

**Компьютерное
моделирование
полимерных систем**

**Иванов Виктор Александрович
доцент, к.ф.-м.н.**

План доклада

- Краткий обзор систем и методов моделирования
- Актуальные в настоящее время задачи (связь с экспериментом)
- Постановки задач для дипломных работ

Основная мысль

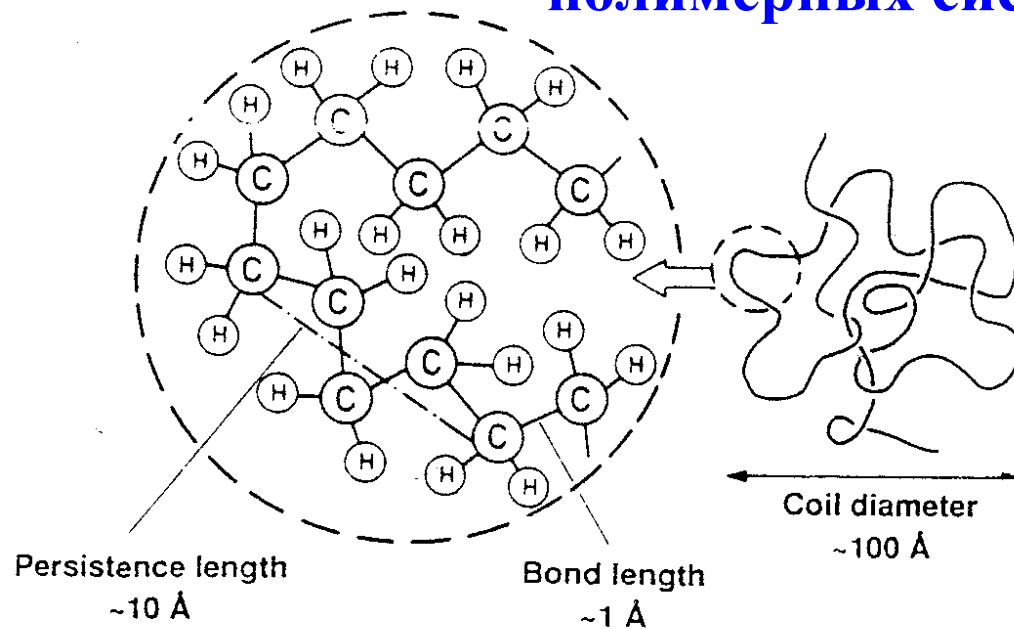
Есть интересные задачи.

Есть финансирование.

Нужны ответственные, аккуратные и исполнительные студенты.

Любая компьютерная программа длиной более 200 строк содержит как минимум одну ошибку.

Пространственные и временные масштабы в полимерных системах.



Пространственные масштабы:

- 1) длина С-С связи - 1 Å
- 2) сегмент Куна - 10 Å
- 3) размер цепи как целого - 100 Å
- 4) корреляционная длина - 1000 - 10000 Å (коллективные явления)

Временные масштабы:

- 1) характерное время колебания С-С и С-Н связей - 10^{-14} сек
- 2) время перехода "транс-гош" - 10^{-11} сек
- 3) время релаксации цепи как целого - 10^{-8} или 10^{-5} сек
- 4) время глобальной перестройки структуры - 1 сек или больше

Универсальные и неуниверсальные свойства полимерных систем.

Универсальные - только связность мономерных звеньев в цепь играет роль (например, зависимость размера цепи как целого и времени релаксации от длины цепи).

Неуниверсальные - зависящие от деталей химической структуры (например, механизм гибкости, локальная динамика).

$$R_g^2 = \sigma^2 N^{2\nu} \quad - \text{квадрат радиуса инерции цепи}$$

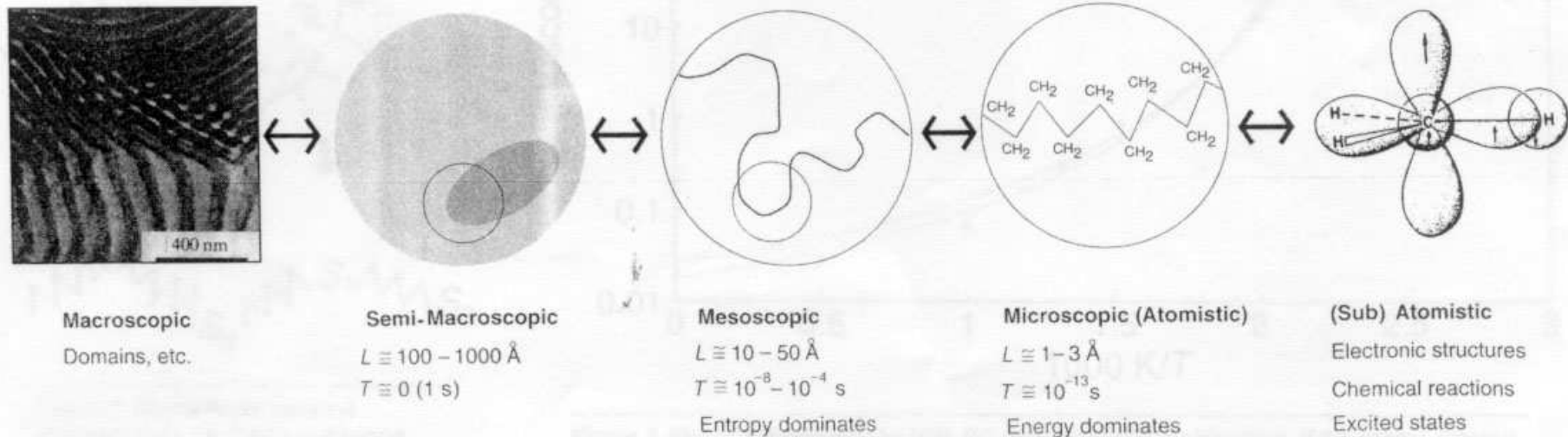
$$\tau_R = \tau_1 N^2 \quad - \text{максимальное время релаксации в модели Рауза (динамика коротких цепей в расплаве)}$$

$$\tau_{tube} = \tau^* N^3 \quad - \text{время релаксации в модели трубки (динамика длинных цепей в расплаве)}$$

Показатели степени для N - универсальные величины.

σ , τ^* , τ_1 - неуниверсальные (содержат все детали химического строения)

Challenges in Molecular Simulations: Bridging the time and length-scale gap



K.Kremer, F.Mueller-Plathe, MRS Bulletin, March 2001, p.205.

**Elasticity theory, mechanics,
electrodynamics of continuous
media, fluid mechanics, FEM**

**Coarse-
grained
models**

**Molecular
mechanics**

**Quantum
chemistry**

phenomenological models:

density profiles +

some equations (diffusion, SCF)

microscopic models:

geometry of structural units +

interaction potential

Mapping from atomistic to mesoscopic models and back?

And from mesoscopic to macroscopic?

Общий обзор моделей и методов компьютерного моделирования полимерных систем.

От квантовохимических расчетов *ab initio* к огрубленным молекулярно-динамическим моделям.

Краткий обзор для понимания места и значения точных и грубых моделей.

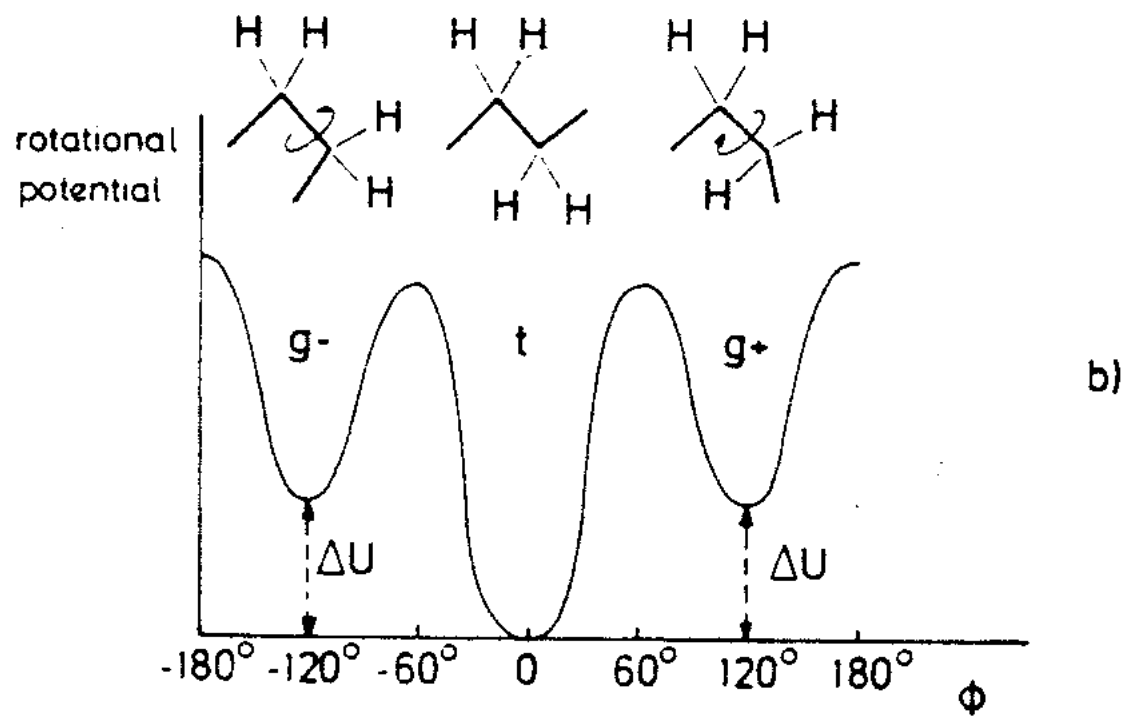
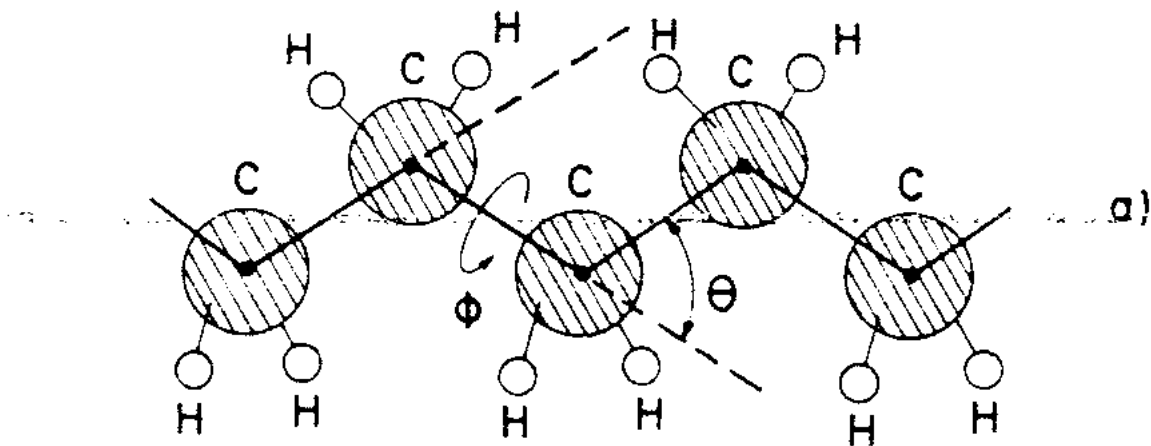
1) Прямой путь ("в лоб").

Лучше всего было бы рассчитать все свойства (причем как статические, так и динамические!) нужного нам полимерного материала из первых принципов (*ab initio*). Развитие квантовой механики позволяло (но только в принципе!) сделать это уже начиная с 1930-ых или 40-ых годов. Практическое осуществление крайне затруднительно даже сейчас.

Чуть более "кривой" путь:

2) *Explicit atom model* (явный учет всех атомов).

Упрощение: рассматриваем только атомный скелет молекул и заменяем явный учет окружающих ядро электронов на эффективное межатомное взаимодействие, которое моделируется с помощью простого эмпирического потенциала (*force field*). Такой подход к расчету молекулярной структуры называется молекулярной механикой, а его динамическое расширение - молекулярной динамикой.



Гамильтониан такой модели записывается в виде:

$$U = U_{\text{валент.}} + U_{\text{невалент.}}$$

$$U_{\text{валент.}} = \sum_{\langle ij \rangle} u_{ij}^{\text{bond}} + \sum_{\langle ijk \rangle} u_{ijk}^{\text{angle}} + \sum_{\langle ijkl \rangle} u_{ijkl}^{\text{torsion}}$$

$$U_{\text{невалент.}} = \sum_{i < j} \left(u_{ij}^{\text{отталки.}} + u_{ij}^{\text{притяж.}} + u_{ij}^{\text{кулон.}} \right)$$

$$u_{ij}^{\text{bond}} = k_{ij}^{b1} (\delta b_{ij})^2 + k_{ij}^{b2} (\delta b_{ij})^3 + \dots \quad \delta b_{ij} = b_{ij} - b_0$$

$$u_{ijk}^{\text{angle}} = k_{ijk}^{\theta1} (\delta \theta_{ij})^2 + k_{ijk}^{\theta2} (\delta \theta_{ij})^3 + \dots \quad \delta \theta_{ij} = \theta_{ij} - \theta_0$$

или можно вместо $\delta \theta$ использовать $\cos \theta - \cos \theta_0$

$$u_{ijkl}^{\text{torsion}} = \sum_{m=0}^{\infty} k_{ijkl}^{\varphi, m} \cos(m \varphi_{ijkl}); \text{ реально берут сумму до } m = 5$$

Иногда учитывают еще слагаемые от перекрестных взаимодействий, например

$$u_{ij,ijk}^{bond-angle} = k_{ij,ijk}^{b,\theta} \delta b_{ij} \delta \theta_{ijk}$$

$$u_{ij}^{отталк.} \sim A e^{-ar}$$

- силы отталкивания за счет перекрытия электронных оболочек

$$\sim \frac{A}{r^n}; \quad 9 \leq n \leq 12$$

$$u_{ij}^{притяж.} \sim B \left(\frac{1}{r^6} + \frac{b}{r^8} + \dots \right)$$

- силы Ван-дер-Ваальса (наведенные диполи, наведенные квадруполь)

$$u_{ij}^{кулон.} \sim \frac{1}{r}$$

Константы взаимодействия берутся из таблиц (их определяют на основе обработки экспериментальных данных по рассеянию света, рентгеновских лучей и т.д.)

Метод молекулярной динамики.

Уравнения движения и их решение.

Запись уравнений движения. Законы сохранения.

Исходная система уравнений движения сохраняет суммарный полный линейный и угловой моменты, энергию (если нет явной зависимости гамильтониана от времени), а также обратима во времени.

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{\vec{r}}_i = \frac{\vec{p}_i}{m_i} \\ \dot{\vec{p}}_i = \vec{f}_i = -\frac{\partial U}{\partial \vec{r}_i} \end{array} \right.$$
$$\vec{P} = \sum_i \vec{p}_i; \quad \vec{L} = \sum_i \vec{r}_i \times \vec{p}_i$$
$$\frac{\partial H}{\partial t} = 0 \quad \Rightarrow \quad \dot{H} = \frac{dH}{dt} = 0$$

Разностная схема
Верле в скоростной
форме.

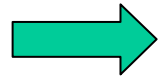
$$\vec{r}_{n+1} = \vec{r}_n + \vec{v}_n \Delta t + \frac{1}{2} \vec{a}_n (\Delta t)^2$$
$$\vec{v}_{n+1} = \vec{v}_n + \frac{1}{2} (\vec{a}_n + \vec{a}_{n+1}) \Delta t$$

Метод Монте-Карло

Алгоритм.

1. Случайно (по какому-либо правилу) выбираем частицу (i).
2. Даем пробное смещение.
3. Рассчитываем $\Delta U = U_{new} - U_{old}$.
4. Если $\Delta U \leq 0$, то принимаем шаг.
5. Если $\Delta U > 0$, то вычисляем $R = \exp\left(-\frac{\Delta U}{kT}\right)$ и выбираем
 - (a) $\xi \leq R$ — принять шаг. случайное ξ , $\xi \in [0, 1]$
 - (b) $\xi > R$ — оставить старую конфигурацию.
6. Вернуться на пункт 1.

Проблемы прямого и "полу-прямого" пути: можно рассматривать только очень короткие времена и малые пространственные масштабы.

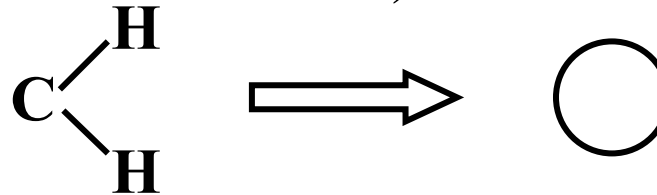


Дальнейшее упрощение:

3) United atom model

(одно мономерное звено представляет собой небольшую группу атомов, при этом все атомы углерода учитываются явно).

CH_2 -- представить в виде одного шарика



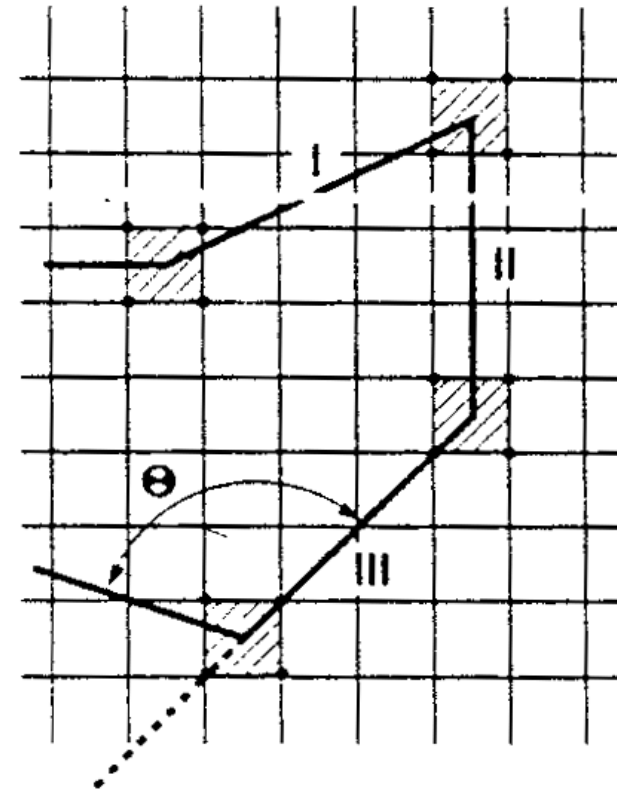
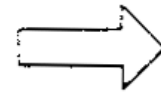
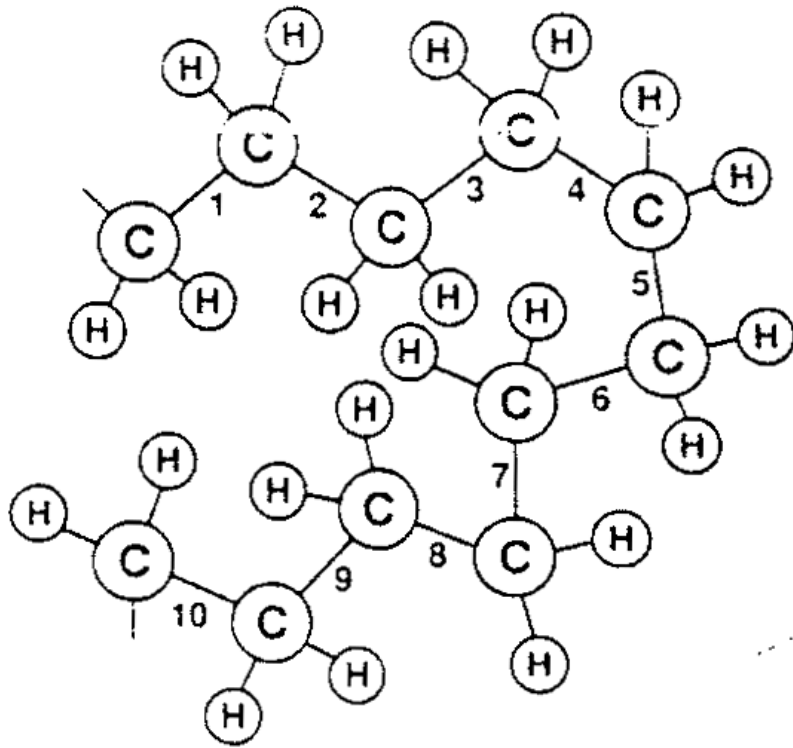
Гамильтониан: примерно такие же вклады (коэффициенты - другие).

Замечания:

- 1) в молекуле полиэтиленоксида, например, выделяют 4 разных по свойствам атома Н, в зависимости от того, какой атом находится вблизи от него, О или С);
- 2) группы CH_2 и CH_3 могут тоже иметь разные свойства (в зависимости от их окружения);
- 3) информация о константах взаимодействия извлекается из экспериментальных данных (например, из экспериментов по рассеянию света).

Coarse-grained models (огрубленные модели):

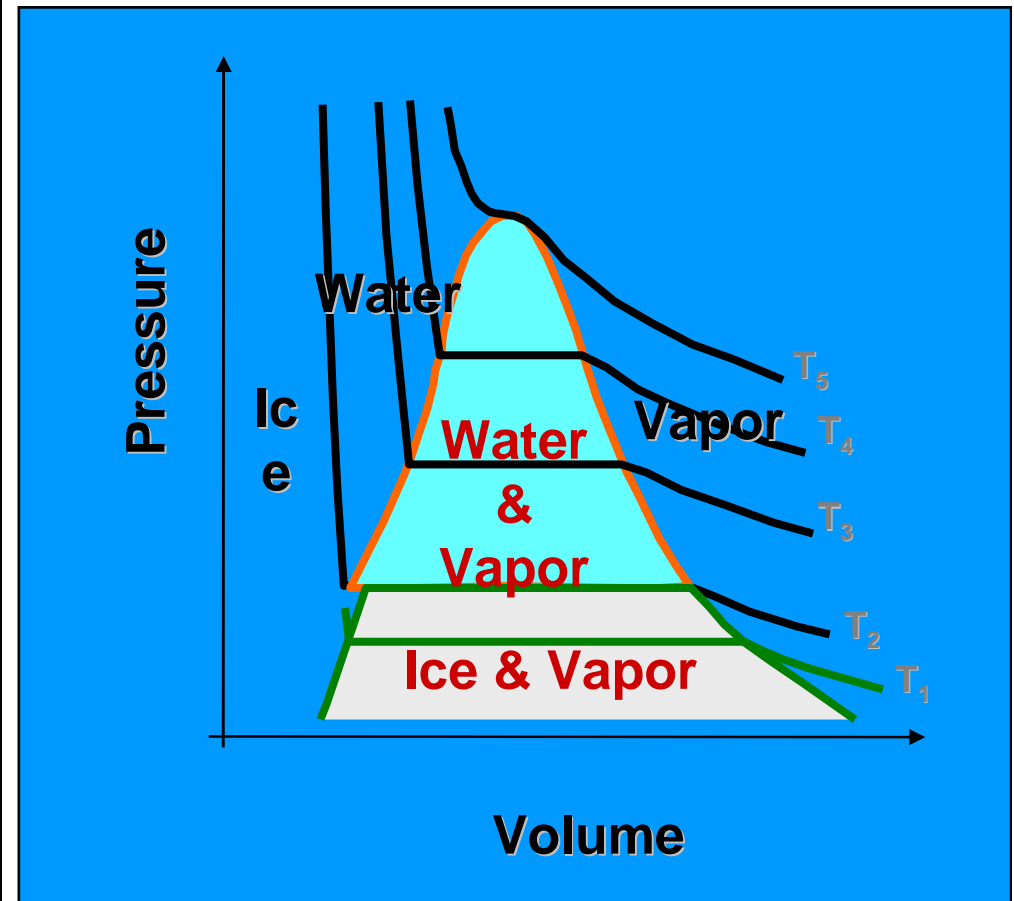
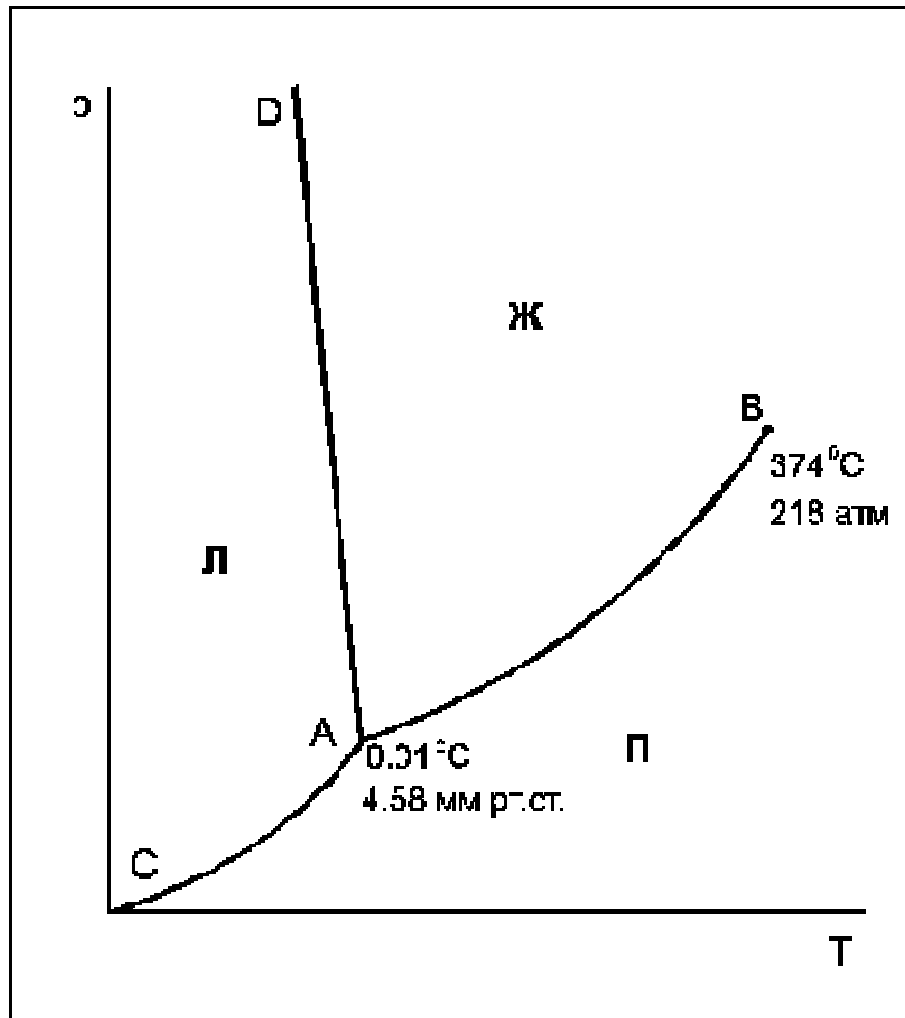
одно мономерное звено представляет собой *группу* нескольких атомов углерода (со всеми боковыми привесками) исходной реальной цепи



Binder, 1995

Даже с помощью такой грубой модели можно моделировать некоторые свойства реальных полимеров.

Фазовая диаграмма воды в координатах P-T и P-V



Моделирование одиночной жесткоцепной макромолекулы

- Диаграмма состояний в объеме
- Диаграмма состояний вблизи плоской поверхности



Examples of conformations

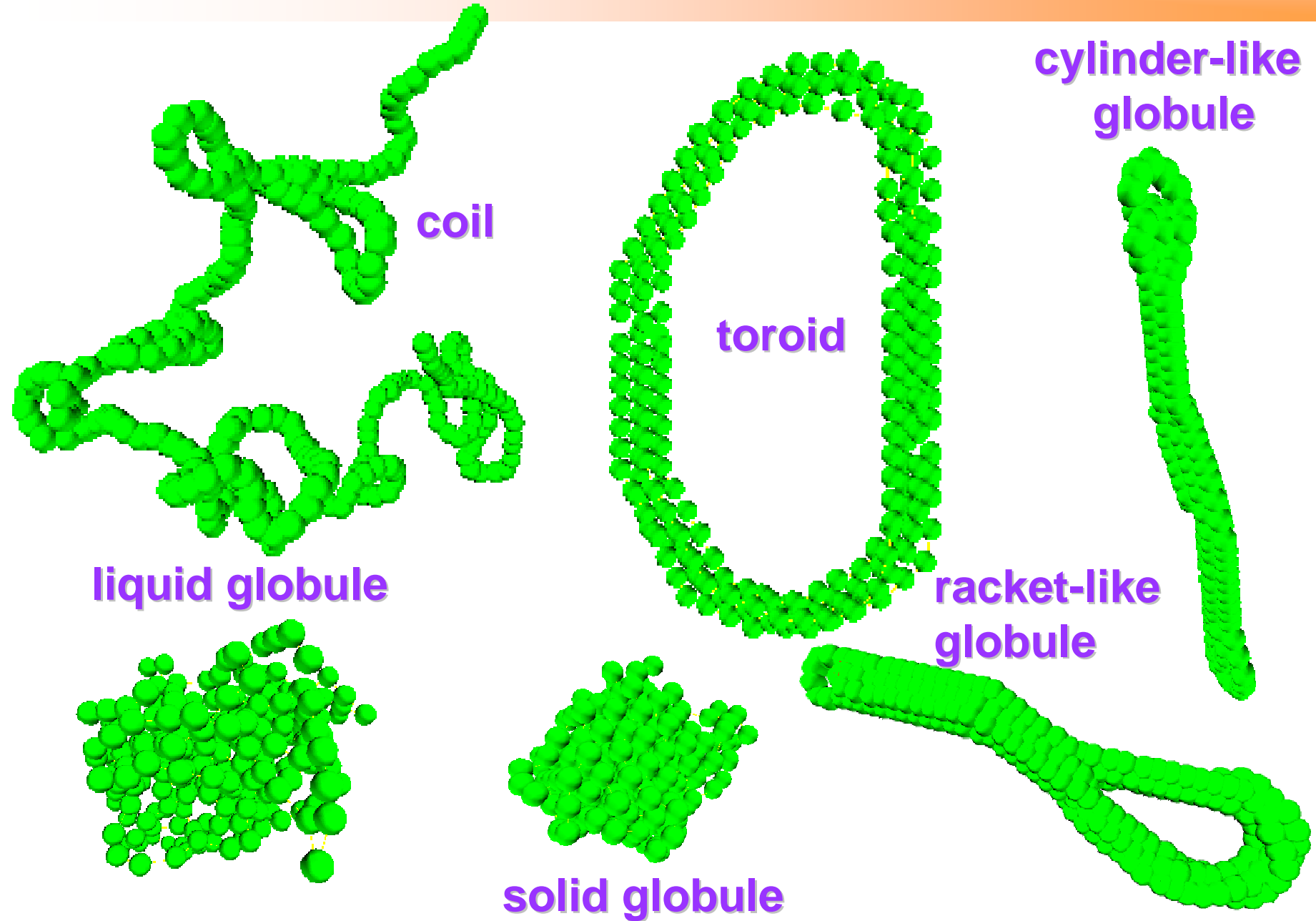
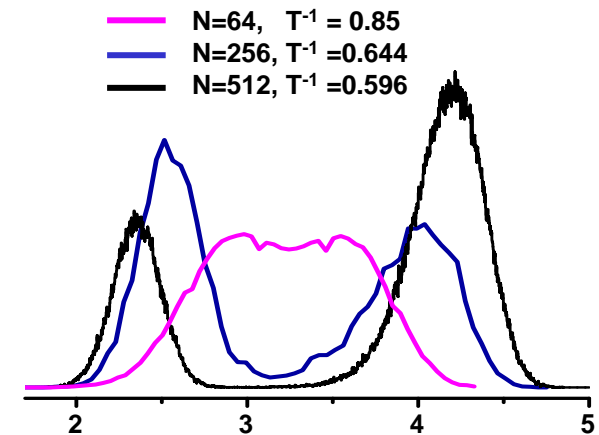
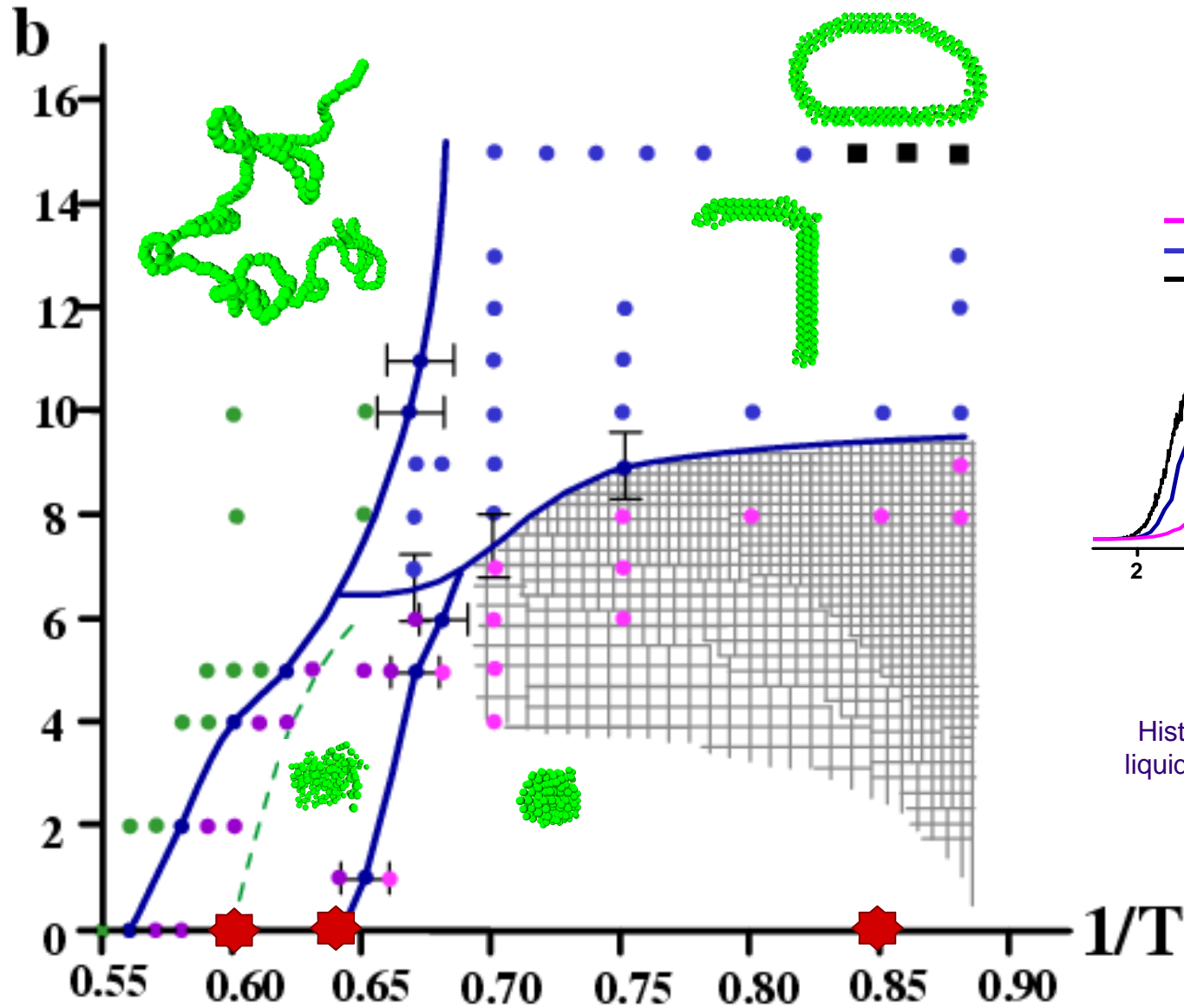




Diagram of states for $N=256$ in bulk



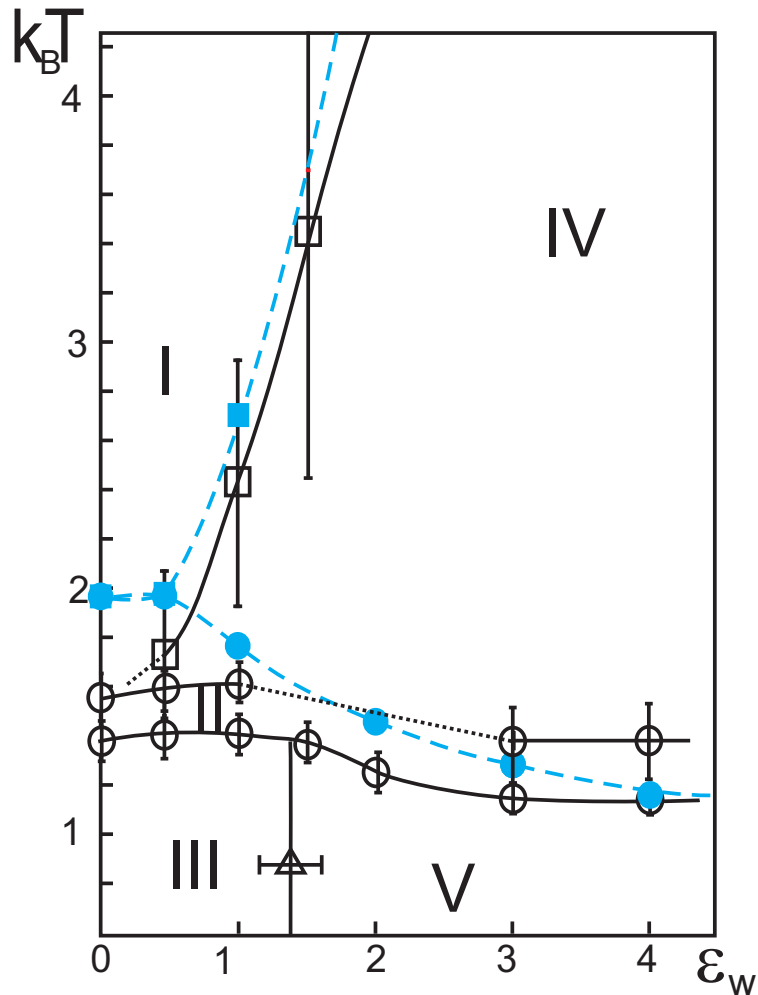
Histograms of the contact energy at the liquid-solid transition point
Гистограммы



Diagram of states at a surface. Flexible chain

Diagram of states

$N=128$



I – coil

II – liquid globule

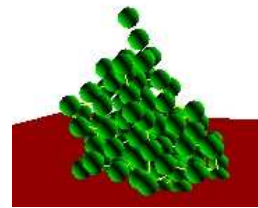
III – solid globule

IV – adsorbed coil

V – adsorbed (liquid) crystalline globule

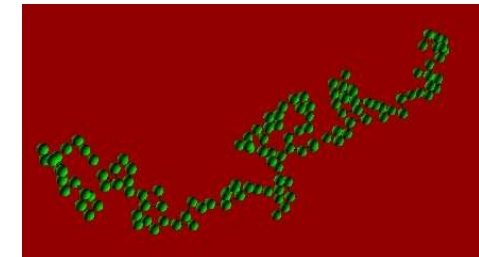
$T=1.4$
 $\epsilon_w=0.5$

II



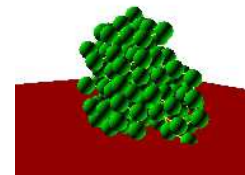
$T=1.4$
 $\epsilon_w=4$

IV



$T=0.7$
 $\epsilon_w=0$

III



$T=0.7$
 $\epsilon_w=4$

V

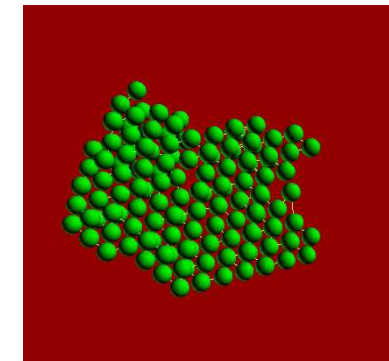
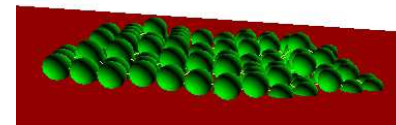
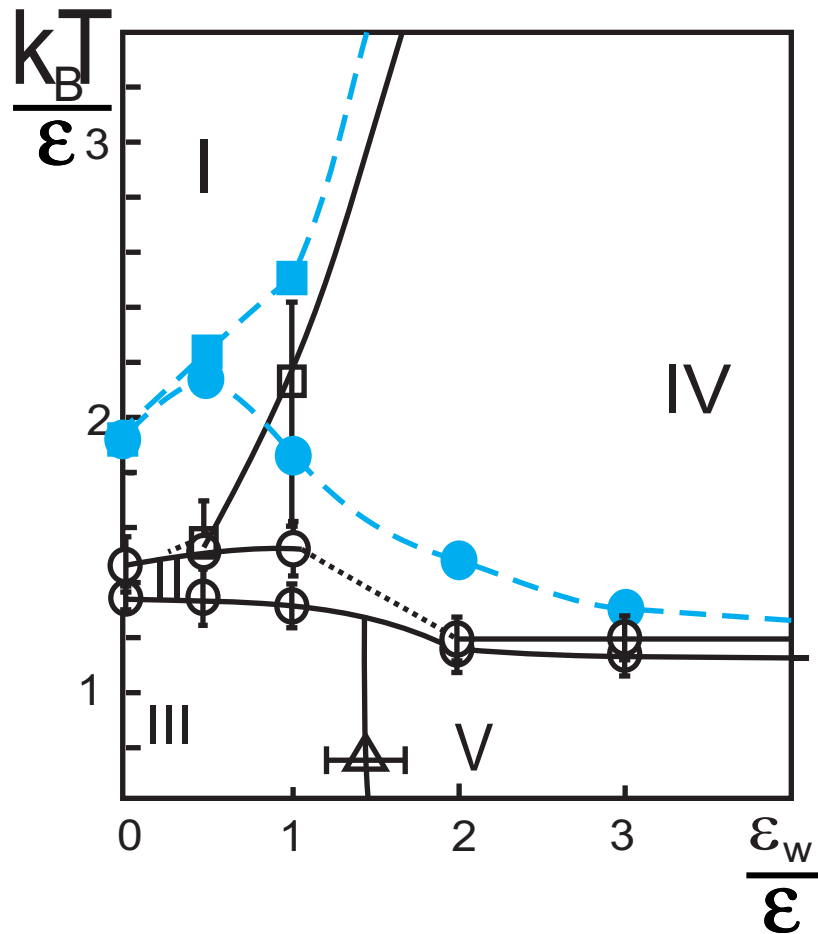




Diagram of states at a surface. Semiflexible chain

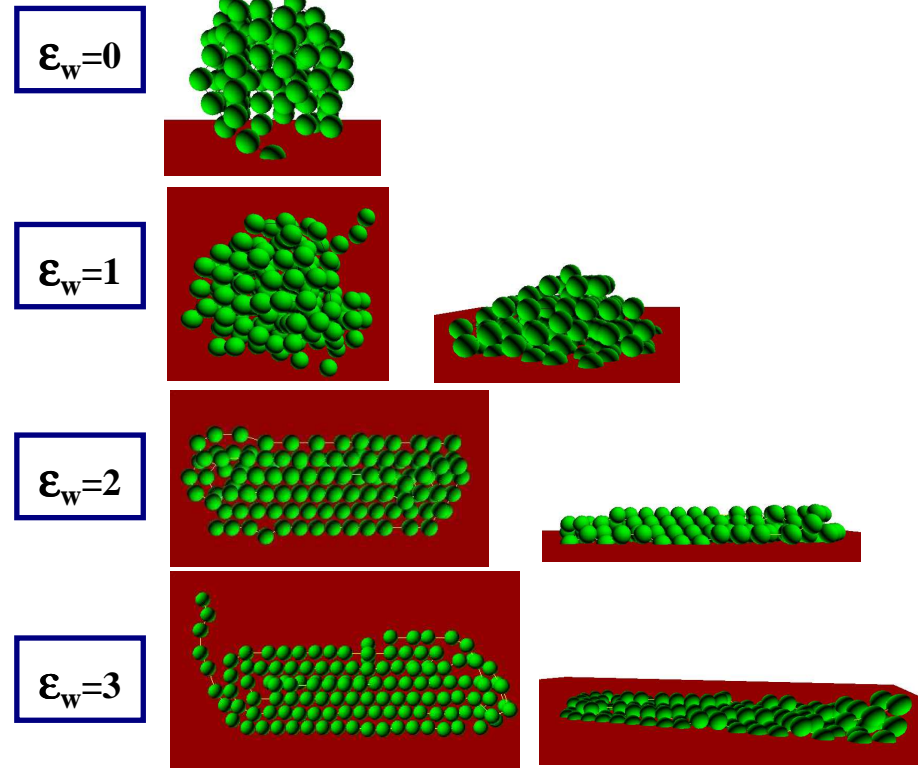
Diagram of states

N=128



- I – coil
- II – liquid globule
- III – solid globule
- IV – adsorbed coil
- V – adsorbed (liquid) crystalline globule

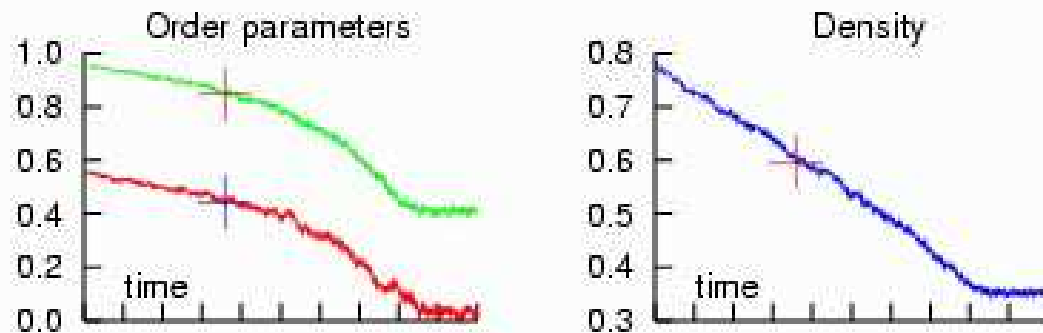
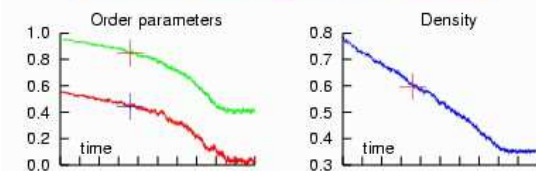
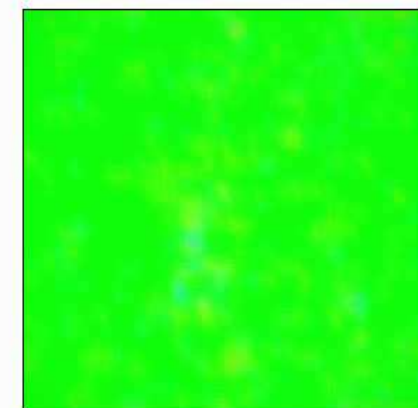
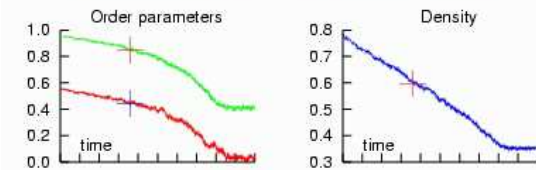
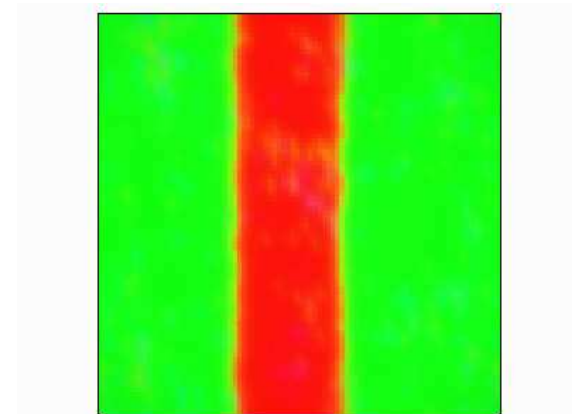
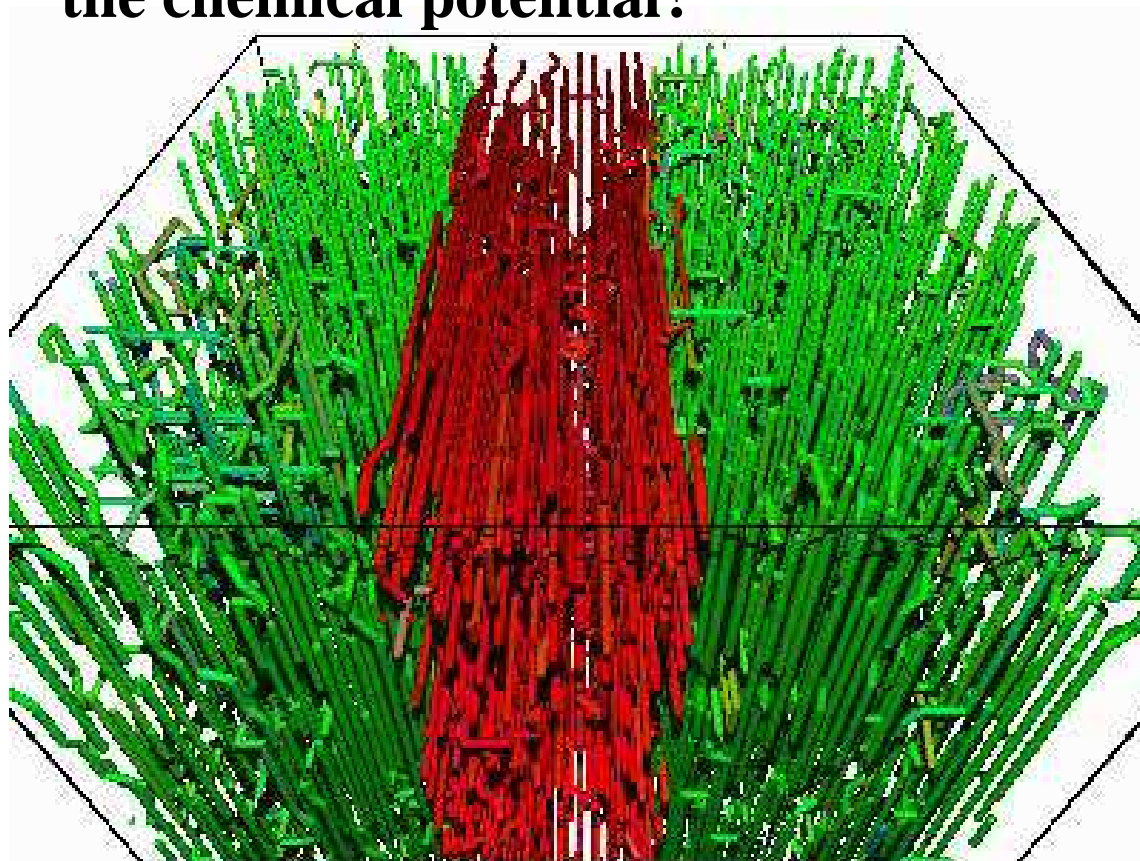
N=128, T=0.7



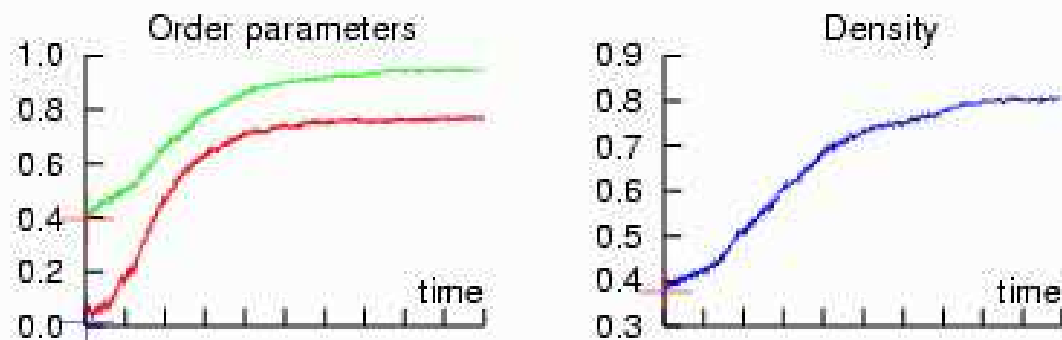
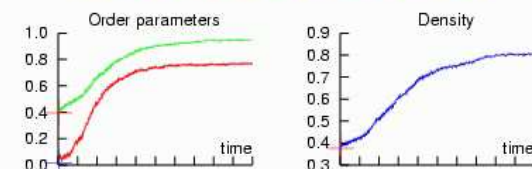
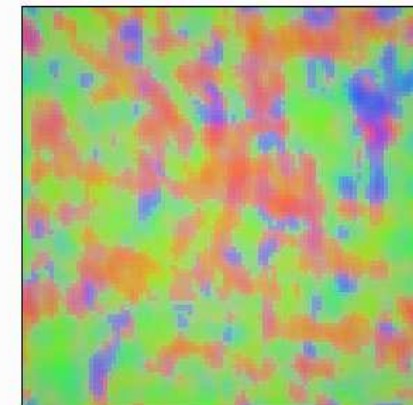
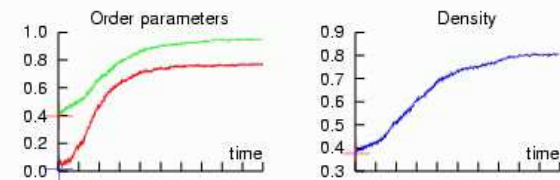
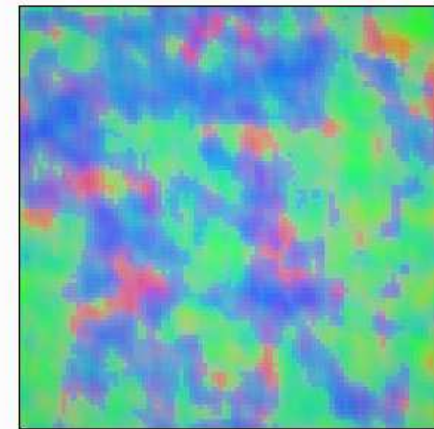
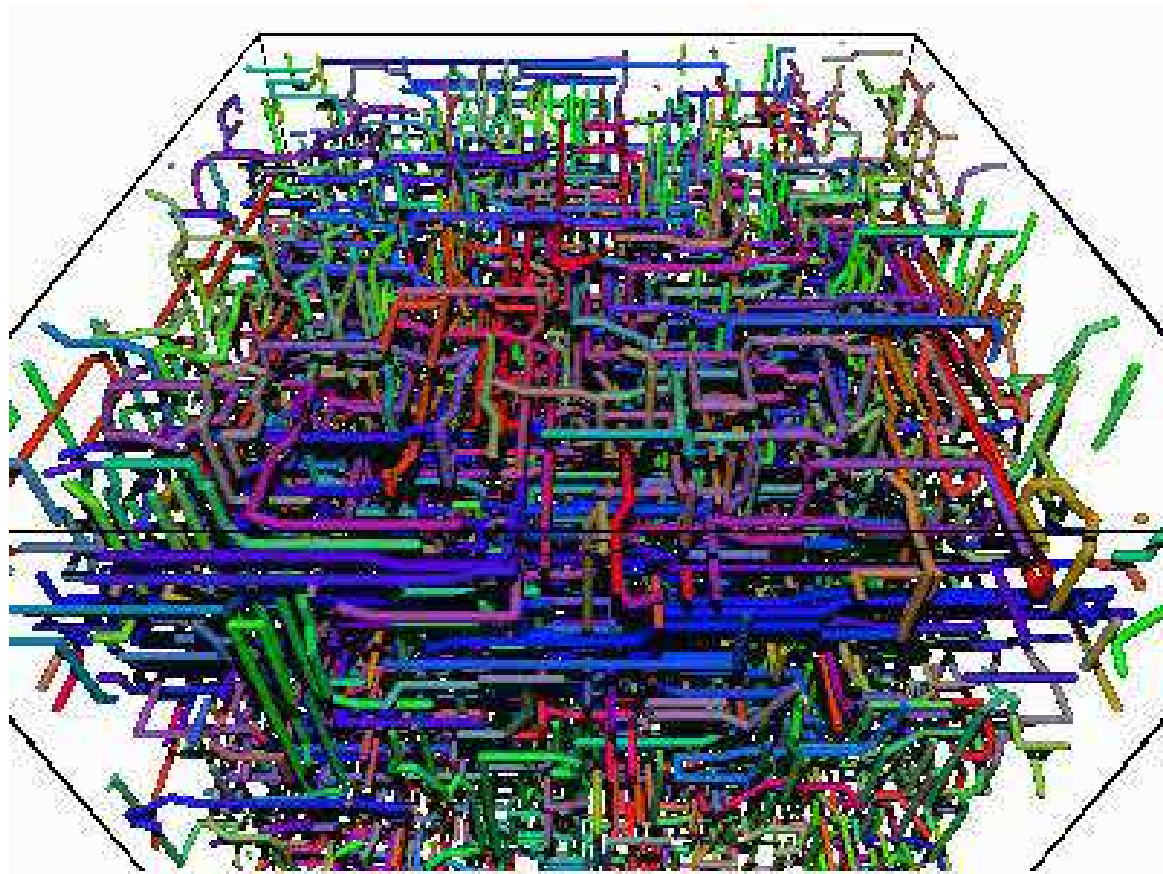
Моделирование растворов жесткоцепных полимеров

- ЖК упорядочение в объеме
- ЖК упорядочение в плоском слое

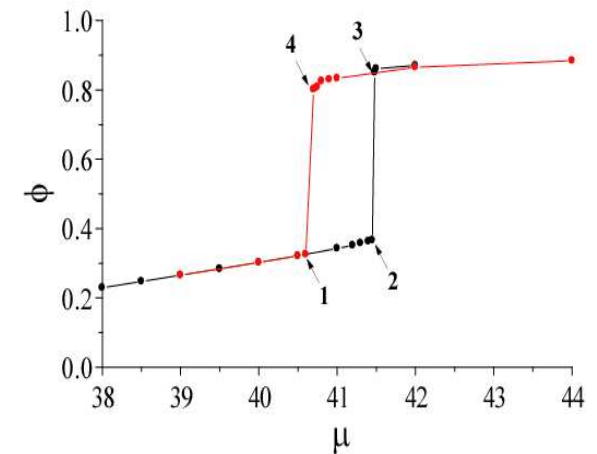
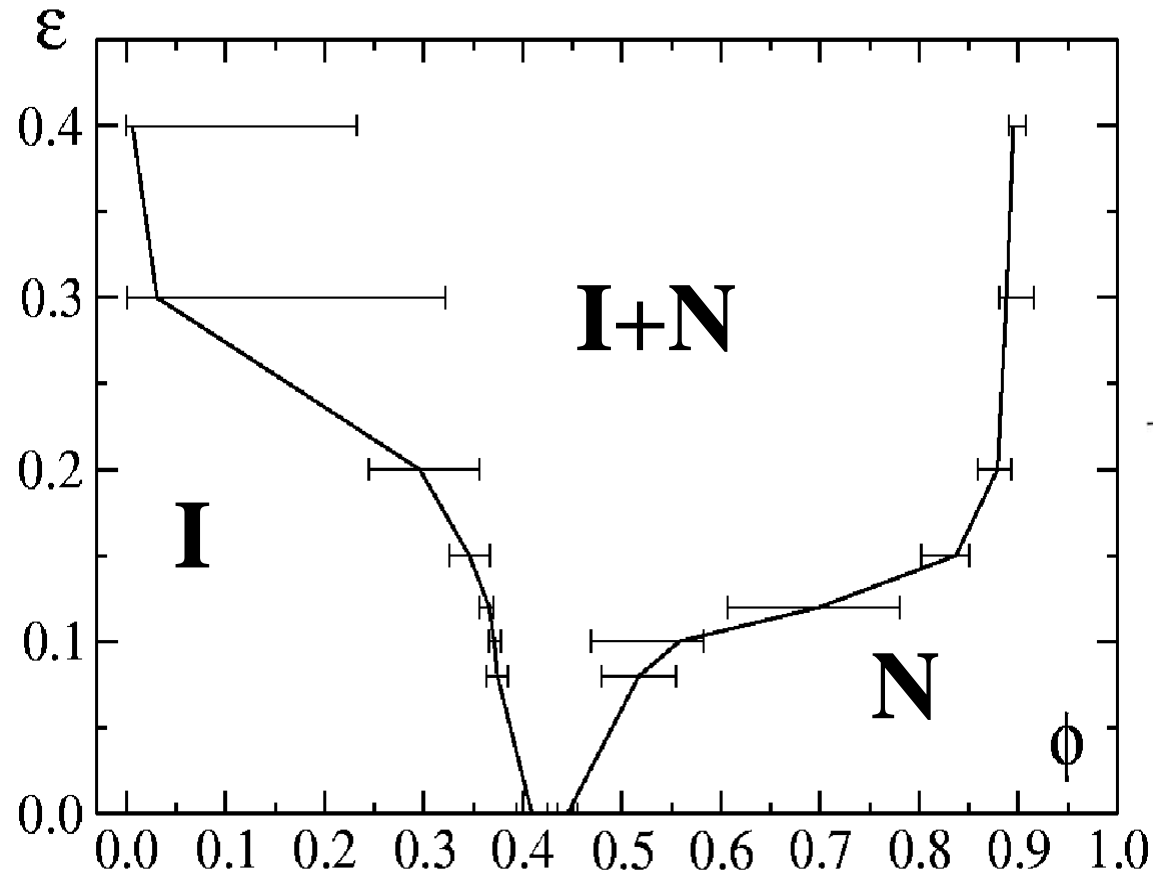
How does a multidomain nematic structure decay upon decreasing the chemical potential?



Formation of a nematic structure out of a disordered one

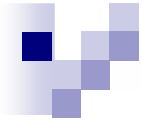


Phase diagram in variables temperature-concentration

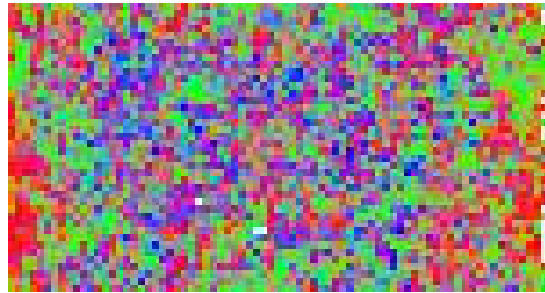


$$\phi_i = \phi_i(\mu^*); \quad \mu^* = (\mu_2 - \mu_4)/2; \quad \Delta\phi_i = (\phi_2 - \phi_1)$$

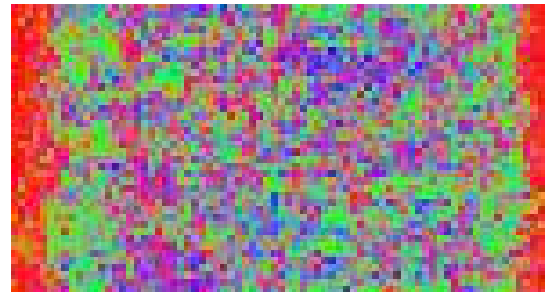
$$\phi_a = \phi_a(\mu^*); \quad \Delta\phi_a = (\phi_3 - \phi_4)$$



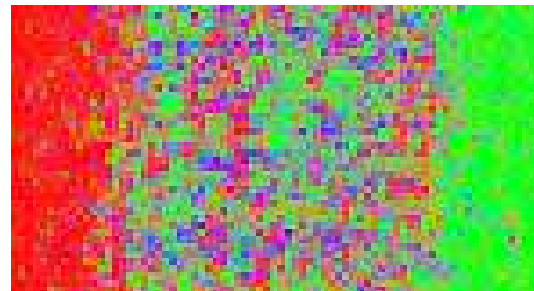
Snapshots for different average densities



$\phi \sim 0.15$

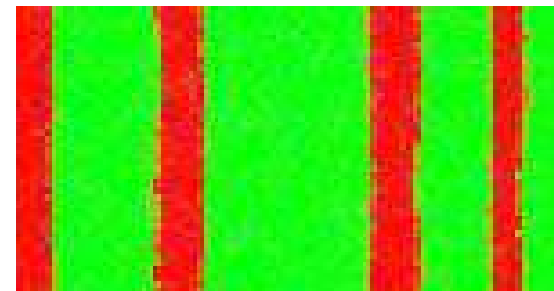


$\phi \sim 0.25$



$\phi \sim 0.32$

$\phi \sim 0.4$



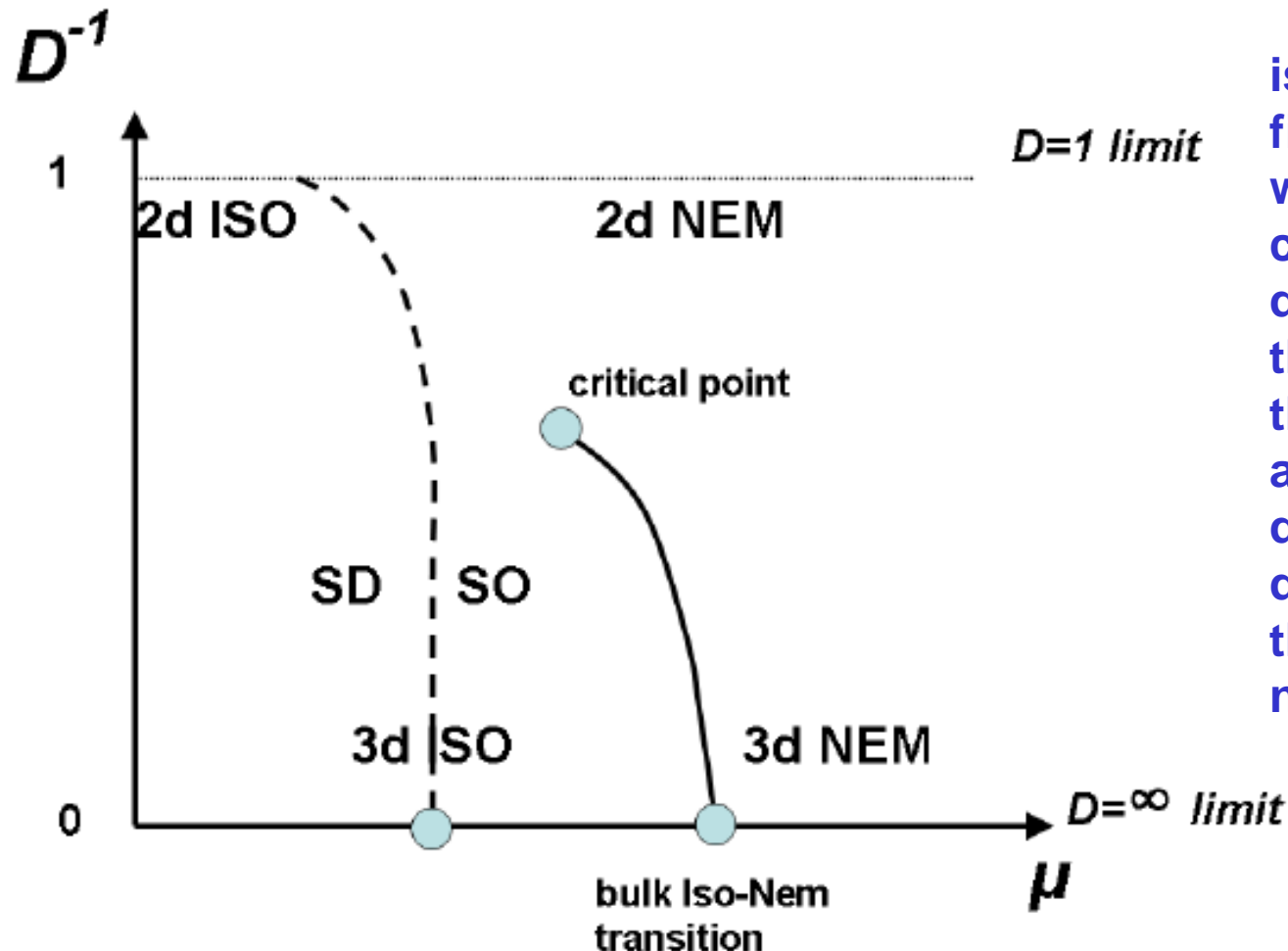
Chain length $N=20$

Box size $L \times L \times D = 80 \times 80 \times 150$

L from 60 to 500, D from 10 to 500

Number of chains N_{chains} up to 20000

Phase diagram of solutions of semiflexible macromolecules confined between two hard walls



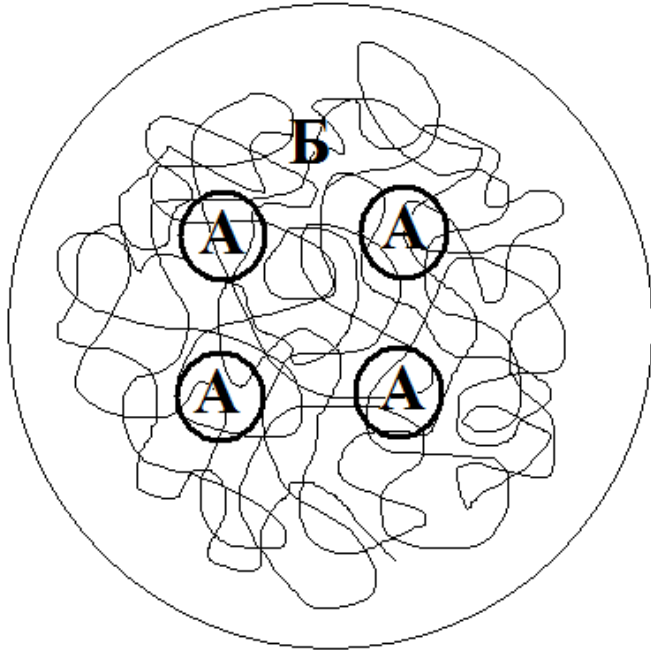
isotropic–nematic first–order transition, which ends in a critical point upon decreasing the film thickness; the chemical potential at this transition decreases with decreasing film thickness (“capillary nematization”).

a continuous (or very weakly first-order) transition in the layers adjacent to the hard planar walls from the disordered phase to a quasi-two-dimensional nematic phase, while the bulk of the film is still disordered.

Моделирование растворов и расплавов сополимеров из гибких и жесткоцепных блоков

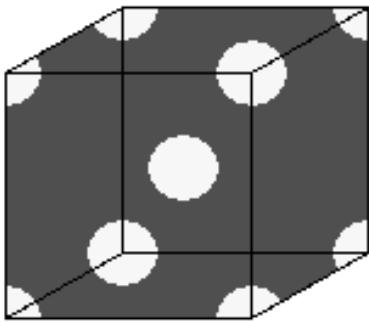
- Внутримолекулярные структуры и агрегация
- Микрофазное расслоение (и ЖК упорядочение) в объеме
- Микрофазное расслоение (и ЖК упорядочение) ЖК упорядочение в плоском слое

Expectations:

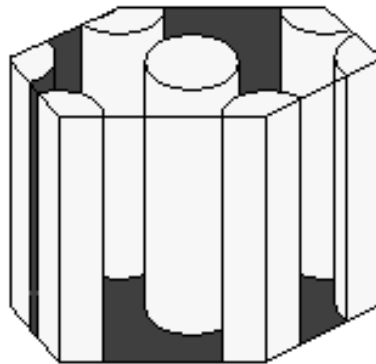


For a long enough chain the intraglobular region is equivalent to a polymer melt.

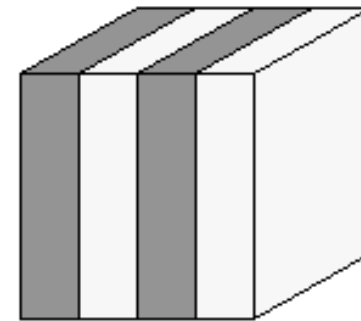
Microphase separation in the melt of AB-copolymer chains



BCC structure



Hexagonal structure

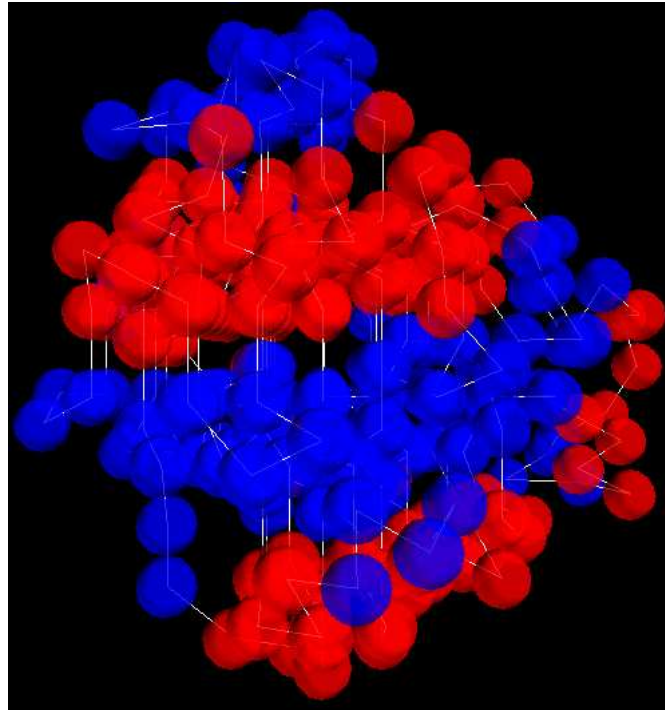


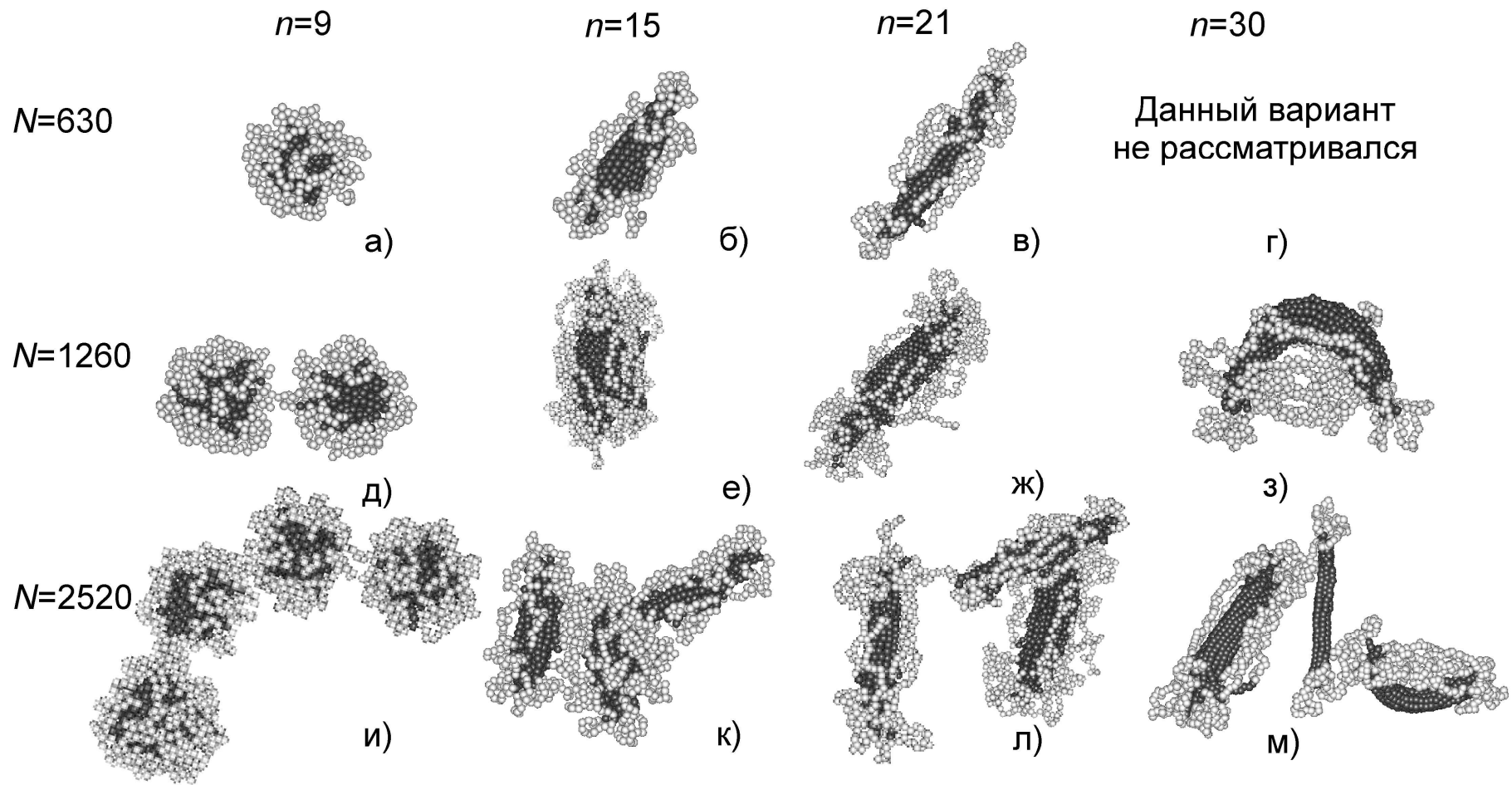
Lamellar structure

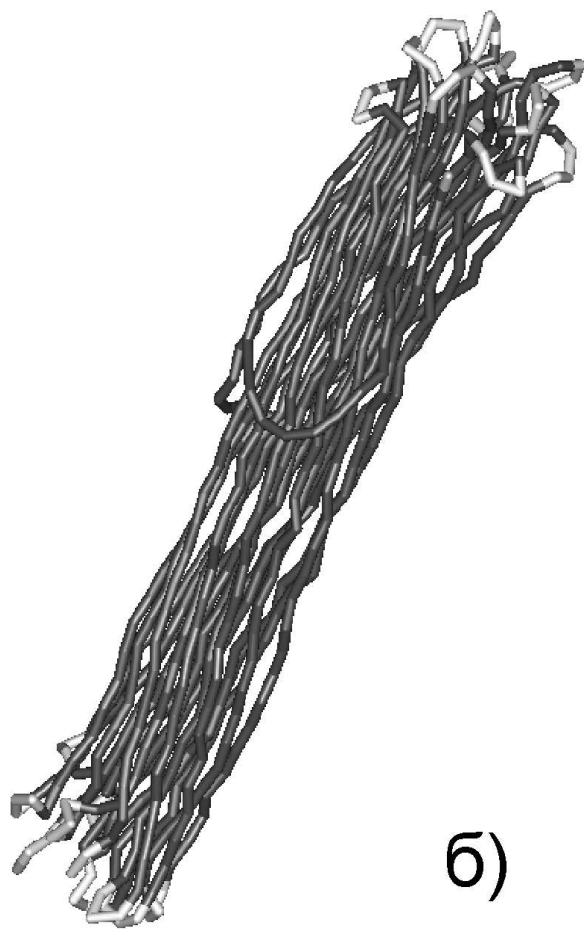
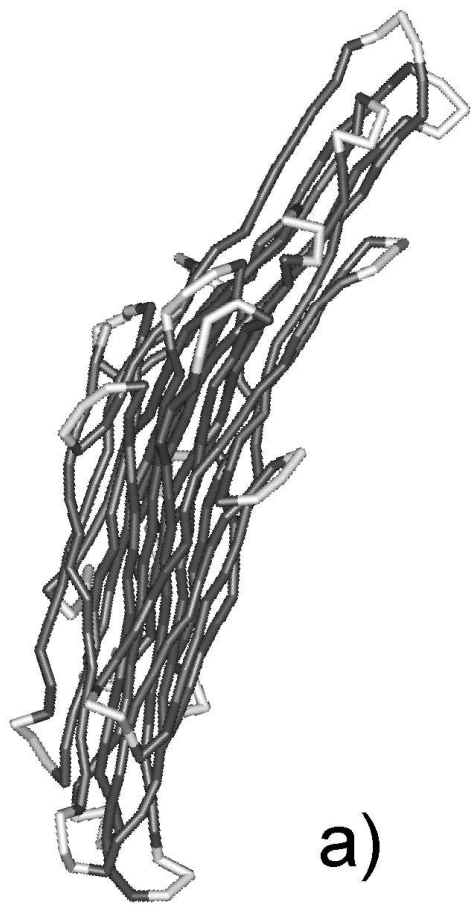
$N = 256, (4A4B)_{32}$

$E_{aa}=-1, E_{bb}=-1, E_{ab}=1, T=1.0$

slice-pie conformations

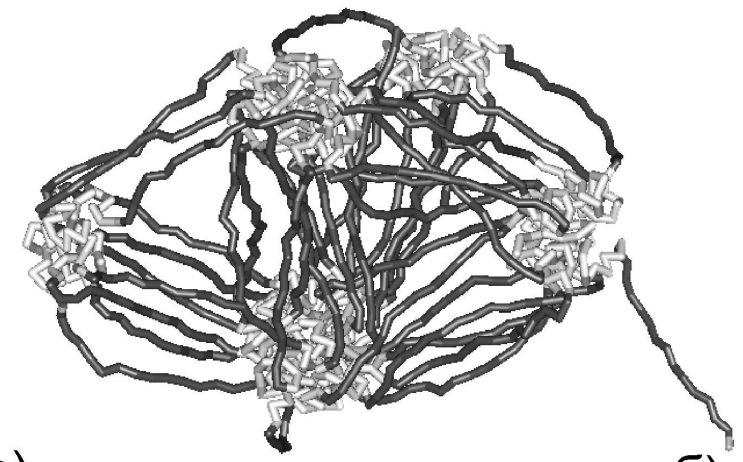




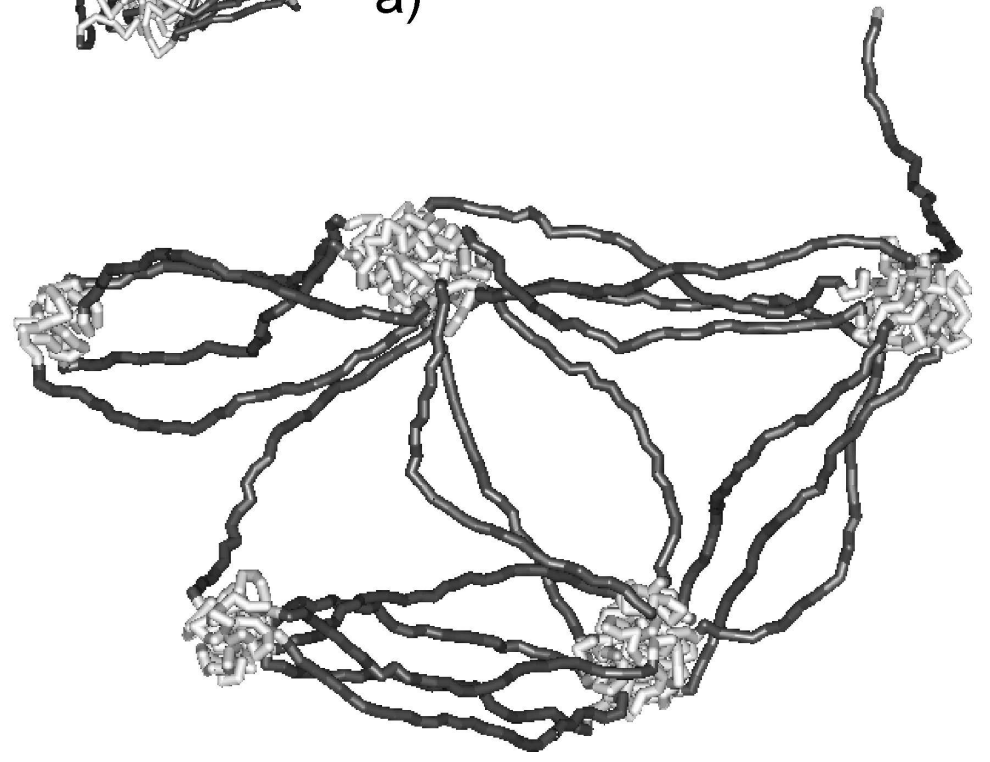




a)

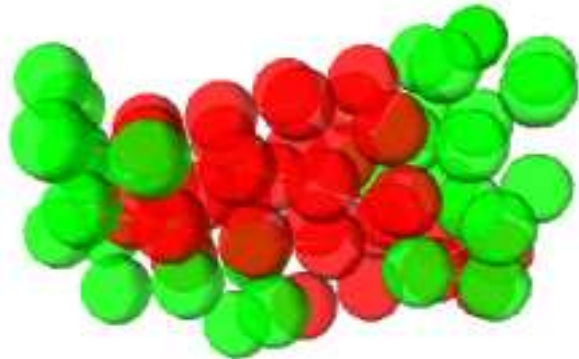


б)



B)

Длина цепи = 64, параметр жесткости блока = 8



Длина блока = 4



Длина блока = 8



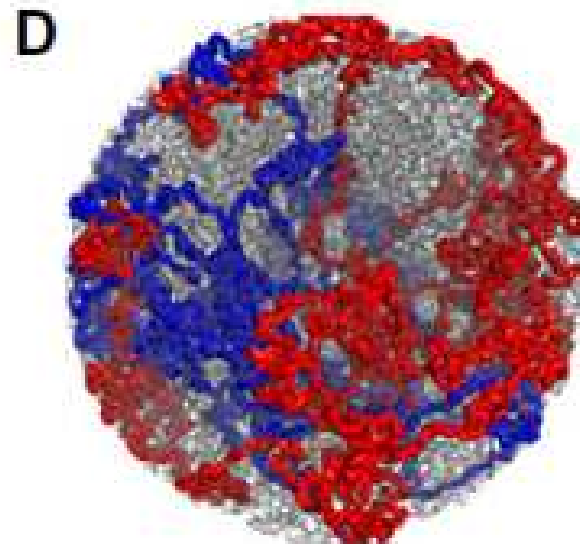
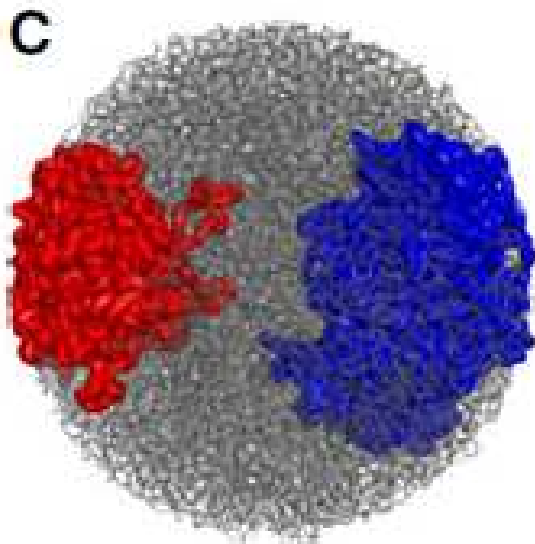
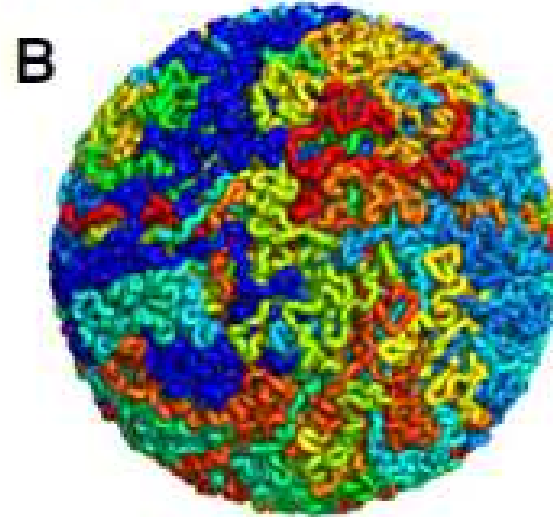
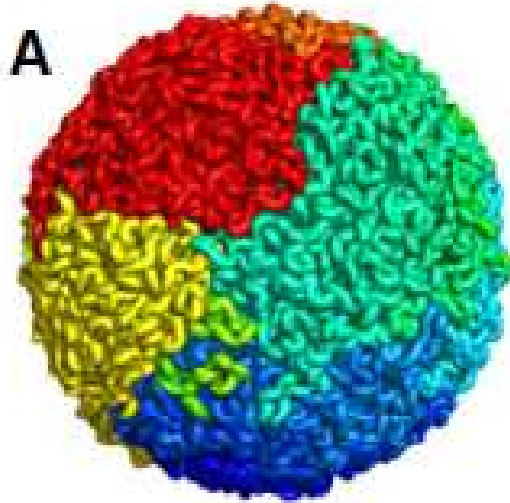
Длина блока = 16

Варьируя длину блоков можно получить совершенно различные по структуре глобулярные конформации.

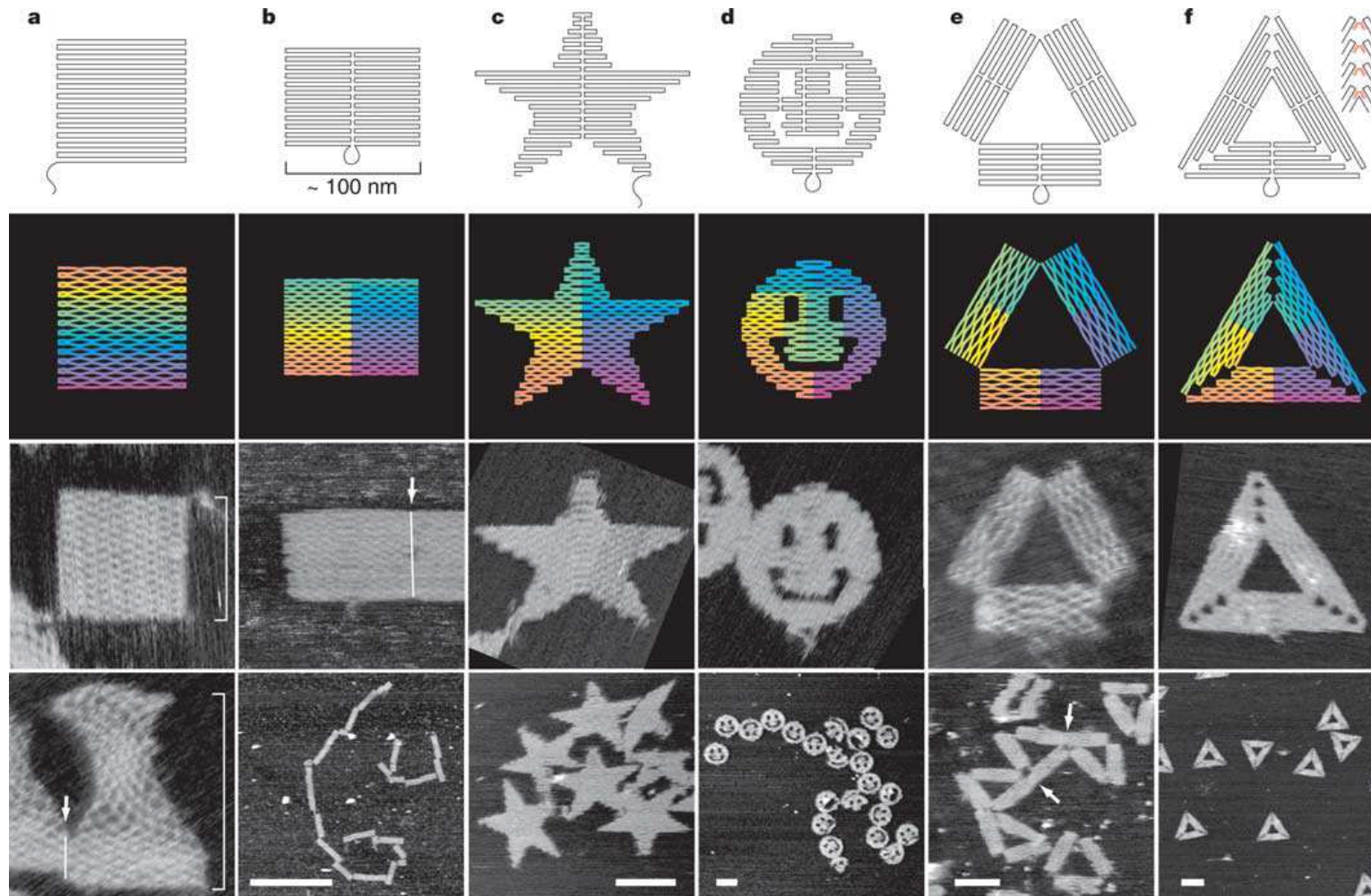


Fractal globule

Equilibrium globule



ДНК-оригами

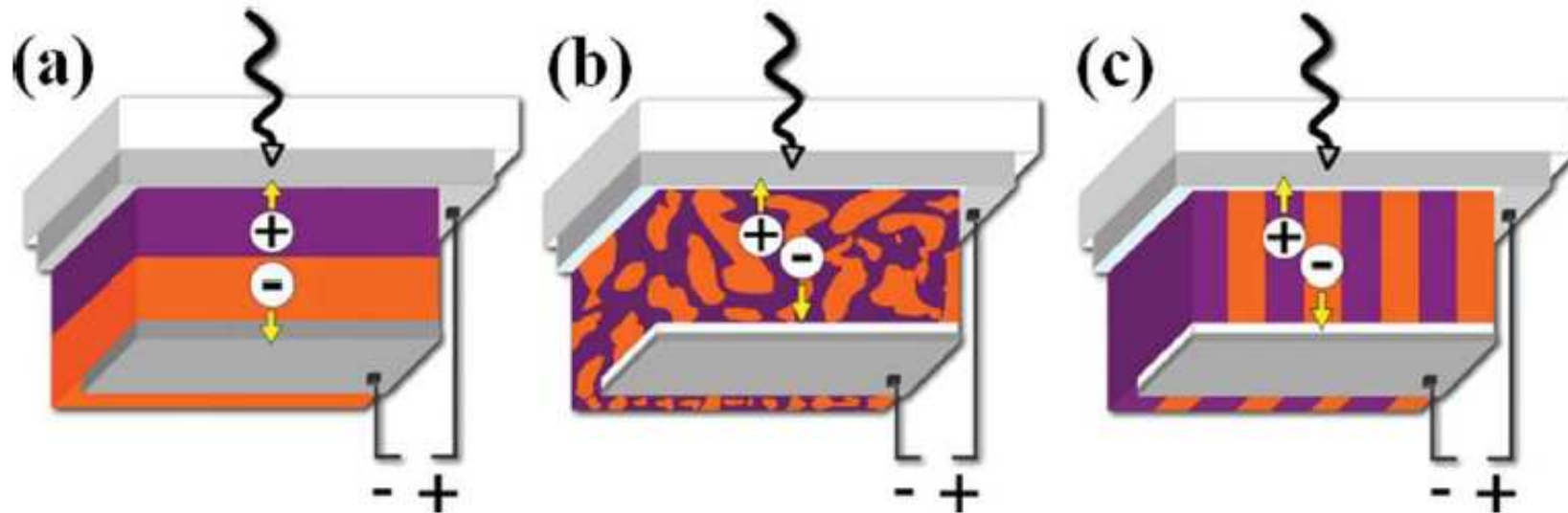


[1] P.W.K. Rothemund, Folding DNA to create nanoscale shapes and patterns, *Nature* **440**, 297 (2006).

[2] T. Topping, N.V. Voigt, J. Nangreave, H. Yan, K.V. Gothelf, DNA origami: a quantum leap for self-assembly of complex structures, *Chem. Soc. Rev.* **40**, 5636 (2011).

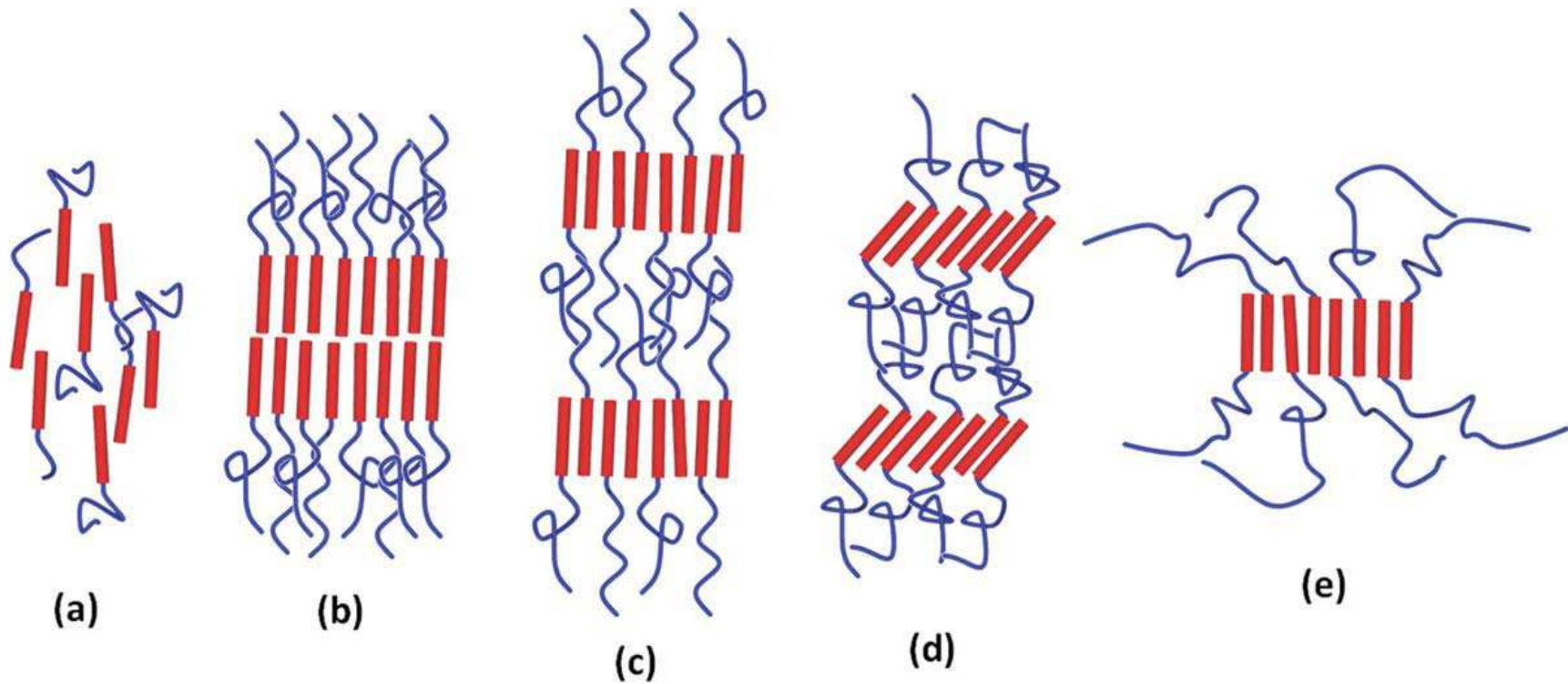
Сопряженные полимеры

- Органические светоиспускающие диоды (OLED)
- Органические солнечные батареи (organic solar cells)



- (a) bilayer;**
- (b) bulk heterojunction;**
- (c) block copolymer-based devices**

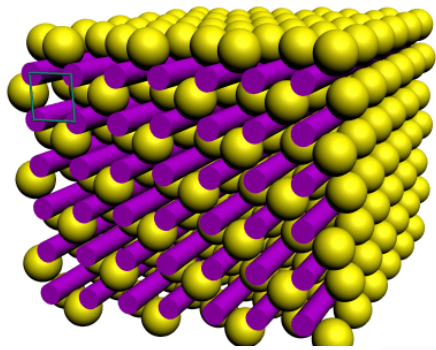
P. D. Topham, A. J. Parnell, R. C. Hiorns, Block Copolymer Strategies for Solar Cell Technology, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, v.49, pp.1131–1156 (2011).



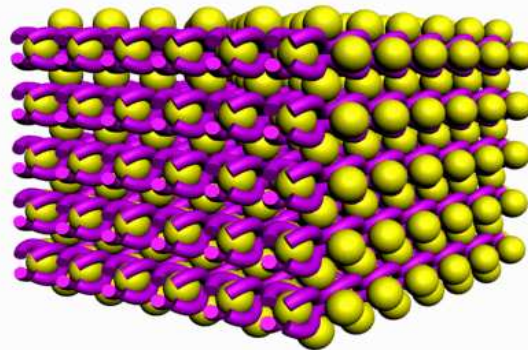
- (a) nematic**
- (b) bilayer smectic A**
- (c) monolayer smectic A**
- (d) monolayer smectic C**
- (e) “hockey pucks”**

P. D. Topham, A. J. Parnell, R. C. Hiorns, Block Copolymer Strategies for Solar Cell Technology, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, v.49, pp.1131–1156 (2011).

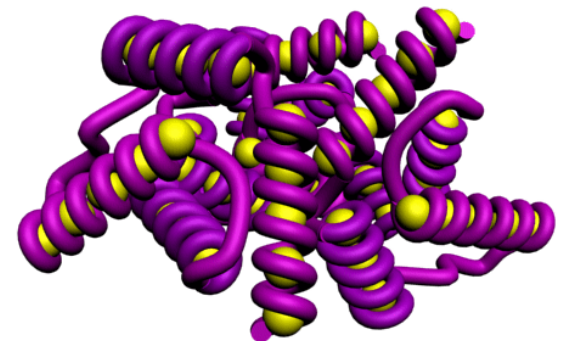
Комплексы дендримеров и линейных цепей



square columnar phase

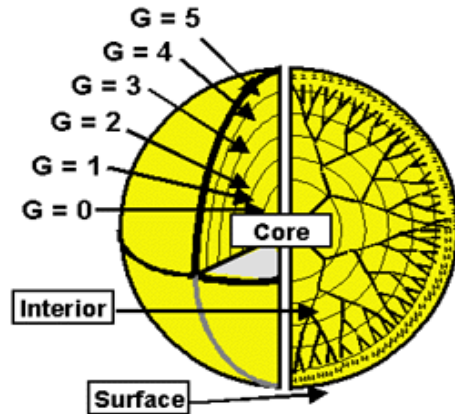


hexagonally-packed
DNA superhelices

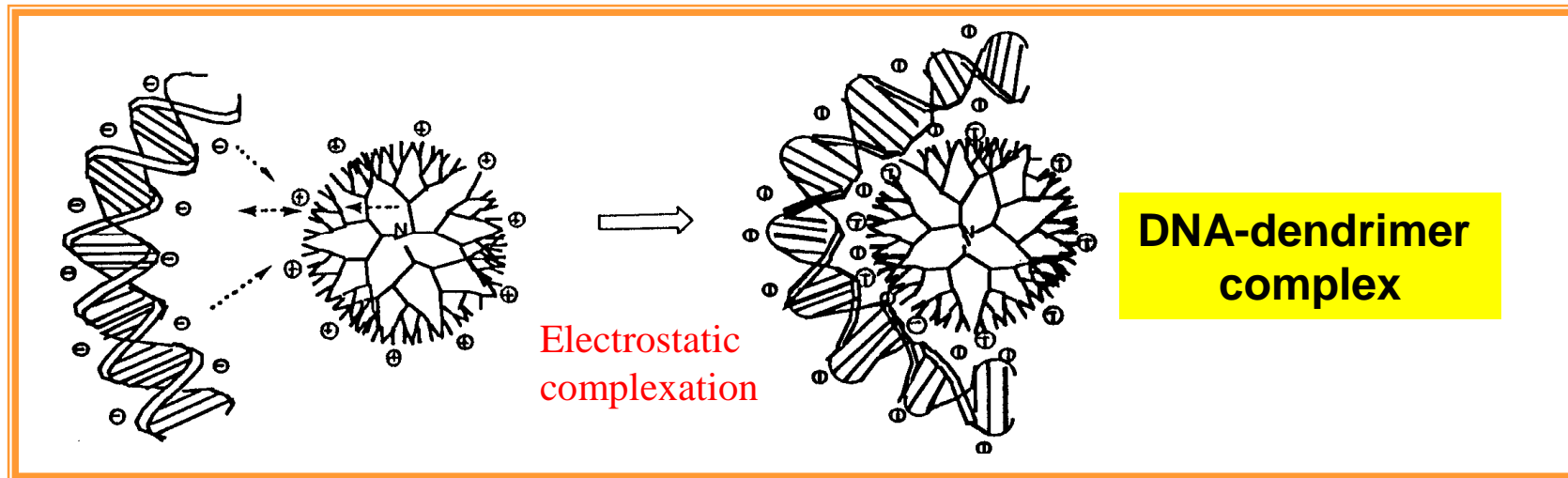
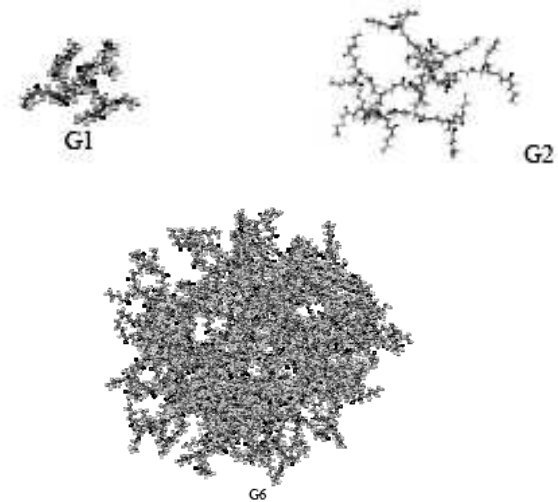


beads-on-string structure

*DNA-Dendrimer Complex

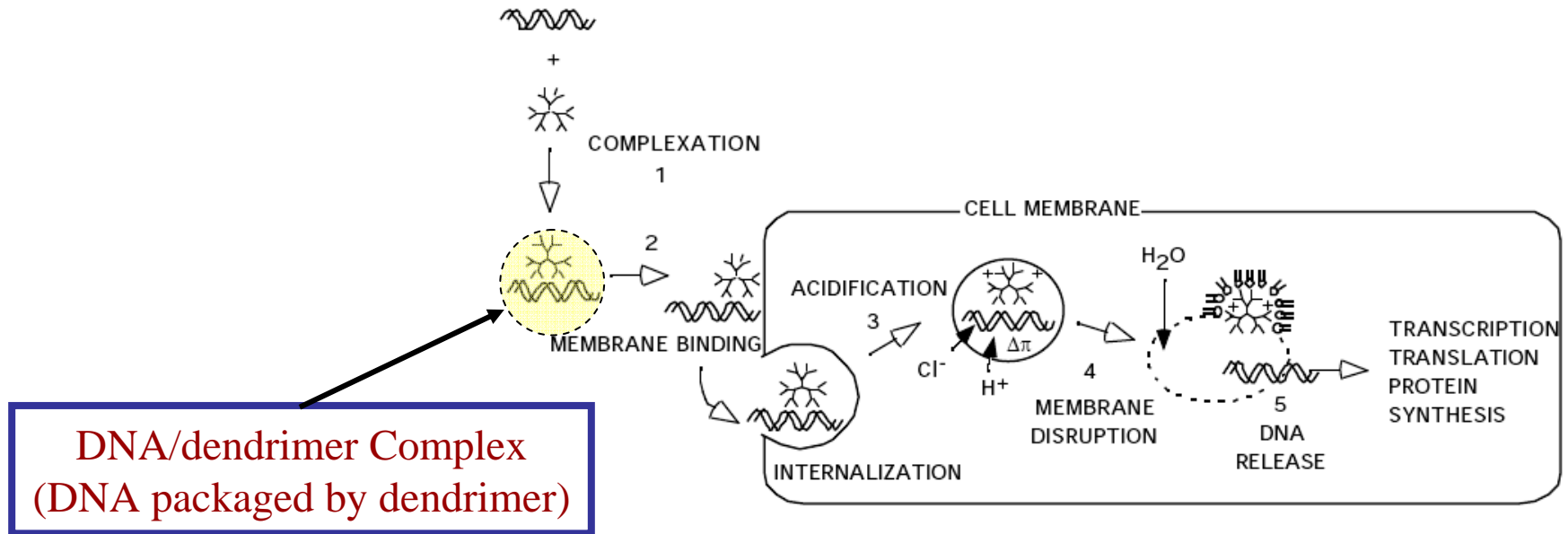


- **lower generations**
→ floppy, open structures
- **higher generation**
→ robust, less deformable
spheroids, ellipsoids

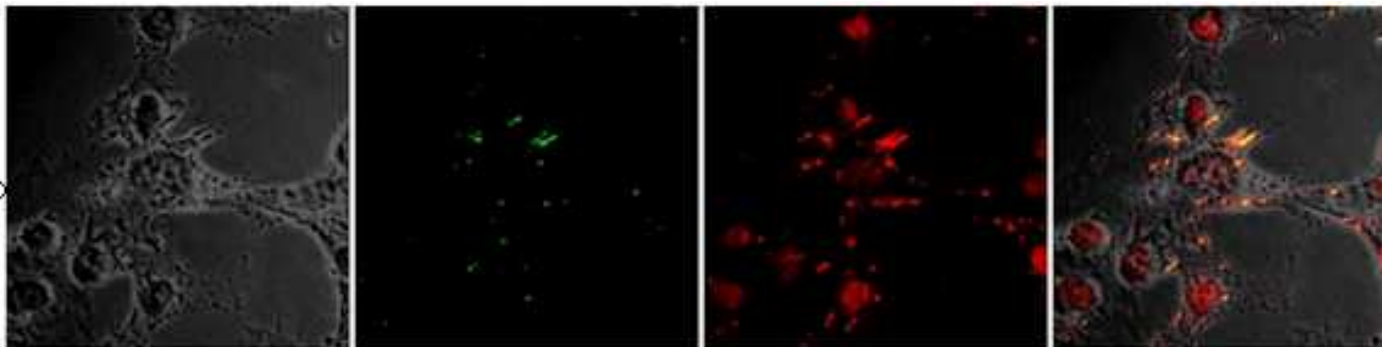


Why is DNA-dendrimer complex of interest ?

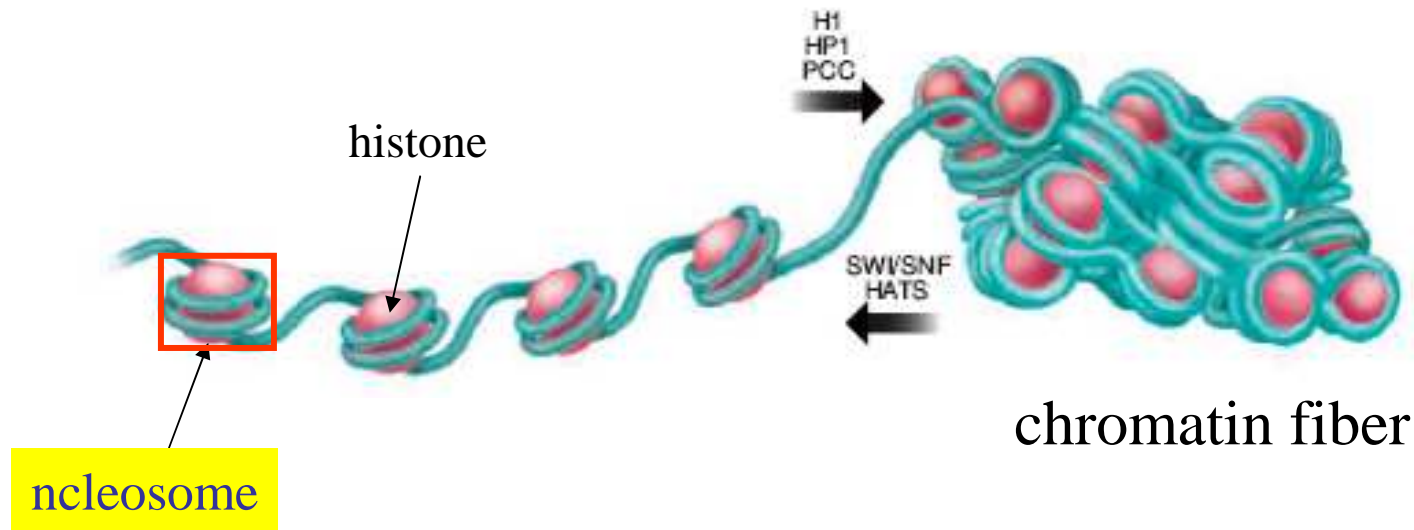
*for gene delivery



Pure Appl. Chem., Vol. 72, No. 12, pp. 2343–2358, 2000.



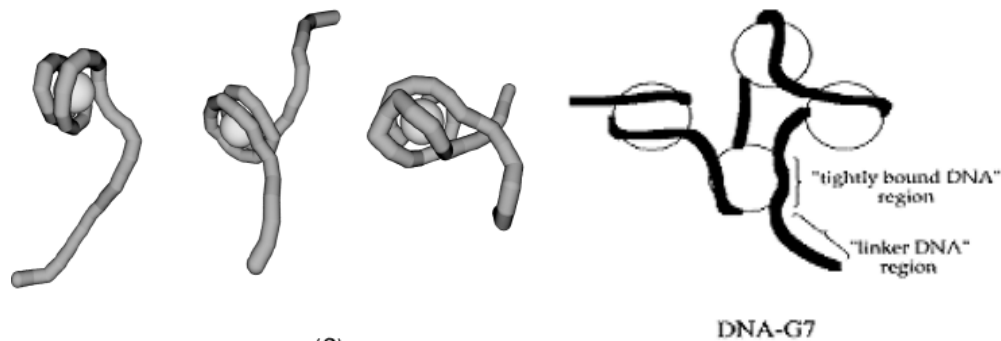
*as a model system to understand DNA-histone complexation



beads-on-string structure

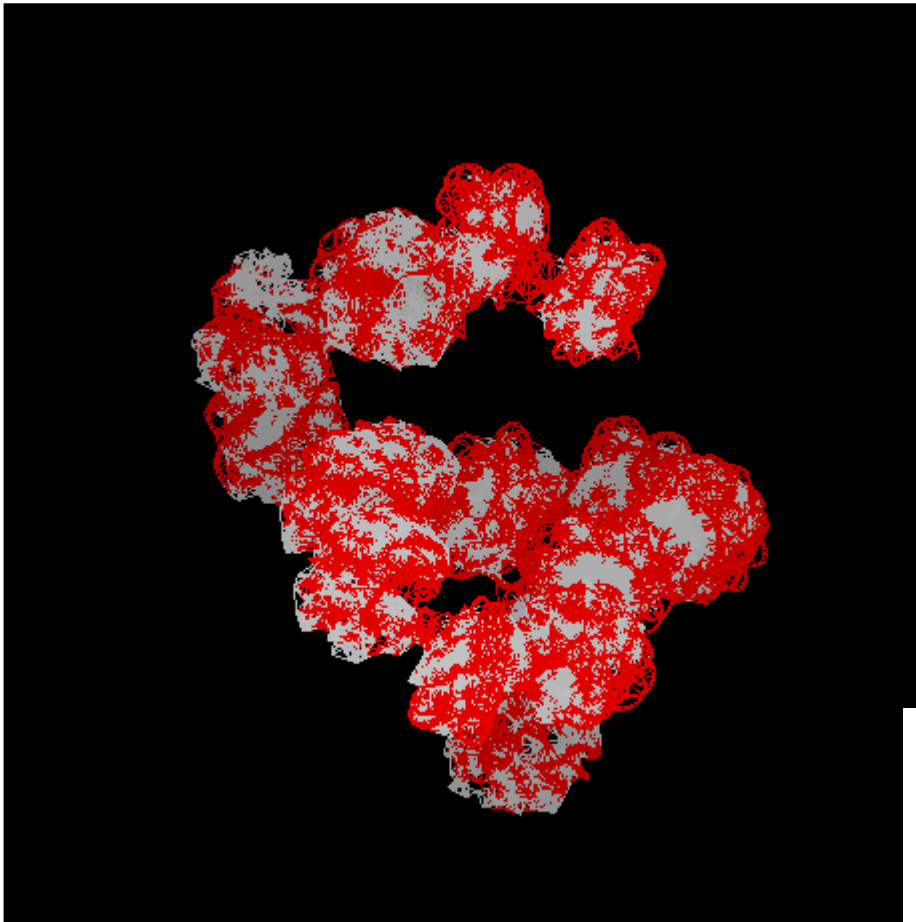
Histones A. Mohd-Sarip, C. P. Verrijzer, *Science* **2004**, 306, 1484.

Dendrimer is geometrically similar to histone proteins.



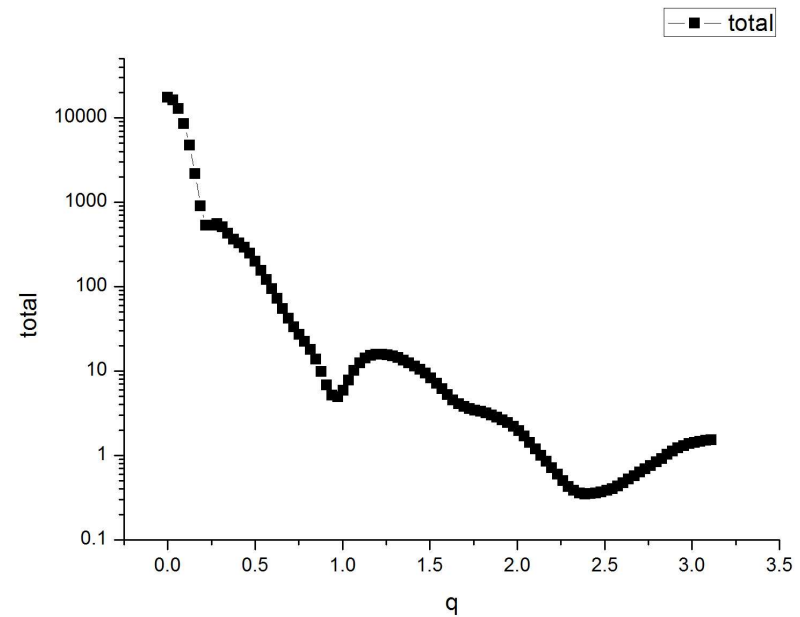
beads-on-string structure

T. Sakaue et al., *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, 87, 078105, 1-4. A.
Kunze, and R. R. Netz, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 4389.
Chen, W. et al. *Langmuir* **2000**, 16, 15-19



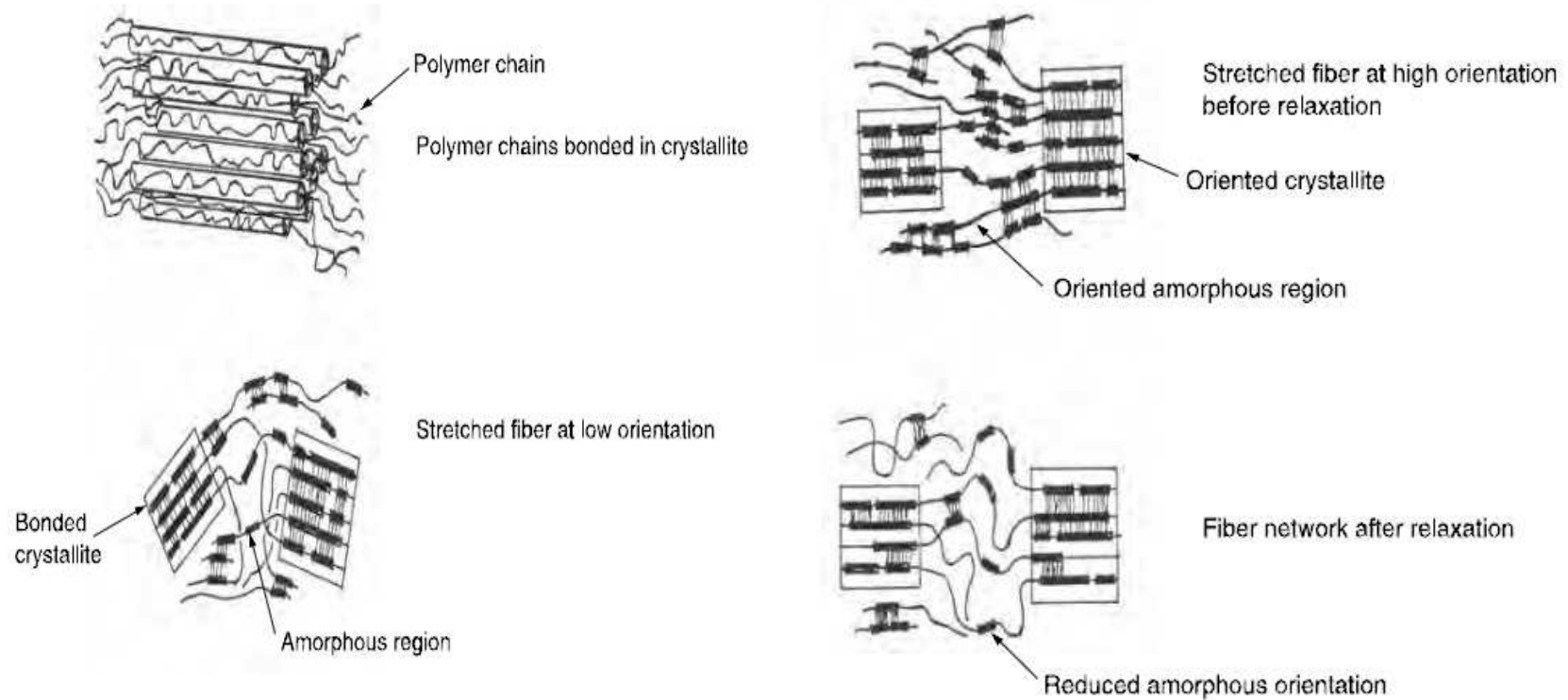
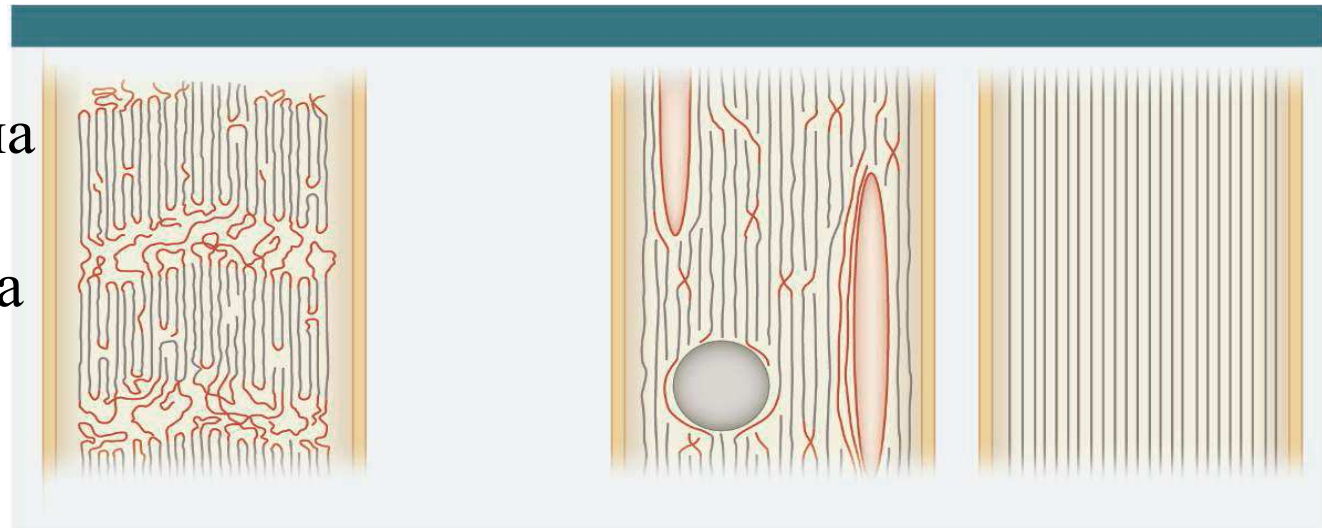
Конформация двойной спирали,
«намотанной» на 20 молекул
дендримера 6-ой генерации.

Рассчитанный статический
структурный фактор этой
конформации.



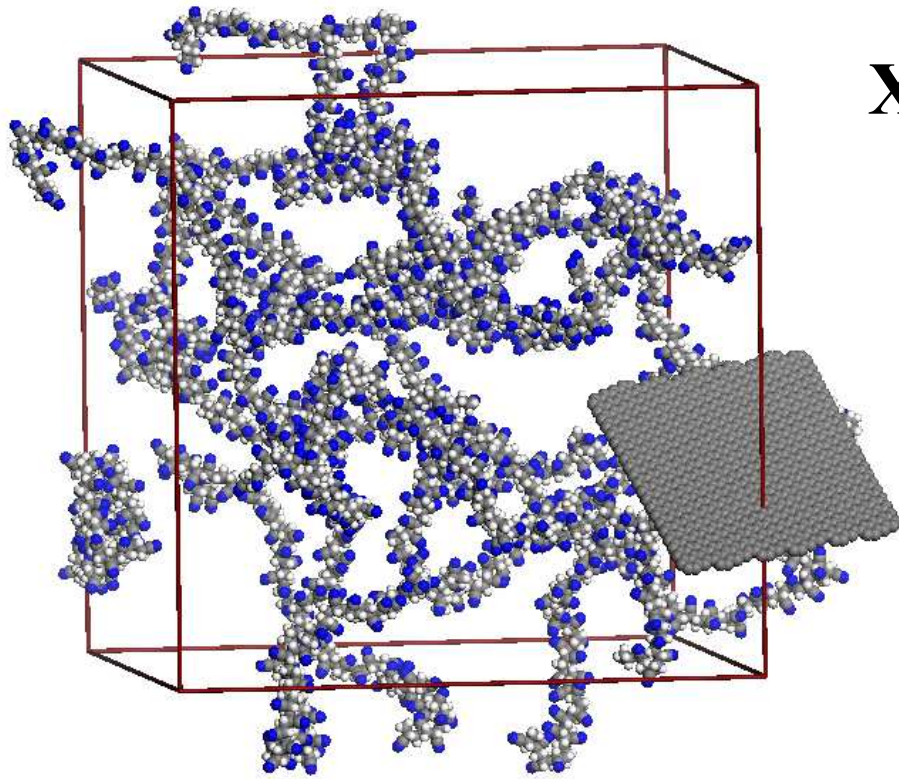
П.Короткевич

Пример:
углеродные волокна
на основе цепей
полиакрилонитрила
с наполнителями



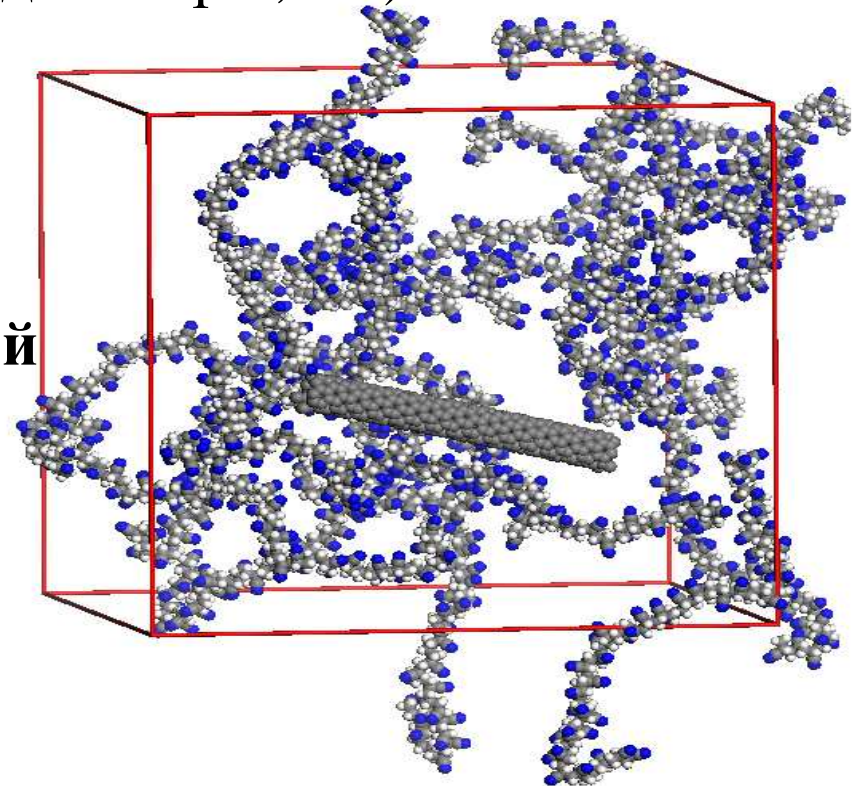
Характерные размеры

Самый маленький атом — атом гелия (радиус 32 пм, диаметр 0,6 А),
самый большой — атом цезия (радиус 225 пм, диаметр 4,5 А)



На рисунках: модели цепей полиакрилонитрила с листом графена и с углеродной нанотрубкой

Диаметр атома водорода 1 А
Диаметр атома углерода 2 А
Длина волны видимого света 400—700 нм



Возможные темы дипломных работ

- Компьютерное моделирование **растворов** (от предельно разбавленных до концентрированных) **и расплавов сополимеров, состоящих из гибких и жестких блоков, в объеме и в слоях (огрубленные модели)**
- Компьютерное моделирование **комплексов дендримеров и линейных полиэлектролитов (мультимасштабное моделирование)**
- *Мультимасштабное* компьютерное моделирование **сопряженных полимеров**
- Компьютерное моделирование **углеродных волокон** на основе **полиакрилонитрила** с наполнителями (**УНТ, графеном**)

Дополнительное финансирование

- **Руководитель 3 проектов РФФИ**
- **Соисполнитель по лоту МО РФ и FP7**
- **Совместная лаборатория МГУ-ITRI**
- **Проект DFG**

Международное сотрудничество

- **Германия, Университеты г.Халле и г.Майнц (гранты РФФИ и ННИО)**
- **Тайвань, Университет г.Синьчжу (грант РФФИ-ННС)**
- **Тайвань, Industrial Technology Research Institute**