

# Расчет ван-дер-ваальсовых взаимодействий в наносистемах с применением суперкомпьютерных КОМПЛЕКСОВ

Емельяненко К.А., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б.

# Ван-дер-ваальсовы силы

- Действуют между телами любой природы
- Являются доминирующими в незаряженных наносистемах
- Определяют поведение тонких пленок и дисперсий

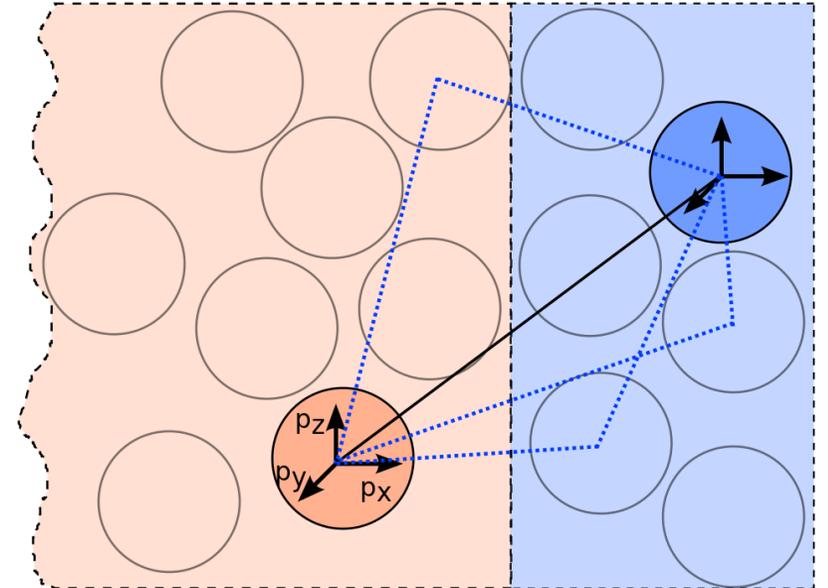
# Микроскопические подходы

Подход Гамакера

$$E_6^{dd} = \frac{-C_6}{R_{12}^6} \quad C_6 = \frac{3\hbar}{\pi} \int \alpha_1(i\omega)\alpha_2(i\omega)d\omega$$

Подход Аксильрод-Теллер-Муто

$$E_{disp} = E_6^{dd} + E_9^{ddd} \quad E_9^{ddd} = \frac{C_9(1 + 3\cos(\gamma_1)\cos(\gamma_2)\cos(\gamma_3))}{R_{12}^3 R_{23}^3 R_{31}^3}$$



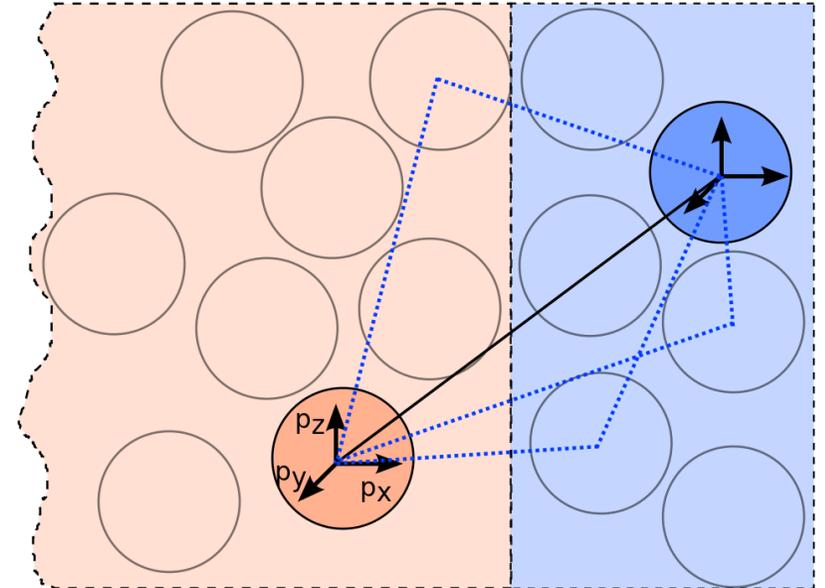
$$C_9 = \frac{3\hbar}{\pi} \int \alpha_1(i\omega)\alpha_2(i\omega)\alpha_3(i\omega)d\omega$$

# CFDM

Метод Рене и Нижбура

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2 \nabla_{\xi_i}^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \omega_{i0}^2 \xi_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i (\omega_i^2 - \omega_{i0}^2) \xi_i^2 + \sum_{i>j=1}^N p_i T_{ij} p_j$$

$$U = \frac{1}{2} \hbar \sum_{n=1}^{\infty} \omega_n$$



# Сведение к линейной алгебре

Метод Лукаса

$$T_{ij}^{\eta\chi} = \left( I - 3r_{ij}^{\eta} r_{ij}^{\chi} / r_{ij}^2 \right) r_{ij}^3; \quad \eta, \chi \in \{x, y, z\}$$

$$A_{ii} = 0; \quad A_{ij} = \omega_i \omega_j \sqrt{\alpha_i \alpha_j} T_{ij}; \quad i \neq j$$

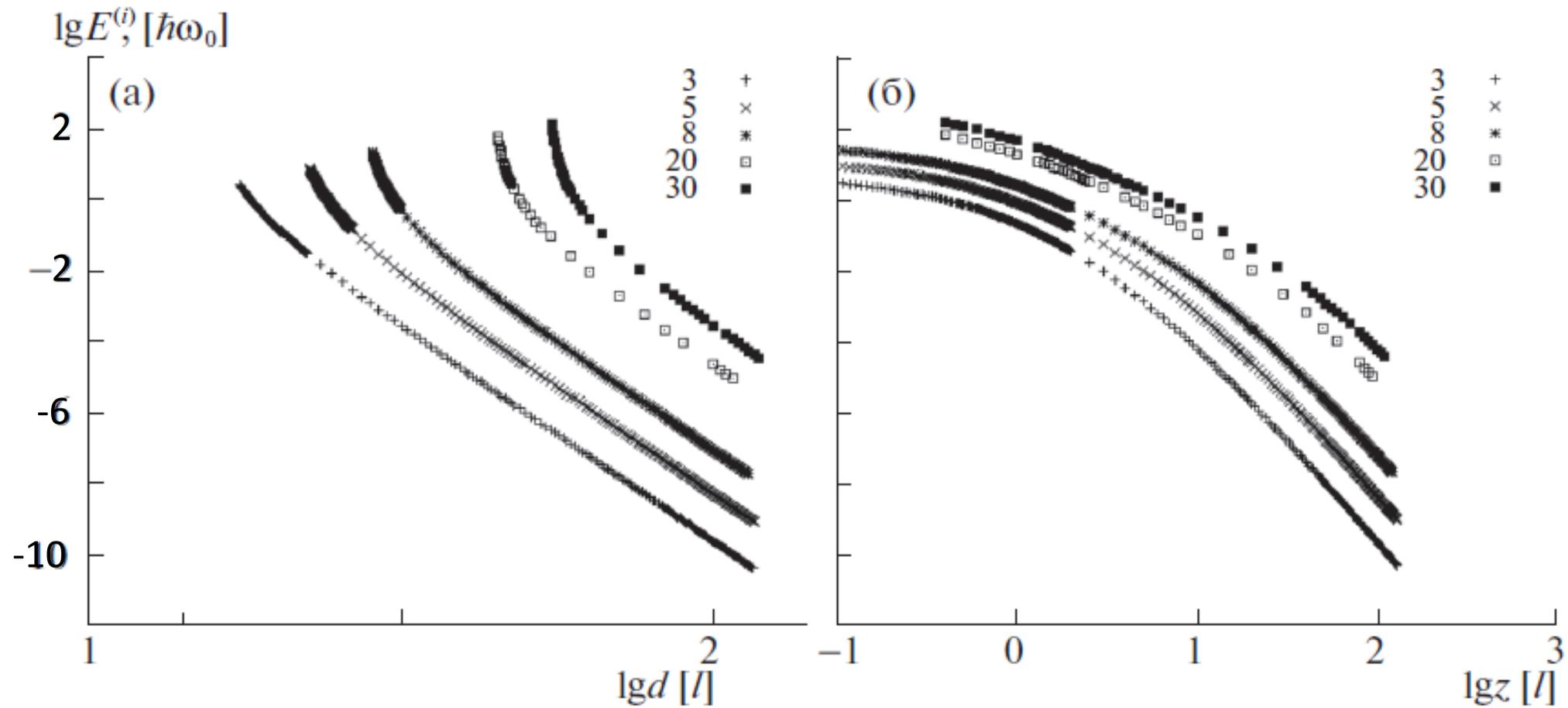
$$U = \frac{1}{2} \hbar \sum_{n=1}^{\infty} a_n \text{Tr}(A^{n+1}), \quad a_n = (-1)^n \frac{(2n-1)!!}{2^{n+1} (n+1)!}$$

# Расчеты на «Чебышеве» и «Ломоносове»

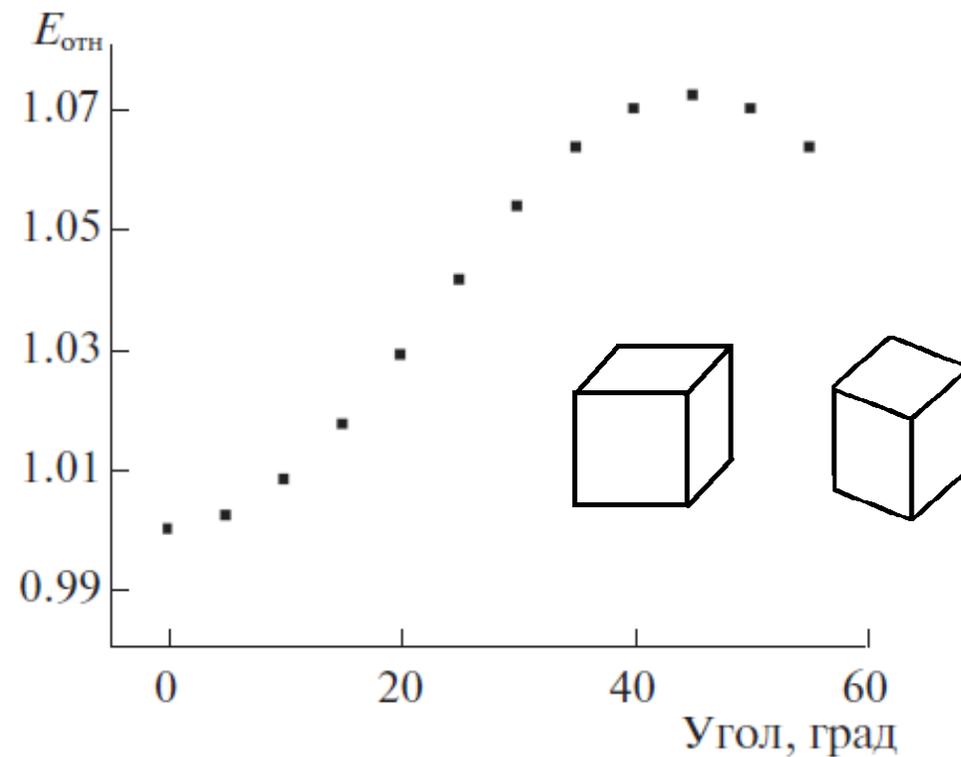
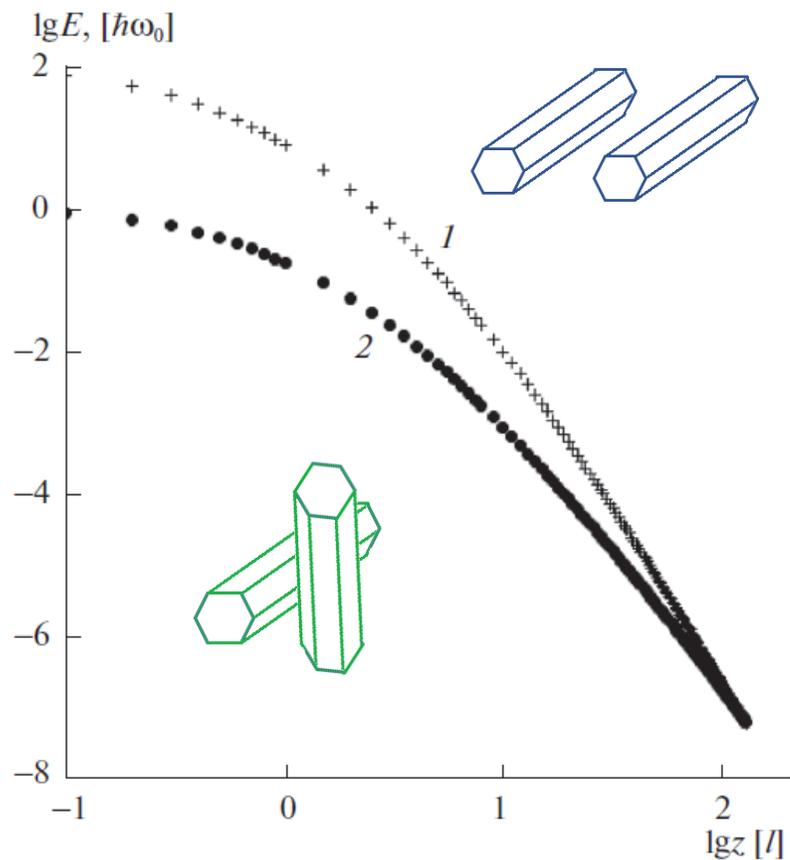
- Использование устоявшихся библиотек линейной алгебры Scalarack + Intel MKL
- 2D block cyclic layout
- Подбор оптимального размера блока

# Взаимодействие наночастиц

- Определение границ применимости макроскопического подхода

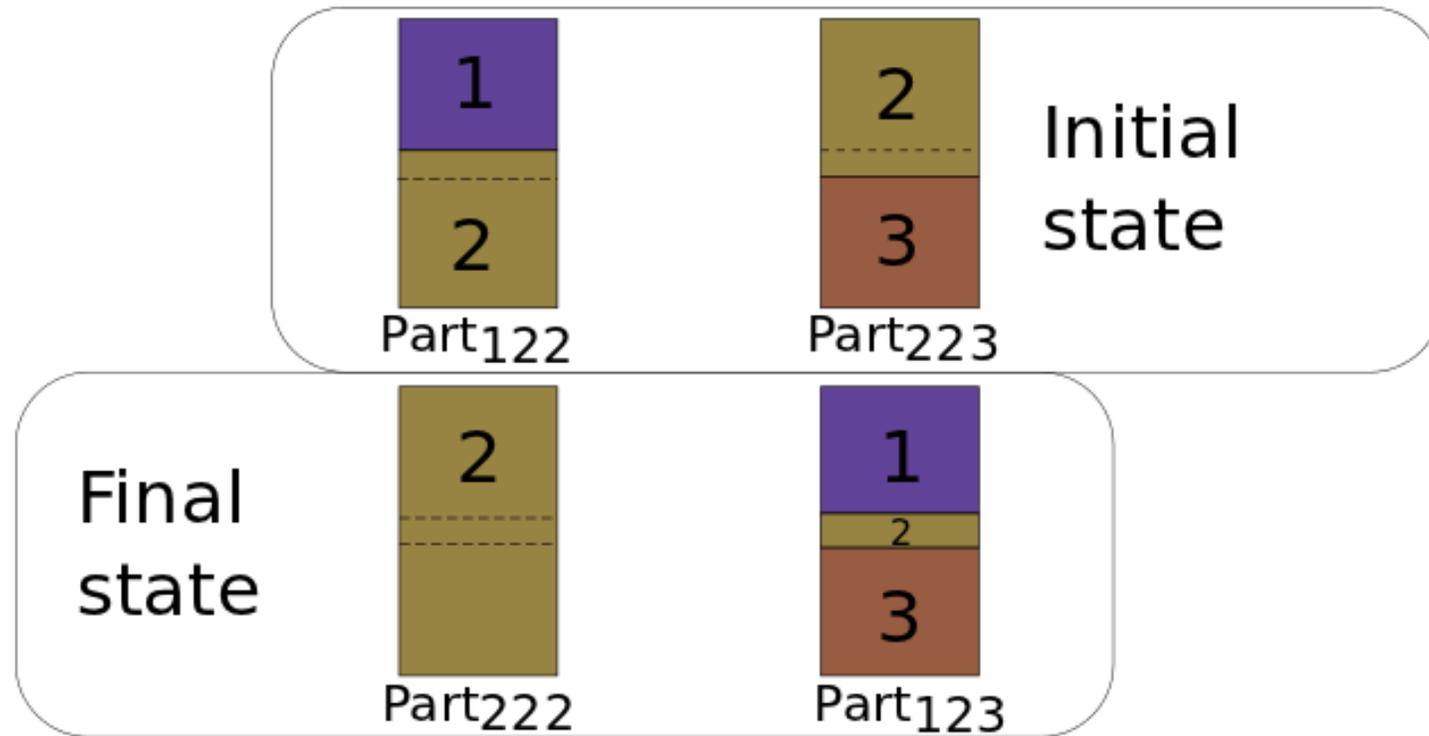


# Системы со сложной геометрией

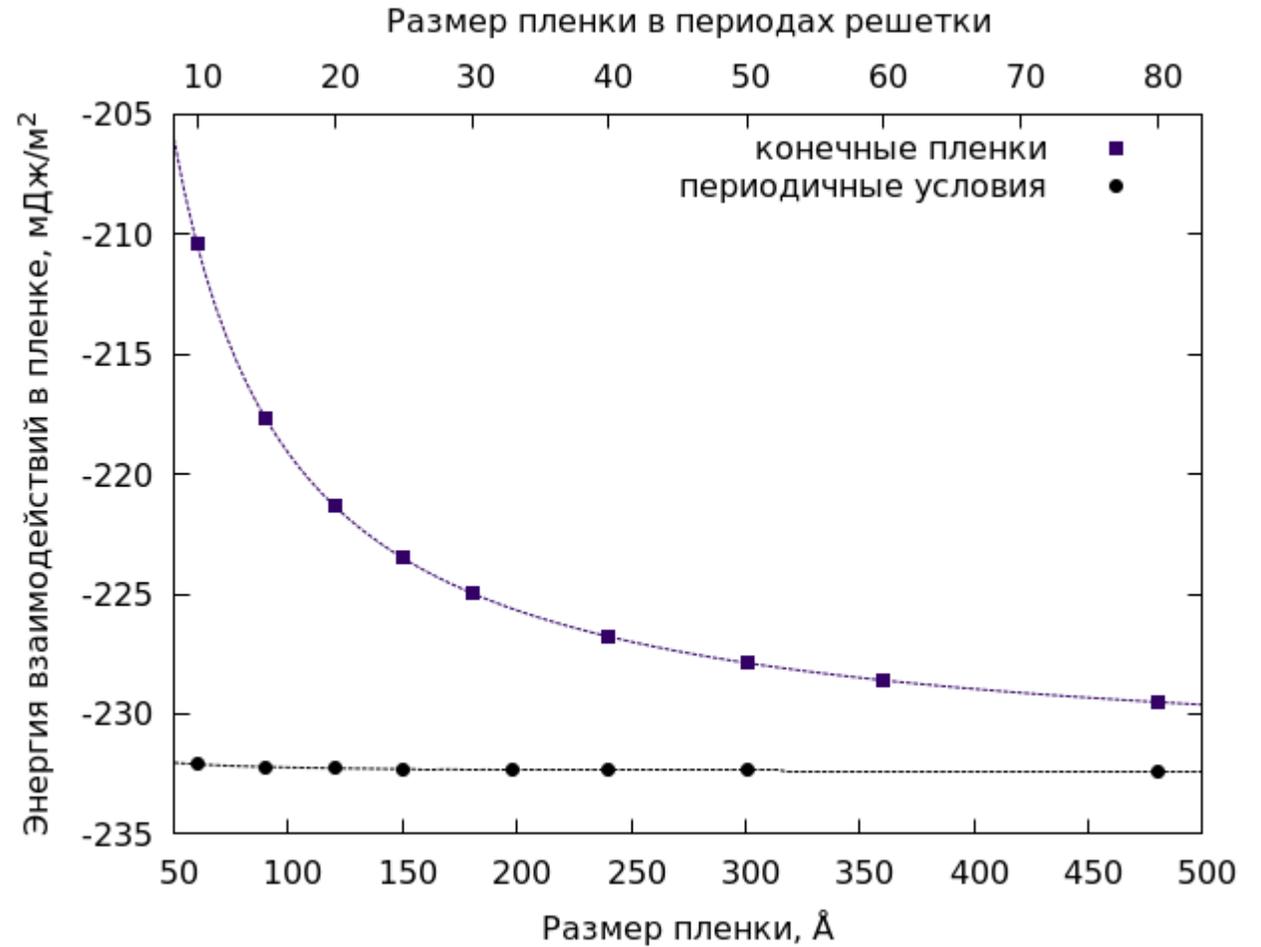
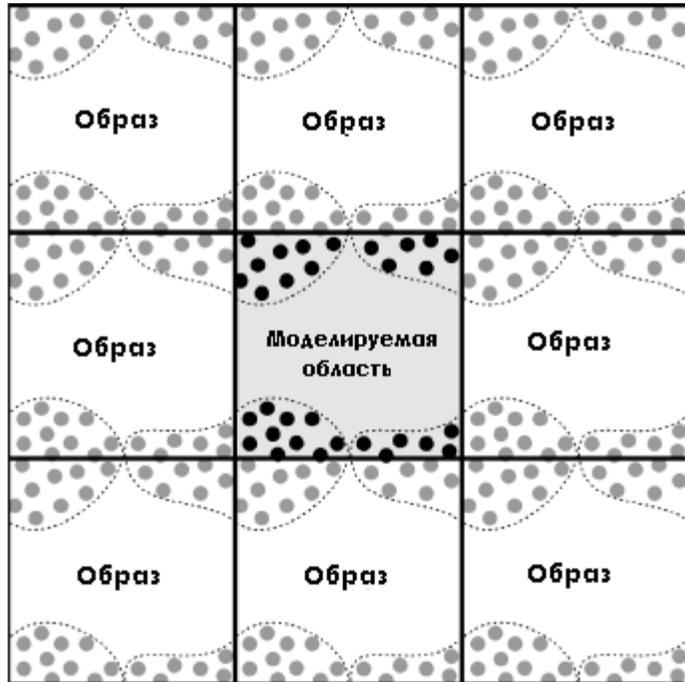


# Пленки в наносистемах

- Схема

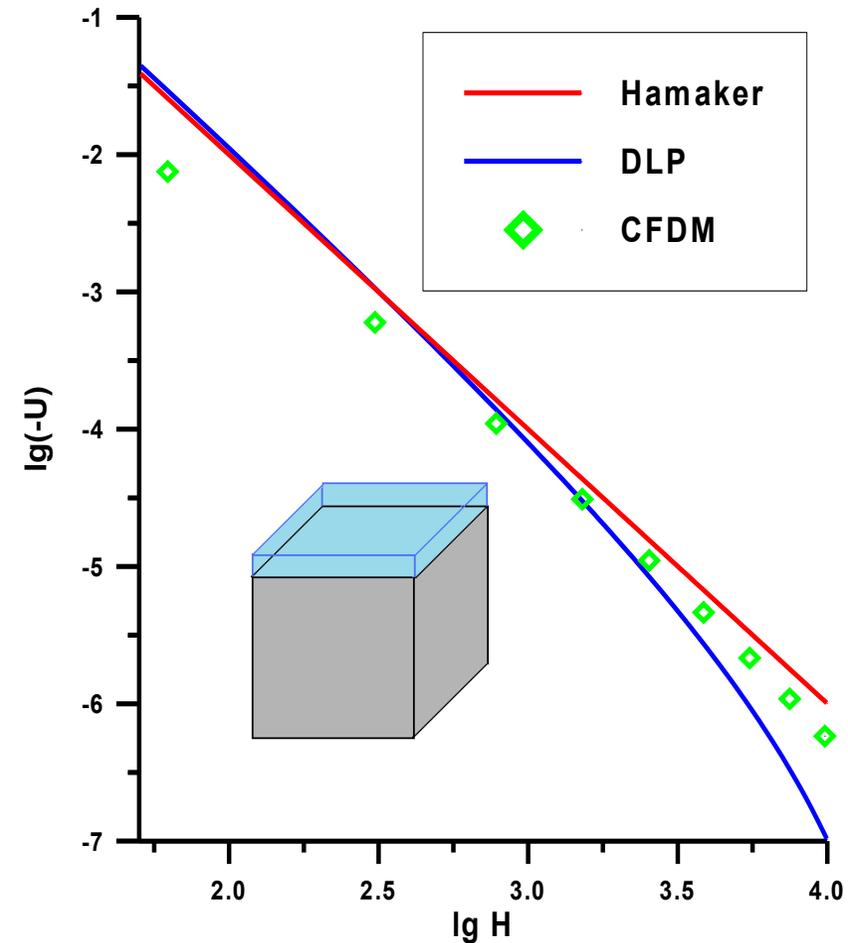


# Периодические граничные условия



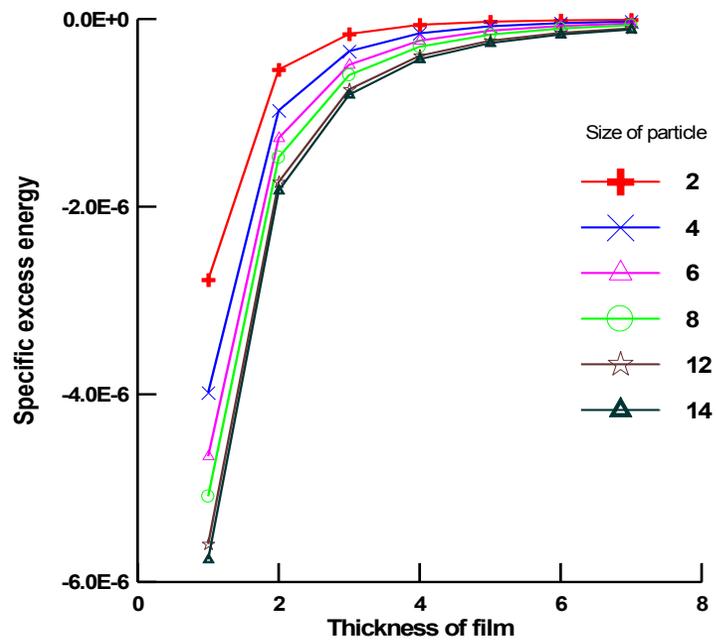
Применимость  
макроскопического подхода  
для анализа наноразмерных  
смачивающих пленок

Приведен расчет на основе  
точных уравнений ДЛП-  
теории, а также широко  
используемого  
микроскопического подхода  
Гамакера, который  
существенно переоценивает  
энергию вандерваальсовых  
взаимодействий для  
наноразмерных смачивающих  
пленок.

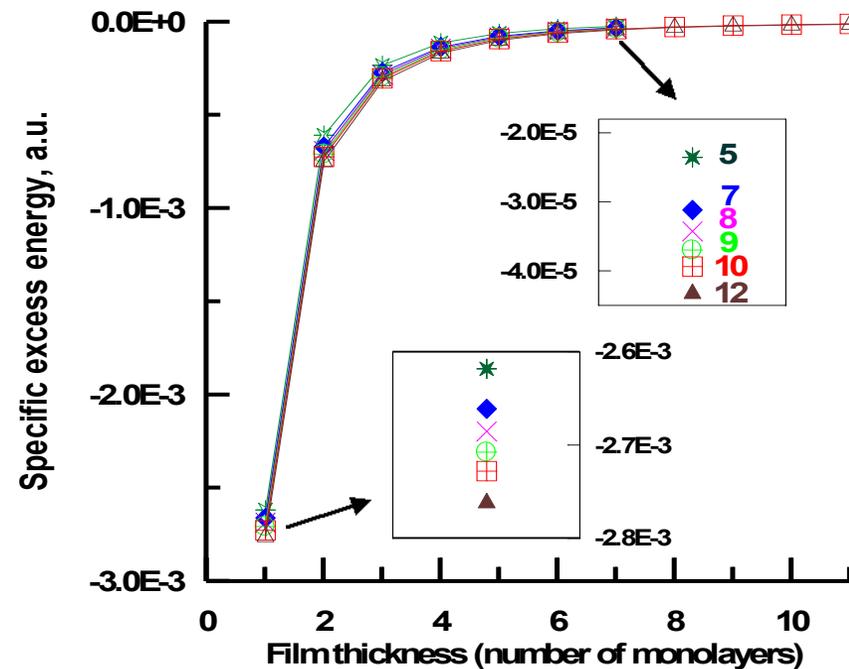


Зависимость ван-дер-  
ваальсова вклада в  
избыточную энергию  
смачивающей пленки гексана  
на тефлоне, рассчитанная на  
основе различных подходов

# Избыточная энергия на единицу площади поверхности смачивающих и свободных пленок



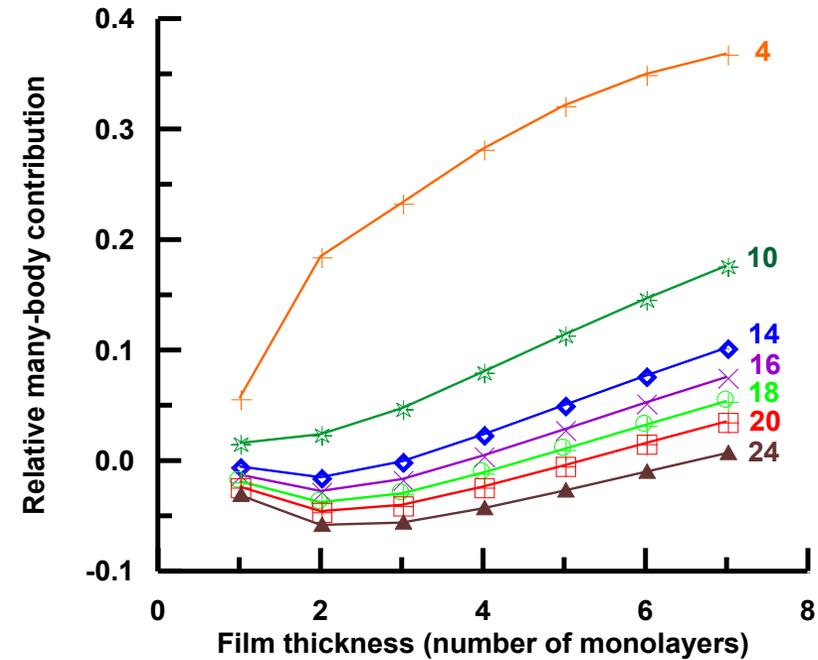
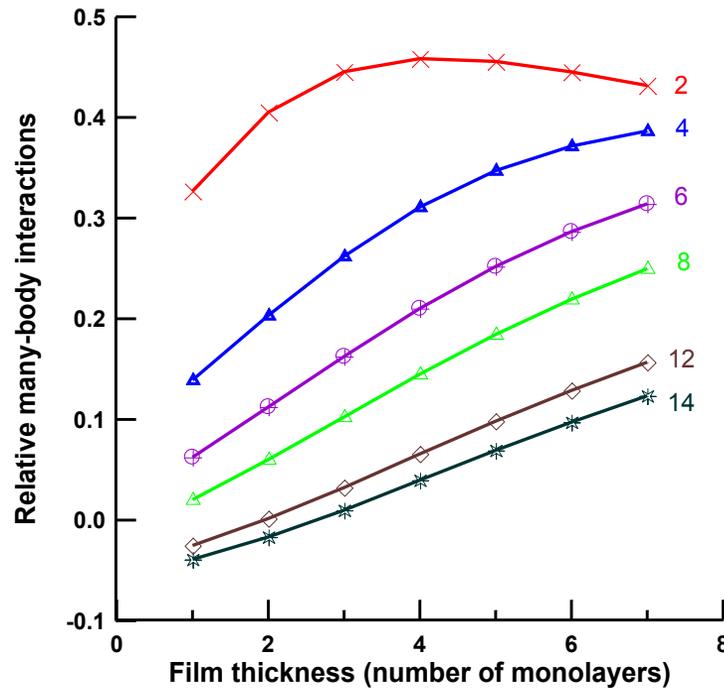
Свободные пленки



Смачивающие пленки

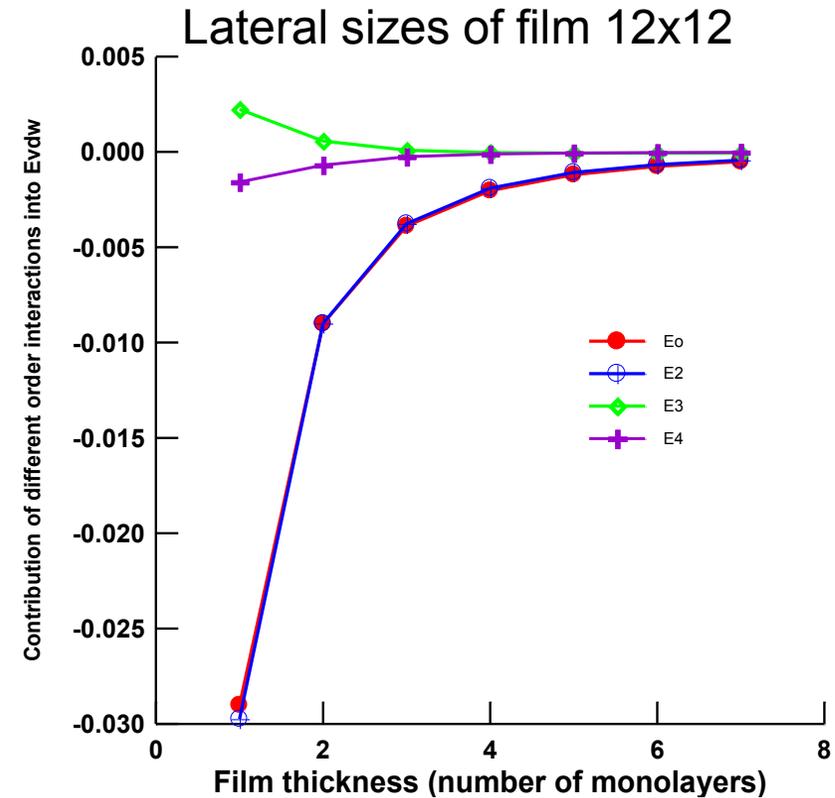
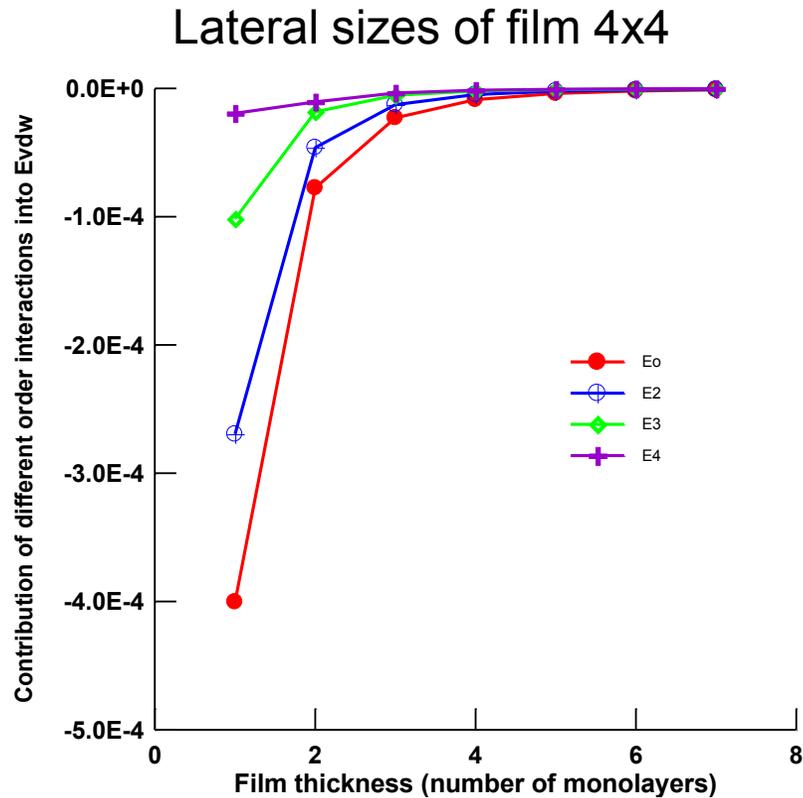
Emelyanenko K. A. and co-authors, Chemistry Letters 2012 41:10, 1253-1255, <https://doi.org/10.1246/cl.2012.1253>

# Вклад многотельных взаимодействий в полную энергию взаимодействия

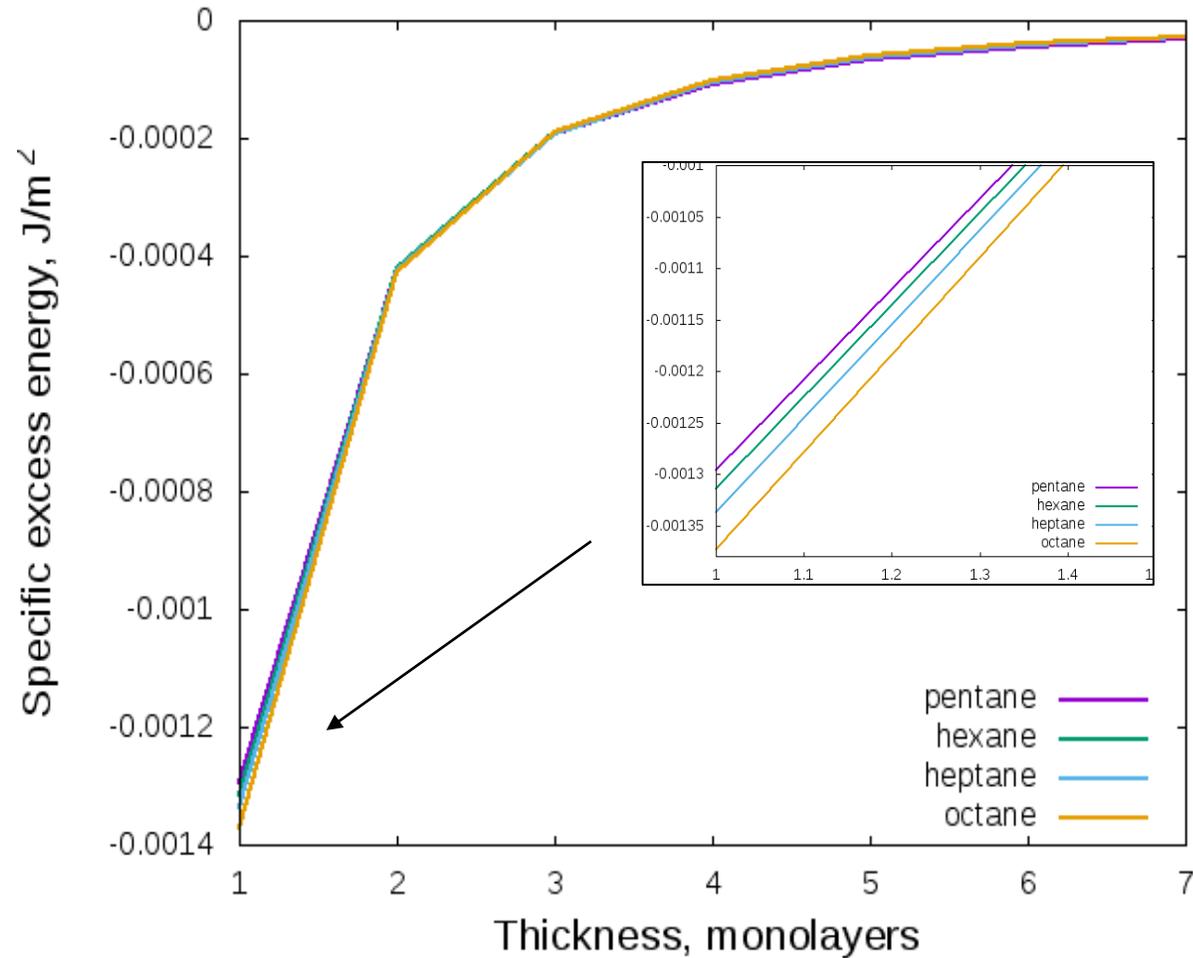


$$R = \frac{E_{total} - E_{pair}}{E_{total}}$$

# Вклад многотельных взаимодействий в полную энергию взаимодействия

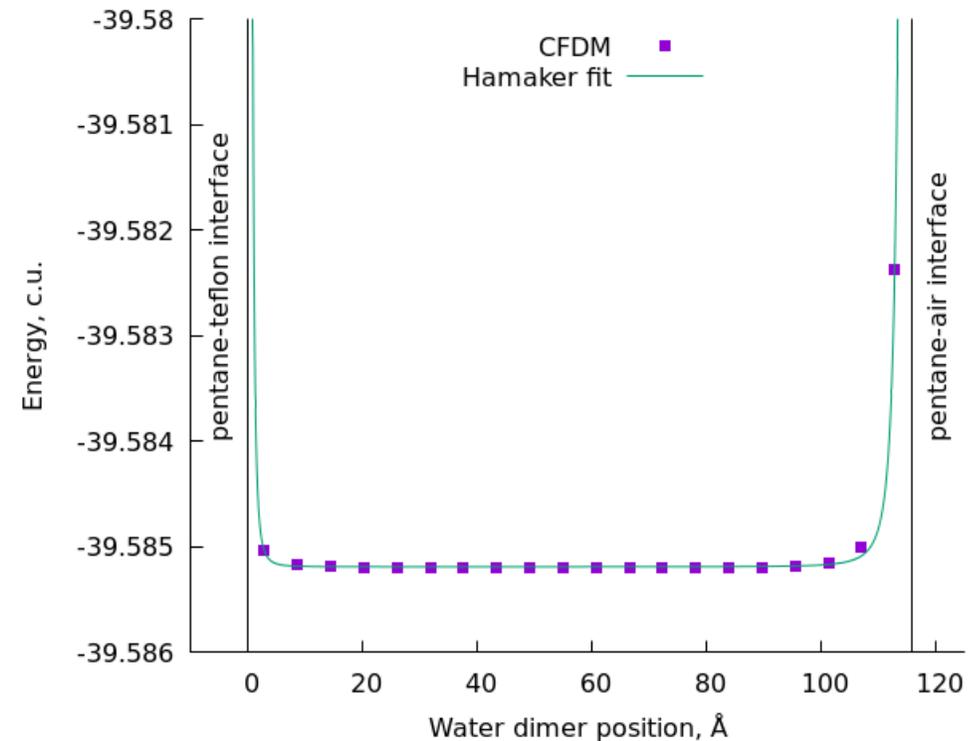
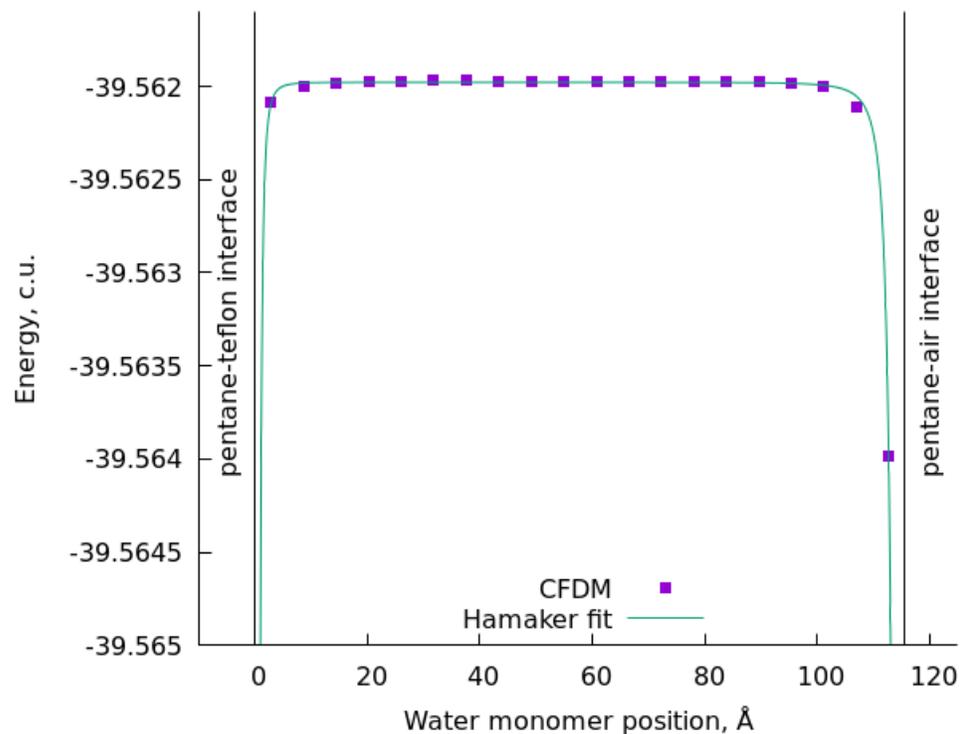


# Расчеты избыточной энергии для широкого спектра материалов



# Расчет констант взаимодействия молекул растворенного вещества с границами пленки

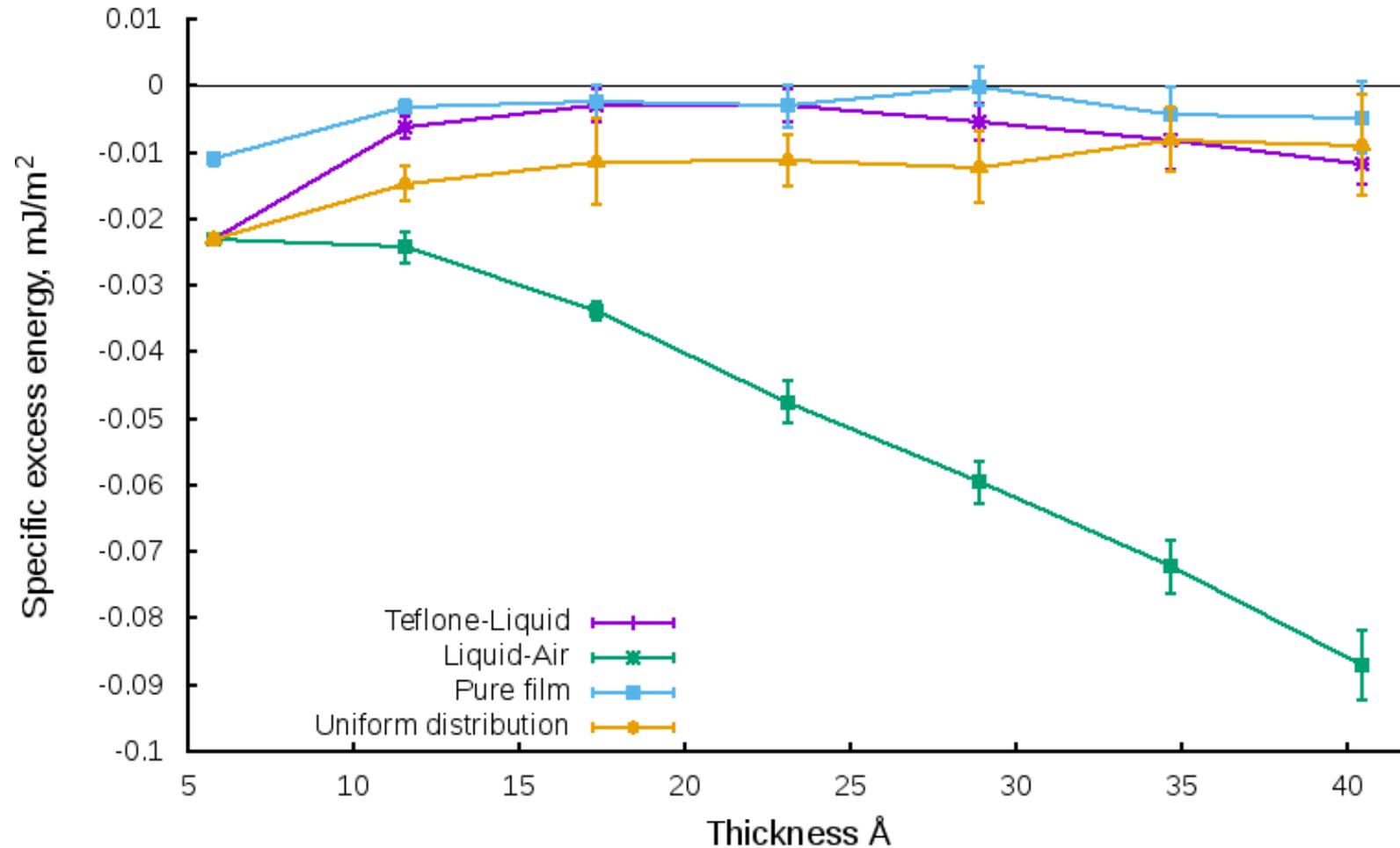
$$U_w(z) = -\frac{A_{w-teflon}}{z^3} - \frac{A_{w-air}}{(h-z)^3}$$



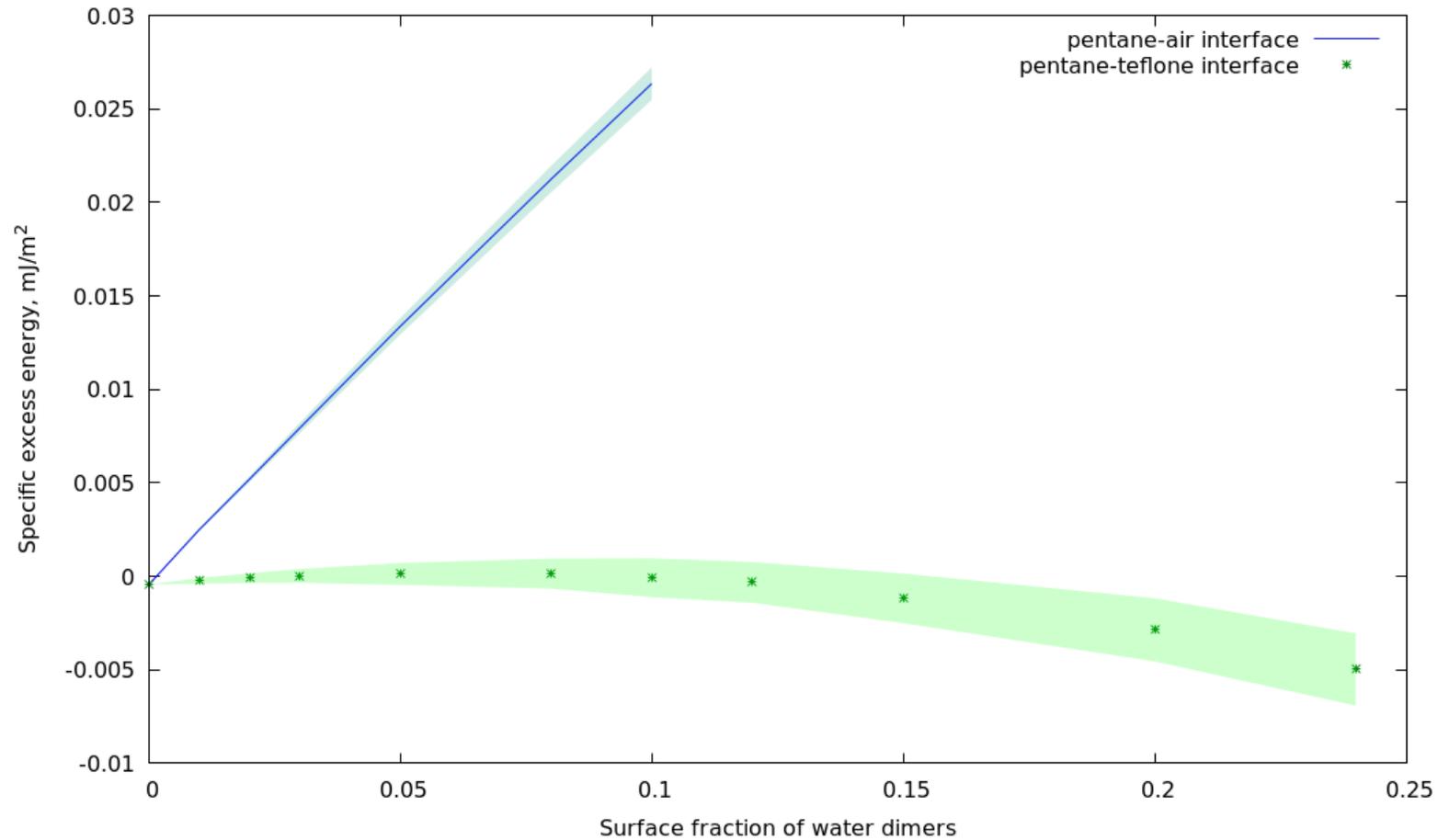
# Расчет констант Гамакера

		Граница с тефлоном		Граница с воздухом	
		Величина	Ошибка	Величина	Ошибка
Пентан	Мономер	5.2e-38	8e-39	9.57e-37	8e-39
	Димер	-7.3e-38	1e-38	-1.34e-36	1e-38
	Макро	5.04e-39		1.55e-38	
Гексан	Мономер	-1.148E-36	1.1E-38	1.477E-36	1.1E-38
	Димер	6.700E-37	7.0E-39	-8.58E-37	7.0E-39
	Макро	7.07e-39		4.38e-38	
Гептан	Мономер	-1.09E-36	1.4E-38	1.98E-36	1.4E-38
	Димер	1.77E-37	3E-39	-3.28E-37	3E-39
	Макро	9.53e-39		6.37e-38	
Октан	Мономер	-9.28E-37	2.0E-38	2.61E-36	2.0E-38
	Димер	-8.9E-38	2.1E-39	2.27E-37	2.1E-39
	Макро				
Нонан	Мономер	-6.12E-37	2.7E-38	3.507E-36	2.7E-38
	Димер	-1.83E-37	8E-39	1.04E-36	8E-39
	Макро				

# Влияние растворения воды



# Влияние растворения воды



# Выводы

- Метод связанных осциллирующих диполей позволяет с применением суперкомпьютерных комплексов изучать ван-дер-ваальсовы взаимодействия между наночастицами и в системах тонких свободных и смачивающих пленок