физическая адсорбция	Хемосорбция
Связывающие силы	Силы Ван-дер-Ваальса	Химические связи
Молекулярные слои	Многослойная	Однослойная
Сила связи	Слабая	Сильная
Специфичность	Неспецифическая	Специфическая
Температура	Низкая	Высокая
Выделение тепла	Низкое	Высокое
Энергия активации	Не нужна	Нужна

Обратимость	Да	Нет
Зависит от	Адсорбата	Адсорбата и адсорбента

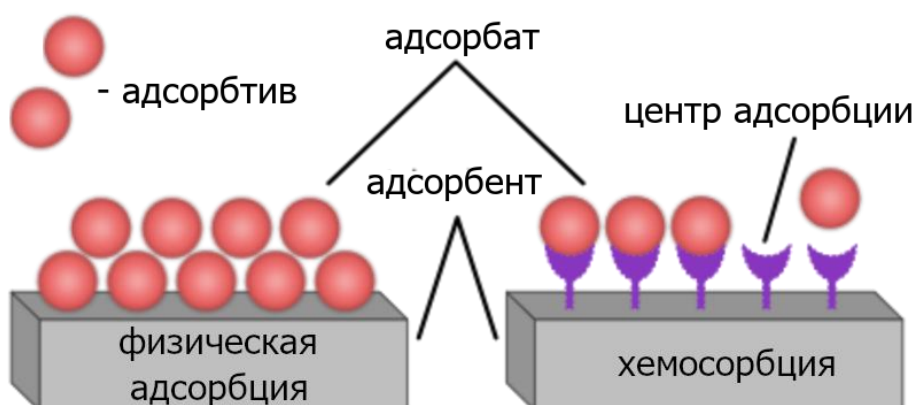


Рисунок 3 – Сравнение химической и физической адсорбций

Физическая и химическая адсорбция редко различаются явно. Обычно наблюдаются промежуточные варианты: основная часть адсорбтива связывается относительно слабо в рамках физической адсорбции, а небольшая часть связывается прочно благодаря химической адсорбции[2].

Адсорбция органических молекул на поверхности металлов

Адсорбция органических молекул на поверхности металлов и металл-содержащих соединений играет ключевую роль в разработке биосенсоров, наноматериалов, протезировании, нанoeлектронике, ингибировании коррозии и т. д.

Коррозия

Коррозия – разрушение металлов в результате взаимодействия с окружающей средой. В качестве примера можно привести кислородную коррозию железа в воде:



Гидроксид железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ является результатом коррозии железа. Его часто называют «ржавчиной».

Адсорбция органических молекул на поверхность металлов может как ингибировать, так и катализировать коррозию.

Катализация коррозии может происходить за счет:

- активации поверхности – адсорбированные органические молекулы изменяют электронную структуру металла, делая его более восприимчивым к окислению.
- ускорения переноса заряда – адсорбированные молекулы могут выступать в роли посредников в переносе электронов между металлом и окислителем.
- изменения свойств защитных слоев – органические молекулы могут изменять или разрушать защитные слои на поверхности металлов, увеличивая риск их коррозии.
- локального изменения кислотности – адсорбированные кислоты могут локально снижать кислотность у поверхности металла, усиливая его анодное растворение.

В качестве примера катализаторов коррозии можно привести вещества, выделяемые бактериями и мицелиальными грибами, такие как аммиак, сероводород, органические кислоты. Такой процесс называется биокоррозией и на его долю приходится примерно 20% всех случаев коррозии металлов[3].

Ингибировать коррозию можно за счет адсорбции на металл антикоррозионных ингибиторов. Такие ингибиторы, адсорбируясь на поверхность, образуют защитную пленку, которая блокирует доступ агрессивных частиц к металлу.

Примеры адсорбционных ингибиторов коррозии:

- Бензотриазол адсорбируется на поверхности меди и её сплавов, формируя хемосорбционный комплекс **Cu – ВТА**, который предотвращает окисление [4].
- Адсорбция на стали серосодержащих органических соединений ингибирует микологически инициируемую коррозию[3]

Биосенсоры

Биосенсоры — это аналитические устройства, которые используют биомолекулы (например, антитела, ферменты, ДНК, аптамеры) для селективного детектирования аналитов (биомаркеров, патогенов, токсинов). Адсорбция биомолекул на поверхности чувствительного элемента биосенсора (металлы, оксиды металлов, углеродные материалы) является ключевым процессом, определяющим чувствительность, селективность и стабильность устройства. В биосенсорах может использоваться как физическая, так и химическая адсорбция. Ее эффективность зависит от свойств поверхности, биомолекулы и условий среды.

Механизмы адсорбции в биосенсорах:

- На металлах:
 - Тиолы и дисульфиды образуют прочные ковалентные связи с золотом или серебром, формируя SAMs. Это позволяет точно контролировать ориентацию биомолекул (например, ДНК или антител).
 - Пример: Тиолированная ДНК на Au-электроре для детекции комплементарных последовательностей.
- На оксидах металлов:
 - Белки и пептиды адсорбируются через электростатические или водородные взаимодействия с гидроксильными группами поверхности.
 - Пример: Адсорбция ферментов на **TiO₂** для электрохимических биосенсоров.

Для последующего анализа адсорбированных биомолекул часто используется метод ППР – поверхностный плазмонный резонанс. Метод заключается в измерении показателя преломления на поверхности сенсорного чипа при взаимодействии аналита с биосенсором. Такие биосенсоры хорошо обнаруживают детектируемые молекулы, позволяют работать с

большим количеством соединений и с их разными концентрациями, производить измерения в реальном времени и проводить анализ без использования меток[5]. Пример ППР биосенсора изображен на рисунке 4.

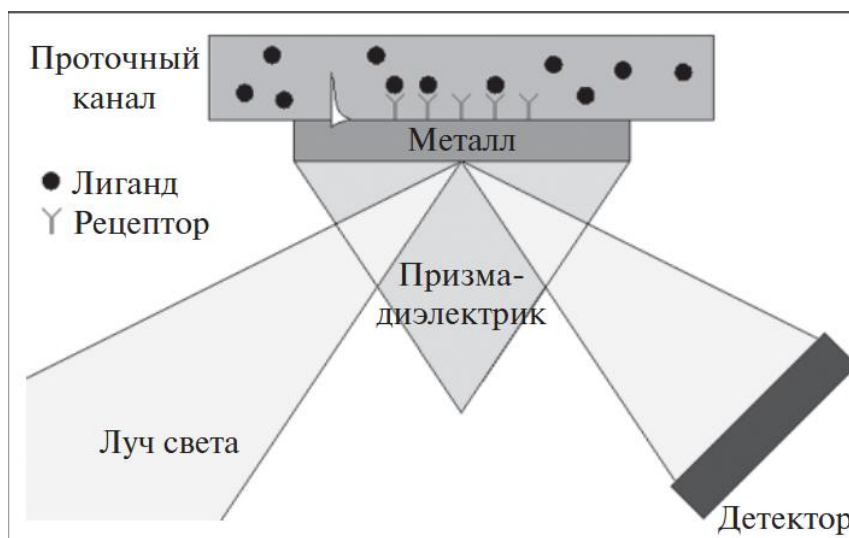


Рисунок 4 – ППР биосенсор[5]

Наноматериалы

Адсорбция на наноматериалах (металлических наночастицах, углеродных структурах, оксидах, 2D-материалах) определяет их функциональность в различных приложениях:

- Увеличение чувствительности:
 - Наноматериалы (например, наночастицы золота, графен, углеродные нанотрубки) имеют высокую удельную поверхность, что позволяет адсорбировать больше биомолекул или аналитов, усиливая сигнал биосенсора.
 - Пример: Адсорбция антител на золотых наночастицах увеличивает плотность активных центров, улучшая детекцию биомаркеров.
- Селективное связывание:
 - Адсорбция биомолекул (например, ДНК, пептидов) на функционализированных наноматериалах обеспечивает специфичность биосенсоров.
 - Пример: Тиолированная ДНК, адсорбированная на золотых наночастицах, селективно гибридизуется с комплементарной цепью.
- Стабилизация поверхности:

- Адсорбция молекул (например, полиэтиленгликоля, ингибиторов коррозии) предотвращает агрегацию наночастиц и защищает их от внешних воздействий.
- Пример: Адсорбция бензотриазола на медных наночастицах предотвращает коррозию в агрессивных средах.
- Усиление сигнала:
 - Наноматериалы, такие как AuNPs или графен, усиливают электрохимические, оптические или плазмонные сигналы благодаря адсорбции молекул.
 - Пример: Поверхностно-усиленная Рамановская спектроскопия (SERS) на золотых наночастицах, где адсорбированные молекулы дают усиленный сигнал.
- Каталитическая активность:
 - Адсорбция реагентов на наночастицах (Pt, Pd) ускоряет реакции, что используется в биосенсорах для детекции метаболитов (например, глюкозы).
 - Пример: Адсорбция глюкозы на платиновых наночастицах в электрохимическом биосенсоре.

Компьютерное моделирование адсорбции

Компьютерное моделирование адсорбционных процессов позволяет значительно сэкономить средства и время в сравнении с реальным физическим моделированием. Существует большое количество программ для моделирования. Как полностью коммерческих, так и с открытым исходным кодом[6].

Физическую адсорбцию можно относительно быстро смоделировать в достаточно больших масштабах методами классической молекулярной динамики в программных комплексах Amber (коммерческий продукт), GROMACS и OpenMM (продукты с открытым исходным кодом). Такое моделирование будет ограничено используемым силовым полем.

Для моделирования химической адсорбции классическая молекулярная динамика не подойдет, т. к. не позволяет моделировать химические реакции, которые происходят при хемосорбции. Можно использовать программы, основанные на теории квантового функционала плотности (DFT). Она реализована в Gaussian (коммерческий продукт) или GPAW (продукт с открытым исходным кодом).

Подробное сравнение OpenMM и GPAW представлено в таблице 2.

Таблица 2 – сравнение OpenMM и GPAW

Характеристика	OpenMM	GPAW
Метод	Классическая молекулярная динамика (силовые поля)	Теория функционала плотности (DFT, квантово-механический подход)
Типы систем	Большие биомолекулы (белки, ДНК), растворители, поверхности	Малые молекулы, поверхности металлов/оксидов, наноструктуры
Моделирование адсорбции	Физическая адсорбция	Физическая и химические адсорбция
Масштаб	Тысячи–сотни тысяч атомов	Десятки-сотни атомов

Примеры	Физическая адсорбция глицина в воде на поверхности меди за счет сил Ван-дер-Ваальса	Хемосорбция азота в вакууме на поверхности рубидия
Скорость	Быстрая	Медленная
Точность	Ограничена силовыми полями, нет квантовых эффектов	Высокая, ограничена вычислительными возможностями
Интерфейс	Python API, интеграция с GROMACS, AMBER	Python, интеграция с ASE

Моделирование адсорбции с применением DFT методов

Моделирование адсорбции на квантово-механическом уровне с применением DFT методов осуществляется путем оптимизации атомной системы. Эта оптимизация осуществляется за счет итеративной минимизации общей энергии системы. Итеративная минимизация энергии может осуществляться до локального минимума энергии или до глобального. Минимизировать энергию атомной системы до глобального минимума – значительно более сложная задача, чем минимизация до локального.

Среди методов оптимизации до локального минимума можно выделить 2 класса методов: методы с использованием Ньютоновской динамики и квазиньютоновские методы. Квазиньютоновские методы, используя силы, рассчитанные на каждом шагу, динамически обновляют гессиан, который описывает кривизну поверхности потенциальной энергии. Пример поверхности потенциальной энергии для молекулы воды изображен на рисунке [5].

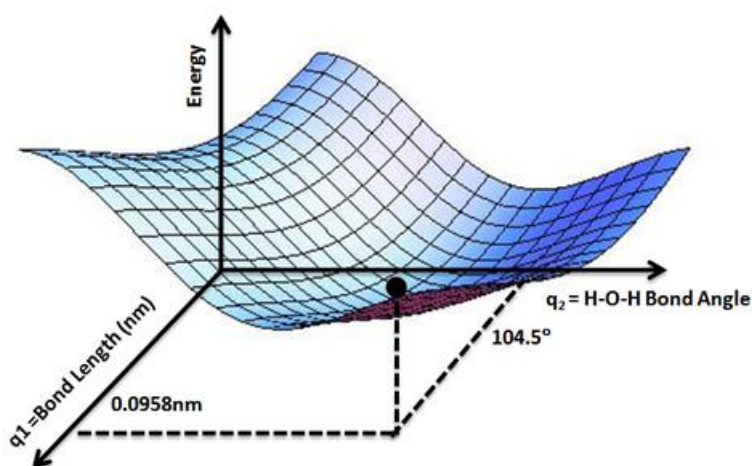


Рисунок 5 – поверхность потенциальной энергии для молекулы воды[7]

Существует большое количество различных методов оптимизации[8].

Методы оптимизации до локального минимума:

- ньютоновские методы
 - MDMin – модификация метода Стёрмера-Верле
 - FIRE[9]
- квазиньютоновские методы
 - BFGS
 - GPMIn[10]

Методы оптимизации до глобального минимума:

- Basin hopping[11]
- Minima hopping[12]

Общий алгоритм оптимизации атомных систем DFT методами:

1. Имеем набор координат атомов.
2. Рассчитываем энергию, её градиент и гессиан, применяя DFT метод.
3. Передаем градиент и гессиан в алгоритм оптимизации, который рассчитывает на основе полученных данных изменение координат.
4. Проверяем, насколько большой получился шаг. Если слишком большой – его можно уменьшить.
5. Совершаем шаг, т. е. изменяем координаты
6. Если достигнут критерий сходимости (например, градиент близок к нулю) – прекращаем оптимизацию и выдаем результат. Иначе – переходим к первому шагу.

Общий алгоритм подготовки системы и моделирования адсорбции:

1. Создание адсорбента и фиксация его нижних слоев. Оптимизация энергии и её сохранение как E_1 .
2. Создание адсорбтива, оптимизация энергии и её сохранение как E_2 .
3. Объединение адсорбента и адсорбтива в одну систему, размещение адсорбтива на определенном удалении от адсорбента и в определенном положении. От удаления и относительного расположения будет зависеть протекание хемосорбции. Оптимизация совместной системы и сохранение его энергии как E_{sys} .
4. Анализ результатов: расчет $E_{ads} = E_{sys} - (E_1 + E_2)$. Если получившаяся энергия не равна 0, то произошла хемосорбция и это её энергия. Также можно проанализировать изменение расстояния от адсорбтива до адсорбента.

Расположение адсорбента и адсорбтива

При моделировании адсорбции очень важно взаимное расположение адсорбента и адсорбтива. Для задания расположения важно правильно подобрать 3 параметра:

1. Расположение
 - a. Между атомами (bridge)
 - b. Над атомом (ontop)

2. Ориентация адсорбтива. Адсорбтив можно сориентировать относительно адсорбента различными способами. Например, метан (CH_4) может быть сориентирован 3 основными способами: так что 1, 2 или 3 атома водорода будут расположены ближе всего к поверхности адсорбента.
3. Расстояние между адсорбтивом и адсорбентом:
 - a. Если расстояние слишком большое, то никаких взаимодействий между адсорбтивом-адсорбентом не произойдет и состояние системы не изменится
 - b. Если расстояние слишком маленькое – вместо адсорбции молекулу оттолкнут от поверхности электростатические силы и принцип Паули

Библиотека GPAW

GPAW – это Python библиотека для молекулярного моделирования методом DFT (density-functional theory). Она основана на PAW-методе (Projector Augmented Wave) и атомном симуляционном окружении (ASE)[13].

Исходный код библиотеки открыт и лицензирован под GNU General Public License версии 3, что позволяет использовать этот код в любых целях, в том числе коммерческих. Так же возможна модификация исходного кода при условии предоставления всех изменений любому желающему[14].

Моделирование будем проводить квазиньютоновским методом оптимизации (*ase.optimize.QuasiNewton*)[8] с расчетом энергии на каждом шаге с помощью DFT метода PAW (*gpaw.PW*)[15]. Молекулы и поверхности будем создавать с помощью ASE (Atomic Simulation Environment)[16]. Визуализацию молекул и систем можно также выполнить с помощью ASE (*ase.visualization.view*).

Установка из репозитория Ubuntu

GPAW входит в репозиторий Ubuntu 24.04, поэтому его можно установить выполнив всего 2 команды:

```
sudo apt update
sudo apt install gpaw
```

После успешной установки можно проверить работу GPAW в обычном и параллельном режимах:

```
gpaw test
gpaw -P 4 test
```

Установка в виртуальное окружение с использованием pip

Если по какой-либо причине установка GPAW из репозитория операционной системы невозможна, либо нужна самая свежая версия библиотеки – можно установить GPAW с помощью пакетного установщика Python pip и ручной сборки библиотеки libxc. Такой способ установки рекомендуется в документации GPAW[18]. Однако, этот способ более трудоемкий.

Установку будем производить в домашнем каталоге текущего пользователя, перед установкой нужно обновить ссылки на пакеты в репозитории:

```
cd ~
sudo apt update
```

Далее установим:

- `python3-virtualenv` – для создания виртуального окружения
- `wget` - для загрузки файлов из интернета
- `tar` и `unzip` – для распаковки архивов
- `cmake` – для сборки программ из исходного кода

```
sudo apt install python3-virtualenv wget tar unzip cmake
```

После установки необходимых программ создадим виртуальное окружение. В него можно будет установить GPAW, не оказав влияния на системные Python библиотеки:

```
virtualenv .venv  
source .venv/bin/activate
```

Для работы GPAW необходима библиотека `libxc`, реализующая обменно-корреляционный функционал для DFT. Установим её, скачав исходный код из интернета и скомпилировав его:

```
wget https://gitlab.com/libxc/libxc/-/archive/6.2.2/libxc-6.2.2.zip  
unzip libxc-6.2.2.zip  
cd libxc-6.2.2  
cmake -H. -Bobjdir  
cd objdir  
make  
sudo make install  
cd ~
```

Также понадобится библиотека `libblas`, которая реализует базовые операции линейной алгебры. Её можно установить из репозитория Ubuntu:

```
sudo apt install libblas-dev
```

Теперь можно установить GPAW:

```
pip install gpaw
```

После успешной установки нужно установить датасеты для PAW метода и добавить их в переменную среды, чтобы у GPAW была возможность найти их[17]:

```
wget https://wiki.fysik.dtu.dk/gpaw-files/gpaw-setups-24.11.0.tar.gz  
tar -xvzf gpaw-setups-24.11.0.tar.gz  
echo "export GPAW_SETUP_PATH=~/.gpaw-setups-24.11.0" >> .bashrc  
source ~/.bashrc
```

На этом установка GPAW завершена. Можно убедиться в его работоспособности следующим образом:

```
source .venv/bin/activate
gpaw test
```

Установка GPAW в Google Colab

Установить GPAW в Jupyter Notebook в Google Colab можно с помощью следующих команд:

```
!apt install python3-mpi4py cython3 libxc-dev gpaw-data
!pip install ase gpaw
```

Моделирование адсорбции азота на поверхность рутидия

Рассмотрим компьютерное моделирование адсорбции азота (N_2) на поверхность рутения (**Ru**) в GPAW.

Для начала сгенерируем наночастицу рутения (куб с ребром в 2 атома). Это очень маленький размер куба и для научно значимых расчетов куб должен быть как минимум в 2 раза больше. Такой маленький размер был выбран, чтобы упростить систему и ускорить моделирование, т. к. квантово-химическое моделирование значительно усложняется с увеличением числа атомов в системе. Зафиксируем нижнюю часть куба, оптимизируем, используя DFT PAW метод и визуализируем результат (рис. 6):

```
from ase.build import hcp0001
from gpaw import GPAW, PW
from ase.constraints import FixAtoms
from ase.optimize import QuasiNewton
from ase.visualize import view

slab = hcp0001("Ru", size=(2, 2, 2), vacuum=5.0)
z = slab.positions[:, 2]
constraint = FixAtoms(mask=z < z.min() + 1.0)
slab.set_constraint(constraint)

slab.calc = GPAW(
    xc="PBE",
    mode=PW(350),
    kpts={"size": (4, 4, 1), "gamma": True},
    convergence={"eigenstates": 1e-6},
    txt="results/Ru_opt.txt",
)
dyn = QuasiNewton(slab, trajectory="results/Ru.traj")
dyn.run(fmax=0.05)
view(slab)
```

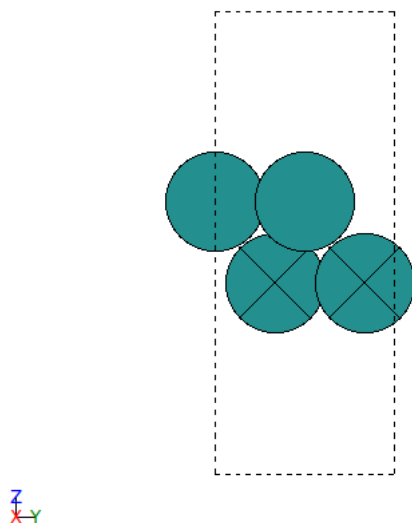


Рисунок 6 – наночастица рутения

Далее сгенерируем молекулу азота, расположим её в той-же периодической решетке, что и рутений и оптимизируем (рис. 7):

```
from gpaw import GPAW, PW
from ase import Atoms
from ase.io import read
from ase.optimize import QuasiNewton
from ase.visualize import view

slab = read("results/Ru.traj")

molecule = Atoms("2N", positions=[(0, 0, 0), (0, 0, 1.10)])
molecule.set_cell(slab.get_cell())
molecule.center()

molecule.calc = GPAW(xc="PBE", mode=PW(350), txt="results/N2_opt.txt")
dyn = QuasiNewton(molecule, trajectory="results/N2.traj")
dyn.run(fmax=0.05)
view(molecule)
```

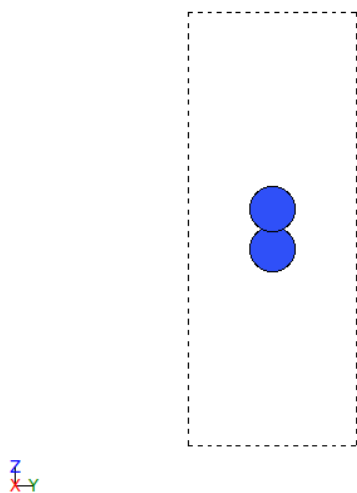


Рисунок 7 – молекула азота

Далее совместим оптимизированную молекулу азота и оптимизированную наночастицу рутения (рис. 8) и запустим моделирование адсорбции:

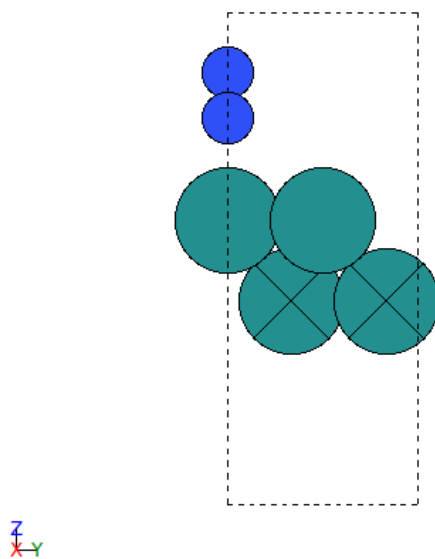


Рисунок 8 – система из молекулы азота и наночастицы рутения

```
from gpaw import GPAW, PW
from ase.io import read
from ase.optimize import QuasiNewton

slab = read("results/Ru.traj")
molecule = read("results/N2.traj")
```

```

slab_ads_center_pos = slab.positions[5]
center_atom_pos = molecule.positions[0]
molecule.set_positions(
    [
        position - center_atom_pos + slab_ads_center_pos
        for position in molecule.get_positions()
    ]
)
molecule.translate((0, 0, 2.5))

system = slab + molecule

system.calc = GPAW(
    xc="PBE",
    mode=PW(350),
    kpts={"size": (4, 4, 1), "gamma": True},
    convergence={"eigenstates": 1e-6},
    txt="results/system_opt.txt",
)
dyn = QuasiNewton(system, trajectory="results/system.traj", maxstep=0.02)
dyn.run(fmax=0.05)

```

Построим график изменения энергии системы и расстояния между ближайшими атомами азота и рутения в процессе оптимизации с помощью библиотеки matplotlib[19] – рисунок 9 и рисунок 10, а также визуализируем результат (исходный код в приложении 1):

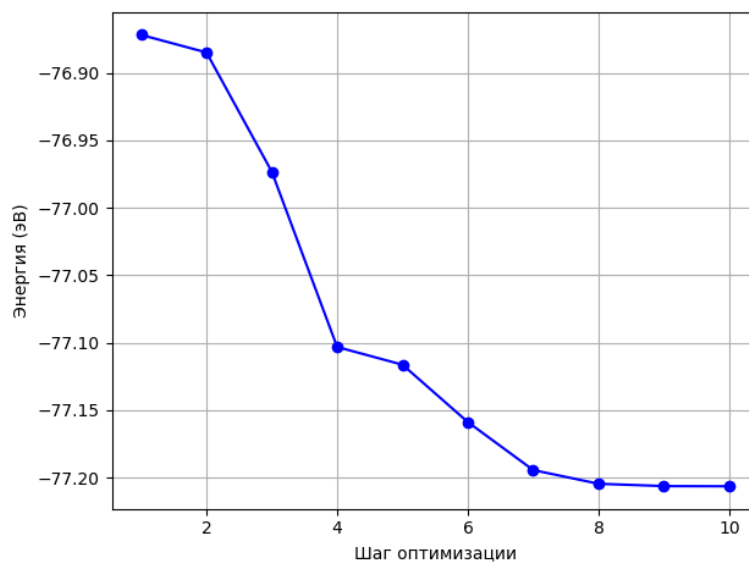


Рисунок 9 – изменение энергии системы в процессе оптимизации

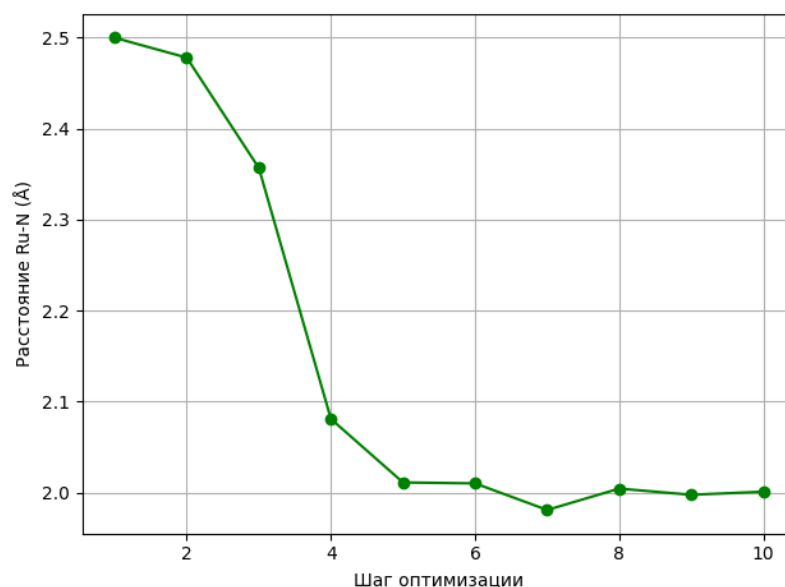


Рисунок 10 – изменение расстояния между N и Ru в процессе оптимизации

В результате моделирования системы молекула азота приблизилась к поверхности рутения. На рисунке 11 изображено начальное расположения рутения и азота (слева) и расположение после моделирования (справа). Изначальное расстояние – 2.5 ангстремов, после моделирования – 2 ангстрема. Т. е. молекула приблизилась на 0.5 ангстрема.

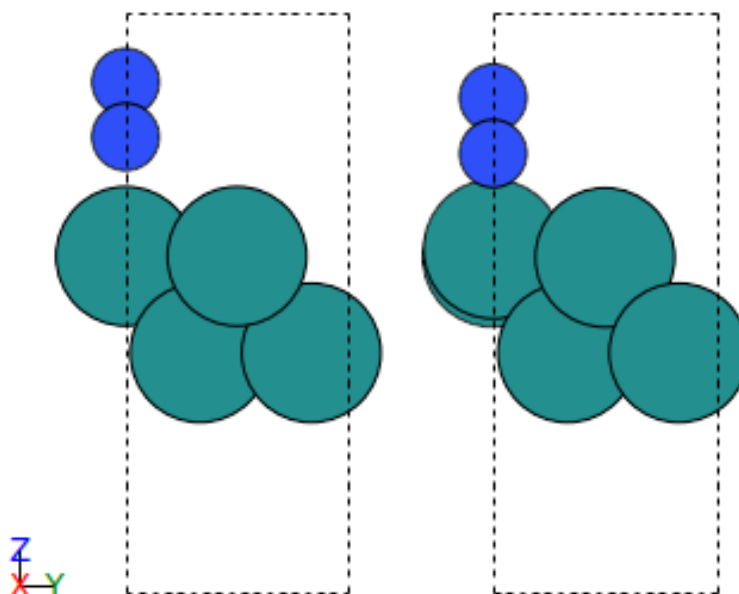


Рисунок 11 – адсорбция азота на рутений с начальным расстоянием 2.5 ангстремов.

При необходимости, с помощью визуализатора ASE можно наглядно посмотреть на действие периодической решетки (рис. 12). Она изображается в виде пунктирной линии.

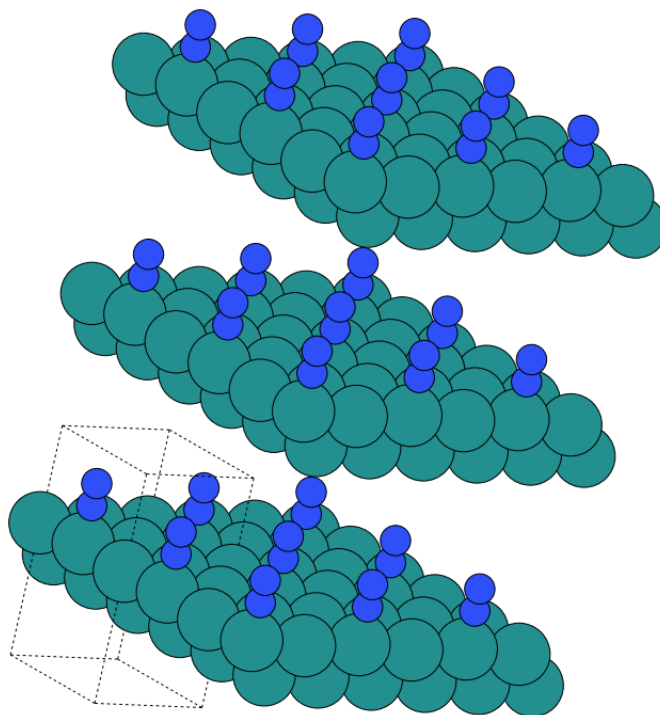


Рисунок 12 – визуализация действия периодической решетки

Посчитаем энергию адсорбции: для этого вычтем сумму энергии оптимизированной наночастицы рутения и молекулы азота из энергии оптимизированной системы:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{sys}} - (E_{\text{N}_2} + E_{\text{Ru}})$$

В результате получим 35 кДж/моль. Следовательно, произошла адсорбция молекулы азота на поверхность рутения.

Повторно смоделируем адсорбцию, отдалив молекулу азота на 3 ангстрема от поверхности рутения. В результате моделирования энергия системы изменилась на 0.4 кДж/моль, что означает отсутствие химических реакций. Расстояние также почти не изменилось – расстояние после моделирования 3.07 ангстрема. На рисунке 13 показаны состояния до и после моделирования с расстоянием 3 ангстрема.

Таким образом, адсорбция молекулы азота на поверхность рутения происходит на расстоянии примерно до 2.5 ангстремов.

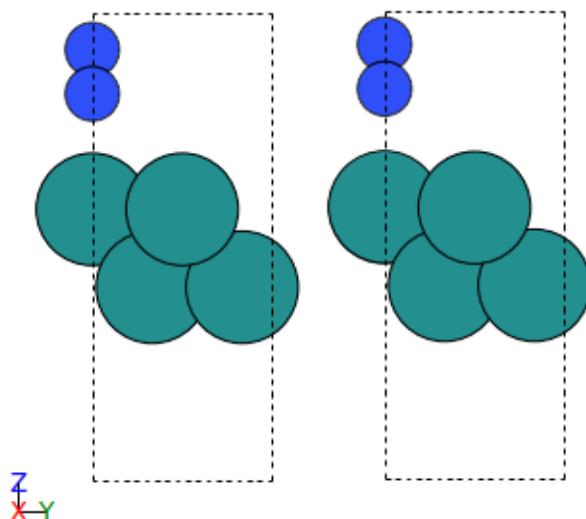


Рисунок 13 – отсутствие адсорбции азота на рутений при начальном расстоянии 3 ангстрема

Моделирование адсорбции метана на поверхность никеля

Аналогично с моделированием адсорбции азота на поверхность рутения, проведем моделирование адсорбции метана на поверхность никеля. Начальное состояние системы представлено на рисунке 14: молекула метана повернута атомом водорода к поверхности никеля 111. Нижний атом водорода находится на удалении 2.5 ангстрема от поверхности.

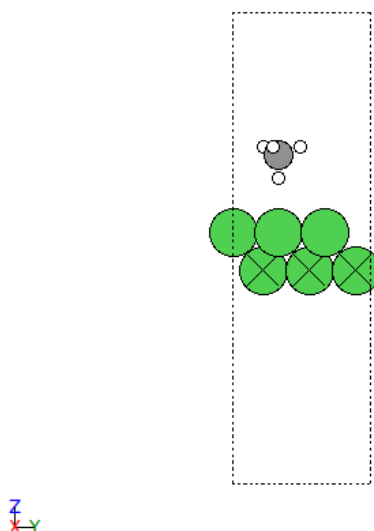


Рисунок 14 – начальное расположения метана над никелем

Т. к. система довольно большая запустим её оптимизацию в параллельном режиме, что позволит значительно сократить затраченное время, но также существенно увеличит нагрузку на процессор:

```
gpraw -P 6 python adsorption.py
```

Визуализация результата оптимизации представлена на рисунке 15: слева молекула до оптимизации, справа - после. На рисунке 16 представлена визуализация результата с повторением периодической решетки. На рисунках 17 и 18 представлены графики изменения энергии и расстояния между водородом и никелем в процессе оптимизации.

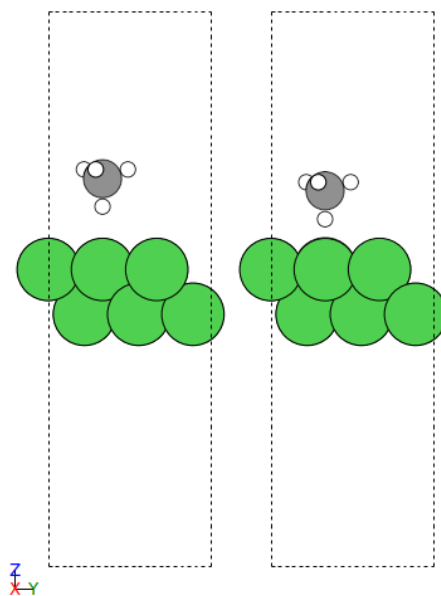


Рисунок 15 – результат оптимизации системы из метана и никеля

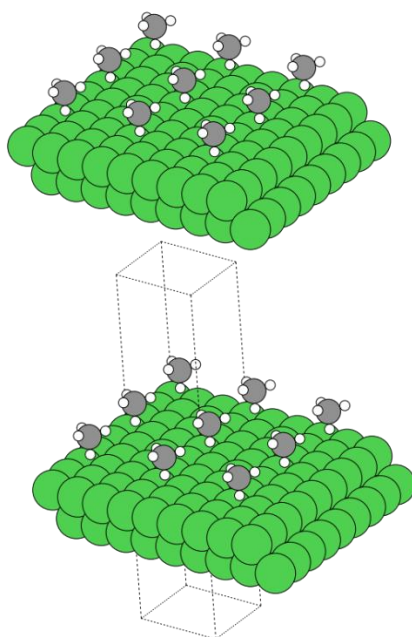


Рисунок 16 – результат оптимизации с повторением периодической решетки

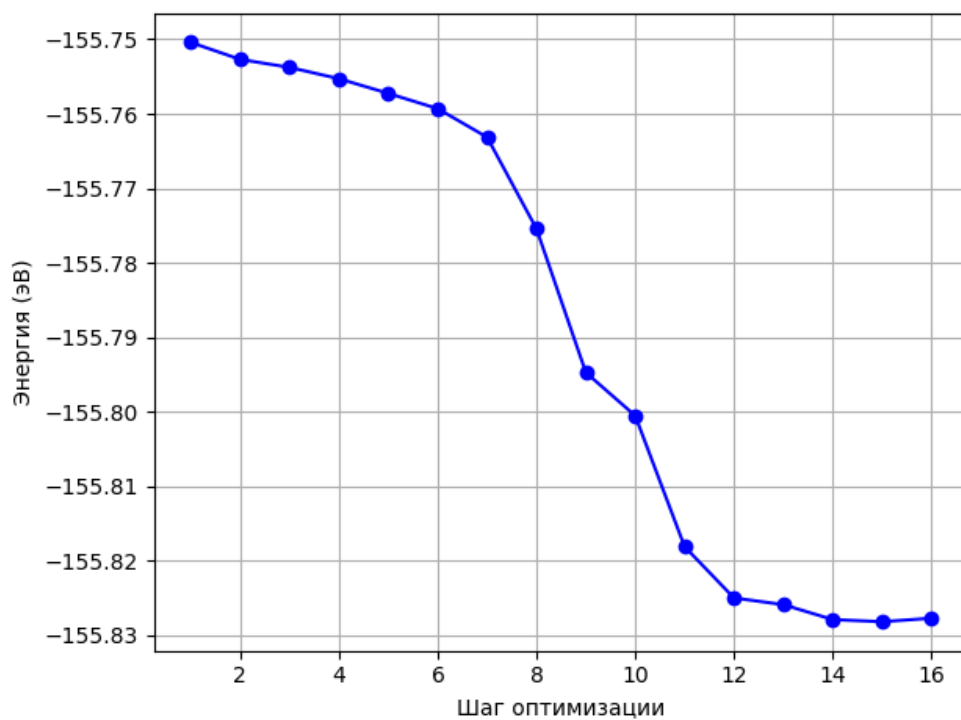


Рисунок 17 – график изменения энергии системы в процессе оптимизации

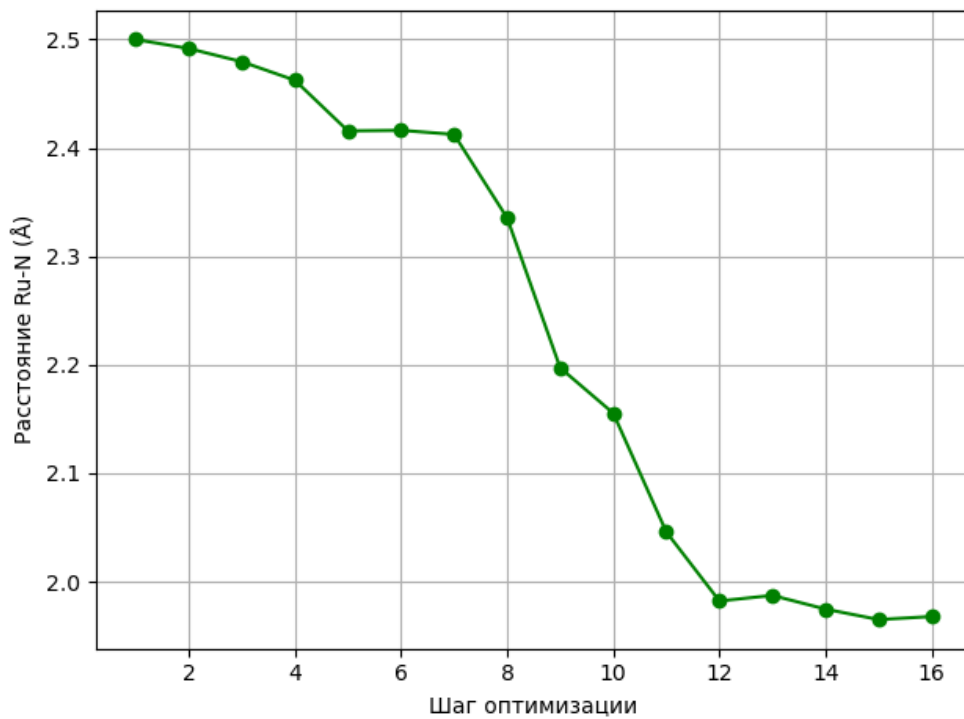


Рисунок 18 – график изменения расстояния между атомом водорода и никеля в процессе оптимизации

После оптимизации системы, расстояние от нижнего атома водорода до поверхности никеля стало равно 1.97 ангстремов. Т. е. молекула метана приблизилась к поверхности никеля на 5.03 ангстрема. Энергия адсорбции равна 22 кДж / моль, что говорит о том, что произошла физическая адсорбция метана на поверхность никеля.

Если расположить молекулу метана слишком близко к поверхности, то происходит её отталкивание от поверхности за счет электростатических сил и принципа Паули, но затем её улавливают силы Ван-дер-Ваальса и происходит физическая адсорбция. Дистанция и энергия адсорбции при таком моделировании примерно такие-же как и при адсорбции со сближением: 1.90 ангстремов и 22 кДж/моль. Результаты моделирования на рисунках 19 – 21.

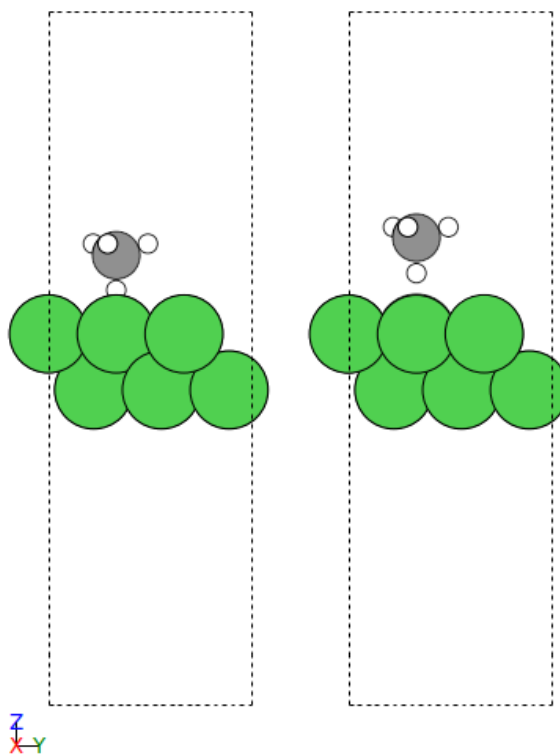


Рисунок 19 – отталкивание и последующая адсорбция молекулы метана

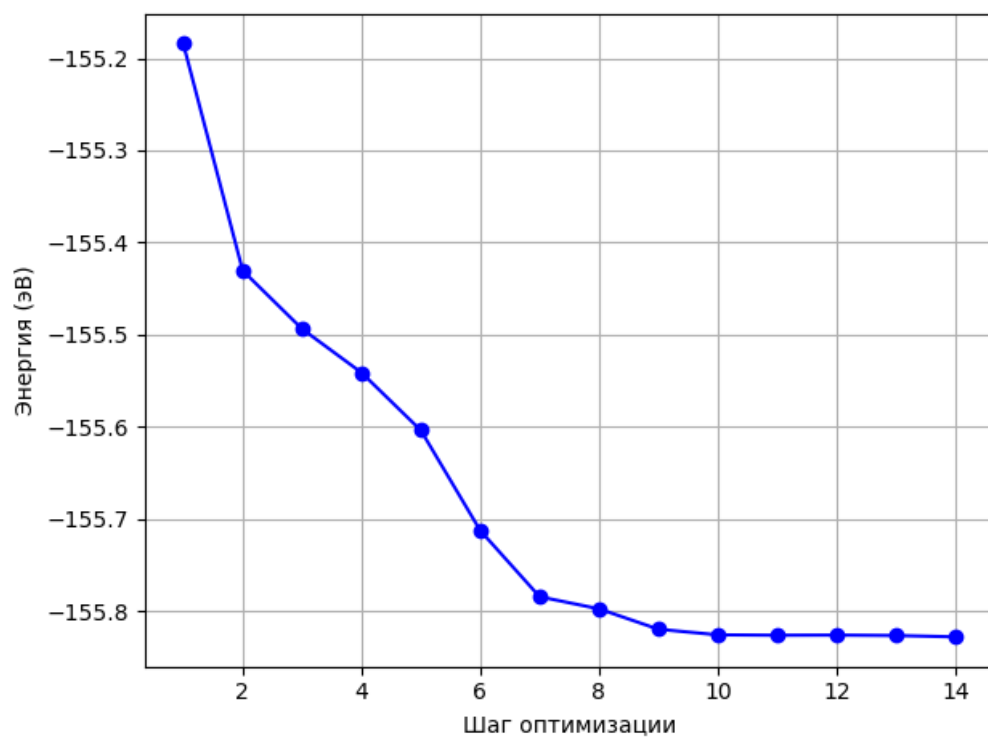


Рисунок 20 – график изменения энергии системы в процессе оптимизации

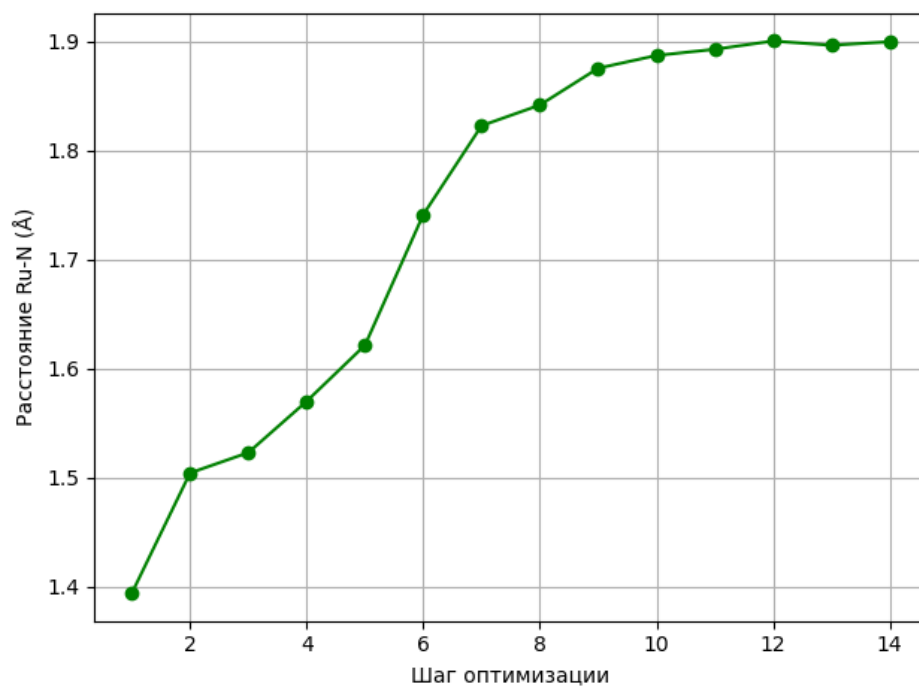


Рисунок 21 – график изменения расстояния между атомом водорода и никеля в процессе оптимизации

Библиотека OpenMM

OpenMM – это набор инструментов с открытым исходным кодом для молекулярных симуляций. Его можно использовать в качестве отдельной программы, библиотеки или среды для программирования. OpenMM можно интегрировать в код на Python, C, C++ и Fortran[20].

OpenMM выполняет моделирование, рассчитывая взаимодействия между атомами на каждом шаге с помощью специальных математических моделей, которые называются силовыми полями. Силовое поле используется для вычисления сил, действующих на атомы, чтобы моделировать их движение.

Установка OpenMM производится с помощью pip:

```
pip install openmm
```

Обычно моделирование системы в OpenMM выглядит следующим образом:

1. Создание или загрузка файла белка:
 - a. создать белок можно в программе Avogadro[<https://avogadro.cc/>]
 - b. загрузить белок можно из базы данных PDB RCSB[<https://www.rcsb.org/>]
2. Окружение его водой в периодической решетке
3. Выбор подходящих силовых полей для воды и молекулы белка
4. Запуск моделирования
5. Анализ результатов

Также можно автоматизировать процесс подготовки системы к моделированию, например с помощью CHARMM-GUI[21]. В числе прочего, CHARMM-GUI позволяет автоматически подготавливать моделирование адсорбции и предоставляет для этого подходящее силовое поле.

Моделирование адсорбции глицина на поверхность меди в воде

Проведем моделирование адсорбции глицина ($C_2H_5NO_2$) на поверхность меди (Cu) в водной среде.

Подготовим систему для моделирования в CHARMM-GUI. Подготовленная система представлена на рисунке 22. На рисунке атомы воды уменьшены, относительно других атомов, чтобы можно было увидеть пластинку меди и глицин. Глицин находится на границе периодической решетки, поэтому кажется, что он не помещен в воду. На самом деле его выступающая часть моделируется в воде с другой стороны куба.

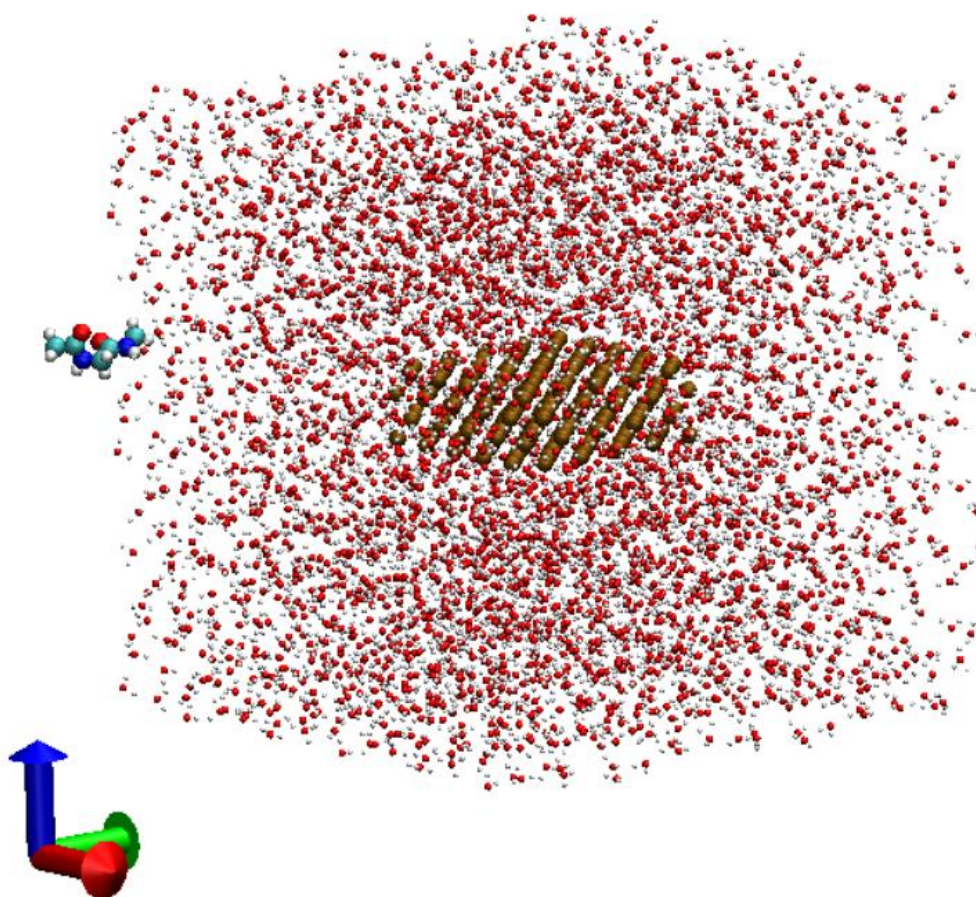


Рисунок 22 – подготовленная с помощью CHARMM-GUI система для моделирования с помощью OpenMM

Запуск моделирования производится путем выполнения файла README, предоставленного CHARMM-GUI. После завершения моделирования, можем наблюдать адсорбцию глицина на поверхность меди на рисунке 23 (визуализация в VMD) и на рисунке 24 (визуализация в ASE GUI), молекулы воды скрыты для лучшей визуализации.

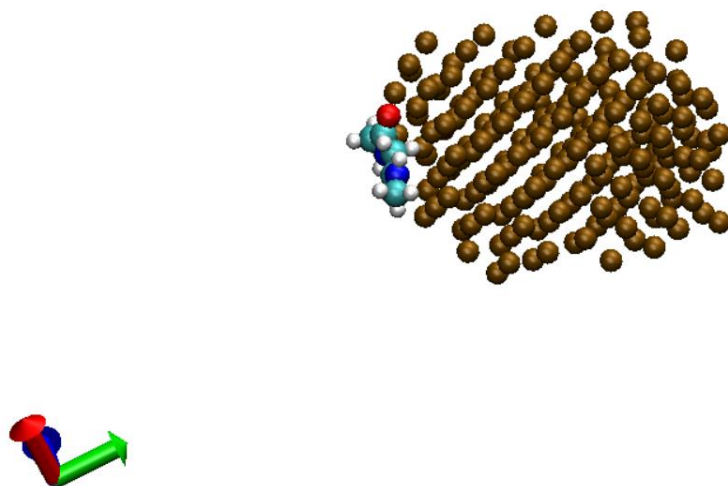


Рисунок 23 – адсорбция глицина на поверхность меди (VMD)

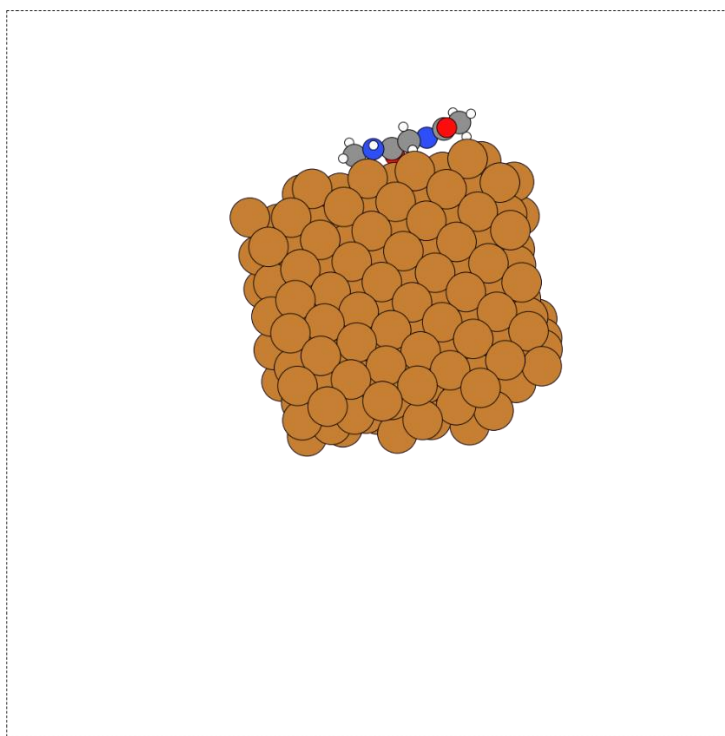


Рисунок 24 – адсорбция глицина на поверхность меди (ASE GUI)

Общее время моделирования – 10 нс. Температура при моделировании 300 К. Проанализируем результаты моделирования с помощью библиотеки MDTraj[22] и Matplotlib. Построим графики:

1. Среднего квадратичного отклонения структуры белка от исходного состояния – рисунок 25.
2. Количество атомов меди, расстояние от которых до белка ≤ 4 нм – рисунок 26.
3. Минимального расстояния от белка до меди – рисунок 27.

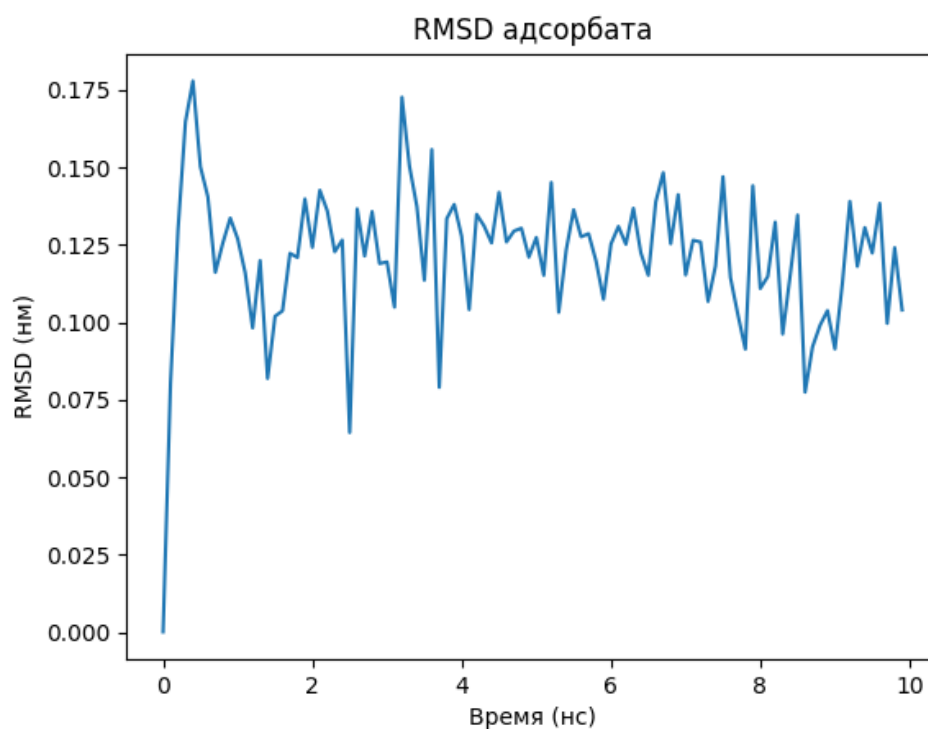


Рисунок 25 – среднее квадратичное отклонение структуры адсорбата от
исходного

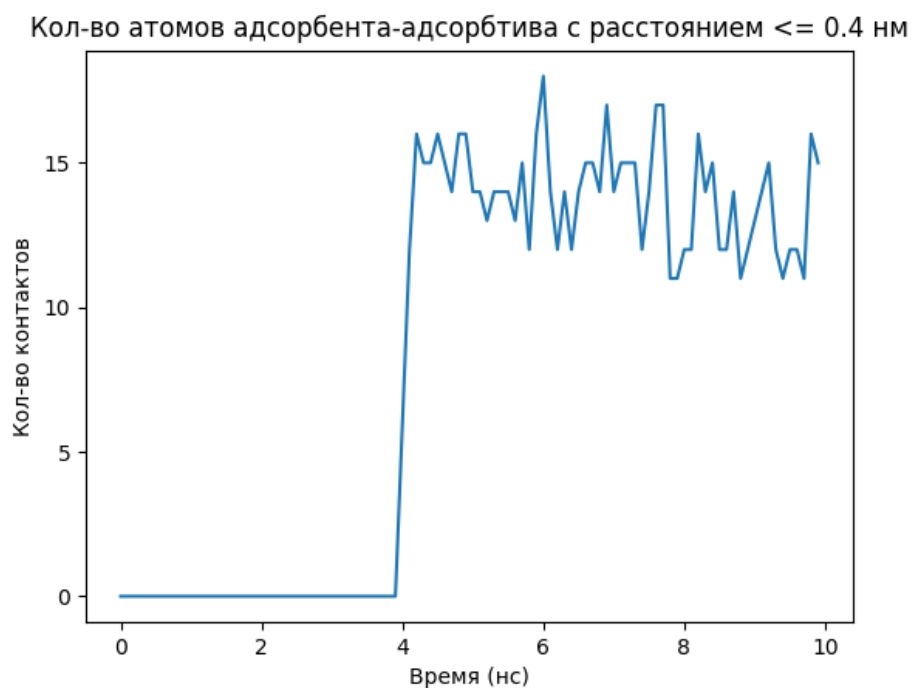


Рисунок 26 – количество атомов адсорбтива, расстояние от которых до адсорбата меньше заданного

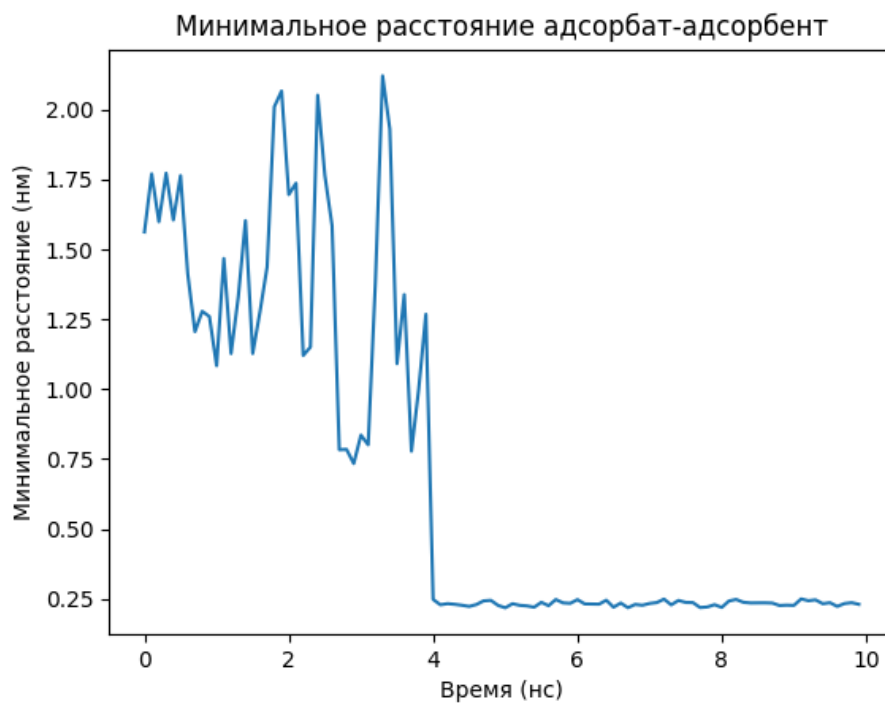


Рисунок 27 – минимальное расстояние между адсорбатом и адсорбентом

По графикам на рисунках 26 и 27 можно сделать вывод, что адсорбирование глицина на поверхность меди произошло через 4 нс после запуска моделирования. По графику на

рисунке 25 можно сделать вывод, что за все время моделирования белок был стабилен и адсорбция не повлияла на его структуру.

Построим также график изменения потенциальной энергии в момент адсорбции белка – рисунок 28.

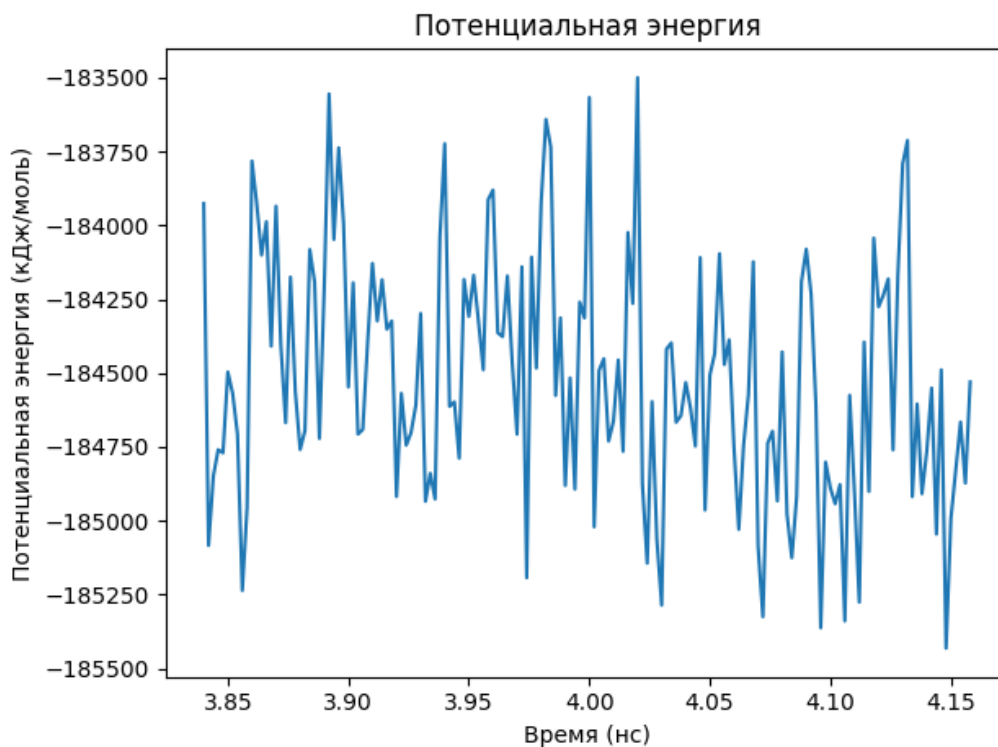


Рисунок 28 – потенциальная энергия системы в момент адсорбции белка

Каких-либо дополнительных выводов по графику потенциальной энергии сделать нельзя, т. к. её колебания слишком большие, а энергия физической адсорбции слишком низкая. Чтобы рассчитать энергию адсорбции, можно смоделировать белок глицина и пластинку меди в вакууме с применением DFT.

Полный исходный код анализа результатов моделирования, с помощью которого были построены графики и визуализирована адсорбция находится в приложении 2.

ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

В рамках выпускной квалификационной работы было проведено комплексное исследование процессов адсорбции, включая физическую и химическую адсорбцию, их механизмы и применение в различных областях.

Изучены основы физической адсорбции, обусловленной силами Ван-дер-Ваальса, и химической адсорбции, связанной с образованием химических связей между адсорбентом и адсорбатом. Проведено сравнение этих процессов, выявлены их ключевые различия и особенности. Особое внимание уделено адсорбции органических молекул на поверхности металлов, которая играет важную роль в разработке биосенсоров и наноматериалов, ингибиторов и катализаторов.

Значительная часть работы посвящена компьютерному моделированию адсорбции. Были рассмотрены основные принципы, методы и подходы в моделирование адсорбционных процессов, а также несколько программных комплексов для проведения моделирования.

С использованием методов теории функционала плотности (DFT) и библиотек ASE+GPAW были смоделированы процессы адсорбции азота на поверхность рубидия и метана на поверхность никеля. В результате моделирования адсорбции азота на рутений была получена энергия адсорбции 35 кДж/моль и минимальное расстояние между атомами адсорбата-адсорбента после адсорбции - 2 ангстрема. Моделирование адсорбции метана на никель показало, что энергия адсорбции равна 22 кДж/моль, а минимальное расстояние между атомами адсорбента-адсорбата после адсорбции – 1.97 ангстремов.

Также с применением библиотеки OpenMM проведено моделирование адсорбции глицина на поверхность меди в водной среде. В результате моделирования глицин адсорбировался на меди за 4 нс, минимальное расстояние между глицином и медью после адсорбции – 2.5 ангстрема. При этом, в результате адсорбции, структура глицина не была нарушена.

Дальнейшие исследования могут быть направлены на расширение спектра моделируемых систем и оптимизацию вычислительных подходов для повышения их эффективности и точности.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Адсорбция // В. Д. Ягдовский. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. — 216 с. : ил. — (Учебник для высшей школы).
2. С. И. Левченков физическая и коллоидная химия // Кафедра физической и коллоидной химии имени профессора В. А. Когана [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://www.physchem.chimfak.sfedu.ru/Source/PCC/Colloids_3.htm (дата обращения 15.04.2025)
3. Сикачина А. А. Адсорбция на стали серосодержащих органических соединений как основа ингибирования коррозии, микологически иницируемой // *Juvenis scientia*. 2016. №1.
4. Скрыпникова Екатерина Андреевна, Калужина Светлана Анатольевна, Провоторова Юлия Игоревна Ингибирующее действие бензотриазола на локальную активацию меди в щелочно-нитратном растворе при различных температурах // *Вестник российских университетов. Математика*. 2013. №5.
5. Д. А. Мамичев, И. А. Кузнецов, Н. Е. Маслова, М. Л. Занавескин Оптические сенсоры на основе поверхностного плазмонного резонанса для высокочувствительного биохимического анализа // *Молекулярная медицина*. 2012. №6
6. Calculators // Atomic Simulation Environment [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://wiki.fysik.dtu.dk/ase/ase/calculators/calculators.html> (дата обращения 15.04.2025)
7. File:Potential Energy Surface for Water.png // Wikimedia Commons [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Potential_Energy_Surface_for_Water.png (дата обращения 15.04.2025)
8. Structure optimization // Atomic Simulation Environment [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://wiki.fysik.dtu.dk/ase/ase/optimize.html> (дата обращения 15.04.2025)
9. Bitzek, E., Koskinen, P., Gähler, F., Moseler, M., & Gumbusch, P. (2006). Structural Relaxation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 97, 170201.
10. Río, E., Mortensen, J., & Jacobsen, K. (2019). Local Bayesian optimizer for atomic structures. *Phys. Rev. B*, 100, 104103.

11. Wales, D., & Doye, J. (1997). Global Optimization by Basin-Hopping and the Lowest Energy Structures of Lennard-Jones Clusters Containing up to 110 Atoms. The Journal of Physical Chemistry A, 101(28), 5111-5116.
12. Goedecker, S. (2004). Minima hopping: An efficient search method for the global minimum of the potential energy surface of complex molecular systems. The Journal of Chemical Physics, 120(21), 9911-9917.
13. GPAW: DFT and beyond within the projector-augmented wave method // GPAW [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://gpaw.readthedocs.io/> (дата обращения 15.04.2025)
14. A Quick Guide to GPLv3 // GNU Operating System [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.gnu.org/licenses/quick-guide-gplv3.html> (дата обращения 15.04.2025)
15. Introduction // GPAW [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://gpaw.readthedocs.io/documentation/basic.html> (дата обращения 15.04.2025)
16. Atomic Simulation Environment // Atomic Simulation Environment [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://wiki.fysik.dtu.dk/ase/> (дата обращения 15.04.2025)
17. Atomic PAW Setups // GPAW [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://gpaw.readthedocs.io/setups/setups.html> (дата обращения 15.04.2025)
18. Installation // GPAW [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://gpaw.readthedocs.io/install.html> (дата обращения 15.04.2025)
19. Matplotlib: Visualization with Python // Matplotlib [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://matplotlib.org/> (дата обращения 15.04.2025)
20. OpenMM // OpenMM [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://openmm.org/> (дата обращения 15.04.2025)
21. CHARMM-GUI // CHARMM-GUI [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.charmm-gui.org/> (дата обращения 15.04.2025)
22. MDTraj // MDTraj [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.mdtraj.org> (дата обращения 15.04.2025)

ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Анализ результатов моделирования адсорбции в ASE+GPAW

```
from ase.visualize import view
from ase.io import read
import matplotlib.pyplot as plt

result_trajs = read("results/system.traj", index=":")
view(result_trajs[0])
view(result_trajs[-1])

ch4 = read("results/Ru.traj")
ni = read("results/N2.traj")

e_ev = result_trajs[-1].get_potential_energy() - (
    ch4.get_potential_energy() + ni.get_potential_energy()
)
e_kj_mol = e_ev * 1.602176634e-19 * 1e-3 * 6.02214076e23
print("Adsorption energy:", e_kj_mol, "kJ/mol")

plt.plot(
    range(1, len(result_trajs) + 1),
    [traj.get_potential_energy() for traj in result_trajs],
    marker="o",
    linestyle="-",
    color="b",
)
plt.xlabel("Шаг оптимизации")
plt.ylabel("Энергия (эВ)")
plt.grid(True)
plt.tight_layout()
plt.show()

plt.clf()

plt.plot(
    range(1, len(result_trajs) + 1),
    [traj.get_distance(5, 8) for traj in result_trajs],
    marker="o",
    linestyle="-",
    color="g",
)
```

```
)  
plt.xlabel("Шаг оптимизации")  
plt.ylabel("Расстояние Ru-N (Å) ")  
plt.grid(True)  
plt.tight_layout()  
plt.show()
```

ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Анализ результатов моделирования адсорбции в OpenMM

```
import mdtraj as md
import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np
from ase.io.trajectory import Trajectory
from ase import Atoms

s = md.load(
    filename_or_filenames=[
        "../step6_1.dcd",
        "../step6_2.dcd",
        "../step6_3.dcd",
        "../step6_4.dcd",
        "../step6_5.dcd",
        "../step6_6.dcd",
        "../step6_7.dcd",
        "../step6_8.dcd",
        "../step6_9.dcd",
        "../step6_10.dcd",
    ],
    top="../step4_input.pdb",
)

def fix_time(s):
    k = 0
    for i in range(0, len(s.time)):
        s.time[i] = (s.time[i] + 10 * k) * 100
        if (i + 1) % 10 == 0:
            k += 1

def select_and_convert_to_traj(fname: str, select_command: str) -> None:
    stripped_s = s.atom_slice(s.topology.select(select_command))
    traj = Trajectory(fname, "w")
    symbols = [atom.element.symbol for atom in stripped_s.topology.atoms]
    for xyz in stripped_s.xyz:
        atoms = Atoms(
            symbols=symbols,
```

```

        positions=[
            # Convert nm to Å
            xyz * 10
            for xyz in xyz
        ],
    )
    atoms.set_cell([48.47, 48.47, 48.47])
    atoms.set_pbc([True, True, True])
    traj.write(atoms)
traj.close()

def extract_potential_energy() -> list[float]:
    energies_agg: list[float] = []
    for i in range(1, 10 + 1):
        fname = f"step6_{i}.out"
        with open(f"../{fname}", "r") as f:
            data = f.read()
            clear_data = data.split("\n")[8:]
            energies_agg += [float(row.split("\t")[3]) for row in clear_data if
row]
    return energies_agg

def plot_adsorbate_rmsd():
    adsorbate_indices = s.topology.select("resname GLY")

    rmsd = md.rmsd(s, s[0], atom_indices=adsorbate_indices)

    plt.plot([t / 1000 for t in s.time], rmsd)
    plt.xlabel("Время (нс)")
    plt.ylabel("RMSD (нм)")
    plt.title("RMSD адсорбата")
    plt.show()

    plt.clf()

def plot_shortest_distance():
    adsorbate_indices = s.topology.select("resname GLY")
    adsorbent_indices = s.topology.select("resname ICUM")

```

```

pairs = [[i, j] for i in adsorbate_indices for j in adsorbent_indices]
distances = md.compute_distances(
    s, pairs, periodic=True
)
min_distances = np.min(distances, axis=1)

plt.plot([t / 1000 for t in s.time], min_distances)
plt.xlabel("Время (нс)")
plt.ylabel("Минимальное расстояние (нм)")
plt.title("Минимальное расстояние адсорбат-адсорбент")
plt.show()

plt.clf()

def plot_cutoff_distance():
    adsorbate_indices = s.topology.select("resname GLY")
    adsorbent_indices = s.topology.select("resname ICUM")

    cutoff = 0.4 # nm
    contacts = []
    for frame in s:
        neighbors = md.compute_neighbors(
            frame,
            cutoff,
            query_indices=adsorbate_indices,
            haystack_indices=adsorbent_indices,
            periodic=True,
        )
        n_contacts = len(neighbors[0])
        contacts.append(n_contacts)

    plt.plot([t / 1000 for t in s.time], contacts)
    plt.xlabel("Время (нс)")
    plt.ylabel("Кол-во контактов")
    plt.title(f"Кол-во атомов адсорбента-адсорбтива с расстоянием <= {cutoff} нм")
    plt.locator_params(axis="y", integer=True, tight=True)
    plt.show()

plt.clf()

```

```

def plot_potential_energy(potential_energies):
    t = [i * 2 / 1000 for i in range(0, len(potential_energies))]
    l, r = 1920, 2080
    t, potential_energies = t[l:r], potential_energies[l:r]
    plt.plot(t, potential_energies)
    plt.xlabel("Время (нс)")
    plt.ylabel("Потенциальная энергия (кДж/моль)")
    plt.title("Потенциальная энергия")
    plt.tight_layout()
    plt.show()

    plt.clf()

fix_time(s)

select_and_convert_to_traj(
    fname="result_stripped.traj", select_command="resname GLY or resname ICUM"
)

plot_adsorbate_rmsd()
plot_shortest_distance()
plot_cutoff_distance()

plot_potential_energy(extract_potential_energy())

```