

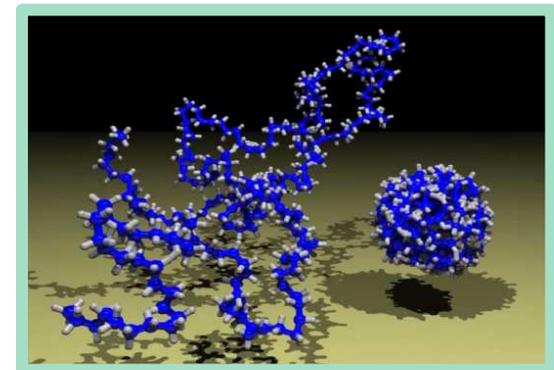
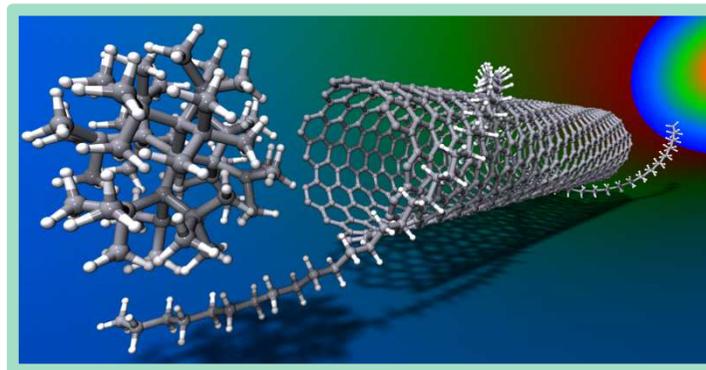
**Компьютерное  
моделирование  
полимерных систем и  
"мягкой материи"**

**А.Р. Хохлов**

**Московский Государственный  
Университет имени М.В. Ломоносова**

# Направления исследований (полимеры и "мягкая материя")

- Дизайн функциональных сополимеров.
- Самоорганизующиеся полимерные системы.
- Наноматериалы: Наноккомпозиты, термо- и реактопласты.
- Водородная энергетика: Топливные элементы.
- Ультратонкие наноструктурированные пленки.
- Биоинспирированные молекулярные гибриды.



# Используемые методы и пакеты программ

**Атомистические методы**

**Мезоскопические методы**

**Теоретико-полевые методы**

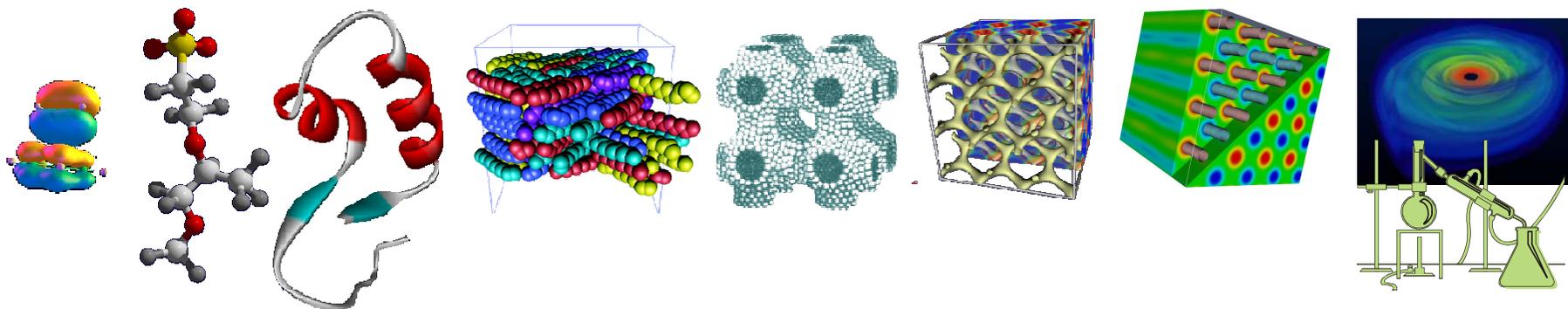
**Квантово-механические методы**

<b>Методы</b>	<b>Программы</b>
Классическая молекулярная динамика	LAMMPS, DL_POLY, NAMD
Реакционная молекулярная динамика	LAMMPS/ReaxFF
Диссипативная динамика частиц (DPD)	Собственные разработки
Реакционный вариант DPD	Собственные разработки (DPDChem)
Метод самосогласованного среднего поля	Собственные разработки
Динамический функционал плотности	MesoDyn / Materials Studio
Квантовая молекулярная динамика	CP2k, CPMD, Quantum Espresso
Монте-Карло	Собственные разработки
RISM, MC/RISM, гибридные методы, мультимасштабное моделирование	Собственные разработки

# Пространственные и временные масштабы. Вычислительные методы

Атомы    Молекулы    Молекулярные ансамбли    Конденс. системы    Композиты    Континуум

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



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

QM    DFT    QMD

MM    MD    MC

SMD    CG-MC/MD  
Lattice Models

DPD    MC-RISM  
MD/DDFT

RISM    SCFT  
DDFT    FT-CLD

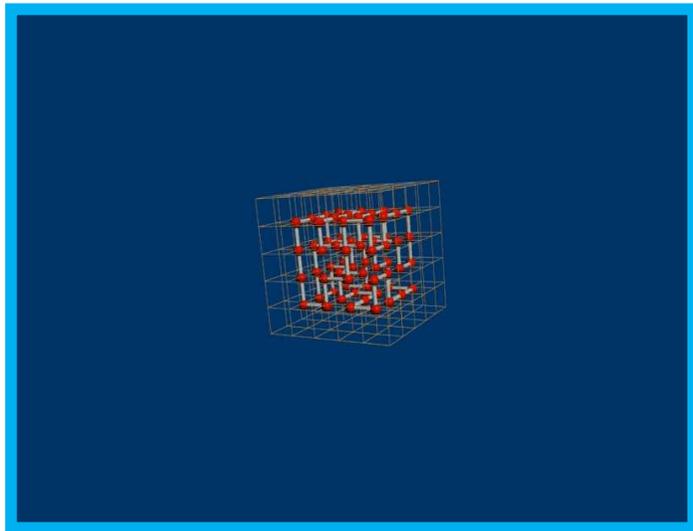
Particle-in-Cell  
Hydrodynamics  
Finite Elements  
Finite Volumes  
Peridynamics

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

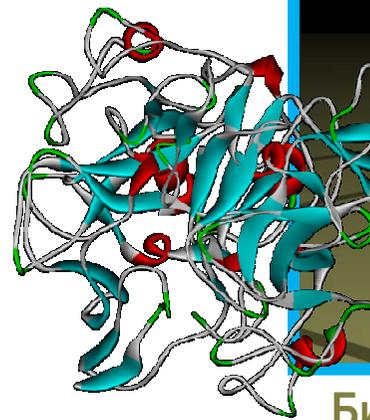
Равновесная мезоскопическая структура,  
коллективные свойства/динамика,  
процессы самоорганизации молекул,  
фазовые переходы

Крупномасштабная структура,  
деформация, разрушение,  
течение, гидродинамика

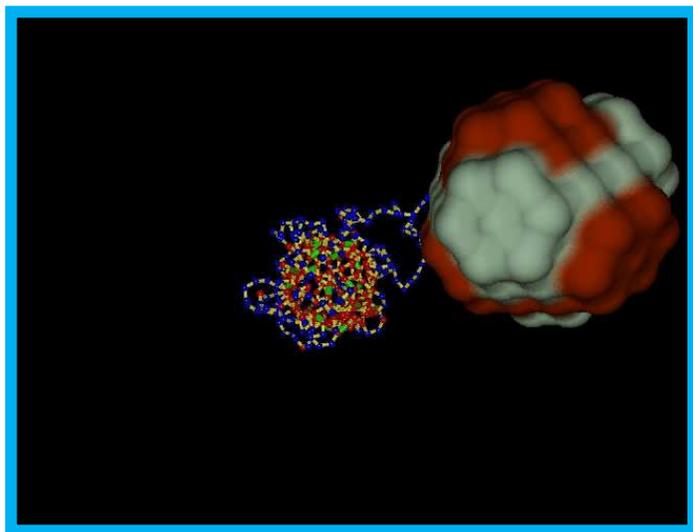
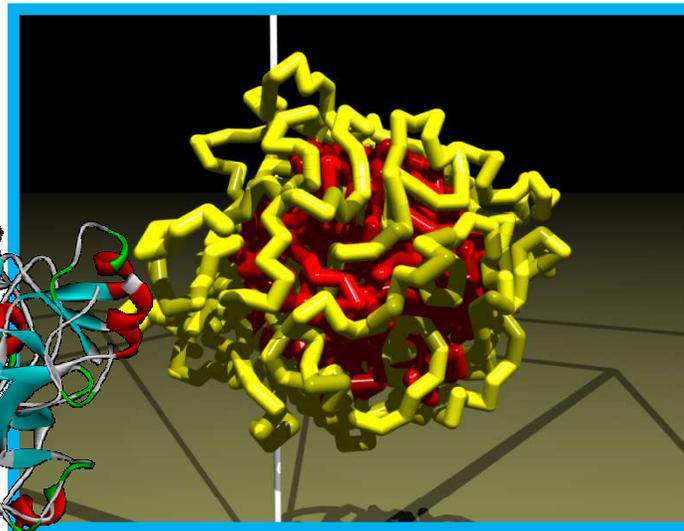
# Дизайн функциональных сополимеров



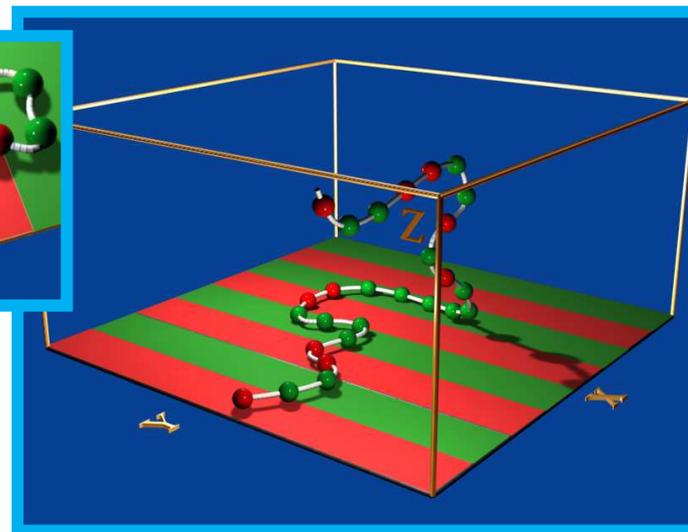
Биомиметический дизайн



Биоинспирированные глобулы

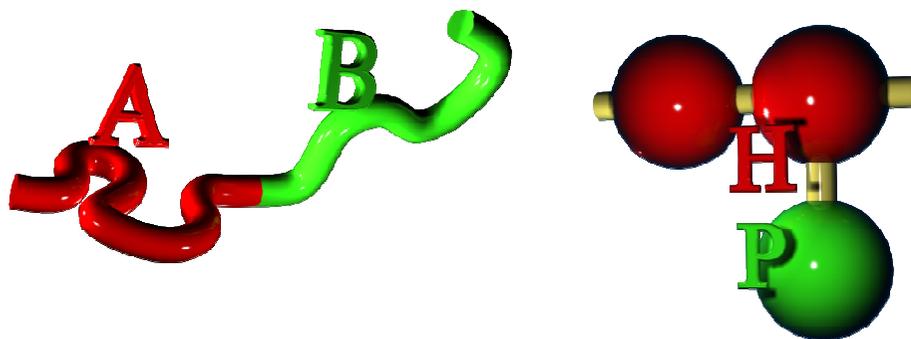


Молекулярный дозатор

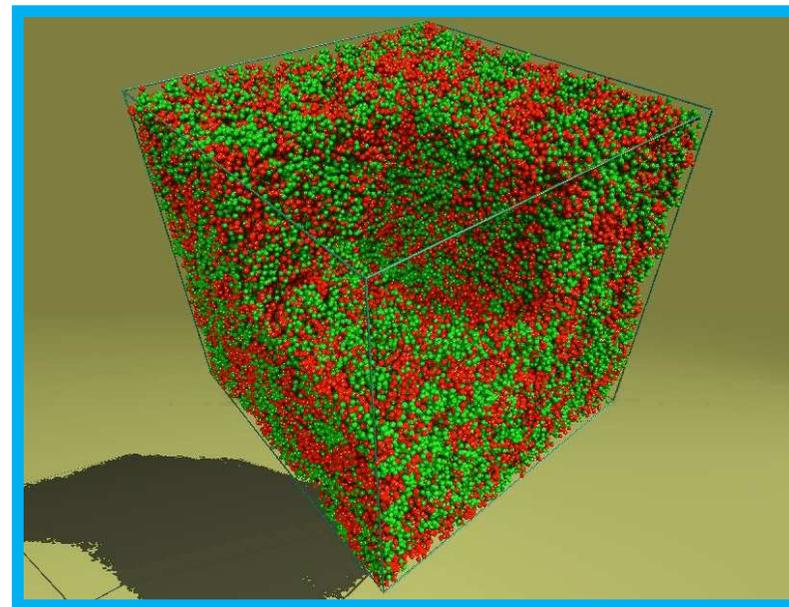
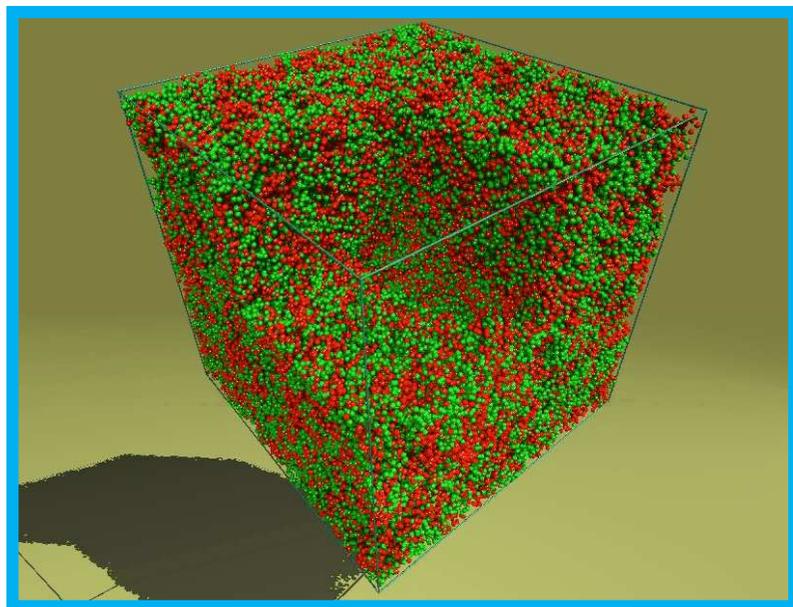


Распознавание узоров

# Самоорганизация полимерных наноструктур

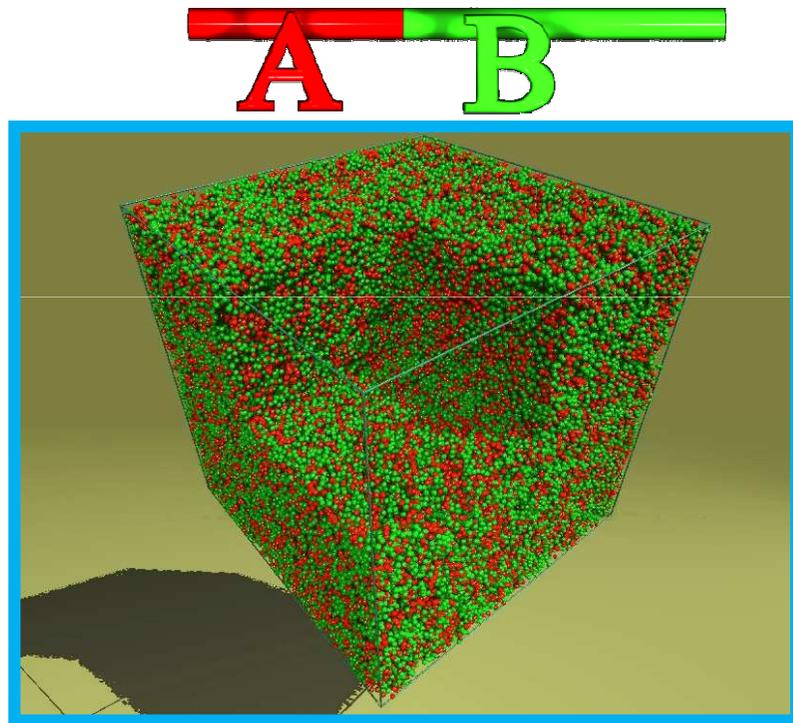


Микрофазное разделение:  
Масштаб наноструктур ~10-100 нм



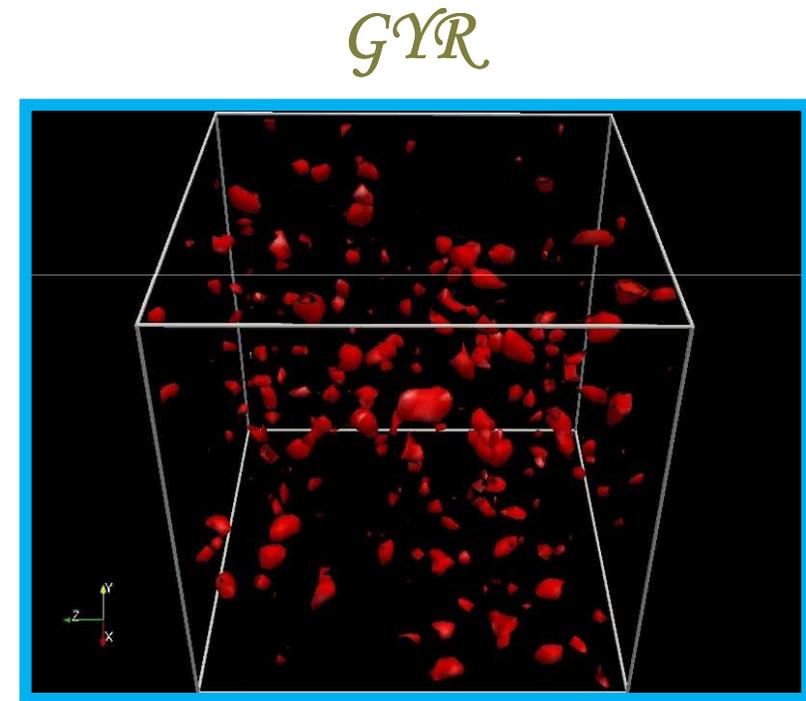
# Самоорганизация полимерных наноструктур

Диссипативная динамика частиц



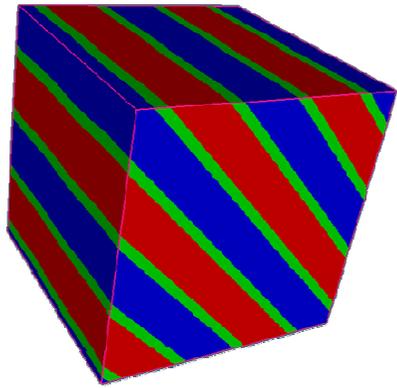
Частицы

Теоретико-полевое моделирование

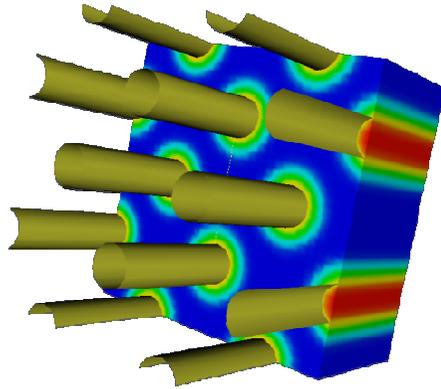


Полевое представление

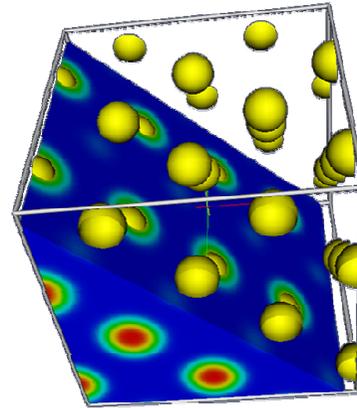
# Дизайн полимерных наноструктур



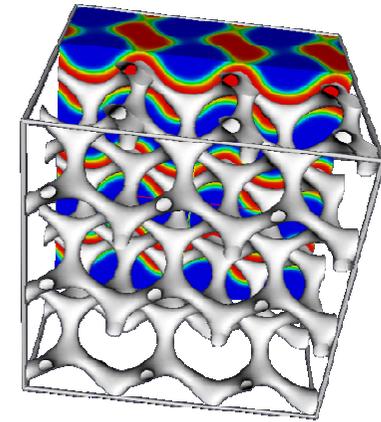
*LAM*



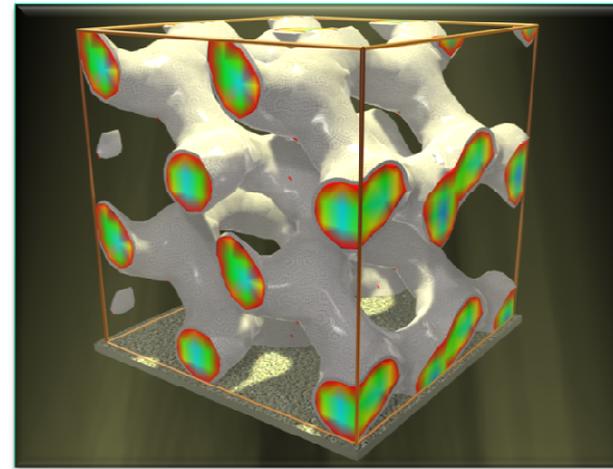
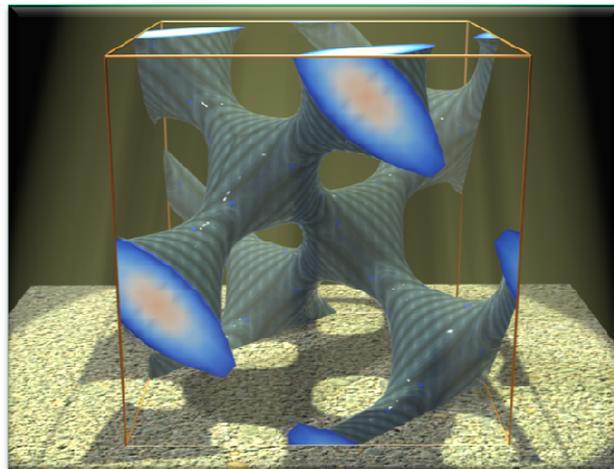
*HEX*



*BCC*



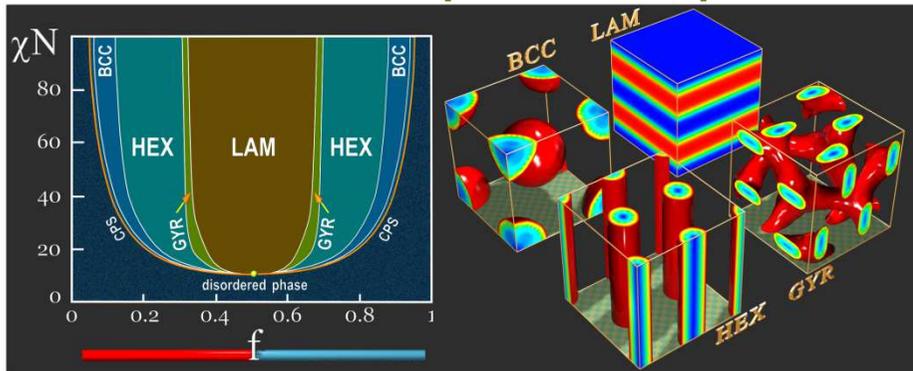
*GYR*



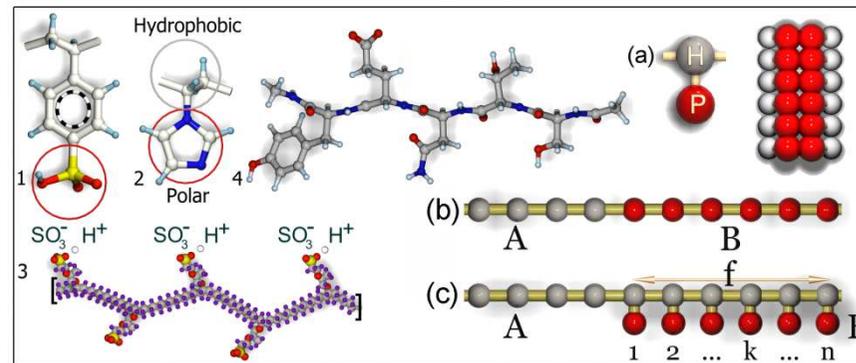
Синтетические полимеры способны самоорганизовываться в сложные трехмерные ансамбли. Это открывает перспективы для создания упорядоченных супрамолекулярных наноструктур с регулируемой морфологией. Использование суперкомпьютеров позволяет ставить вычислительные эксперименты, направленные на предсказание новых форм и новых путей самоорганизации полимеров.

# Полиамфифилы: Необычные формы самоорганизации

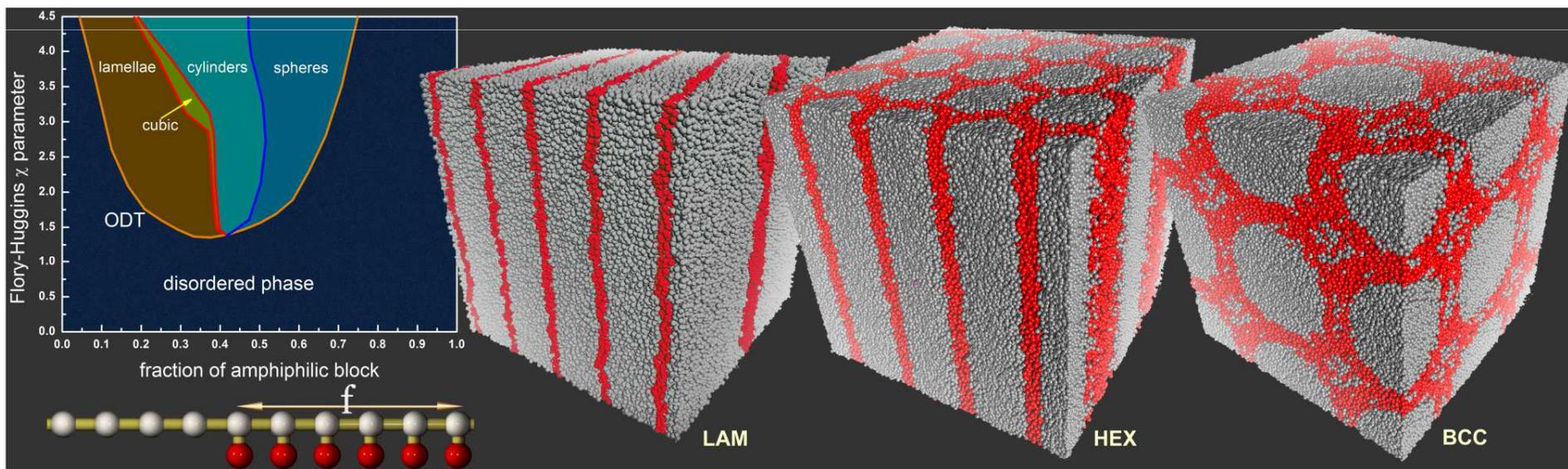
## Классическая фазовая диаграмма



## Полиамфифилы



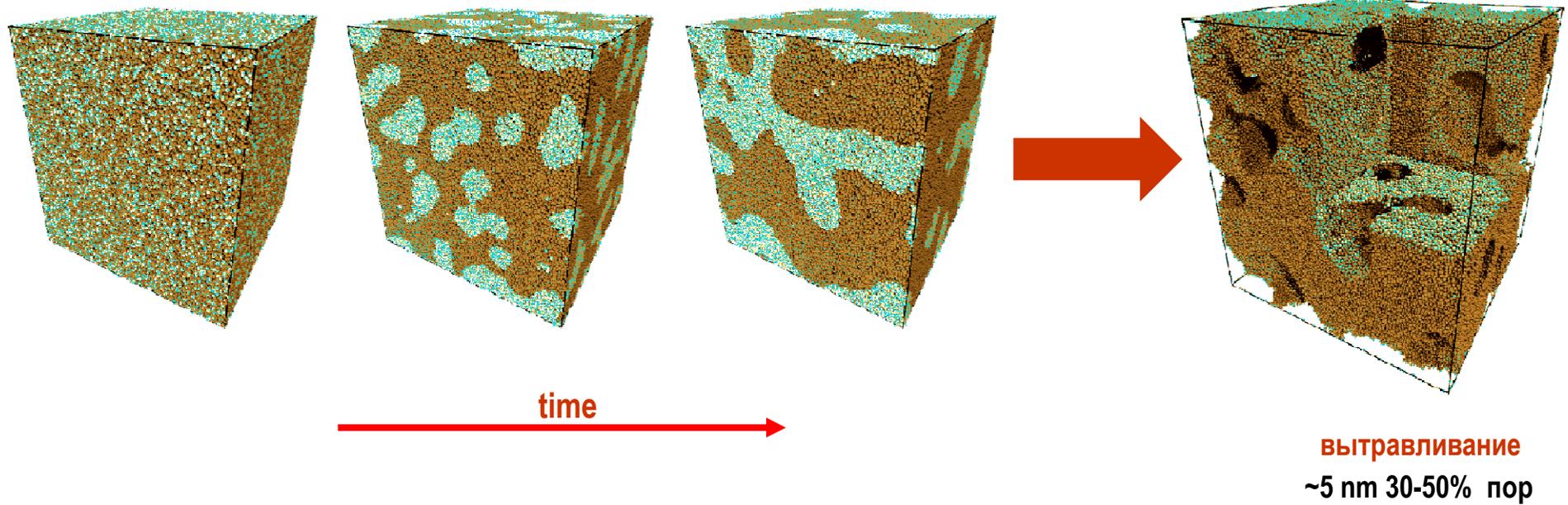
## Фазовая диаграмма полиамфифилов: Инвертированные мезофазы



**Локальная структура диктует глобальную морфологию.**

# Физический синтез: Инженерия наноструктур

"Замораживаемый спинодальный распад"

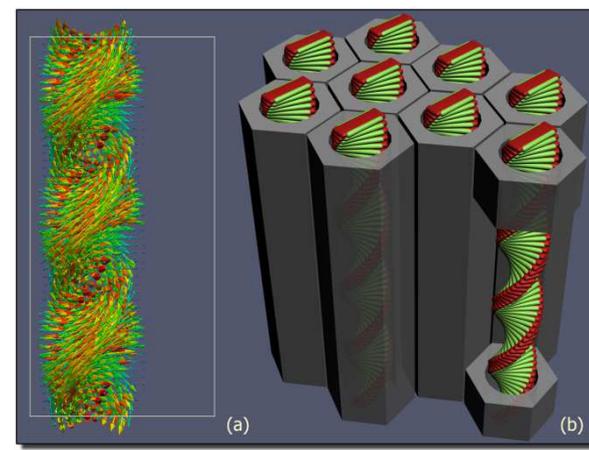
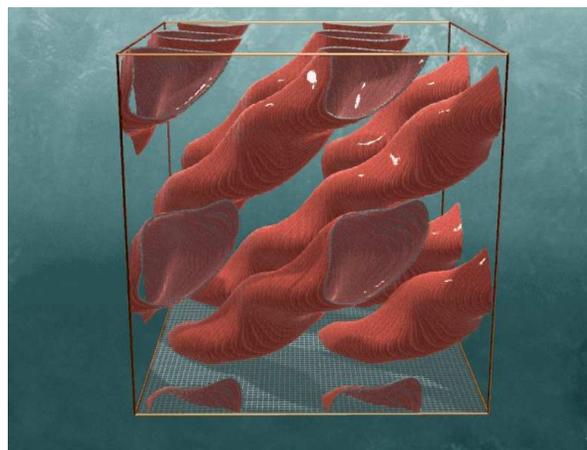
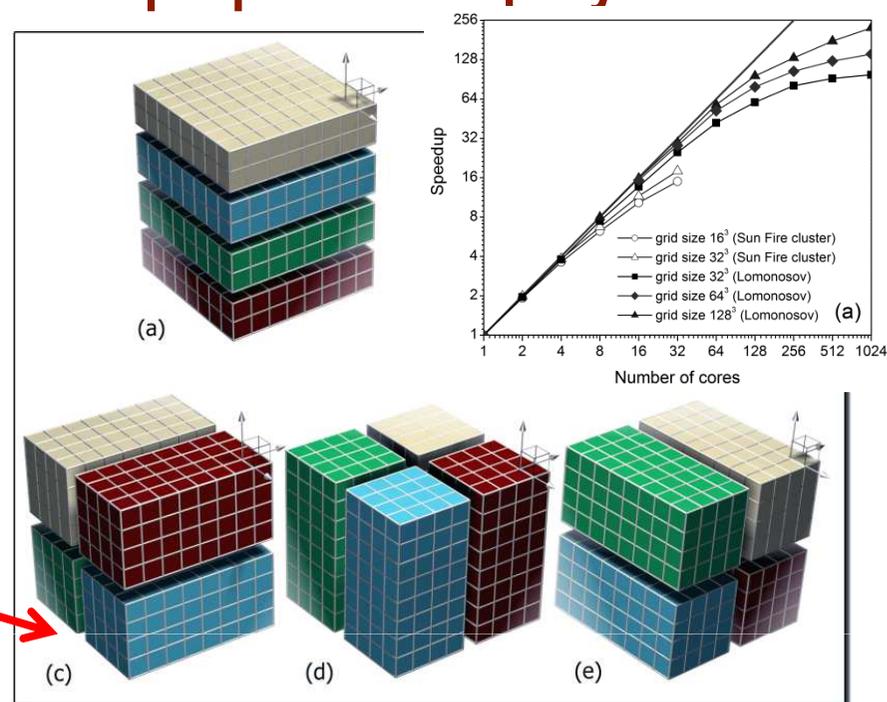


Нанопористые материалы (мембраны, нанофильтры...)

# Теоретико-полевые методы: Новые разработки и результаты

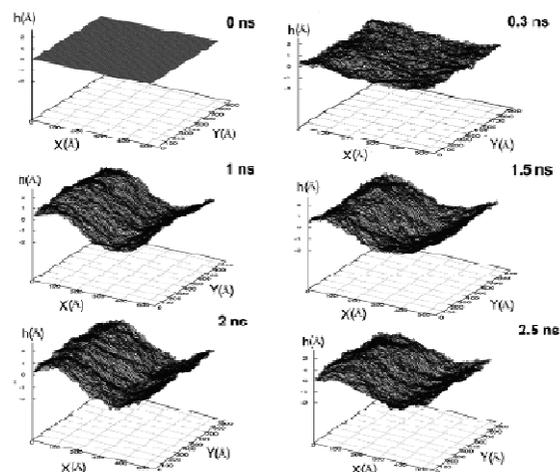
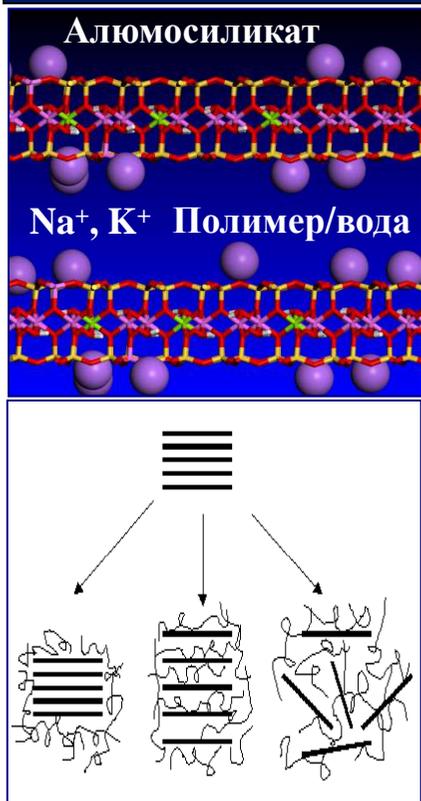
Нами разработан параллельный код для крупномасштабного теоретико-полевого SCFT-моделирования 3D систем на сетках порядка  $128^3$  и более узлов. Алгоритм основан на псевдоспектральном методе решения SCFT-уравнений и вычисления интегральных операторов для матрицы полей с помощью быстрого преобразования Фурье и 2D распараллеливания ("pencil" decomposition).

На 1024 CPU ускорение >250

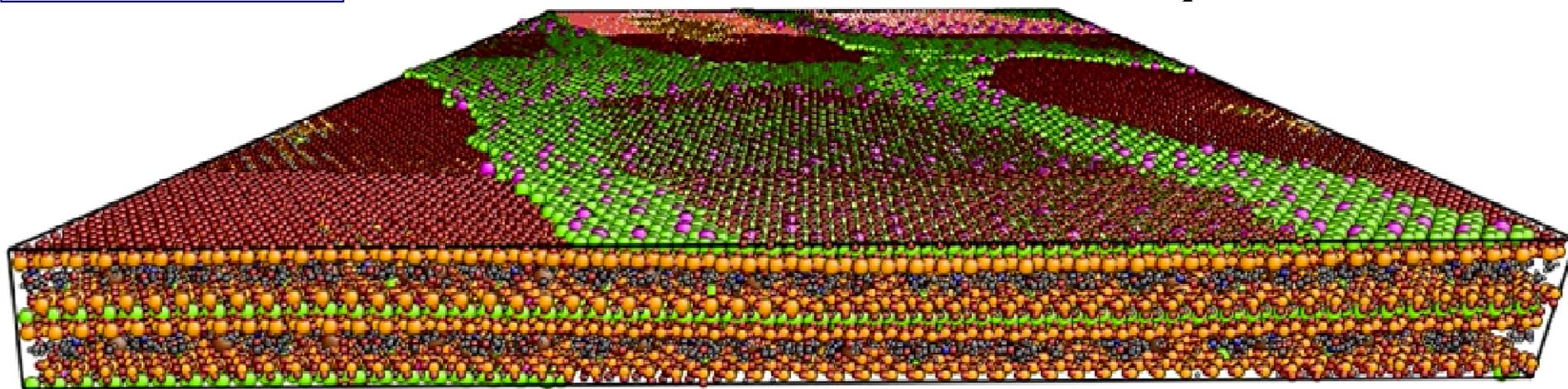
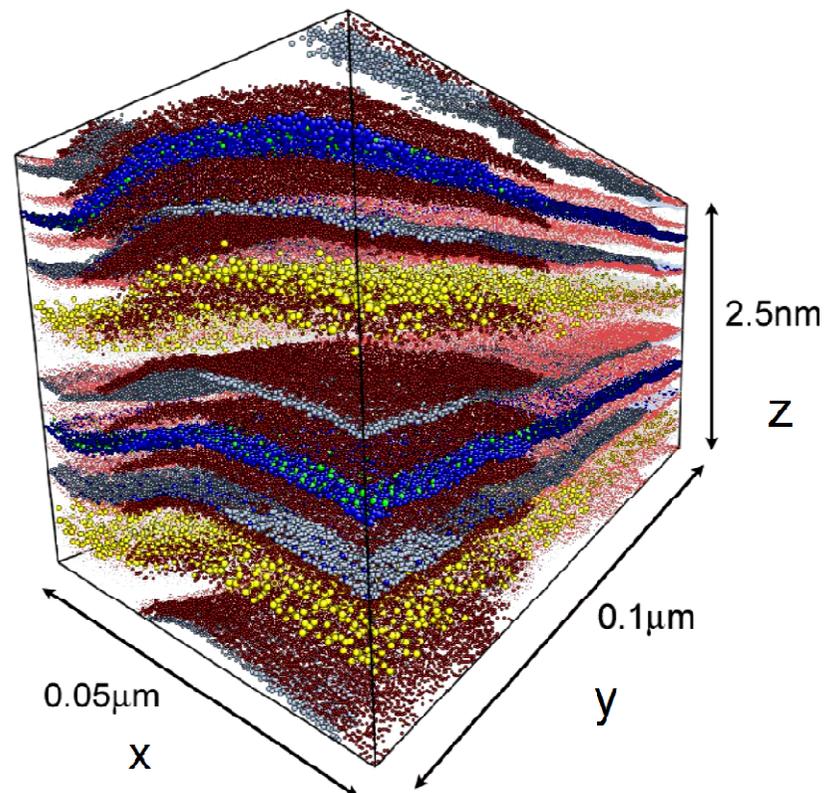


**Спонтанное нарушение симметрии: Нехиральные объекты способны формировать макроскопический хиральный объект!**

# Наноккомпозиты (проект МГУ-ITRI: Taiwan)

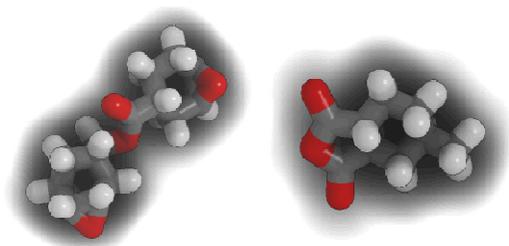


~10<sup>6</sup> атомов

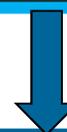
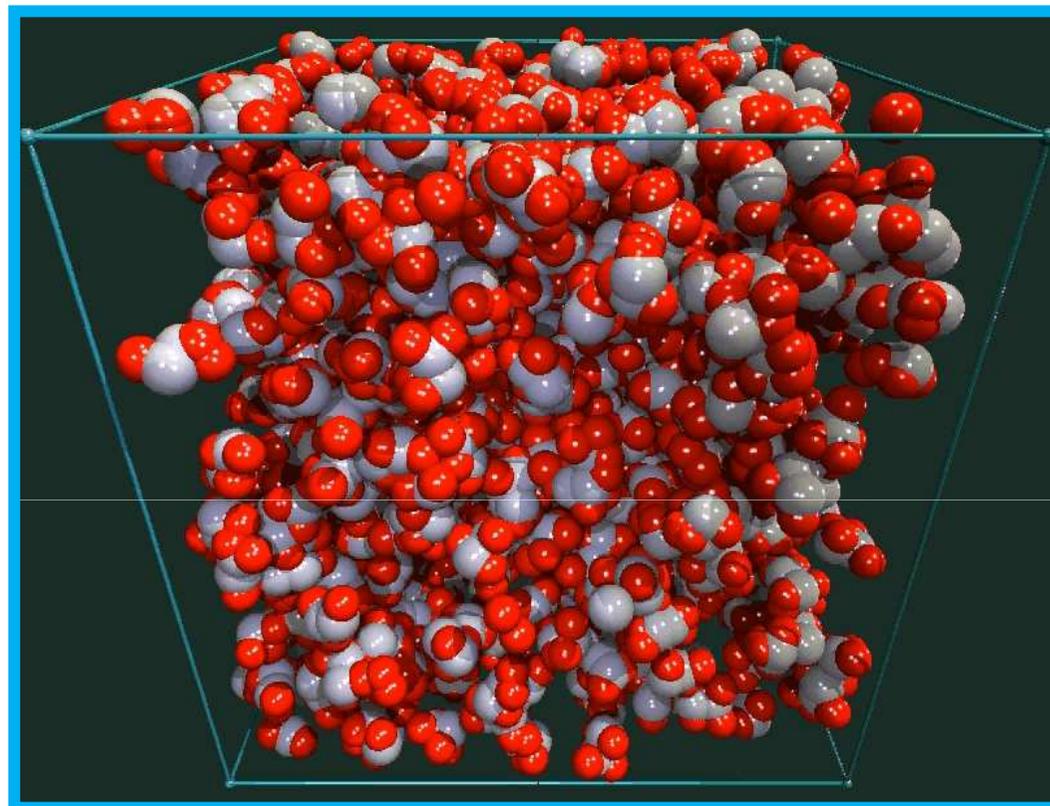


# Модель полимеризации (химическая сетка) – проект EU/RUS

Мономеры

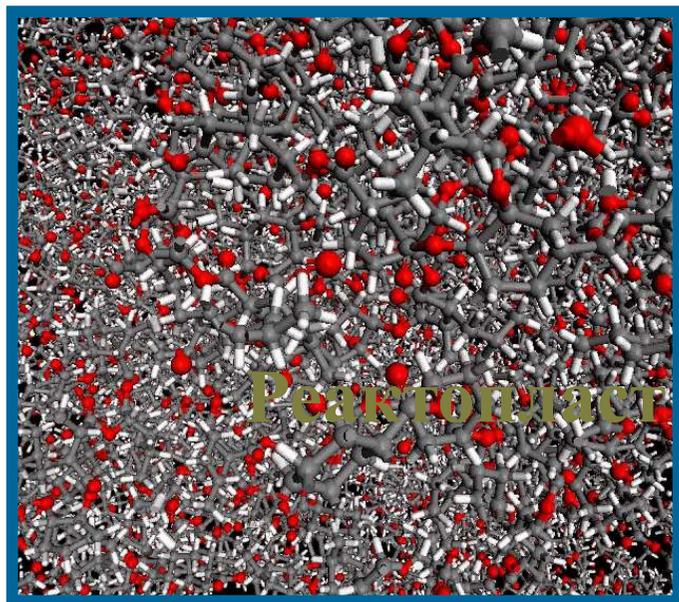


МК



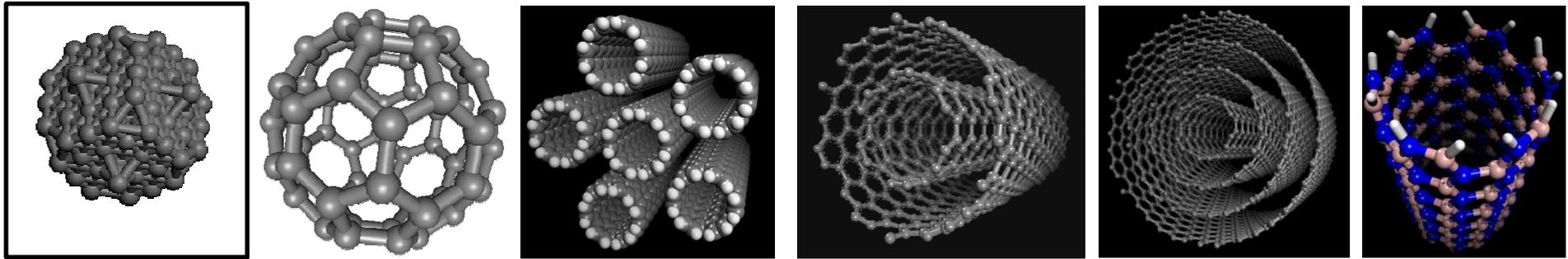
Reverse Mapping

МД

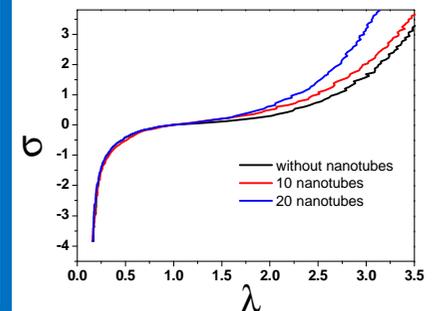
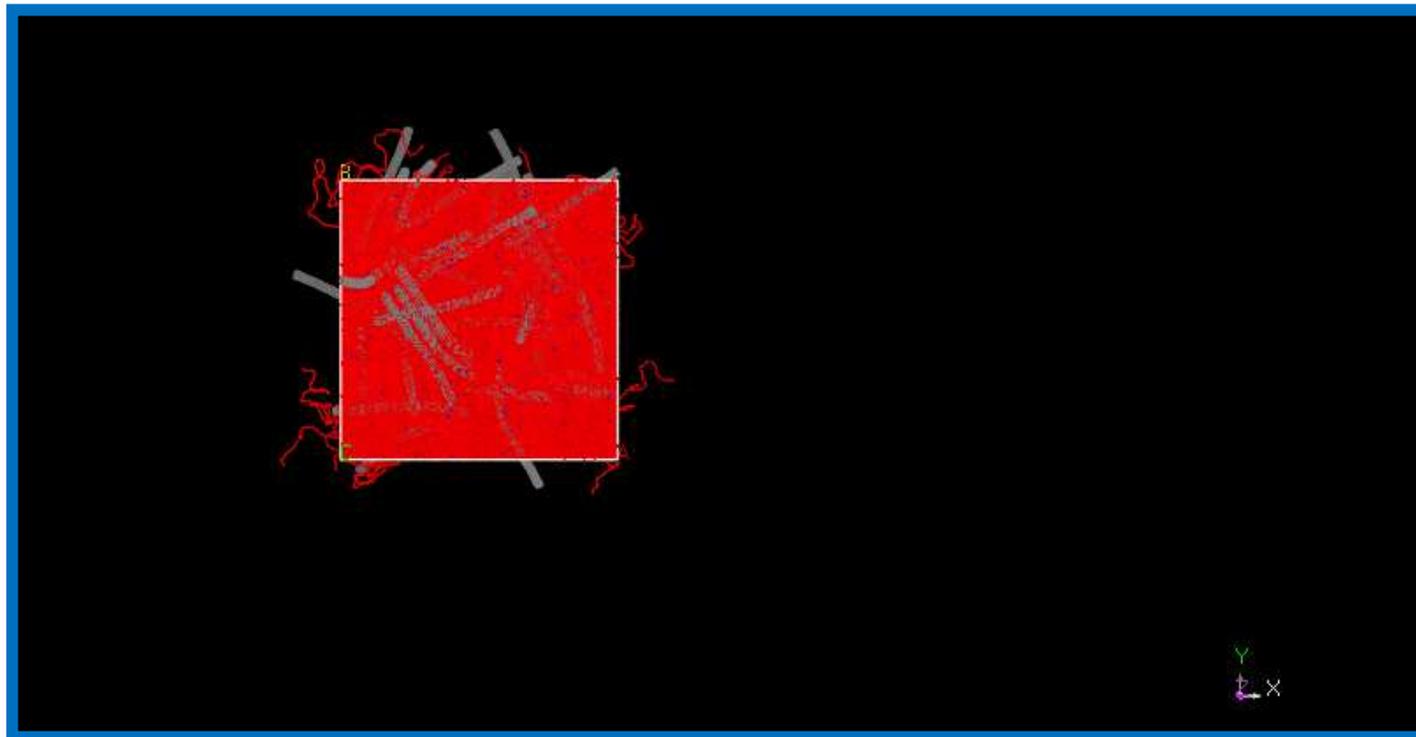


# Нанокompозиты: Реактопласты с наполнителем (проект EU/RUS)

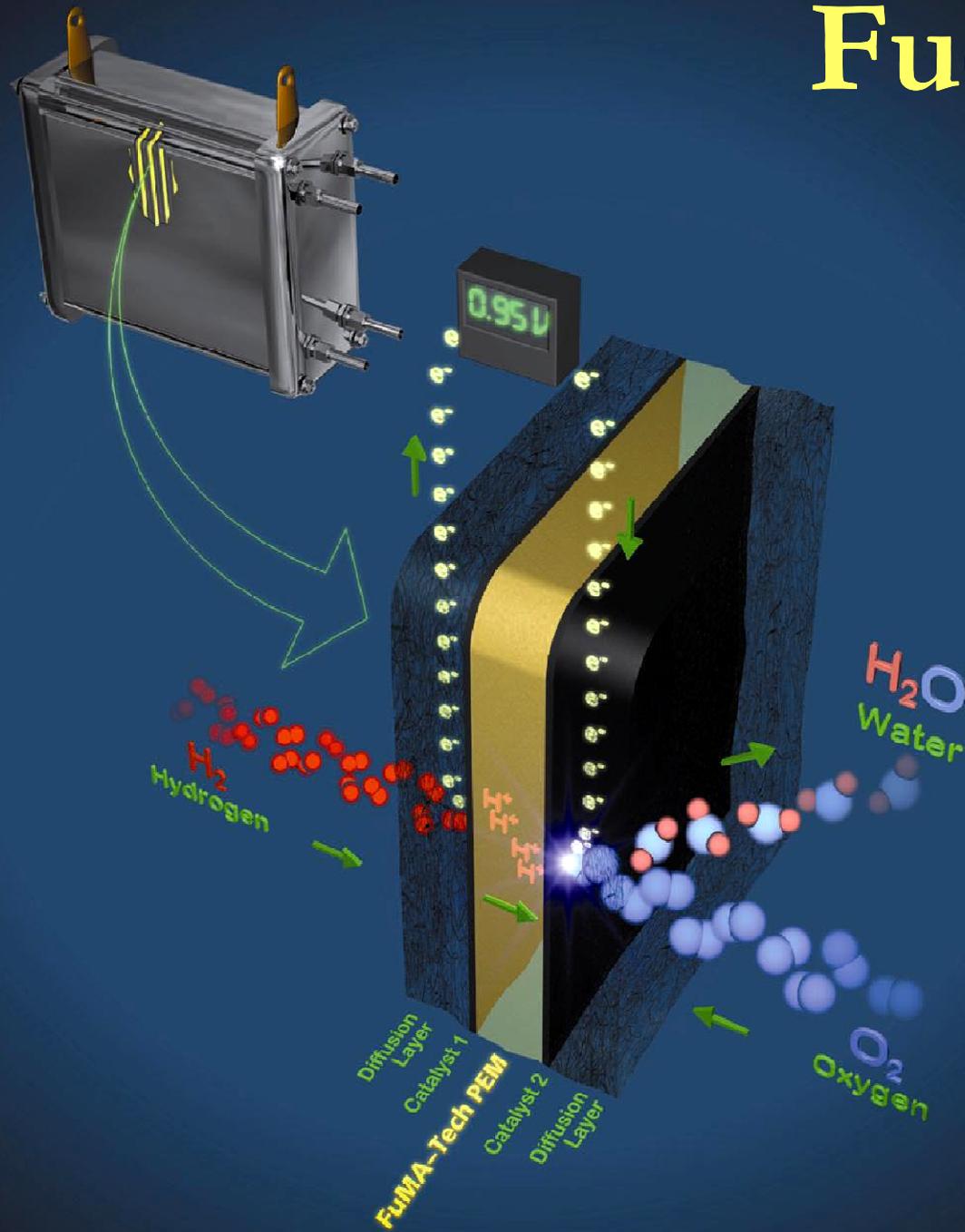
## Различные типы наночастиц



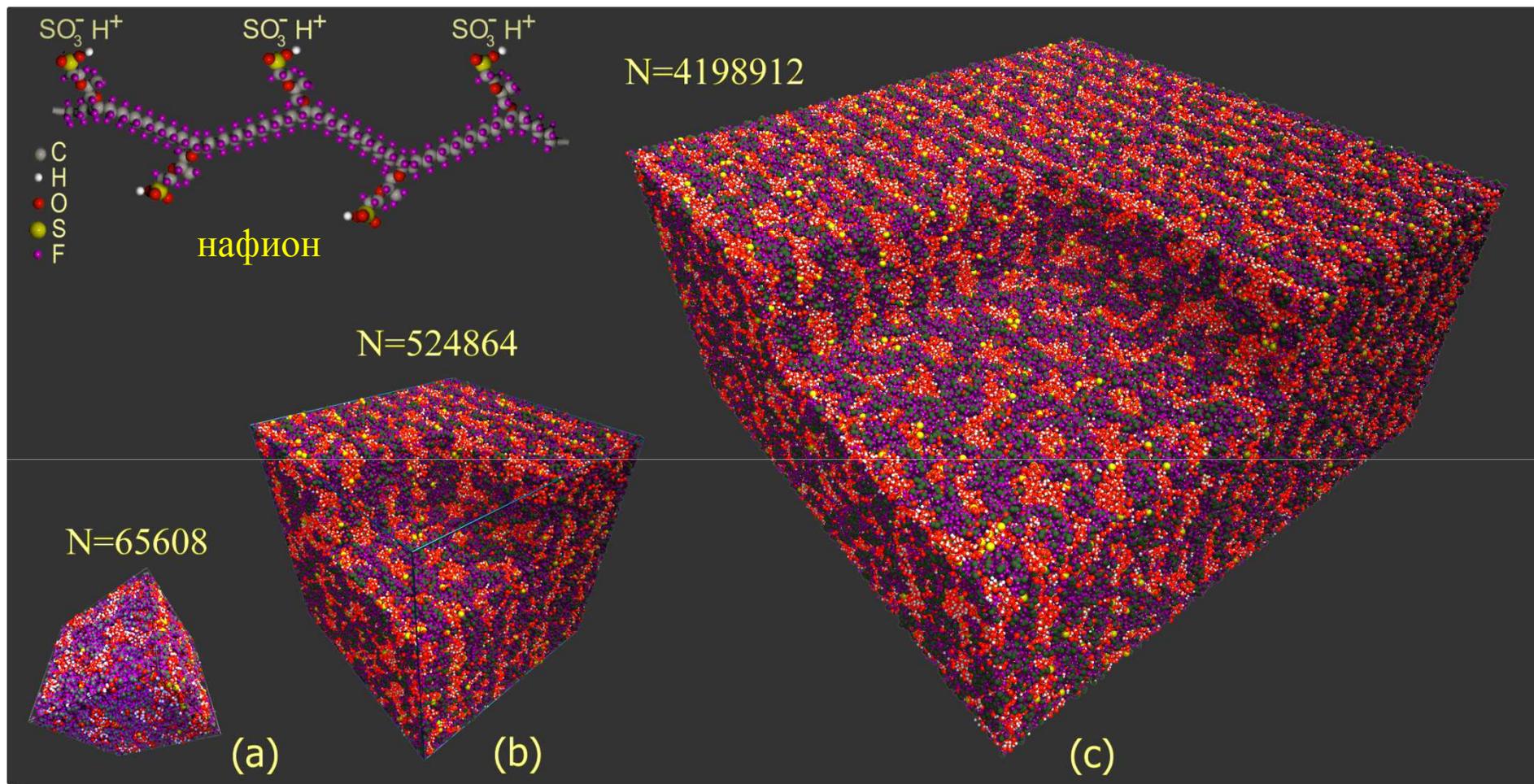
## Механика деформации нанокompозитного материала



# Fuel Cells



# Нафионовая мембрана: Классическая молекулярная динамика (рекордное крупномасштабное моделирование с пакетом LAMMPS)

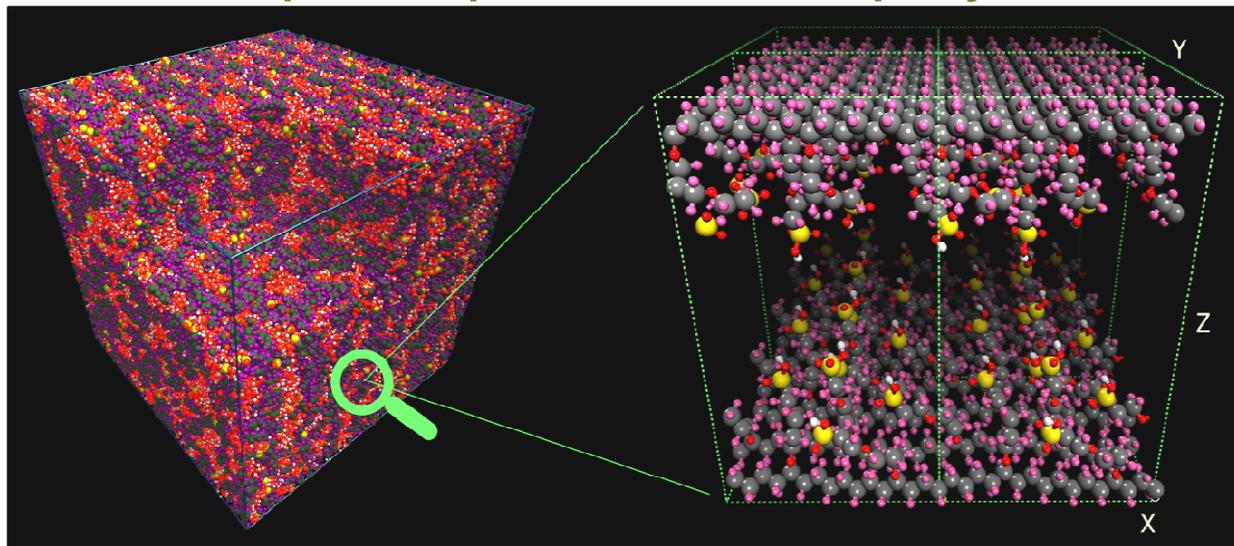


Основным результатом выполненного крупномасштабного атомистического моделирования является доказательство того, что даже при очень малом содержании воды в системе практически все ион-проводящие каналы соединены между собой. Это объясняет наблюдаемую на практике удивительно высокую ионную проводимость мембраны.

# Нафионовая мембрана: Квантовая молекулярная динамика (рекордное моделирование ион-проводящего канала с пакетом CP2k)

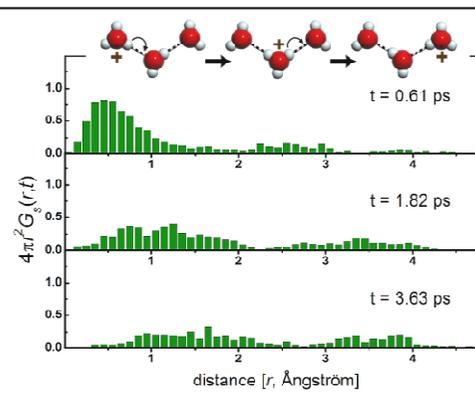
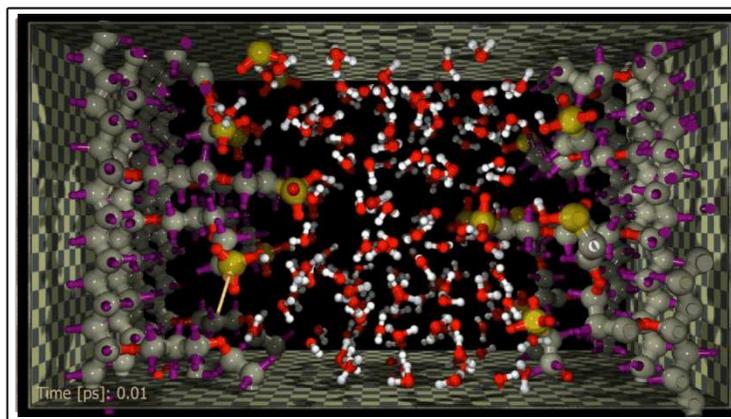
## Перенос заряда и механизм Гротгуса

Атомистическая структура



Модель канала

Квантовая мол.динамика  
(1200 атомов)



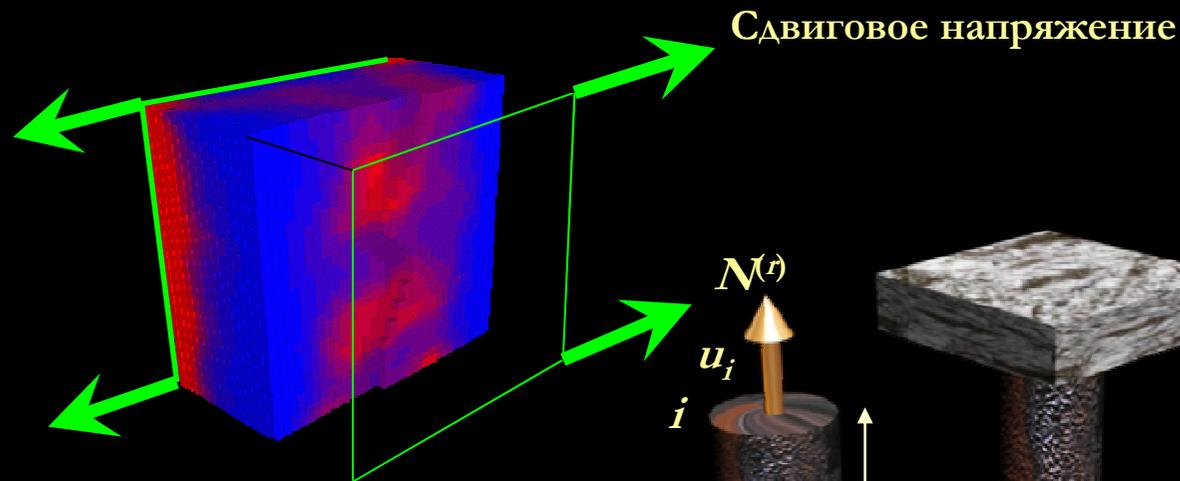
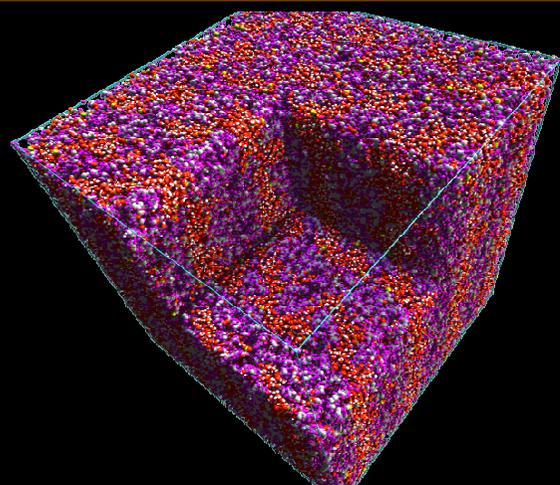
Перенос зарядов



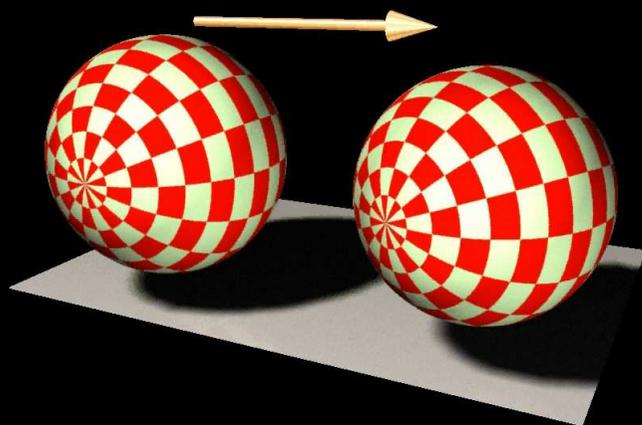
Использован гибридный подход, который в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) комбинирует квантовую молекулярную динамику Борна-Оппенгеймера (BOMD) и Кара-Парринелло (CPMD)

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

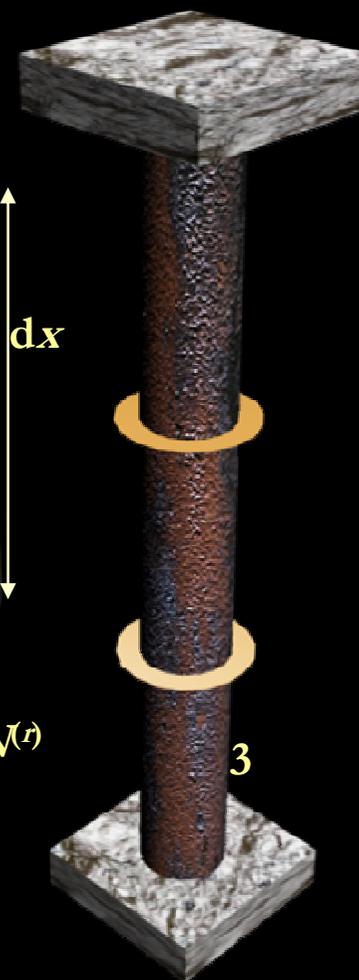
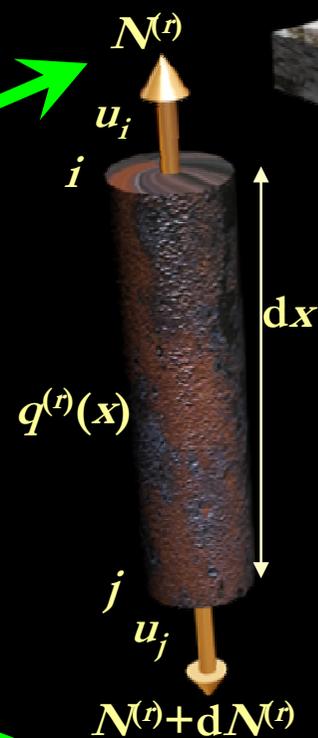
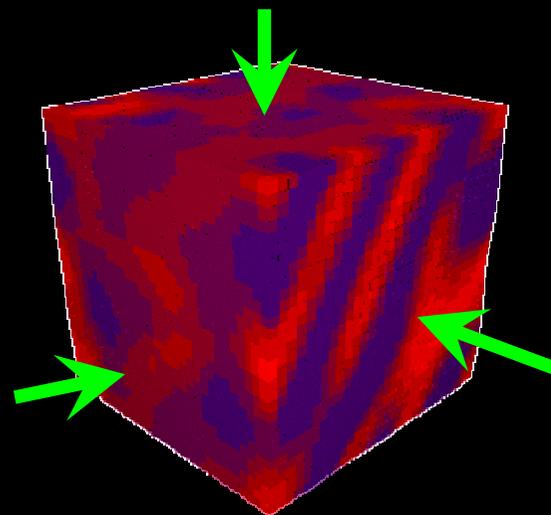
# Мембрана топливных элементов: Метод конечных элементов (пакет для мультимасштабного моделирования ОСТА)



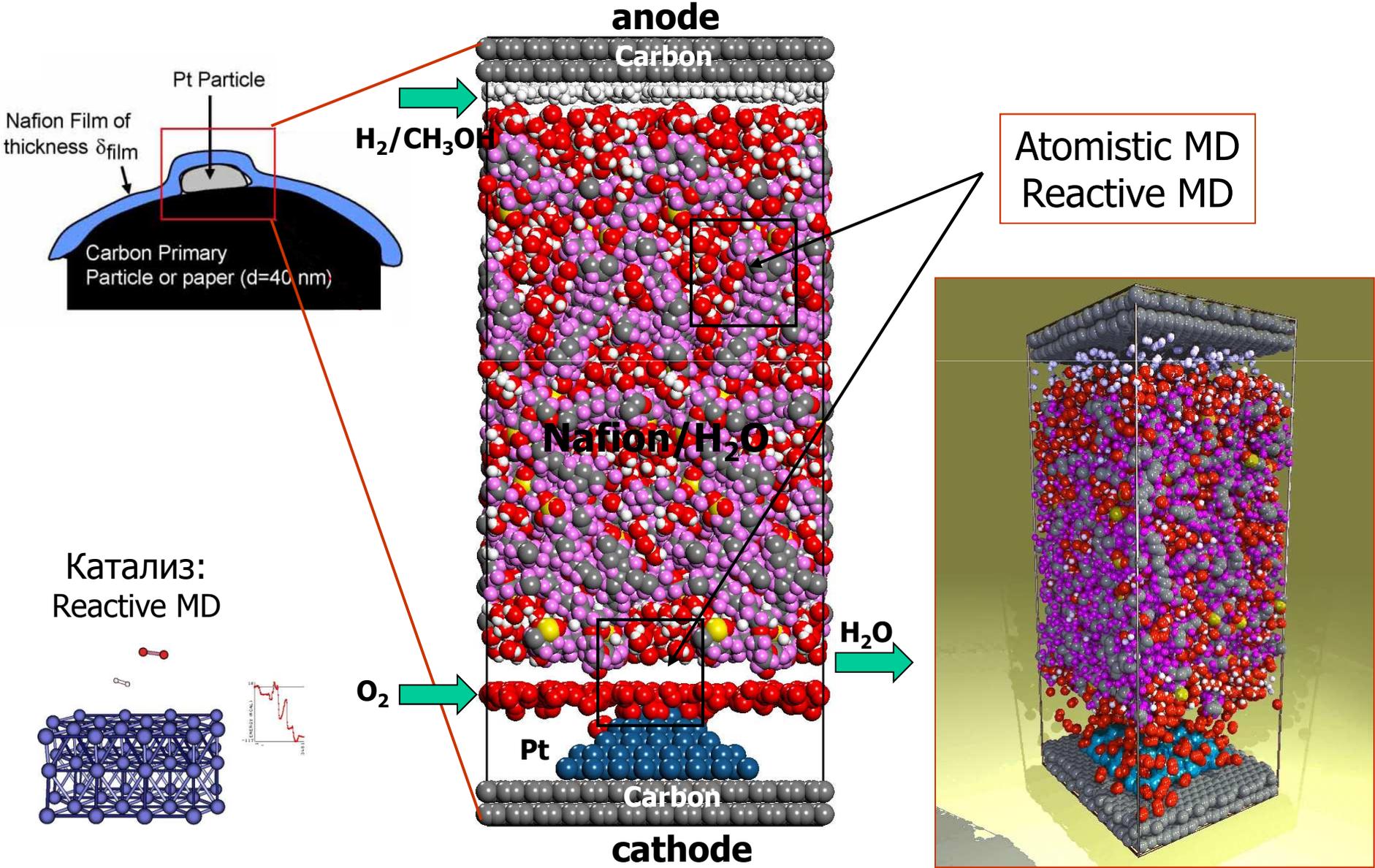
Распределение напряжений при деформации мембраны



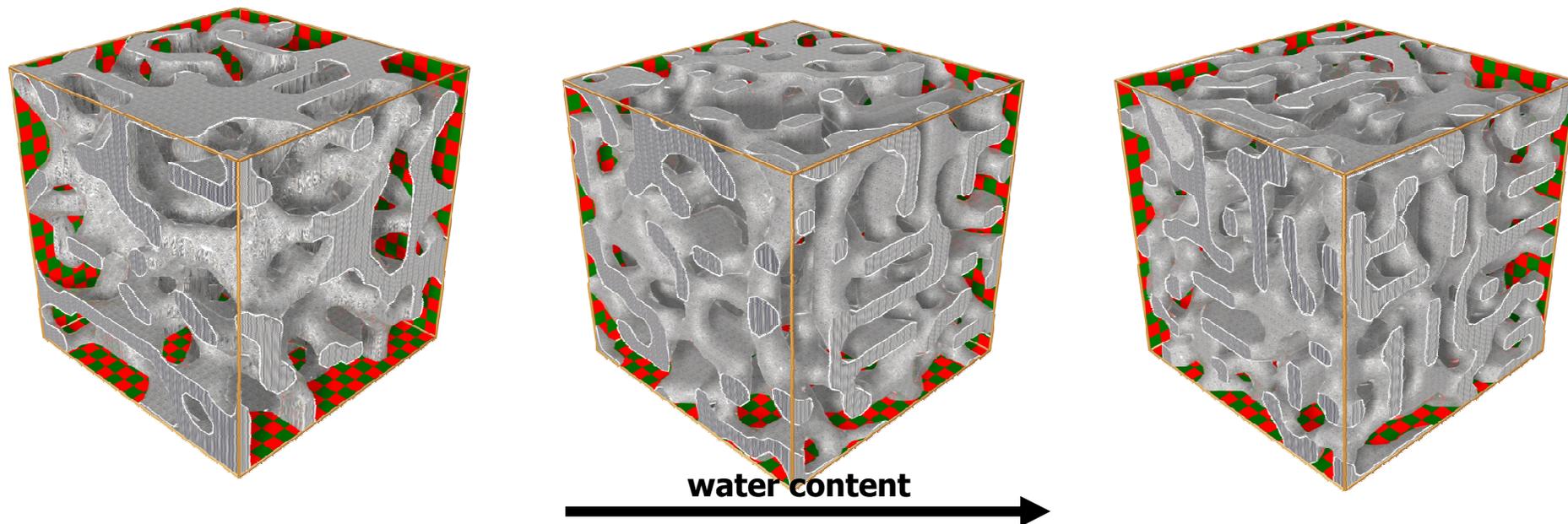
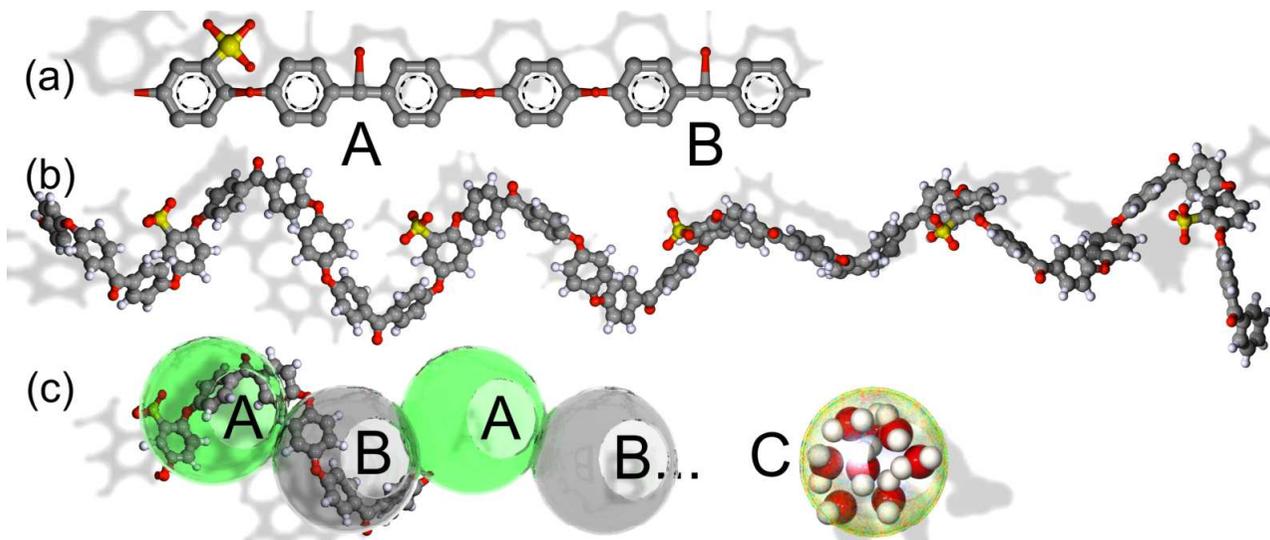
давление



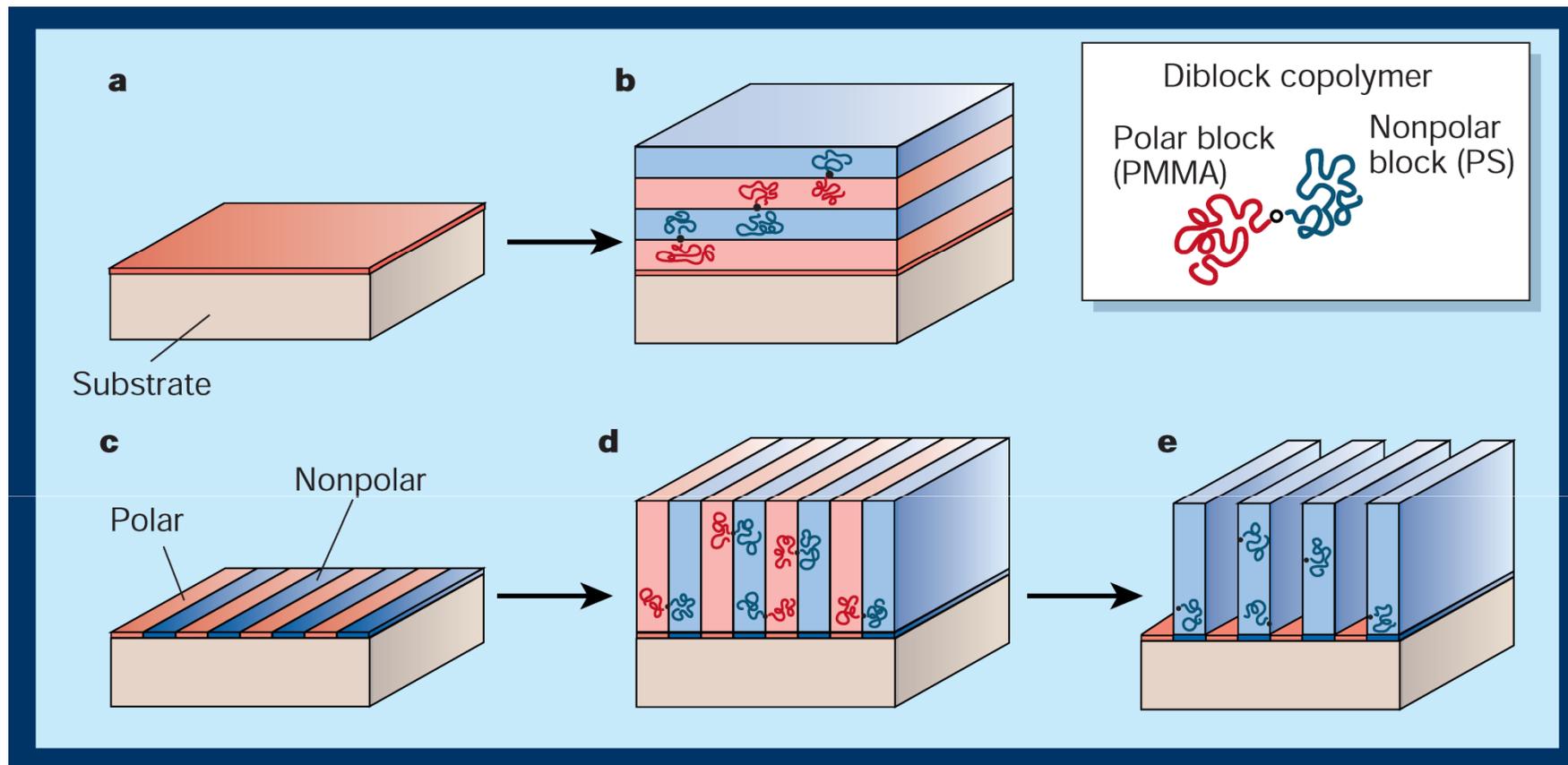
# Atomistic model of the overall PEM FC, including cathode, anode, and interfaces.



# Мембраны для низкотемпературных топливных элементов на основе новых (ароматических) сополимеров (мезоскопическое моделирование)



# Конструирование ультратонких наноструктурированных пленок



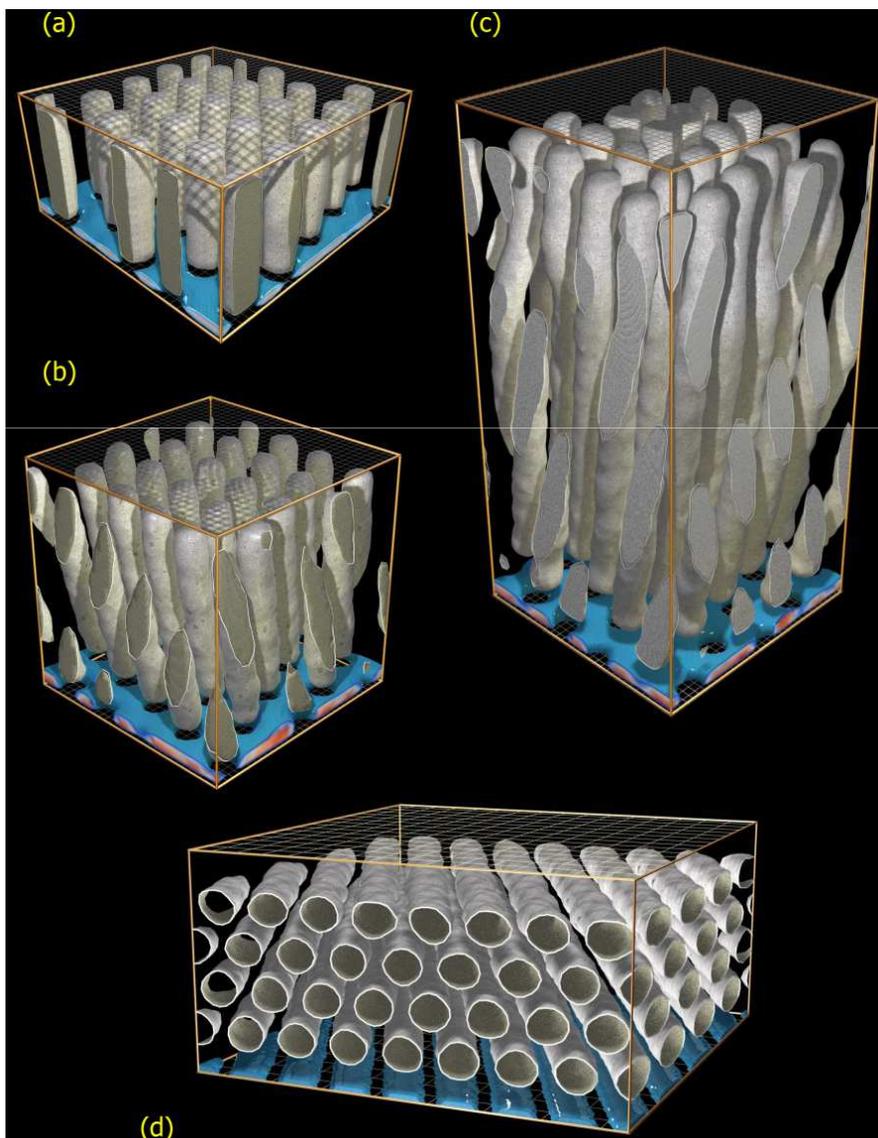
I. Neratova, P. Khalatur, A. Khokhlov. *Chem. Phys. Lett.* 2010, 487, 297.

Y.Kriksin, I.Neratova, P.Khalatur, A.Khokhlov. *Chem. Phys. Lett.* 2010, 492, 103.

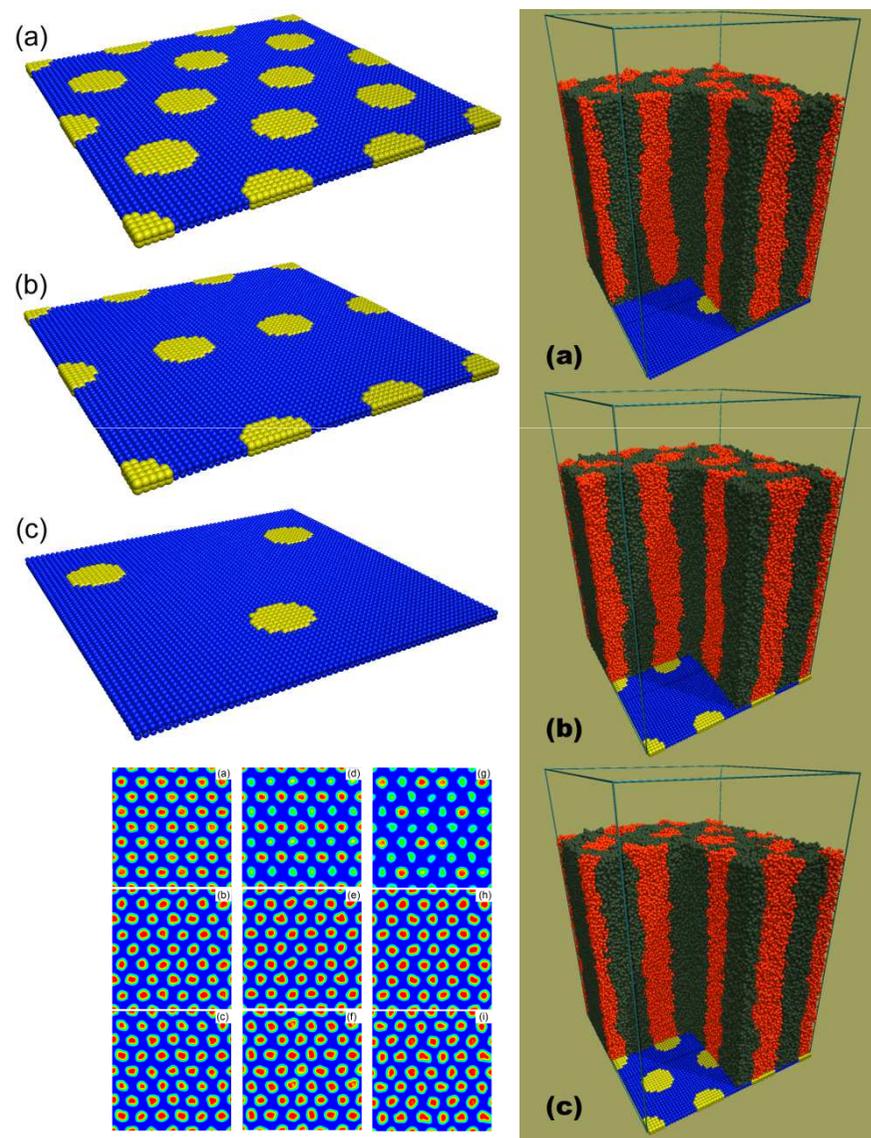
Y.Kriksin, P. Khalatur, I. Neratova, A.Khokhlov. *J. Phys. Chem. C* 2011, 115, 25185.

# Новые стратегии ориентирования микродоменов: Двойное микрофазное разделение, ориентирующий поверхностный паттерн и размножение поверхностного паттерна.

Двойное фазовое разделение: Метод динамического функционала плотности



Влияние ориентирующего паттерна.  
Эффект размножения паттерна

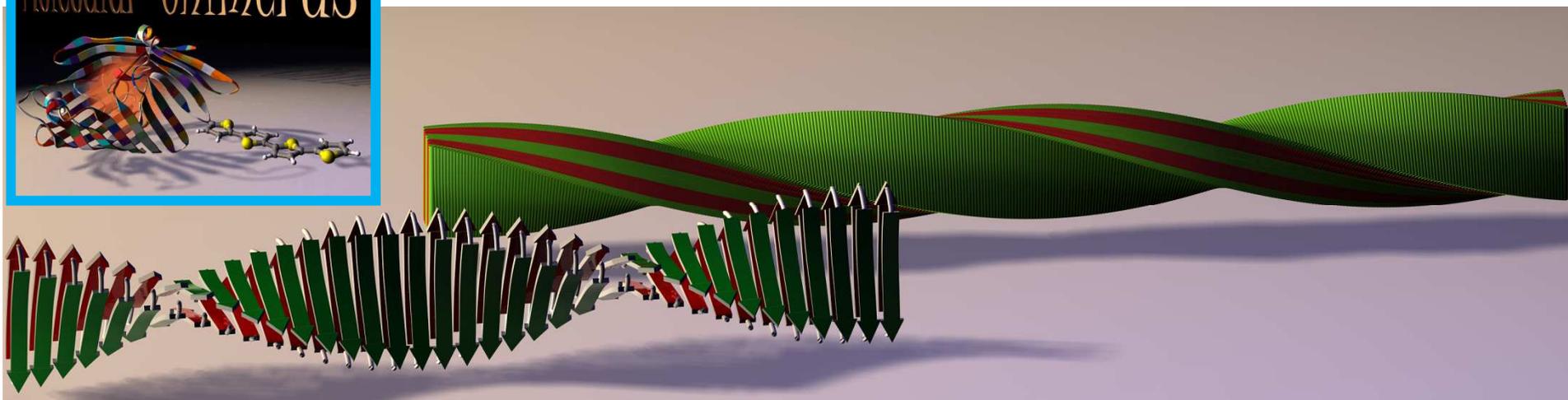


# Биоинспирированные молекулярные гибриды



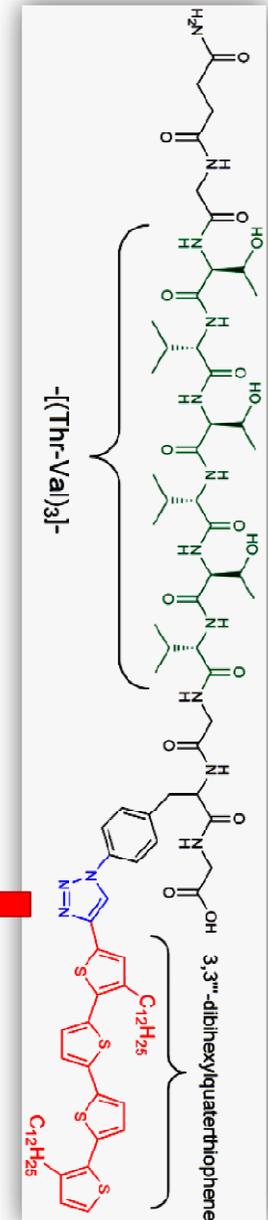
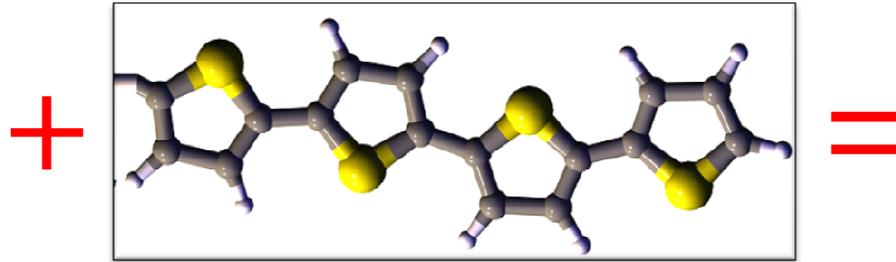
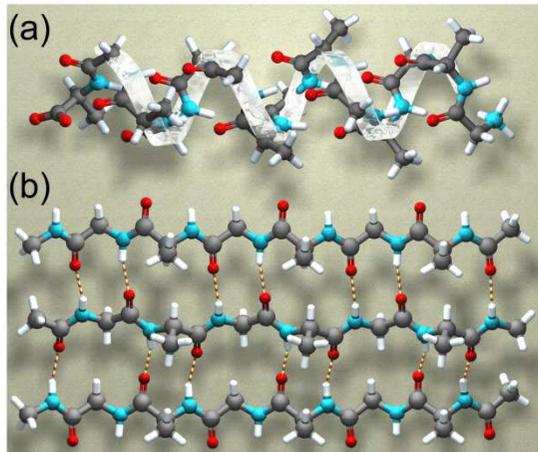
## "Молекулярные химеры"

...Мы хотим объединить в одно целое функциональные качества биологического и синтетического миров...

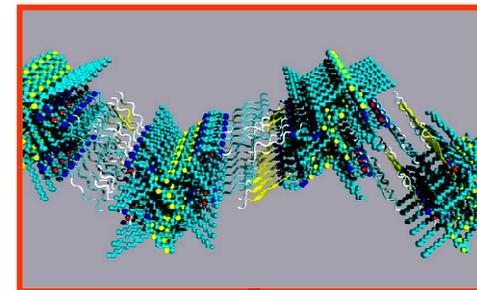


# Самоорганизующиеся биоинспирированные нановолокна на основе олиготиофен-олигопептидных "молекулярных химер"

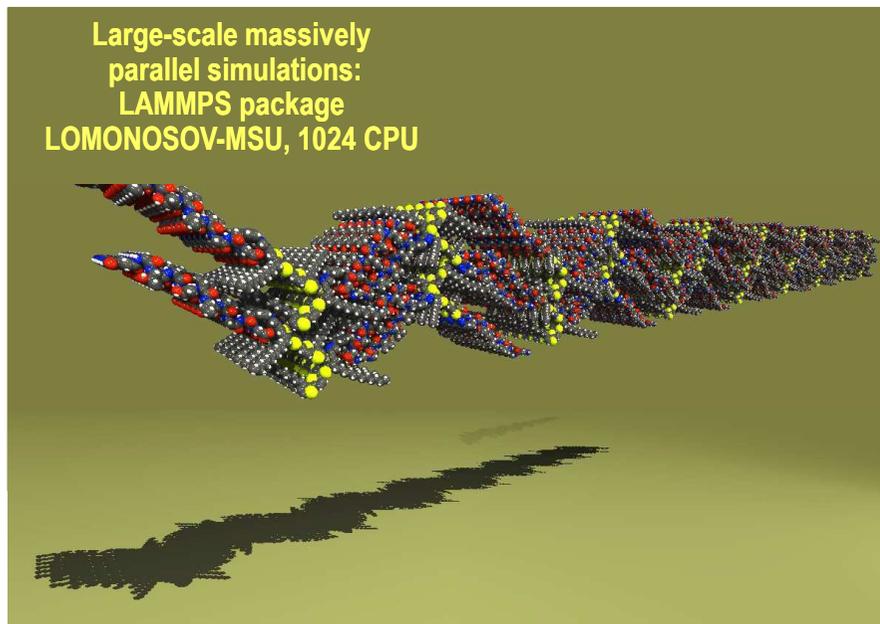
## 1. Синтез



## 2. Самосборка

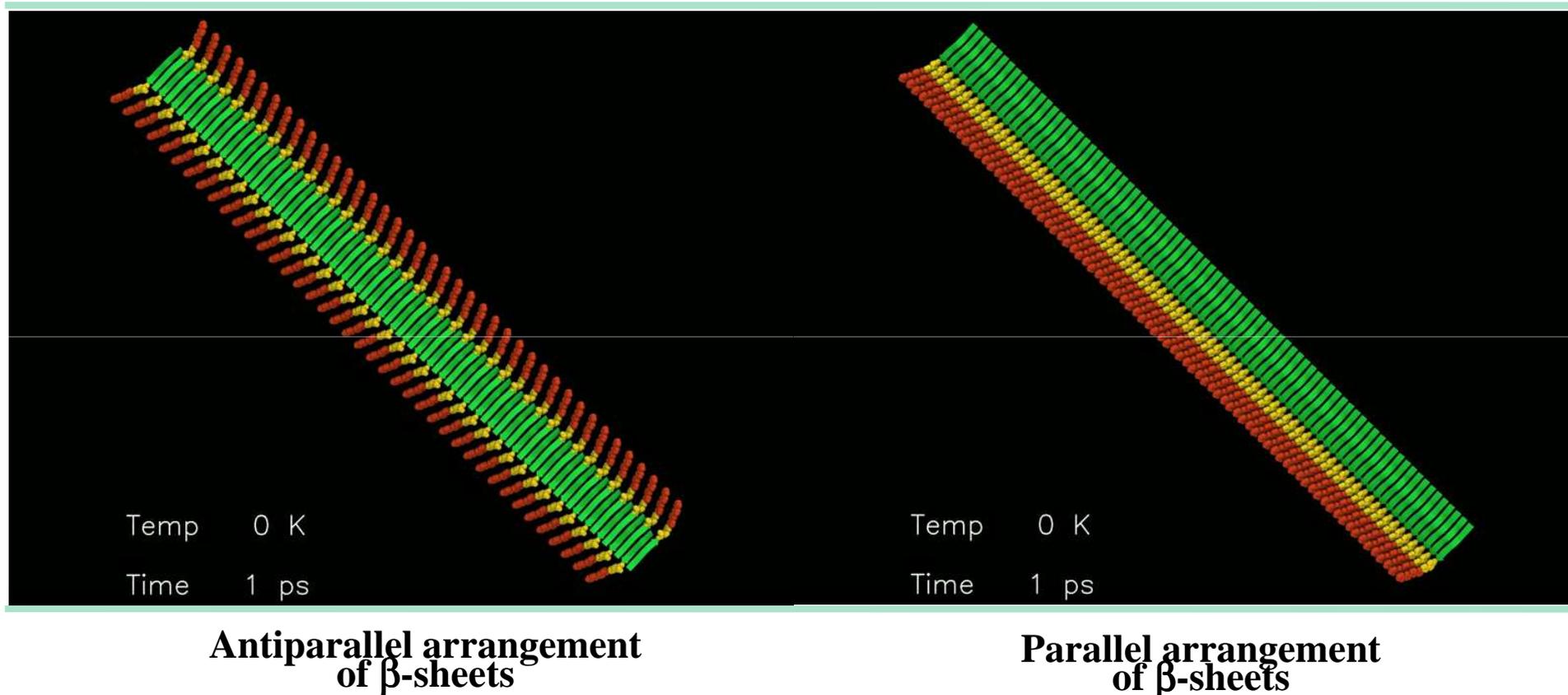


## 3. Моделирование



# Helix-like Nanofibrils

Dependence of supramolecular morphology in fibrils formed by thiophene-peptide diblock oligomers on the intermolecular aggregation pattern

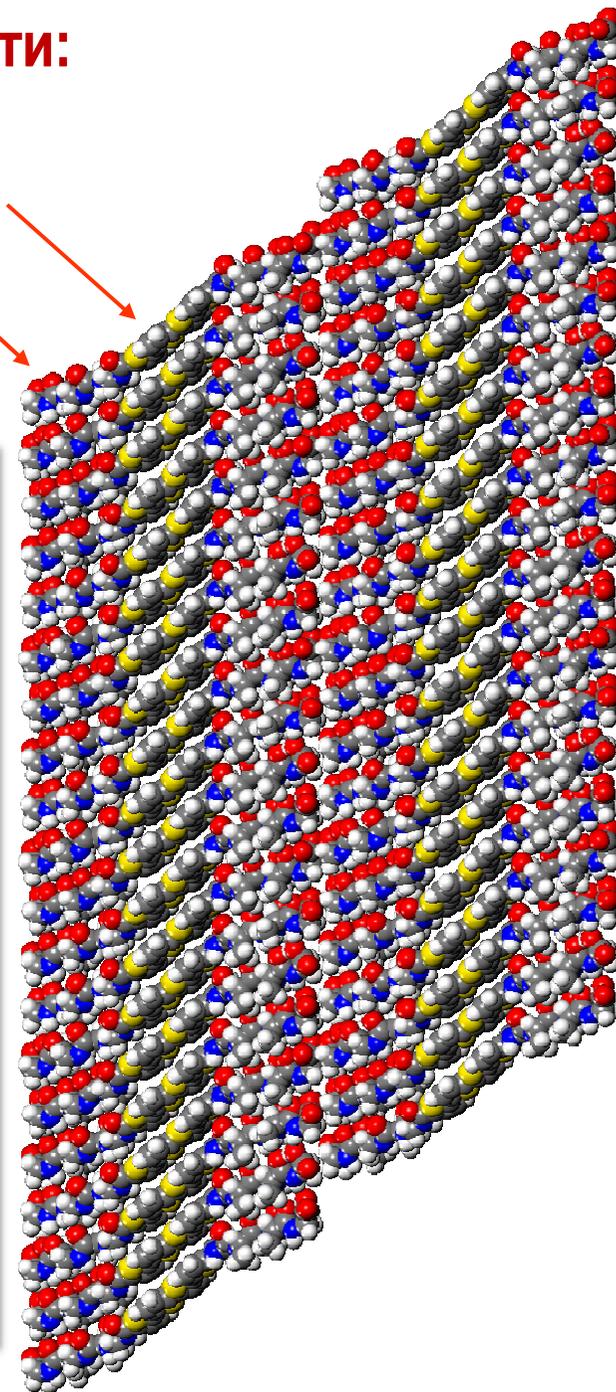
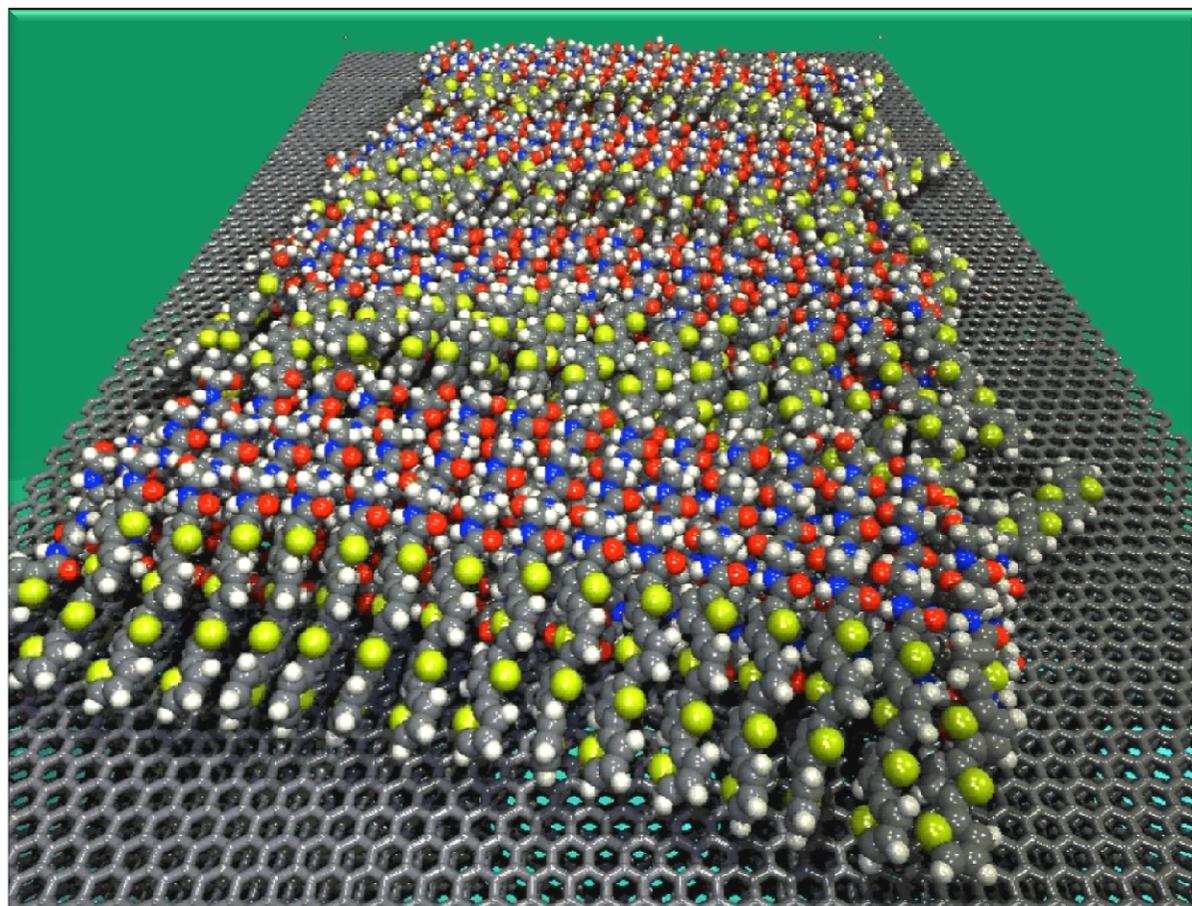


- A. K. Shaytan, E.-K. Schillinger, E. Mena-Osteritz, S. Schmid, P. G. Khalatur, P. Bäuerle, A. R. Khokhlov. // *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2011
- A.K. Shaytan, E.-K. Schillinger, P. G. Khalatur, E. Mena-Osteritz, J. Hentschel, H. G. Borner, P. Bauerle, A. R. Khokhlov // *ACSNano*, 2011

# Молекулярная самосборка на поверхности: Функциональные слоистые структуры

Электропроводящий слой

Пептидный каркас



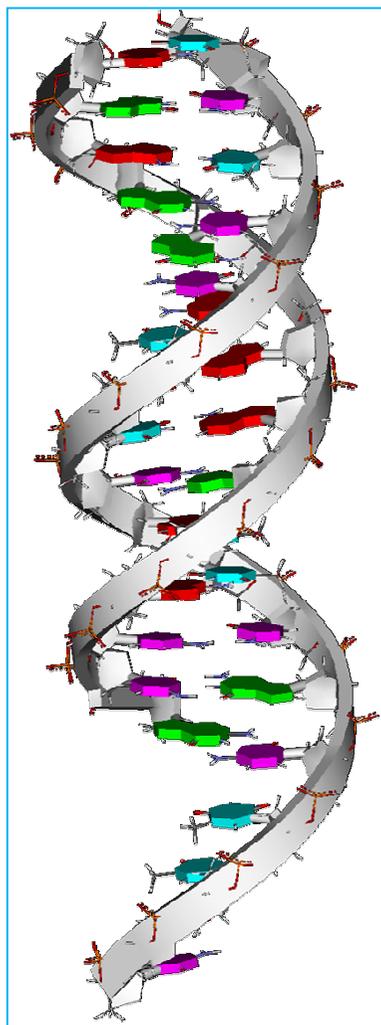
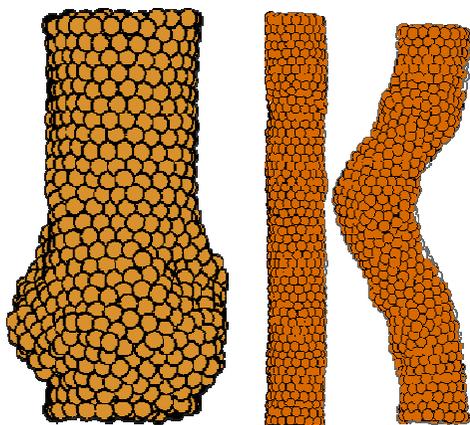
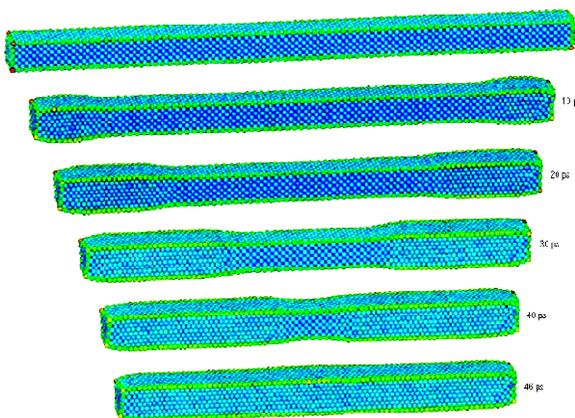


# Нанопровода на основе ДНК

Металлические провода:

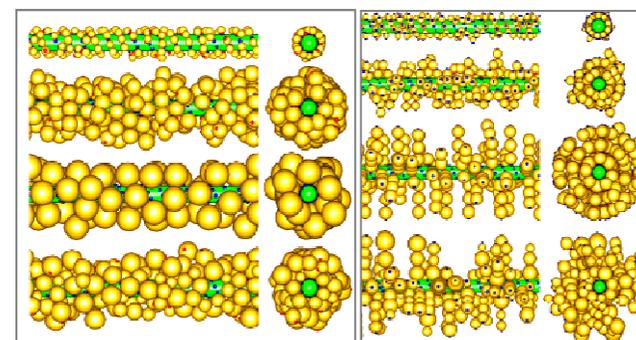
Альтернатива

Большое поверхностное натяжение ведет к деформации и разрыву

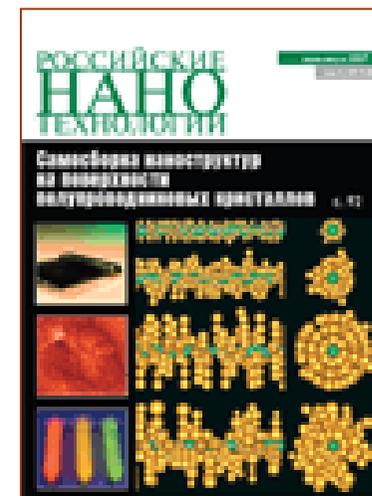


Металлизация ДНК:

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



Самосборка наночастиц золота на поверхности ДНК.



**Публикации в высокорейтинговых журналах (импакт фактор >2), включающие результаты, полученные с использованием кластеров "Чебышев" и "Ломоносов"**

**2009**

1. Li Y.-C., Chen C.-Y., Chang Y.-X., Chuang P.-Y., Chen J.-H., Chen H.-L., Hsu C.-S., Ivanov V. A., Khalatur P. G., Chen S.-A. Scattering Study of the Conformational Structure and Aggregation Behavior of a Conjugated Polymer Solution // *Langmuir* 2009, V. 25, № 8, P. 4668-4677.
2. Jhon Y. K., Semler J. J., Genzer J., Beevers M., Gus'kova O. A., Khalatur P. G., Khokhlov A. R. Effect of Comonomer Sequence Distribution on the Adsorption of Random Copolymers onto Impenetrable Flat Surfaces // *Macromolecules* 2009, V. 42, № 7, P. 2843-2853.
3. Gus'kova O. A., Khalatur P. G., Khokhlov A. R. Self-Assembled Polythiophene-Based Nanostructures: Numerical Studies (Review Article) // *Macromol. Theory Simul.* 2009, V. 18, P. 219-246.
4. Kriksin Yu. A., Erukhimovich I. Ya., Smirnova Yu. G., Khalatur P. G., ten Brinke G. Nonmonotonic incommensurability effects in lamellar-in-lamellar self-assembled multiblock copolymers // *J. Chem. Phys.* 2009, V. 130, P. 204901.
5. Kriksin Yu. A., Khalatur P. G., Erukhimovich I. Ya., ten Brinke G., Khokhlov A. R. Microphase separation of diblock copolymers with amphiphilic segment // *Soft Matter* 2009, V. 5, № 15, P. 2896-2904.

## Публикации в высокорейтинговых журналах (импакт фактор >2), включающие результаты, полученные с использованием кластеров "Чебышев" и "Ломоносов"

### 2010

1. Komarov P.V., Veselov I.N., Chu P.P., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. Atomistic and mesoscale simulation of polymer electrolyte membranes based on sulfonated poly(ether ether ketone) // *Chemical Physics Letters* 2010, V. 487, P. 291–296.
2. Neratova I. V., Khalatur P. G., Khokhlov A. R. A novel strategy for controlling the orientation of cylindrical domains in thin blend copolymer films via "double phase separation" // *Chemical Physics Letters* 2010, V. 487, P. 297–302.
3. Kriksin Yu. A., Neratova I. V., Khalatur P. G., Khokhlov A. R. Pattern multiplication by template-guided self-assembly of cylinder-forming copolymers: Field-theoretic and particle-based simulations // *Chemical Physics Letters* 2010, V. 492, P. 103–108.
4. Shaytan A. K., Khokhlov A. R., Khalatur P. G. Large-scale atomistic simulation of a nanosized fibril formed by thiophene–peptide "molecular chimeras" // *Soft Matter* 2010, V. 6, N° 7, P. 1453–1461.
5. Komarov P. V., Veselov I. N., Chu P. P., Khalatur P. G. Mesoscale simulation of polymer electrolyte membranes based on sulfonated poly(ether ether ketone) and Nafion // *Soft Matter* 2010, V. 6, N° 16, P. 3939–3956.

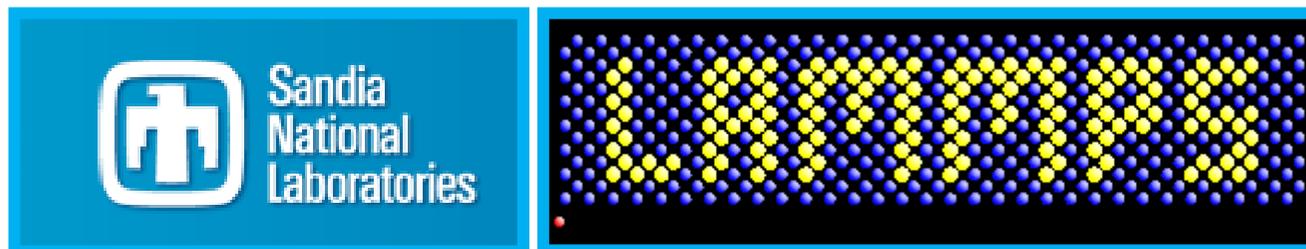
**Публикации в высокорейтинговых журналах (импакт фактор >2), включающие результаты, полученные с использованием кластеров "Чебышев" и "Ломоносов"**

**2011**

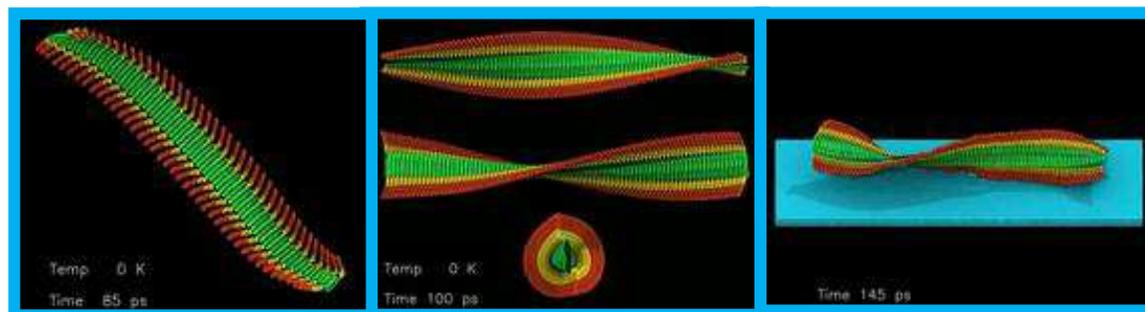
1. Gavrilov, A. A.; Kudryavtsev, Y. V.; Khalatur, P. G.; Chertovich, A. V. Microphase separation in regular and random copolymer melts by DPD simulations // *Chemical Physics Letters* 2011, 503, 277–282.
2. Shaytan A. K., Schillinger E.-K., Khalatur P. G., Mena-Osteritz E., Hentschel J., Börner H. G., Bäuerle P., Khokhlov A. R. Self-assembling nanofibers from thiophene-peptide diblock oligomers: A combined experimental and computer simulations study // *ACS Nano* 2011, v. 5, № 9, P. 6894–6909.
3. Kriksin Yu. A., Khalatur P. G., Neratova I. V., Khokhlov A. R., Tsarkova L. Directed assembly of block copolymers by sparsely patterned substrates // *J. Phys. Chem. C* 2011, 115, 25185–25200.

# Наши работы, представленные на сайте LAMMPS

LAMMPS Molecular Dynamics Simulator  
(Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator)



Shaytan A. K., Schillinger E.-K., Khalatur P. G., Mena-Osteritz E., Hentschel J., Börner H. G., Bäuerle P., Khokhlov A. R. Self-assembling nanofibers from thiophene-peptide diblock oligomers: A combined experimental and computer simulations study // *ACS Nano* 2011, v. 5, P. 6894.



Large-scale atomistic simulation of a nanosized fibril formed by thiophene-peptide "molecular chimeras", Shaytan, AK; Khokhlov, AR; Khalatur, PG, *SOFT MATTER*, 6 (7): 1453-1461 2010.

Surface structures of oligoglycines: A molecular dynamics simulation, Gus'kova, OA; Khalatur, PG; Khokhlov, AR; Chinarev, AA; Tsygankova, SV; Bovin, NV *RUSSIAN JOURNAL OF BIOORGANIC CHEMISTRY*, 36 (5): 574-580 SEP 2010.

Atomistic and mesoscale simulation of polymer electrolyte membranes based on sulfonated poly(ether ether ketone), Komarov, PV; Veselov, IN; Chu, PP; Khalatur, PG; Khokhlov, AR, *CHEMICAL PHYSICS LETTERS*, 487 (4-6): 291-296 MAR 5 2010.