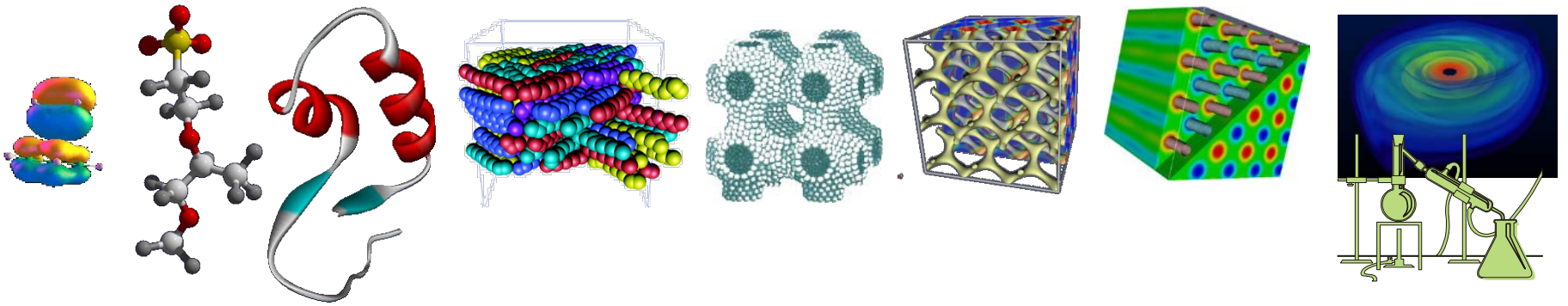
Пространственные и временные масштабы.
Вычислительные методы

1 2 3

microscopic (1-10 nm, fs/ps) mesoscopic (10-1000 nm, ns/μs) macroscopic (~1 mm, μs/s)

Атомы Молекулы Молекулярные ансамбли Конденс. системы Композиты Континуум



e^- p^+ атомы частицы частицы/поля поля континуум

QM DFT QMC CPMD

MM MD MC

SMD CG-MC/MD Lattice Models

DPD MC-RISM MD/DDFT

RISM SCFT DDFT FT-CLD

Particle-in-Cell
Hydrodynamics
Finite Elements
Finite Volumes
Peridynamics

Электронные состояния, химические реакции, структура молекул, спектры, динамика

Равновесная мезоскопическая структура, коллективные свойства/динамика, процессы самоорганизации молекул, фазовые переходы

Крупномасштабная структура, деформация, разрушение, течение, гидродинамика

Два подхода в статистической теории

$$\langle A(\mathbf{r},\mathbf{v})\rangle = \frac{1}{\tau}\int_0^{\tau} A[\mathbf{r}(t),\mathbf{v}(t)]dt$$

$$\langle A(\mathbf{r},\mathbf{v})\rangle = \int A[\mathbf{r},\mathbf{v}]\left\{\frac{e^{-U[\mathbf{r},\mathbf{v}]/kT}}{Z}\right\}d\mathbf{r}d\mathbf{v}$$

Усреднение по времени

Среднее значение <*A*> некоторого свойства $A(\mathbf{r},\mathbf{v})$, зависящего от координат $\{\mathbf{r}\}$ и скоростей $\{\mathbf{v}\}$ частиц, определяют путем усреднения множества "мгновенных" значений $A[\mathbf{r}(t),\mathbf{v}(t)]$, наблюдаемых в последовательные моменты времени *t*.
Такой подход исходит из того, что нам известны законы движения частиц системы.

Усреднение по ансамблю

Наблюдаемое свойство рассматривают как среднее по множеству различных состояний системы, которые возникают с определенной вероятностью. Вероятность (частота) возникновения того или иного состояния пропорциональна его статистическому весу $e^{-U/kT}$,

где *U* – потенциальная энергия данной конфигурации, *k* – константа Больцмана, *T* – абсолютная температура.

Оба фундаментальных принципа могут быть положены в основу вычислительных схем, реализуемых на компьютере. Необходимо знать лишь способ расчета потенциальной энергии системы *U* как функции координат **r**.

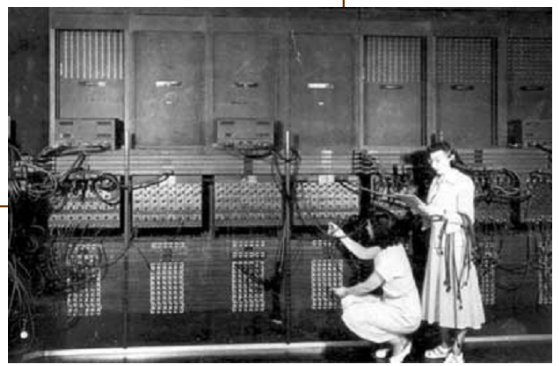
Молекулярная динамика

THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS VOLUME 31, NUMBER 2 AUGUST, 1959

Studies in Molecular Dynamics. I. General Method*

B. J. ALDER AND T. E. WAINWRIGHT

Lawrence Radiation Laboratory, University of California, Livermore, California



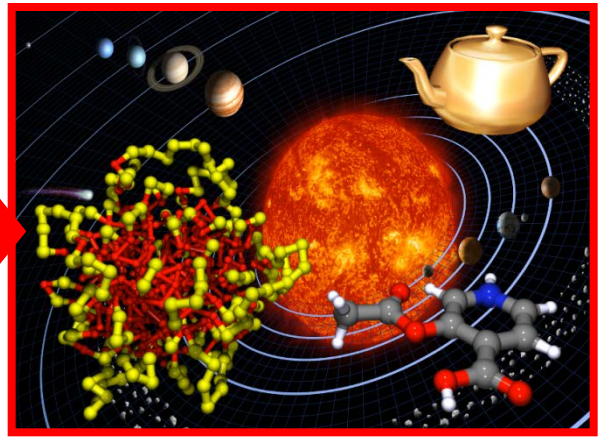
$$m_i \mathbf{a}_i(t) = \mathbf{F}_i(t)$$

[*масса* × *ускорение* = *сила*]

$$\mathbf{a}_i(t) = d\mathbf{v}_i(t)/dt = d^2\mathbf{r}_i(t)/dt^2$$

$$m_i\, d^2\mathbf{r}_i(t)/dt^2 = \mathbf{F}_i(t)$$

$$\mathbf{F}_i(t) = -\partial U(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)/\partial \mathbf{r}_i$$



Нужно знать лишь $U(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)$ или **F** !

Монте-Карло

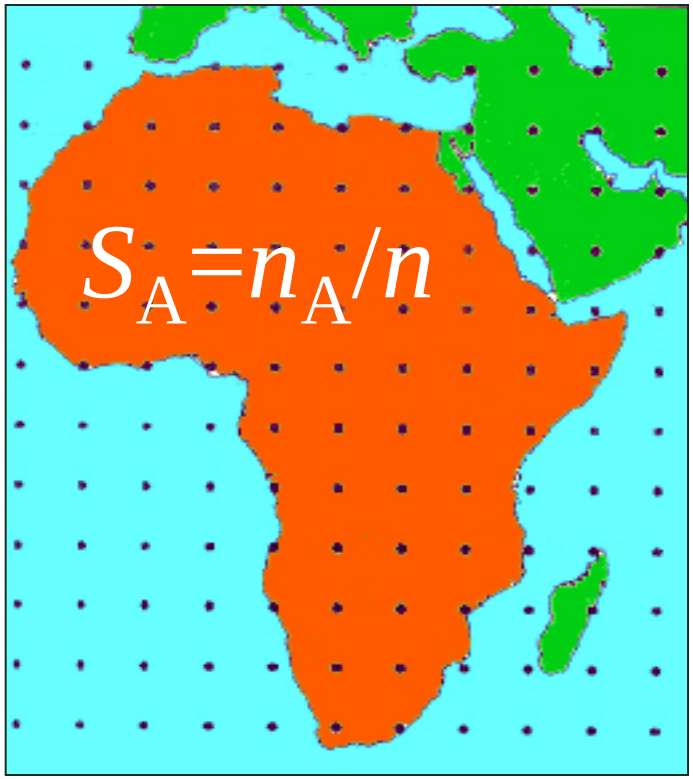


Grand Monaco Casino



John von Neumann

1944 год



Случайная выборка

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_j A_j e^{-U_j / kT}}{\sum_j e^{-U_j / kT}}$$

Статистический вес конфигурации

$$\omega_j \sim \exp(-U_j / kT)$$

Вероятность реализации

$$p_j = \frac{\exp(-U_j / kT)}{\sum_j \exp(-U_j / kT)}$$

Монте-Карло (метод Метрополиса – "существенная выборка")

THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS VOLUME 21, NUMBER 6 JUNE, 1953

Equation of State Calculations by Fast Computing Machines

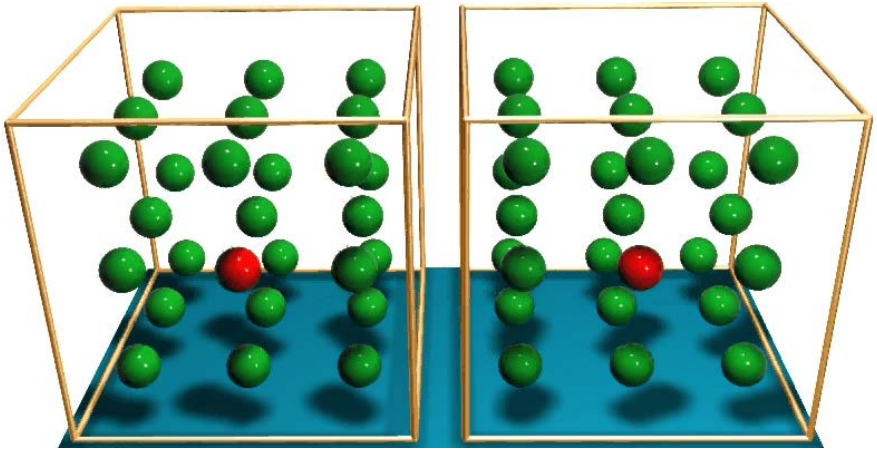
NICHOLAS METROPOLIS, ARIANNA W. ROSENBLUTH, MARSHALL N. ROSENBLUTH, AND AUGUSTA H. TELLER,
Los Alamos Scientific Laboratory, Los Alamos, New Mexico

AND

EDWARD TELLER,* *Department of Physics, University of Chicago, Chicago, Illinois*

(1953) Metropolis, Rosenbluth, Rosenbluth, Teller, Teller = MR^{2}T^2

$\{\mathbf{r}\}\rightarrow U$ $\{\mathbf{r}'\}\rightarrow U'$



Для $\{\mathbf{r}\}$ найти U и $\omega=\exp(-U/kT)$

Случайно выбрать частицу i

Случайно переместить частицу i: $\mathbf{r}'_i\rightarrow\mathbf{r}_i+\Delta\mathbf{r}$; $\{\mathbf{r}\}\rightarrow\{\mathbf{r}'\}$

Найти U' и вес $\omega'=\exp(-U'/kT)$

Заменить $\{\mathbf{r}\}$ на $\{\mathbf{r}'\}$ с вероятностью $p = \min\{1, \omega'/\omega\}$

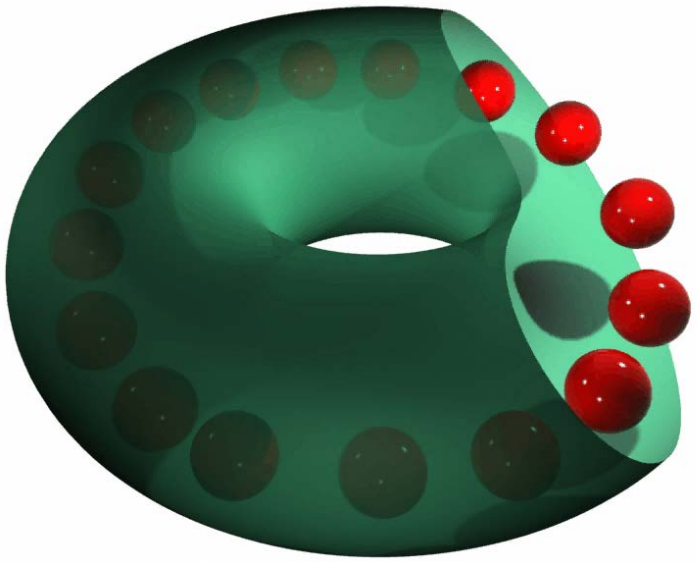
n

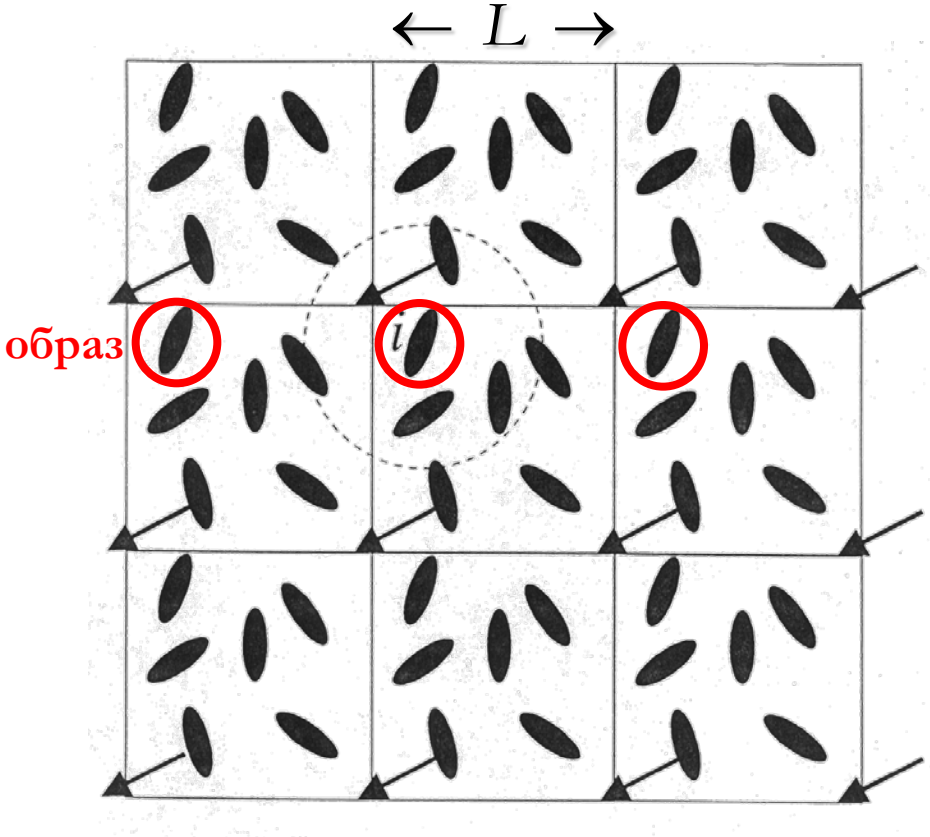
A_n

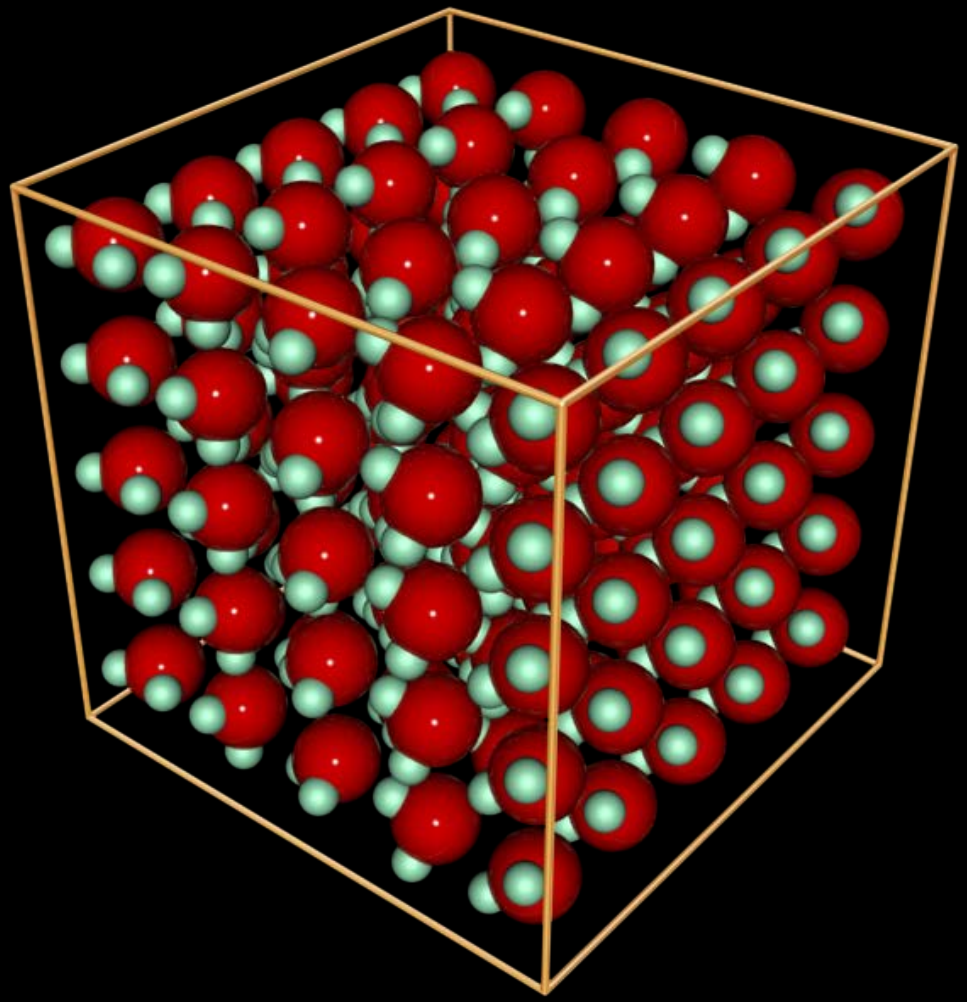
$$\langle A\rangle = \frac{1}{s}\sum_{n=1}^{s} A_n \qquad s\sim 10^6$$

Периодические граничные условия

3D тор / 2D система







Нужно знать:

$U(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)$

Определение 1. **Понятие "модель системы" заключается в выборе правил, описывающих взаимодействие частиц между собой и/или с внешними полями, т.е. в формулировке вида и способа вычисления функции потенциальной энергии.**

Хорошая теория сложных систем должна представлять собой лишь хорошую "карикатуру" на эти системы, утрирующую те свойства их, которые являются наиболее типическими, и умышленно игнорирующую все остальные - несущественные свойства.

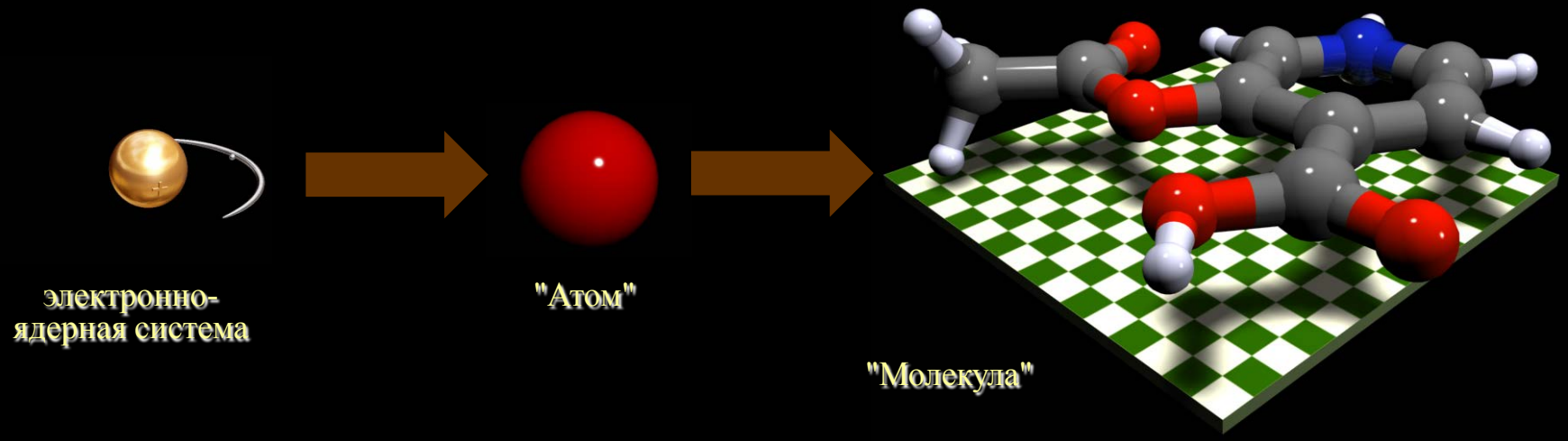
Я.И. Френкель

***Определение* 2**. Компьютерная имитация методами молекулярной динамики или Монте-Карло модели физической системы с целью изучения ее характеристик в зависимости от заданных параметров представляет собой численный (компьютерный) эксперимент с этой моделью.

***Утверждение* 1**. Поскольку методы МД и МК основываются на весьма общих принципах классической физики, они в сущности представляют собой лишь математическую (численную) реализацию соответствующих фундаментальных подходов к определению характеристик системы исходя из заданных микроскопических законов взаимодействия частиц.

Поэтому, если в моделирующей программе нет ошибок и предусмотрен надлежащий контроль статистических погрешностей, то полученные результаты будут строгими, то есть имеющими силу **аксиомы** для выбранной математической модели физической системы.

Механическая модель молекулы
(молекулярная механика)

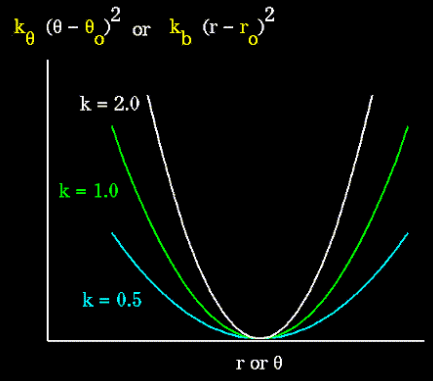


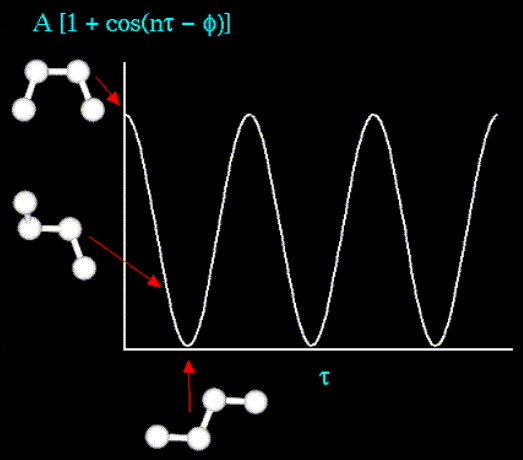
Потенциальная энергия молекулы и молекулярной системы

$$U_{mol} = \sum U_{val} + \sum U_{nv}$$

$$U = \sum_{molecules} U_{mol}$$

Механическая модель молекулы:
Внутренние координаты



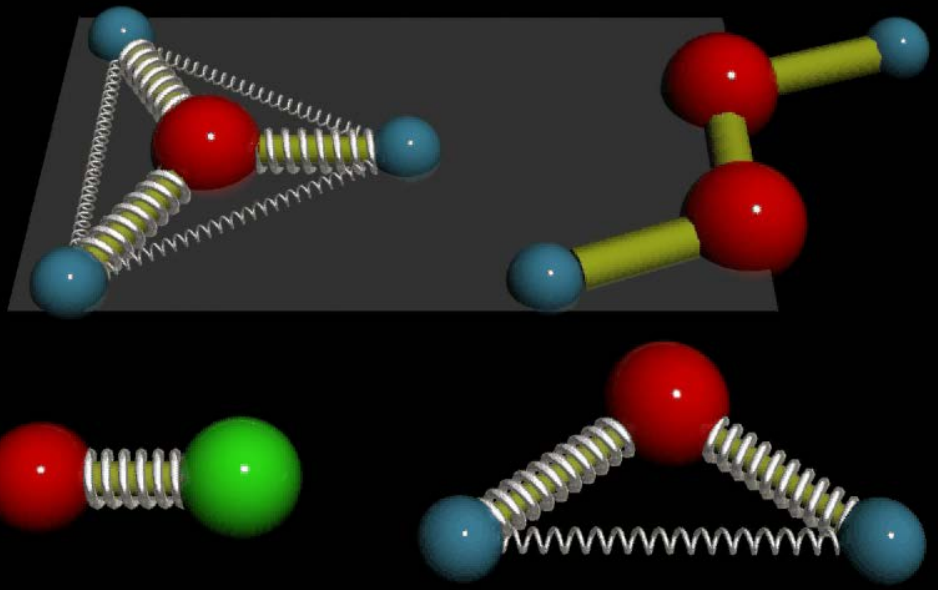


Внутримолекулярные "валентные" взаимодействия

$$U_{bond} = \frac{1}{2} k_b (b - b_0)^2$$

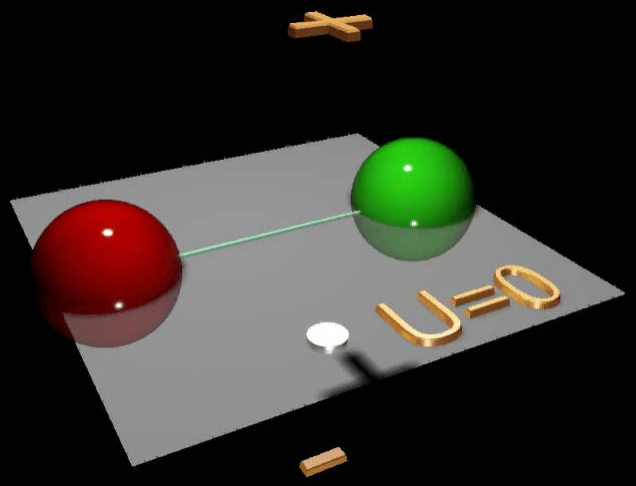
$$U_{angle} = \frac{1}{2} k_\Theta (\Theta - \Theta_0)^2$$

$$U_{tors} = \frac{1}{2} V_0 [1 \pm \cos(n\varphi)]$$



$$U_{val} = \sum_{bond} U_{bond} + \sum_{angle} U_{angle} + \sum_{tors} U_{tors} + \dots$$

Механическая модель молекулы:
Невалентные взаимодействия



Потенциал Леннарда-Джонса

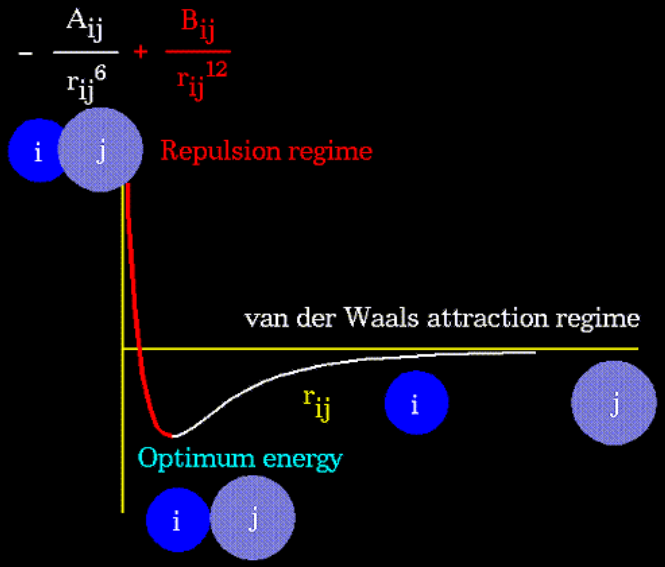
$$U_{VdW}(r) = 4\varepsilon\left(\frac{\sigma^{12}}{r^{12}} - \frac{\sigma^{6}}{r^{6}}\right)$$

$$u_{overlap}(r) \approx A(r)e^{-Br}$$

$$u_{dis}(r) = -\frac{C_6}{r^6} - \frac{C_8}{r^8} - \frac{C_{10}}{r^{10}} \cdots$$

Водородная связь

$$U_{H-bond}(r) = 4\varepsilon_H\left(\frac{\sigma^{12}}{r^{12}} - \frac{\sigma^{10}}{r^{10}}\right)\cos\Theta_{X-H\ldots O-Y}$$



Электростатика (потенциал Кулона)

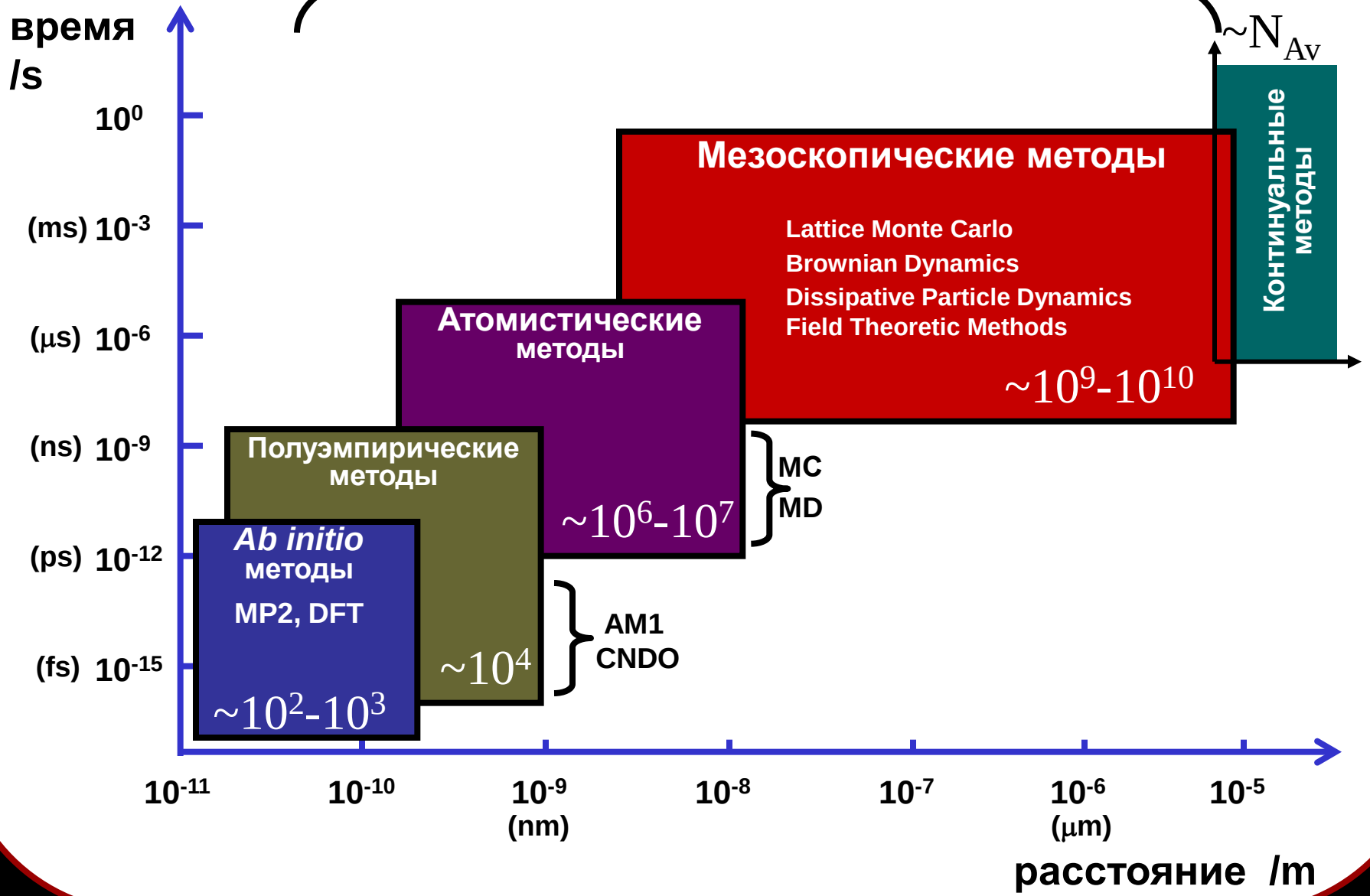
$$U_{el} = \frac{q_1 q_2}{\in_o r}$$

Взаимодействие металл-металл

$$u_i = \sum_{j=1, i\neq j} A\cdot\exp\left[-C\left(\frac{r_{ij}}{D_{Me}} - 1\right)\right] -$$

$$-\left\{\sum_{j=1, i\neq j} B^2\exp\left[-2Q\left(\frac{r_{ij}}{D_{Me}} - 1\right)\right]\right\}^{1/2}$$

Главный вызов: мультимасштабное моделирование

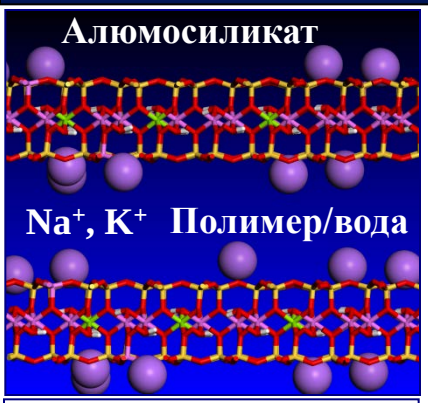


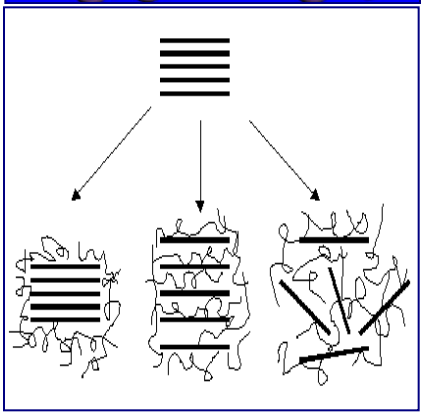
Три пути для развития

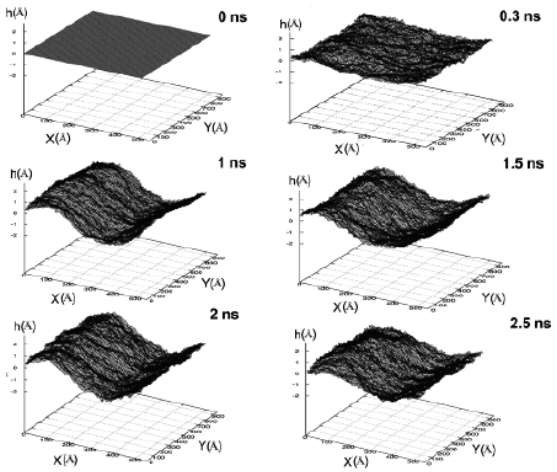
- Крупномасштабное атомистическое моделирование – распараллеленные и распределенные вычисления (суперкомпьютеры и GRID-системы).
- Использование огрубленных моделей: мезоскопические методы.
- Мультимасштабное моделирование: частицы + поля.

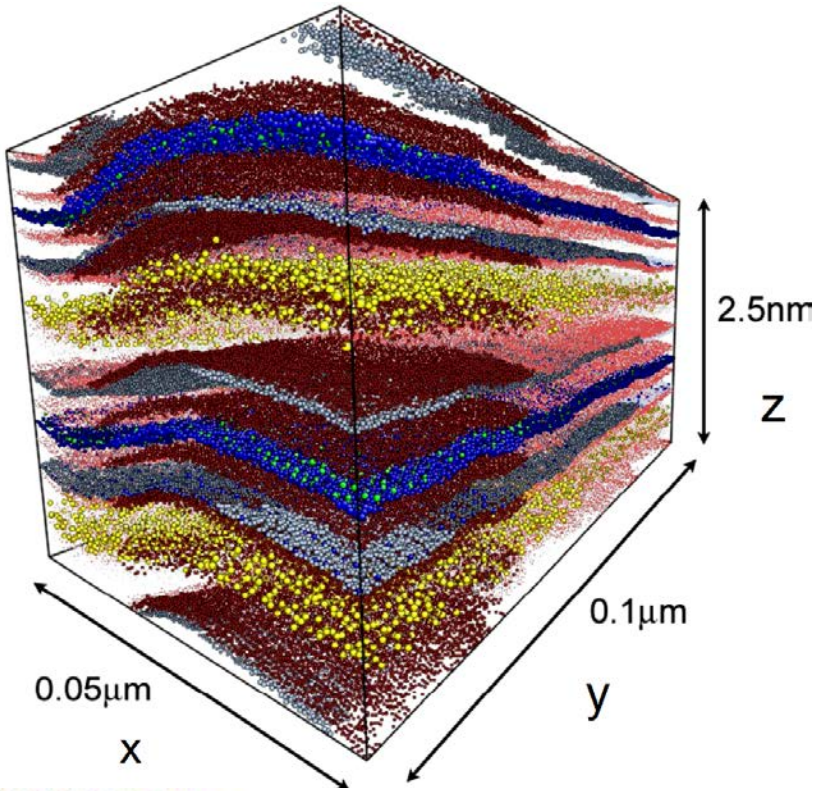
Нанокомпозиты

US TeraGrid/GridSAM

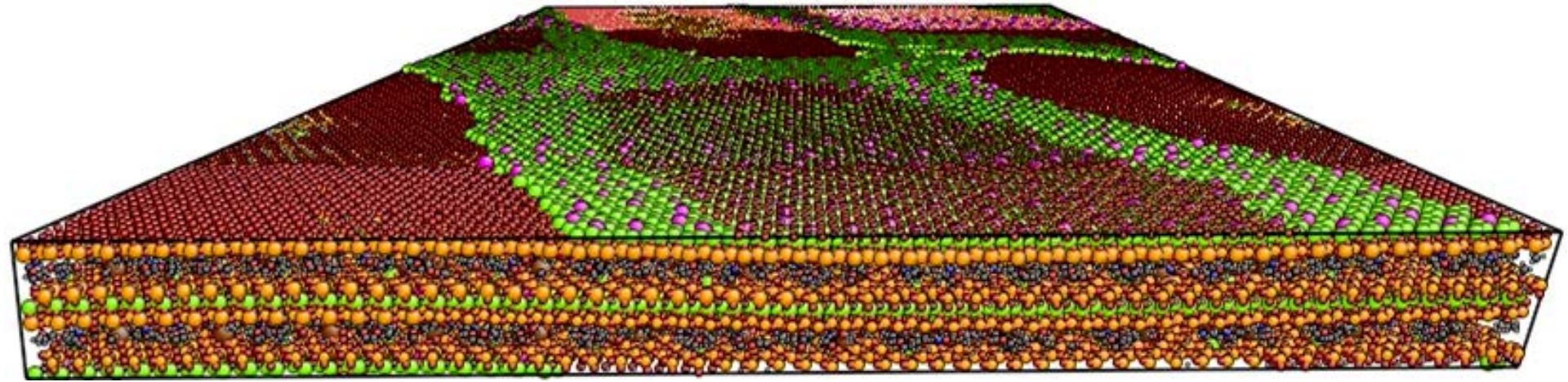




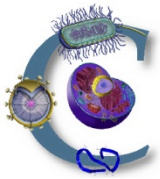


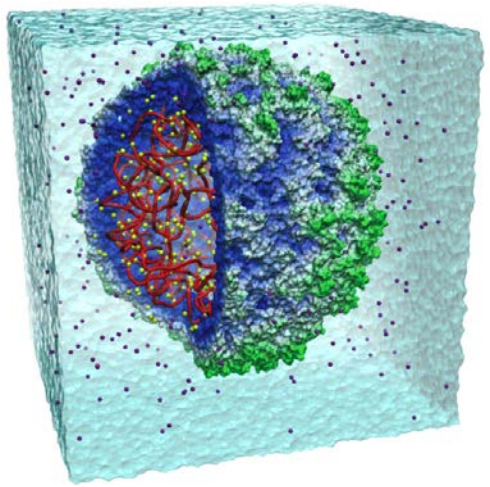


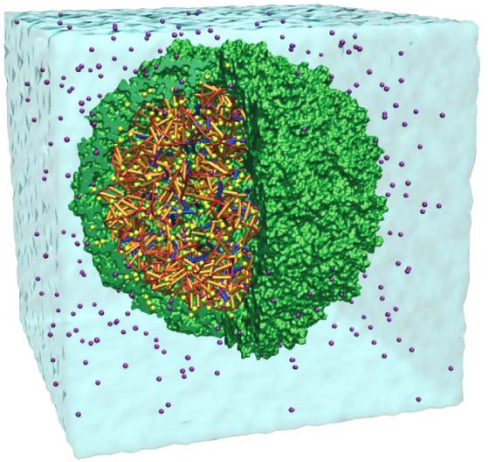
~10^7 атомов



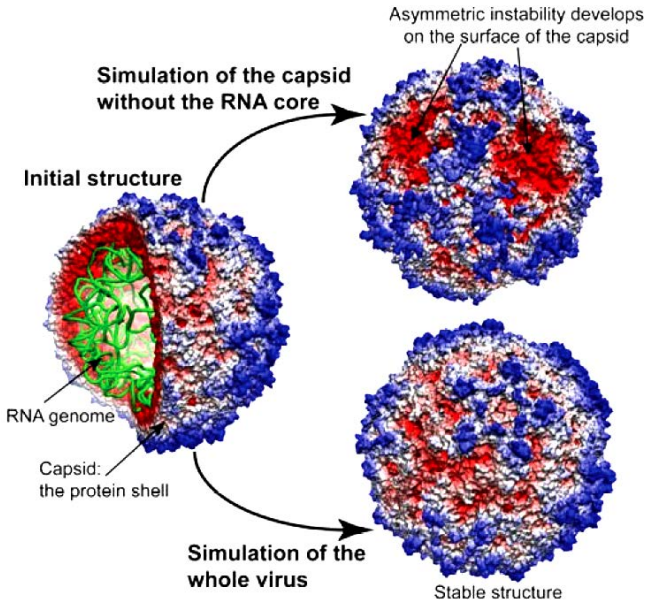
Вирусы: Молекулярная динамика

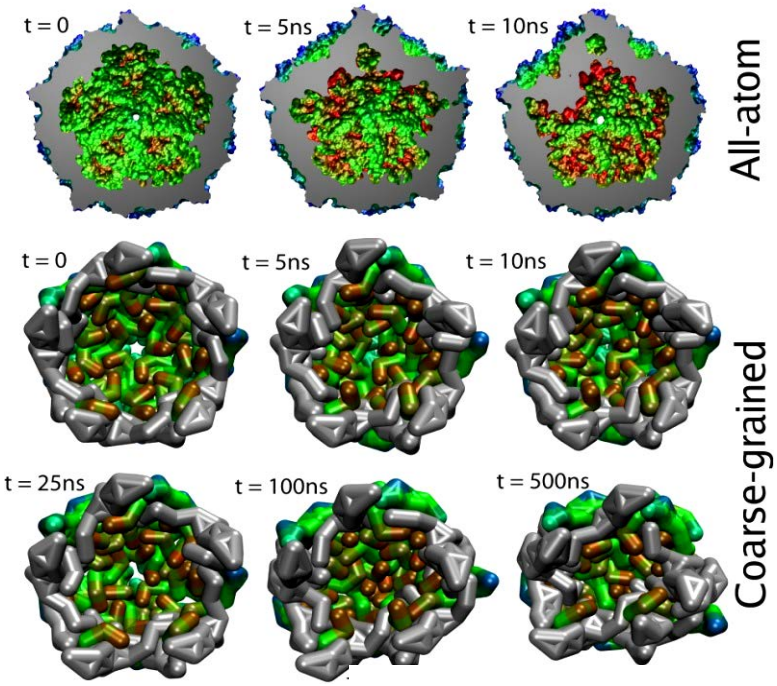






Satellite Tobacco Mosaic Virus: 932,508 атомов



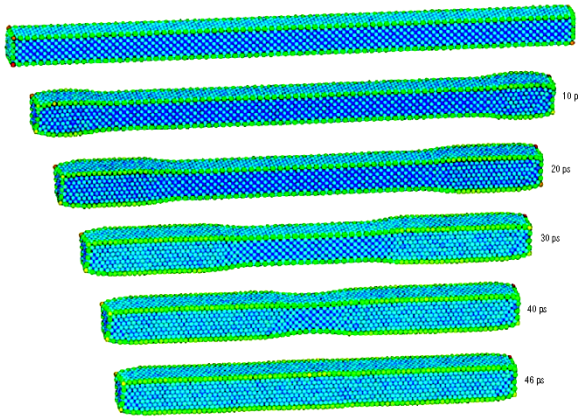


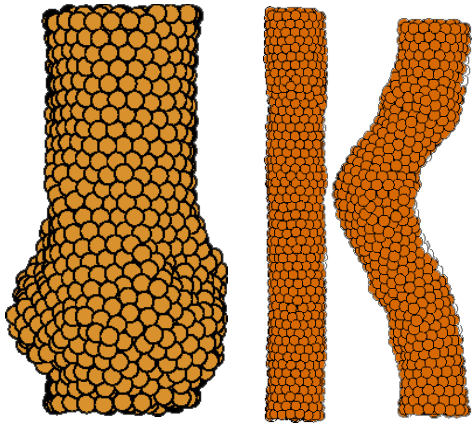
P. L. Freddolino, A. S. Arkhipov, S. B. Larson, A. McPherson, K. Schulten. Molecular dynamics simulations of the complete satellite tobacco mosaic virus. *Structure*, 14:437, 2006.

Нанопровода на основе ДНК

Металлические провода:

Большое поверхностное натяжение ведет к деформации и разрыву



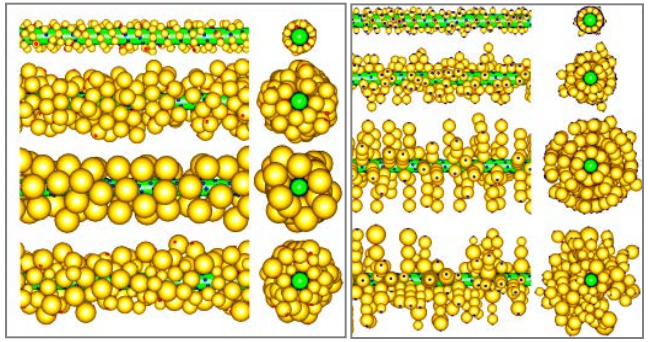


Альтернатива

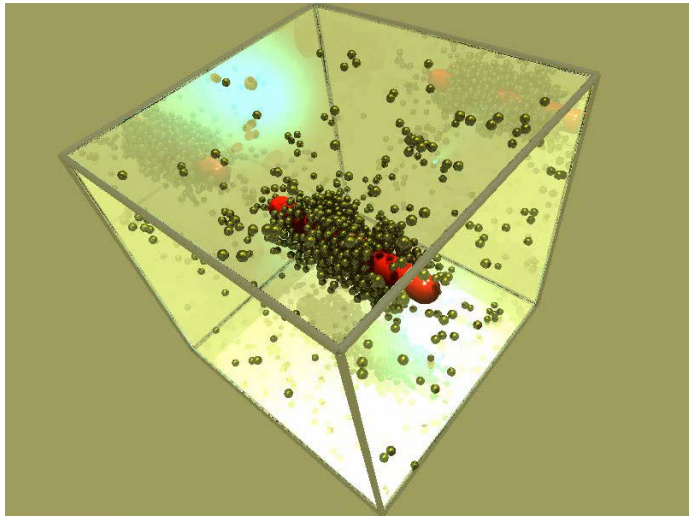


Металлизация ДНК:

1. Конденсация Au^{+3}
2. Восстановление $Au^{+3} \rightarrow Au$



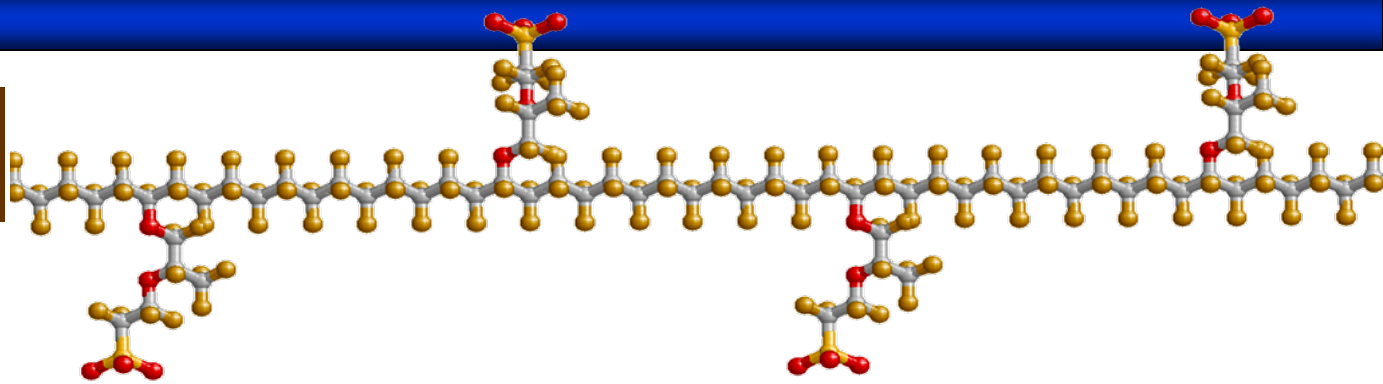
Самосборка наночастиц золота на поверхности ДНК.

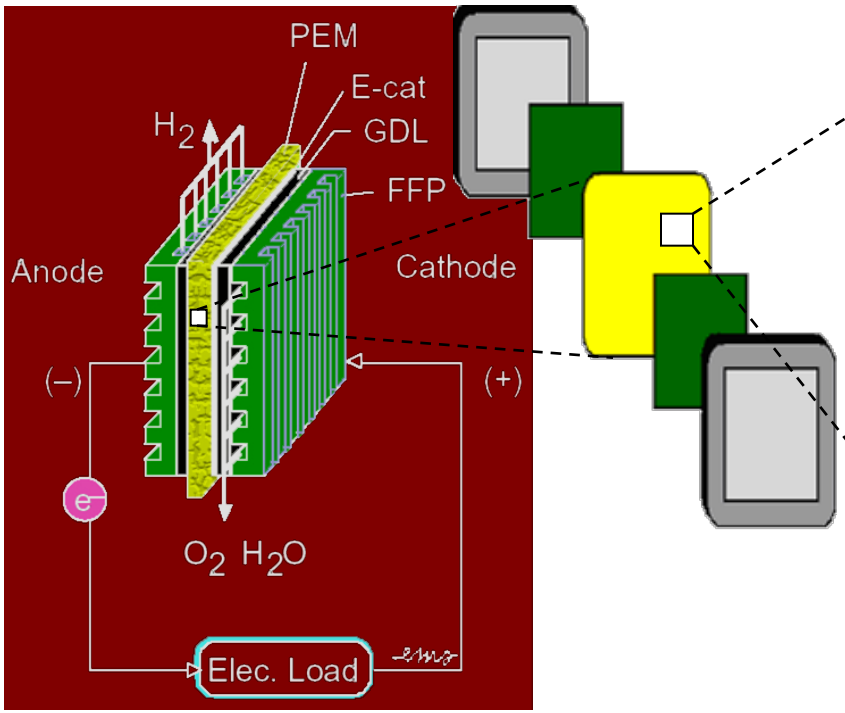


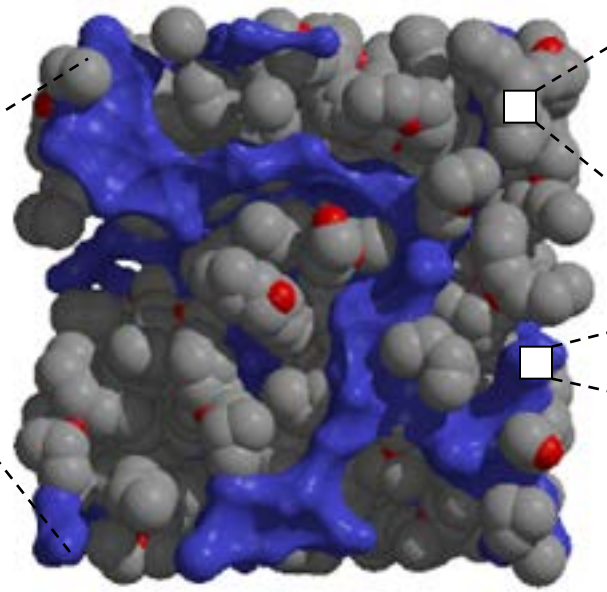
MD with many-body potential

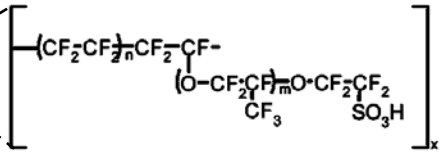
Полимерные электролитные топливные элементы

Иономерная мембрана – это обычно Nafion® :

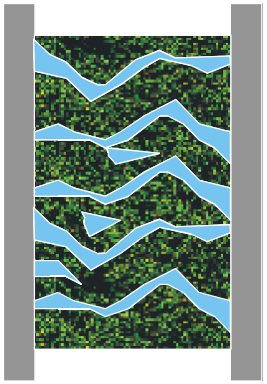




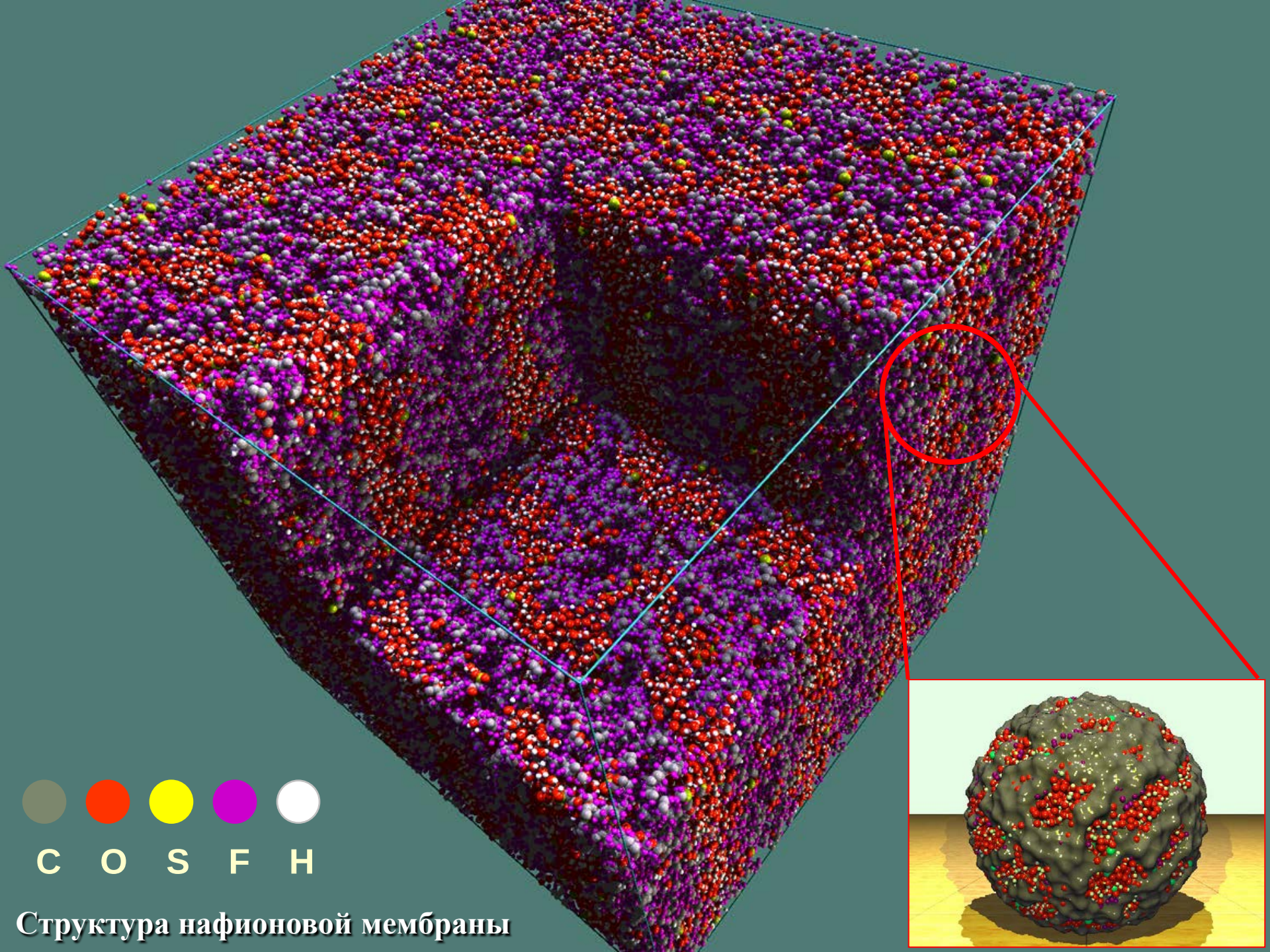








Гидрофильные каналы – именно они проводят ток.

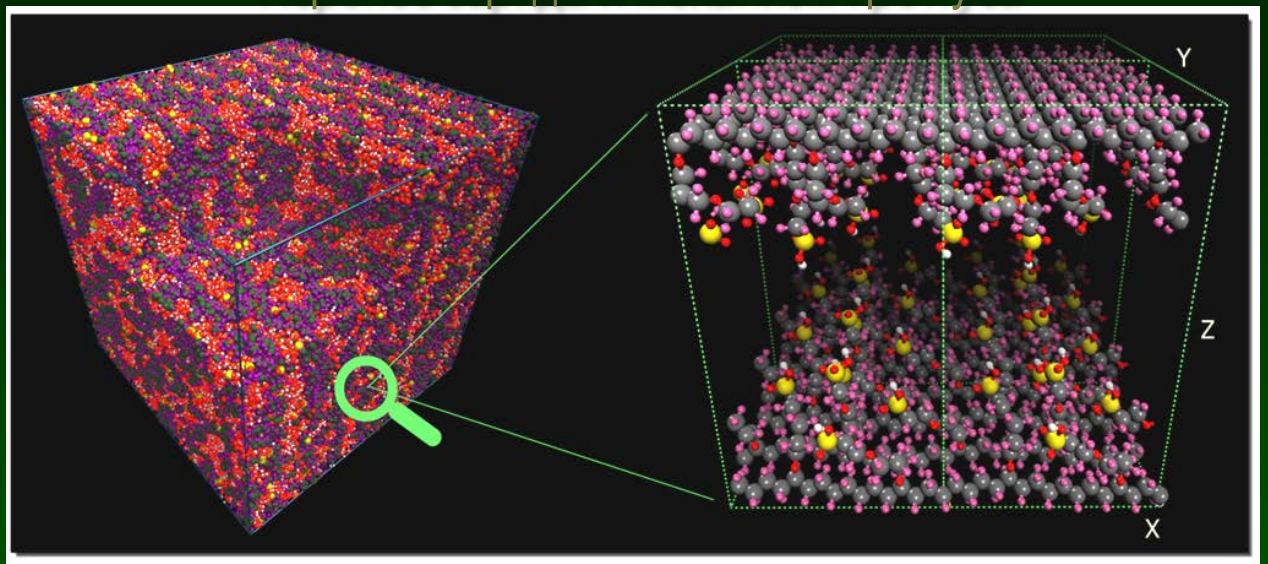


Структура нафионовой мембраны

Нафионовая мембрана: Квантовая молекулярная динамика

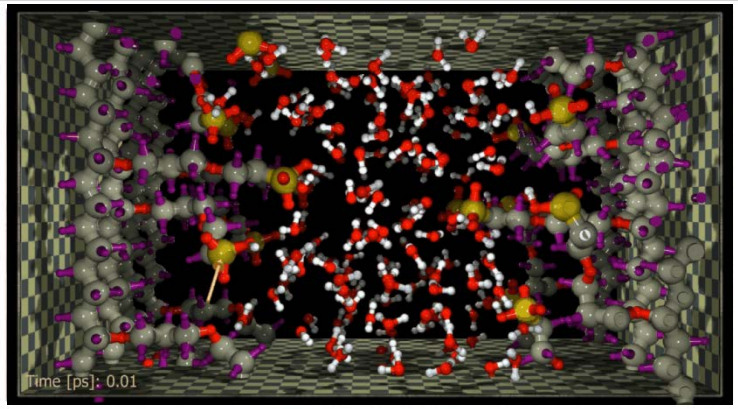
Перенос заряда и механизм Гротгуса

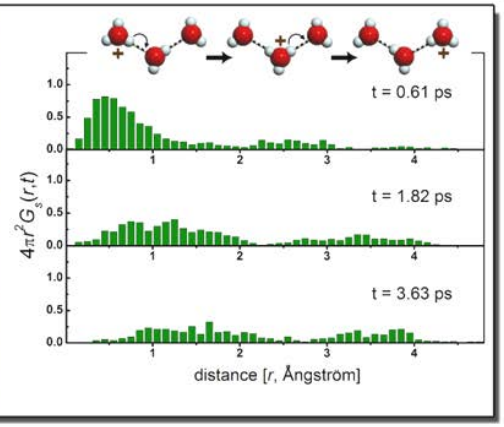
Атомистическая структура



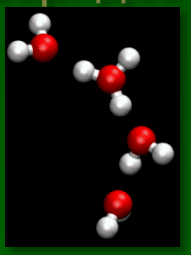
Модель канала

Квантовая мол.динамика (1200 атомов)





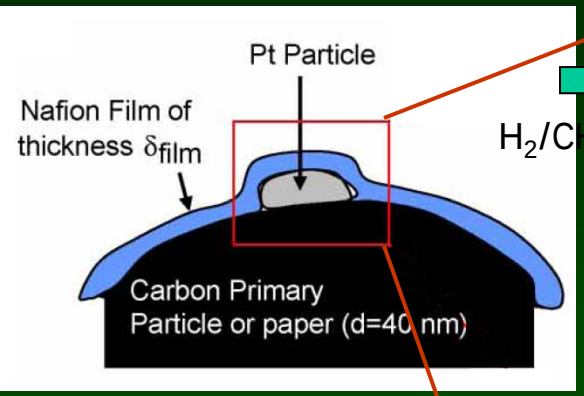
Перенос зарядов



Использован гибридный подход, который в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) комбинирует квантовую молекулярную динамику Борна-Оппенгеймера (BOMD) и Кара-Парринелло (CPMD)

Наблюдаемая бимодальность пространственно-временной корреляционной функции Ван-Хова $G_s(r,t)$ служит первым прямым доказательством механизма Гротгуса.

Atomistic model of the overall PEM FC, including cathode, anode, and interfaces.



anode

Carbon

H_2/CH_3OH

Nafion / H_2O

O_2

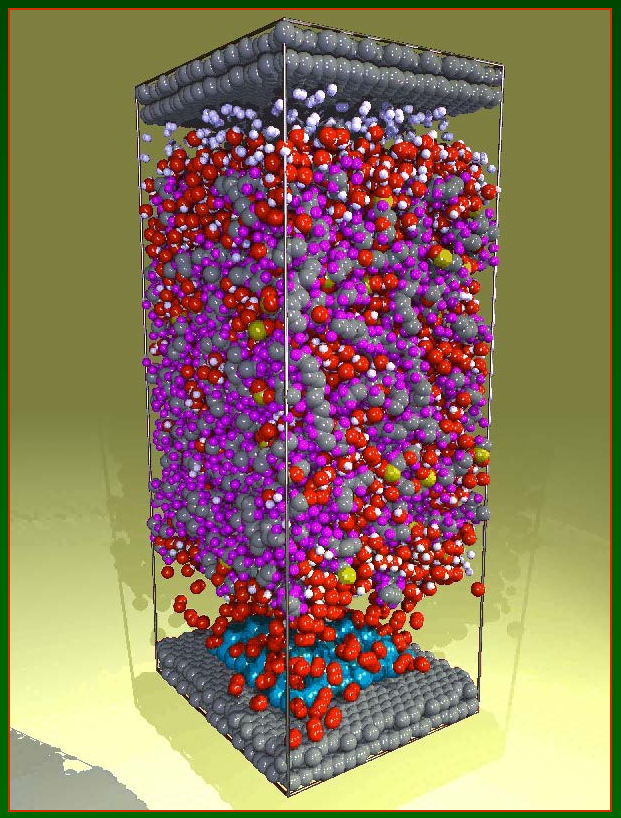
Pt

Carbon

cathode

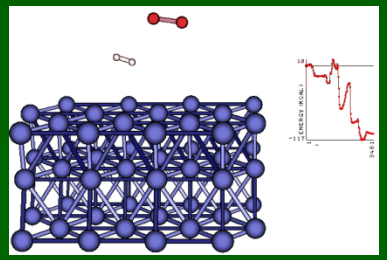
H_2O

Atomistic MD
Reactive MD



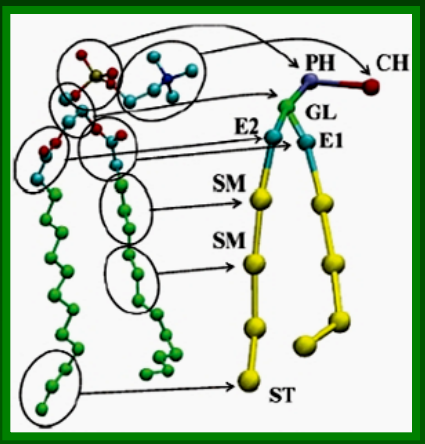
Катализ:

Reactive MD



Огрубленные модели (Coarse-graining)

- Понижение числа степеней свободы [United Atoms (UA), Mapping/Reverse Mapping, SMD, DPD].



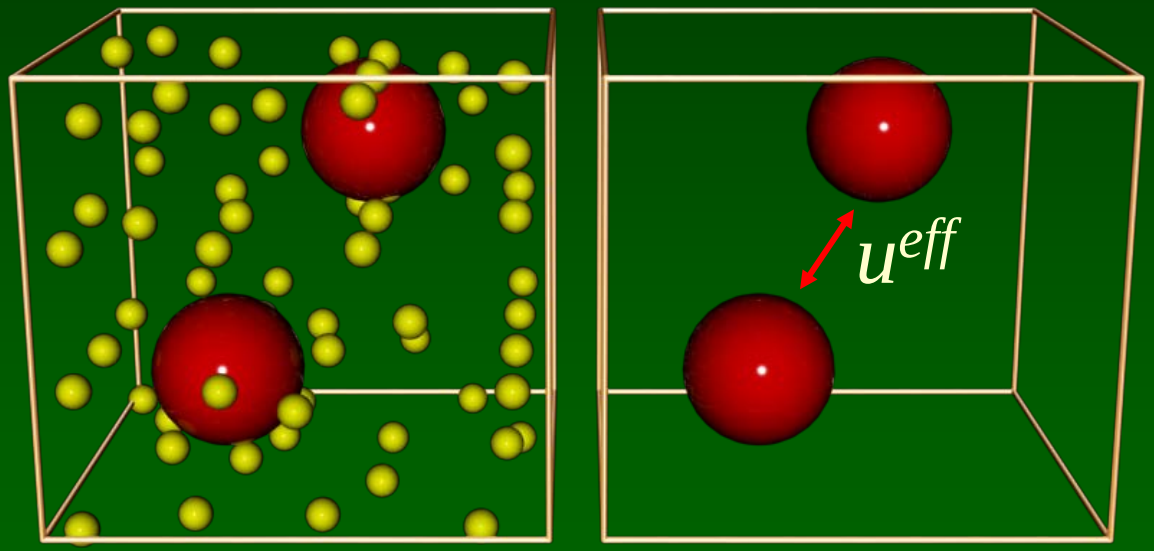
- Шарниры и оболочки [Shape-based Models, Patchy Particles, Granular Models].

- Дискретные решеточные модели.

Как определить взаимодействия для CG-модели ?

- Подгонка результатов под эксперимент.
- Подгонка результатов под атомистическое моделирование.

u_0^{eff} = Потенциал средней силы: -kT *ln* $g(R)_{atomistic}$

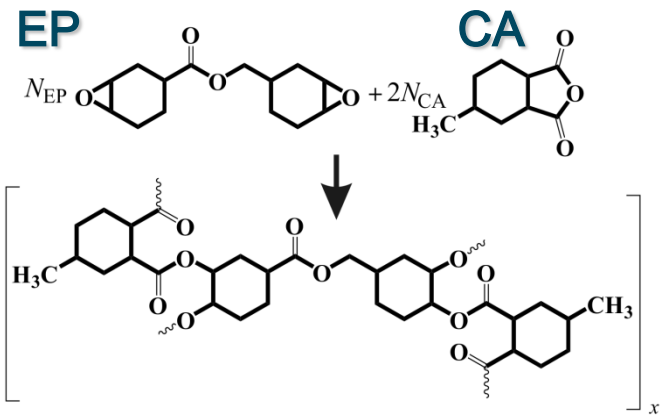


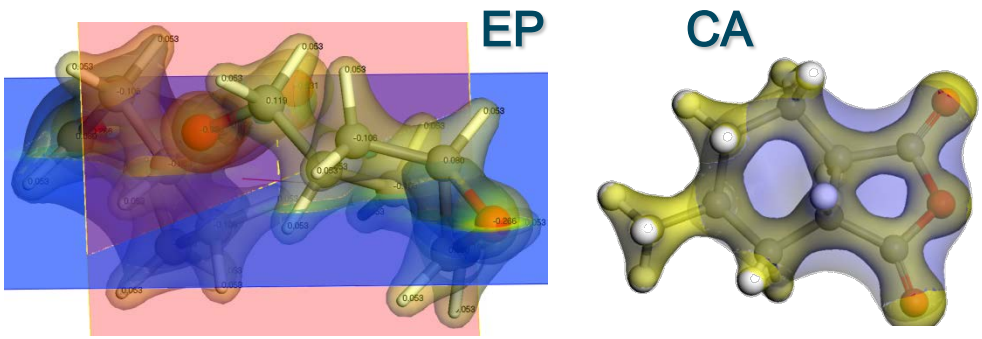
Итеративная Больцмановская инверсия

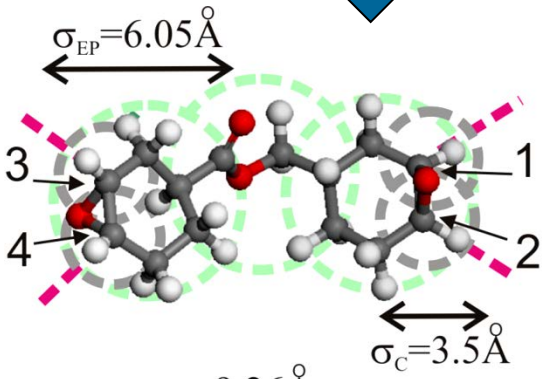
$$u_{i+1}^{eff} = u_i^{eff} + kT\, ln \left(\frac{g(R)^i_{meso\text{-}scale}}{g(R)_{atomistic}} \right)$$

Огрубление модели (Coarse-Graining, CG)

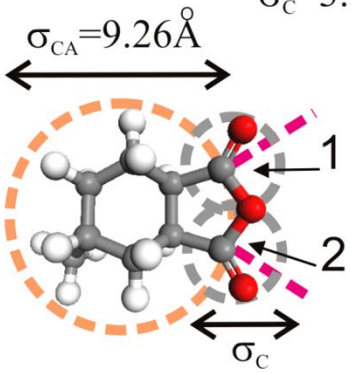
Понижение числа степеней свободы

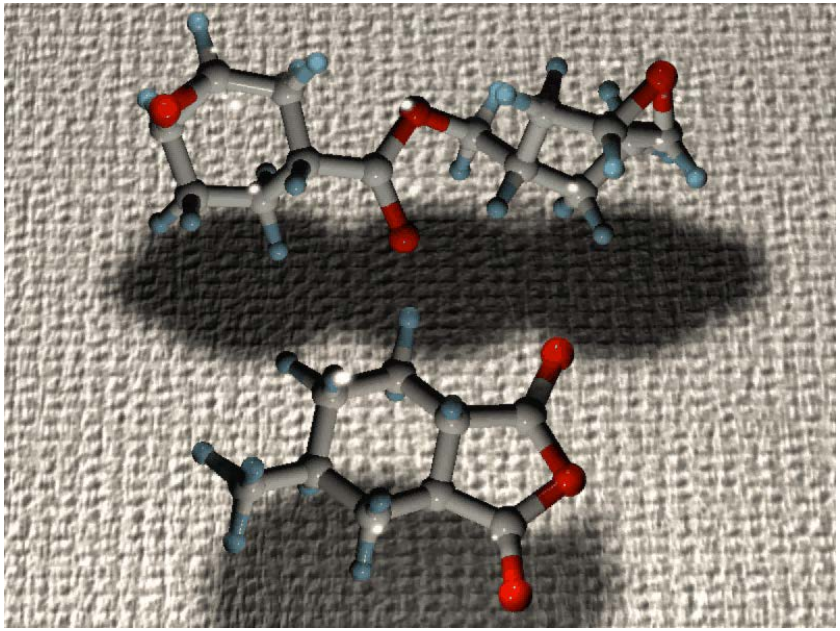






Mapping

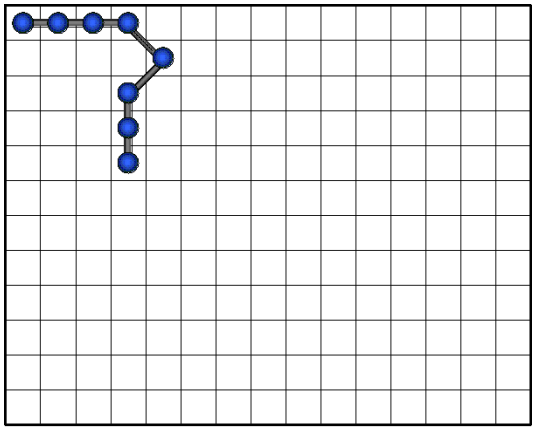




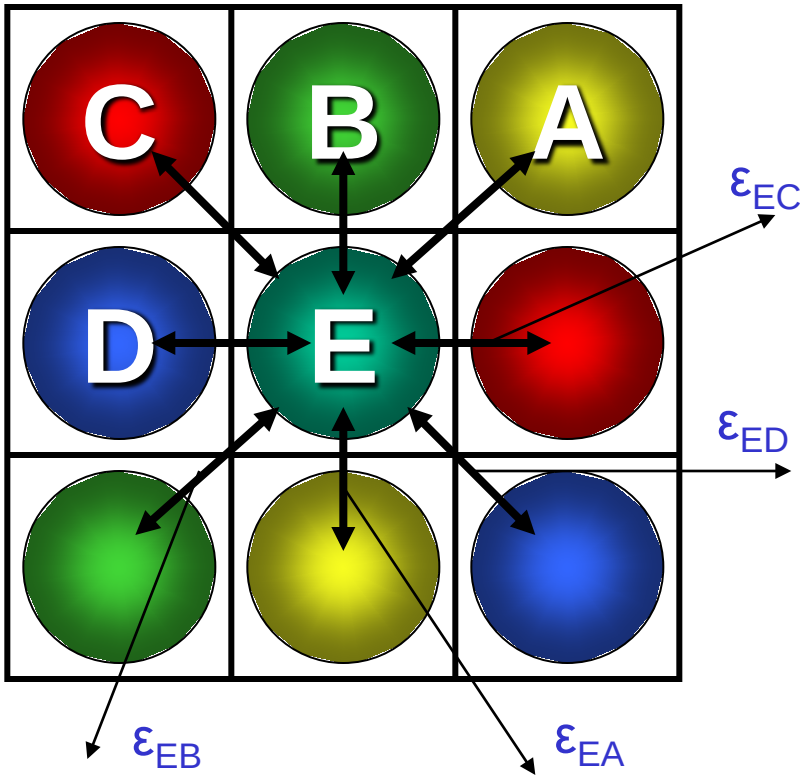
Решеточные (дискретные) модели

1. Положение частиц в пространстве ограничено узлами правильной решетки.
2. Взаимодействуют только частицы в соседних узлах.
3. Пересечения цепи запрещены.

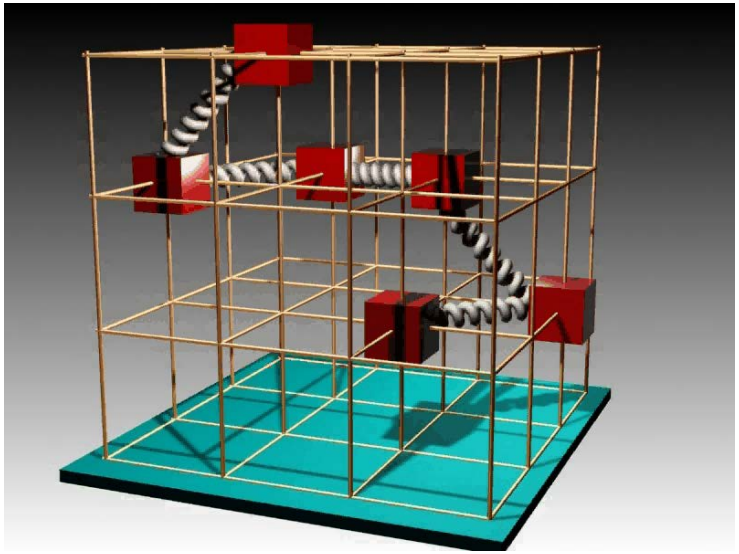
"Рептационная" модель



$$E = N_{AA}\varepsilon_{AA} + N_{BB}\varepsilon_{BB} + N_{AB}\varepsilon_{AB}$$



Цепь с "флуктуирующими" связями (bond fluctuation model)



Стохастическая молекулярная динамика (SMD)

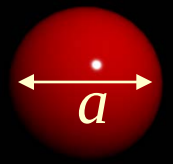


Robert Brown (1773-1858)

Закон Стокса для коэффициента трения

$$\gamma = 6\pi\eta a = -F_{friction} / v$$

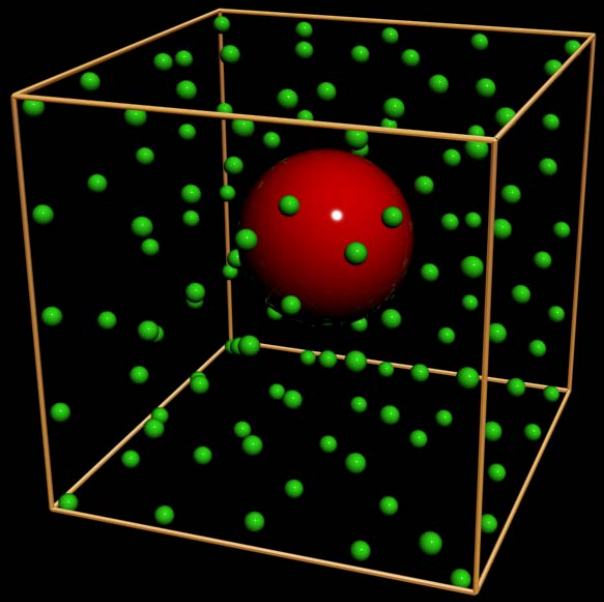
$$D = \frac{kT}{6\pi\eta a}$$



Уравнение Ланжевена

$$m\dot{v} = -\gamma v + \sigma\varsigma(t)$$

$$\langle\varsigma(t)\rangle = 0 \quad \langle\varsigma(t)\varsigma(t')\rangle = \delta(t-t') \quad \gamma = \sigma^2 / 2k_B T$$



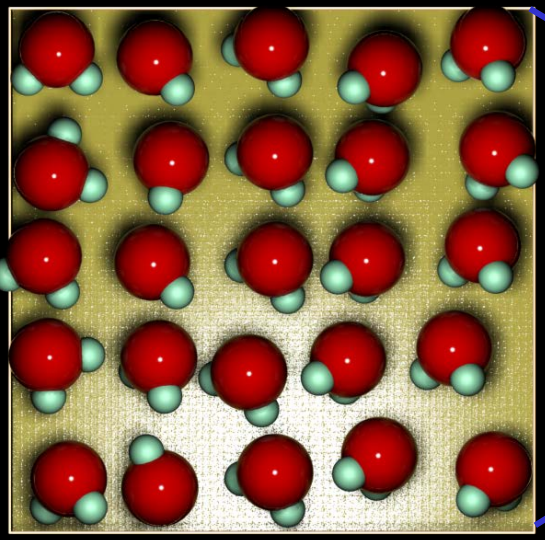
Ланжевенова динамика

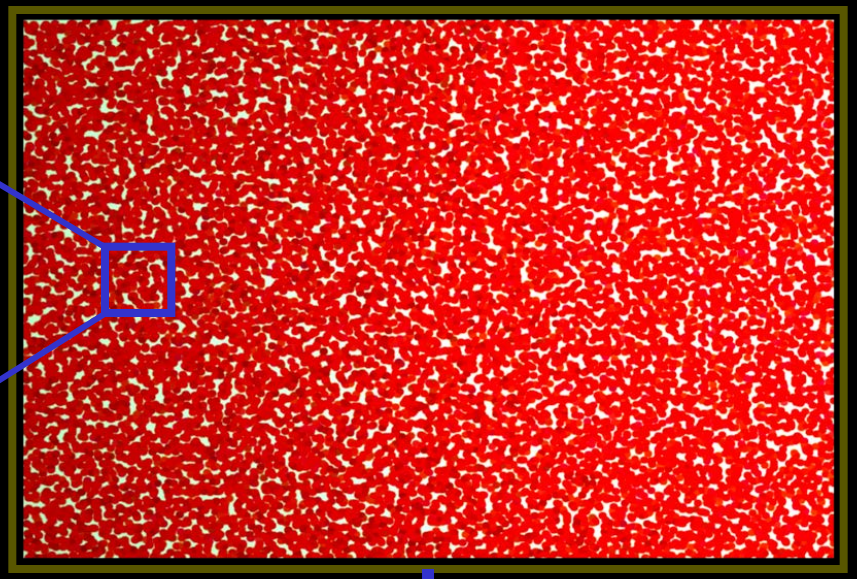
$$m\frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} = \mathbf{F}_{Conservative} + \mathbf{F}_{Friction} + \mathbf{F}_{Random}$$

Броуновская динамика

$$m\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \mathbf{F}_{Conservative} + \mathbf{F}_{Random}$$

Диссипативная динамика частиц (DPD)





Свойства DPD частицы

$$\psi_k(\mathbf{x}) = s(\mathbf{x}-\mathbf{r}_k) / \sum_l s(\mathbf{x}-\mathbf{r}_l)$$

$$s(\mathbf{x}) = \exp(-x^2/d^2)$$

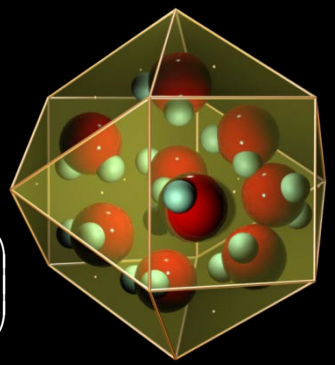
$$M_k = \sum_i \psi_k(\mathbf{x}_i) m$$

$$\mathbf{P}_k = \sum_i \psi_k(\mathbf{x}_i) m \mathbf{v}_i$$

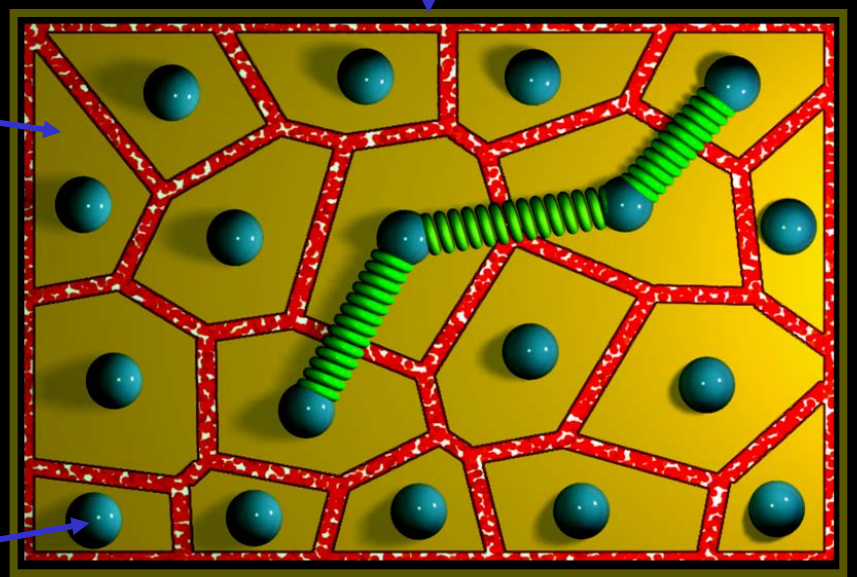
$$\tfrac{1}{2} M_k V_k^2 + U_k = \sum_i \psi_k(\mathbf{x}_i) \left(\tfrac{1}{2} m v_i^2 + \sum_{j<i} U_{MD}(r_{ij}) \right)$$

$$\dot{\mathbf{r}}_k = \mathbf{V}_k \equiv \mathbf{P}_k / M_k$$

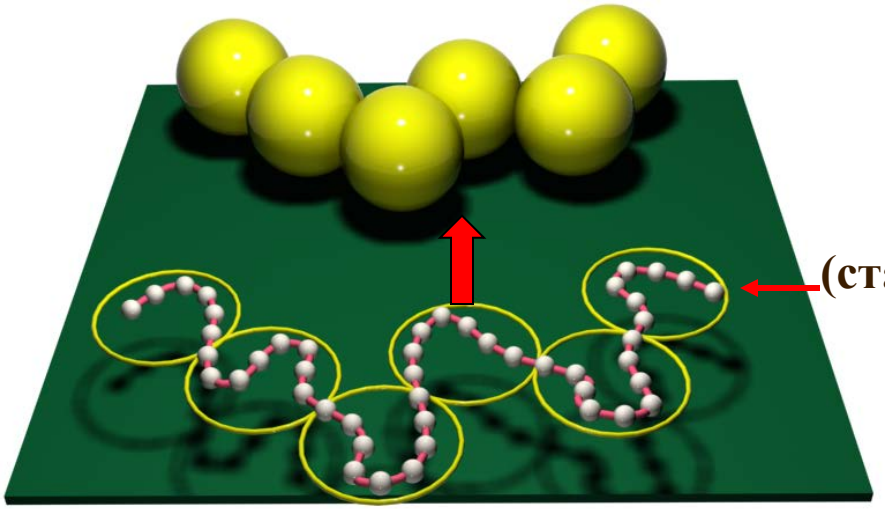
Многогранник Вороного



DPD-частица

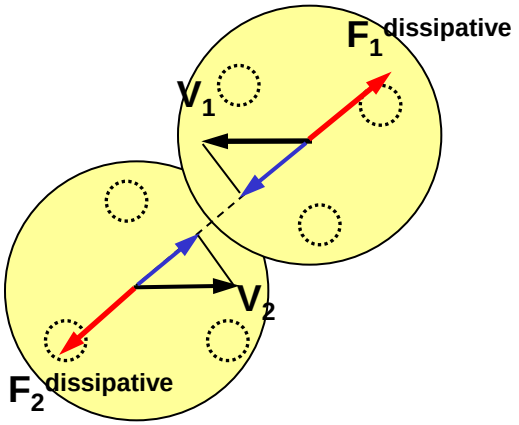


Диссипативная динамика частиц (DPD)



"Блоб"
(стат. сегмент)

$$\mathbf{F}_{ij}^{D} = -\gamma\omega^{2}(r_{ij})(\mathbf{r}_{ij}\cdot\mathbf{v}_{ij})\mathbf{r}_{ij}$$



$$\mathbf{F}_{ij} = \mathbf{F}_{ij}^{Cons} + \mathbf{F}_{ij}^{Diss} + \mathbf{F}_{ij}^{Random}$$

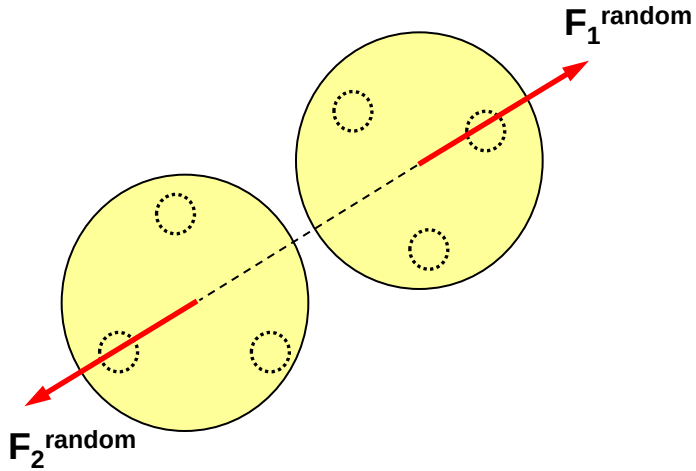
$$\mathbf{F}_{ij}^{C} = a_{ij}\,\omega(r_{ij})\mathbf{r}_{ij}$$

$$\omega(r_{ij}) = \begin{cases} 1 - r_{ij}/r_{cut} & r_{ij} \le r_{cut} \\ 0 & r_{ij} > r_{cut} \end{cases}$$

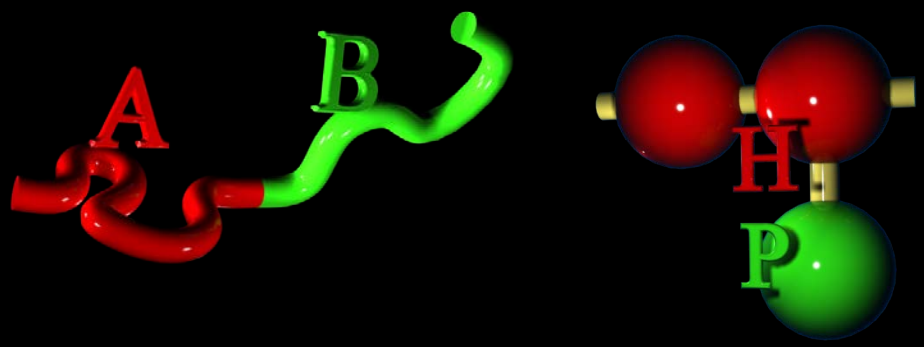
$$a_{ij} = f(\chi_{FH};\delta_{solv};\kappa)$$

$$\left\langle \mathbf{F}_{i\alpha}^{R}(t)\mathbf{F}_{j\beta}^{R}(t')\right\rangle = 2k_{B}T\gamma\delta_{ij}\delta_{\alpha\beta}\delta(t-t')$$

$$\mathbf{F}_{ij}^{R} = \sqrt{2k_{B}T\gamma}\,\xi_{ij}\,\omega(r_{ij})\mathbf{r}_{ij}$$

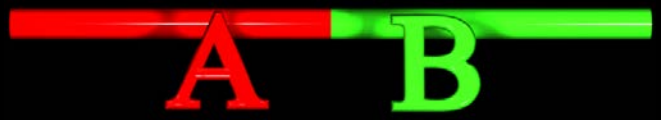


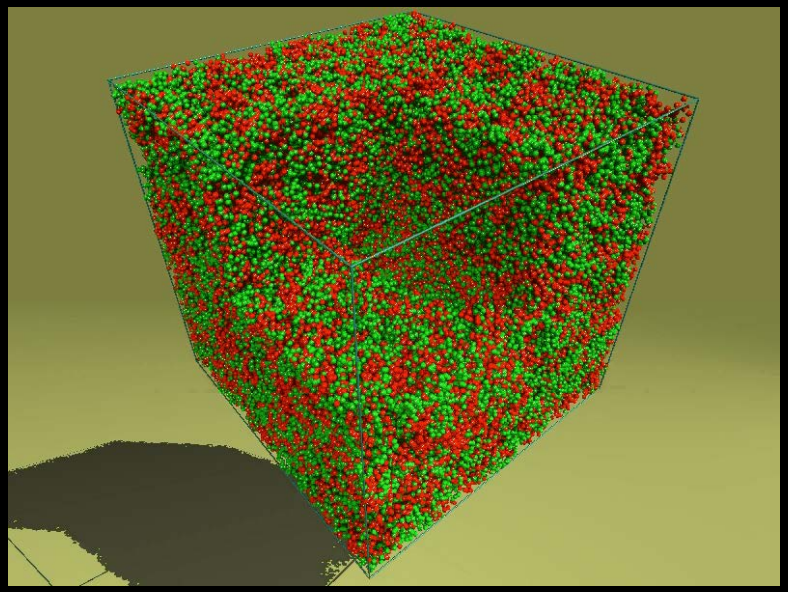
Самоорганизация полимерных наноструктур



Микрофазное разделение:
Масштаб наноструктур ~10-100 нм

LAM

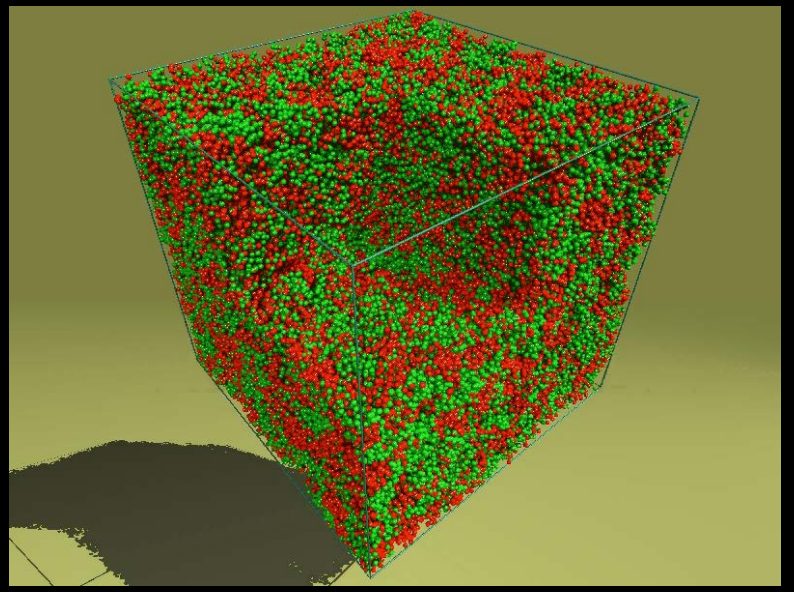




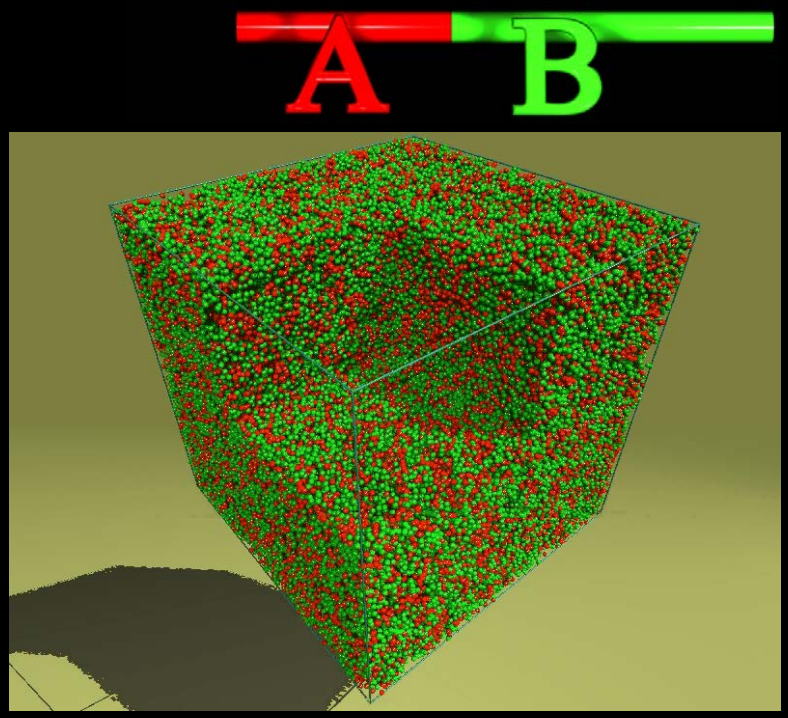
100 нм

HEX

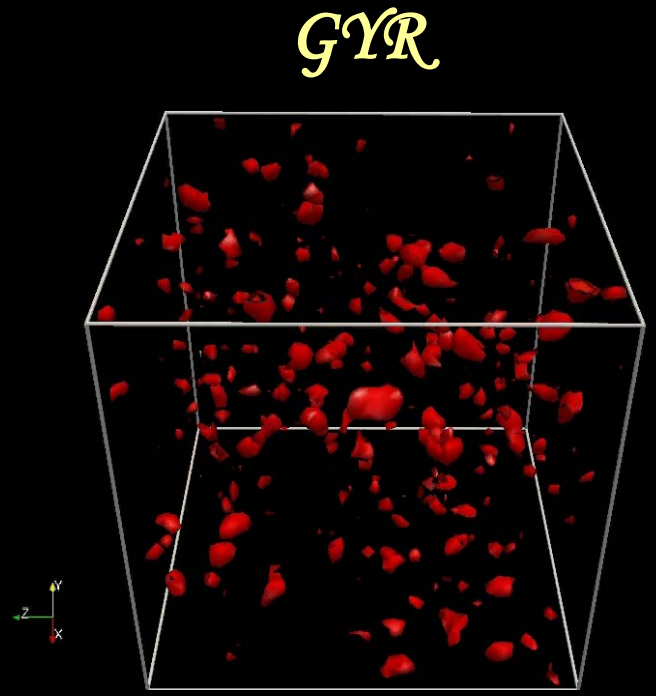




Самоорганизация полимерных наноструктур



Частицы



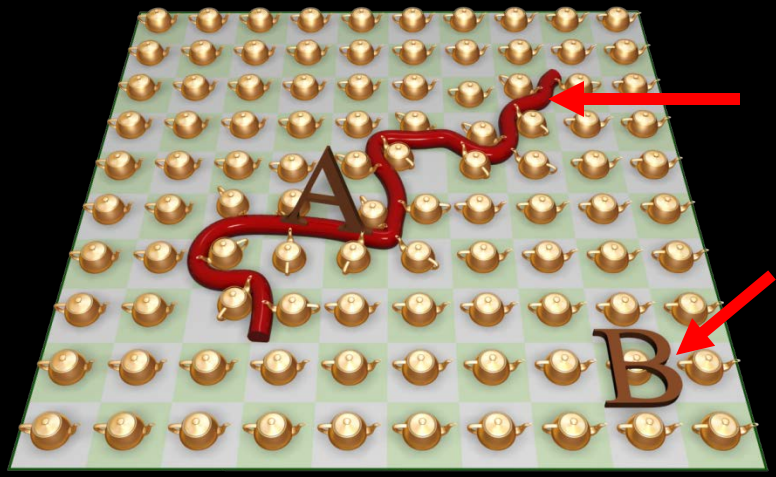
Полевое представление

Мультимасштабное моделирование:
Частицы + Поля

Главная идея: *Декомпозиция сложной системы на 2 части:*

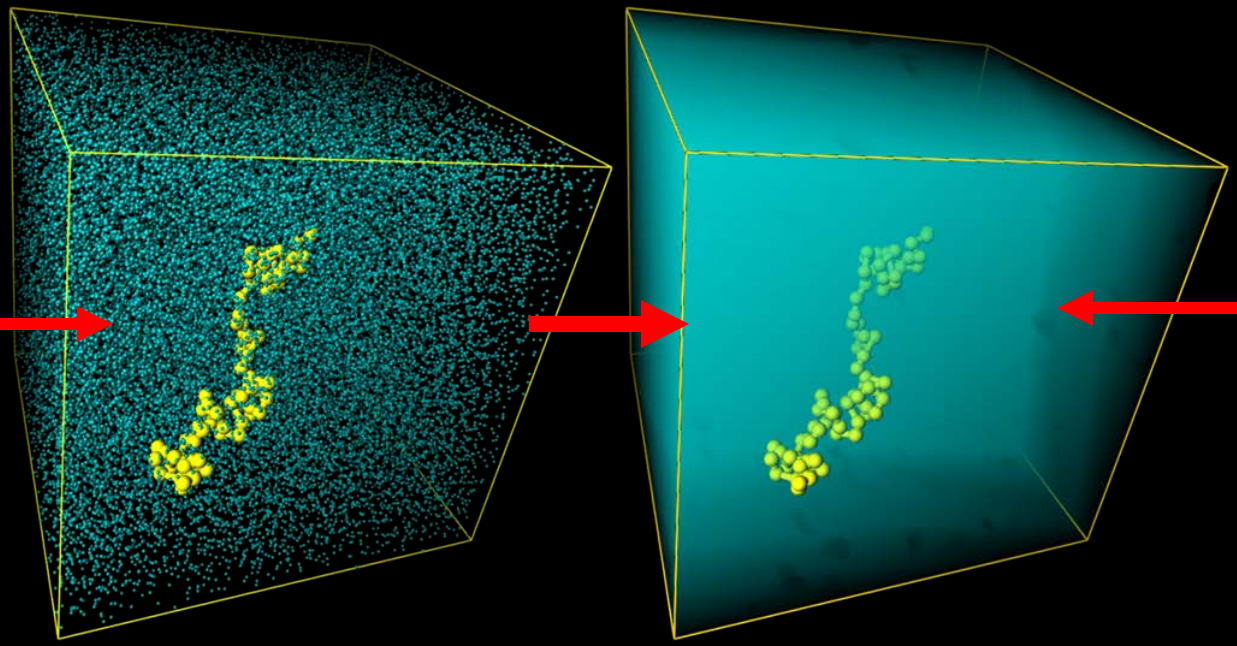
Subsystem A
(основной интерес)

Subsystem B
(континуальный фон)



Методы частиц
(MC, MD, DPD)

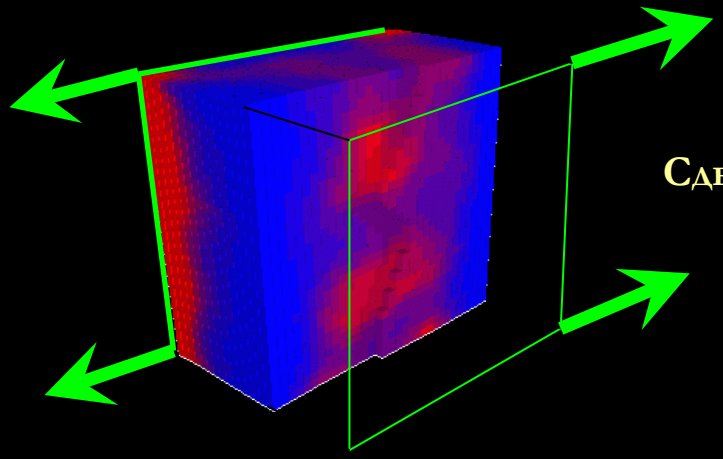
Полевое описание
(RISM/PRISM, SCFT, DDFT)



Частицы

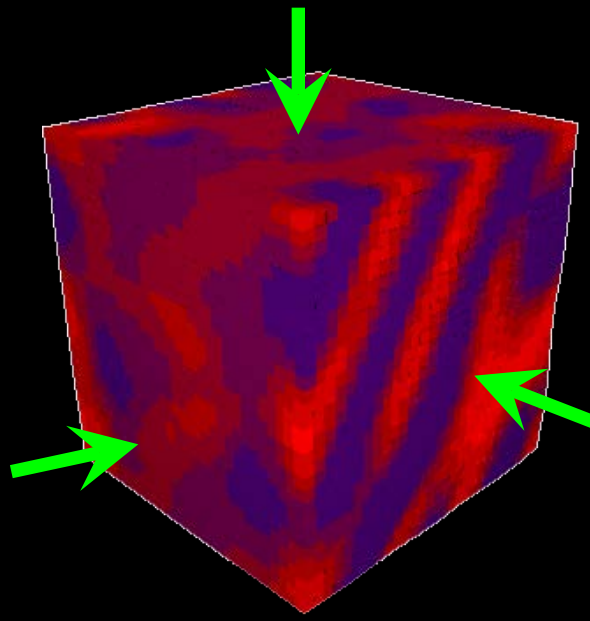
Поле

Метод конечных элементов



Сдвиговое напряжение

Распределение напряжений
при деформации мембраны



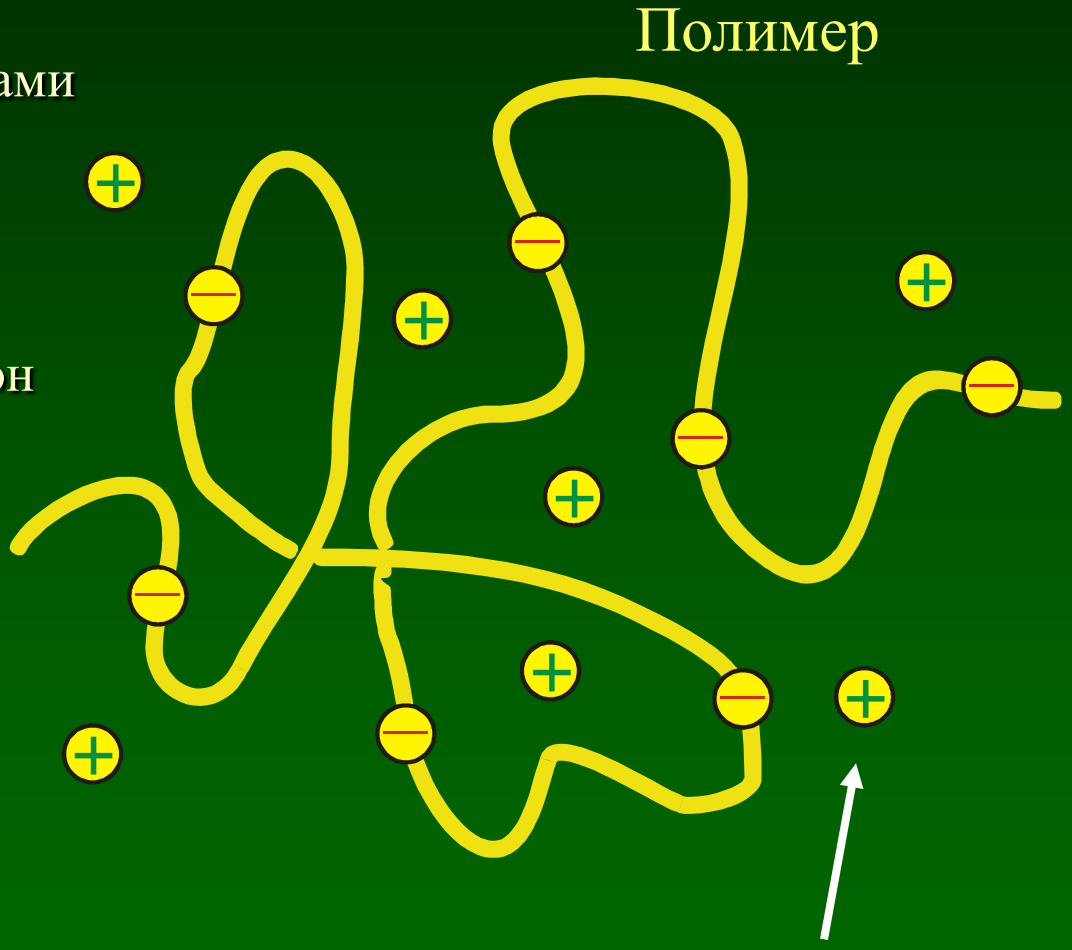
давление

Полиэлектролиты: Определение

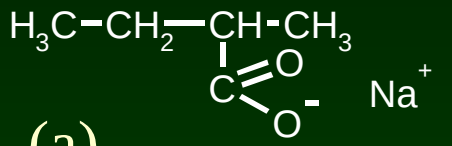
Полиэлектролит =
полимер с заряженными мономерами

Диссоциация:
Нейтральный мономер ⇔
заряженный мономер + контрион

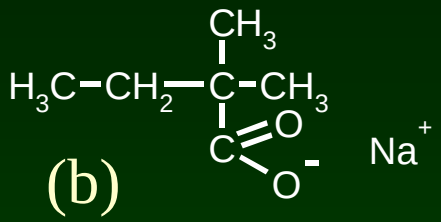
Число контрионов =
число заряженных мономеров
($N^+ = N^-$)



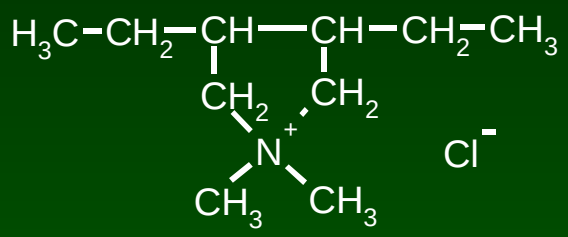
Полианионы и поликатионы



(a)



(b)



(c)

Примеры:

(a) Полиакрилат натрия

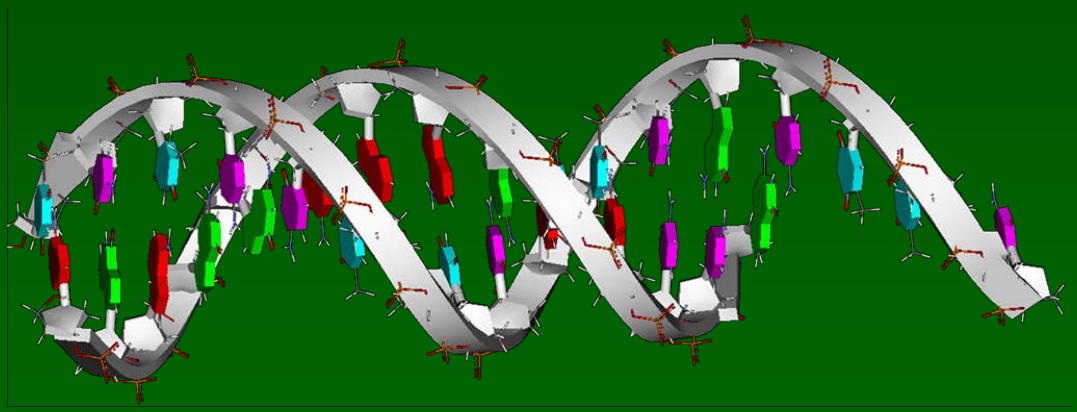
(b) Полиметакрилат натрия

(c) Полидиаллилдиметиламоний хлорид

(d) ДНК (заряд -*e* на 1.7 нм)

(e) Гистон – нуклеопротеин (+170e)

(d)



(e)

