

**Насколько хорошо можно
предсказывать макроскопические
свойства (макро)молекулярных систем
с помощью мезоскопического
компьютерного моделирования?**

Иванов В.А.,

**Комаров П.В., Мартемьянова Ю.А.,
Маркина А.А., Астахов А.М.**

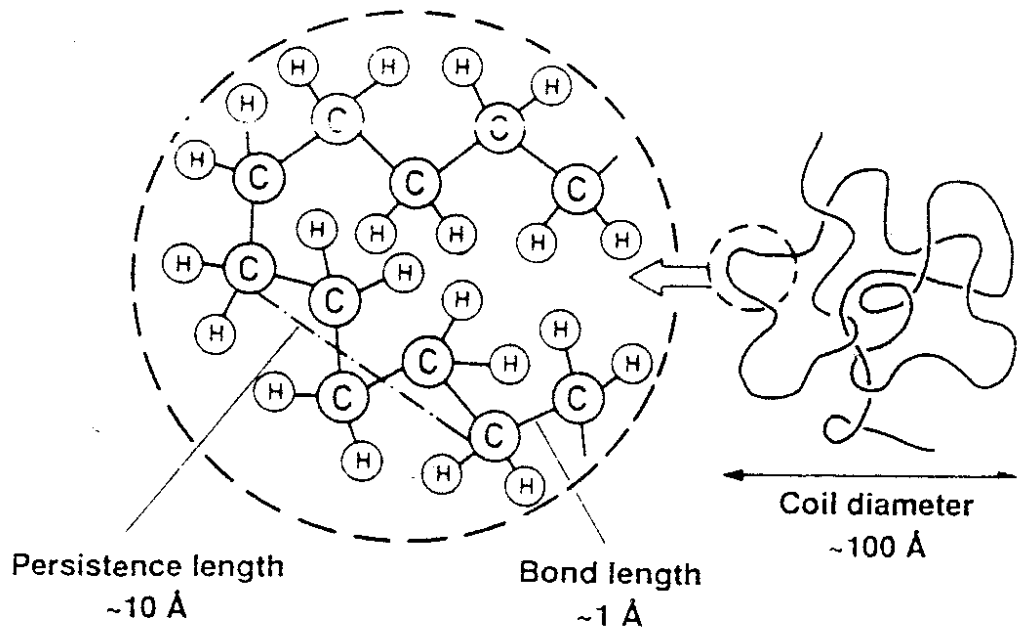
**МГУ им. М.В.Ломоносова, физический факультет
Тверской госуниверситет, физико-технический ф-т**

**Семинар «Суперкомпьютерные технологии в науке, образовании и
промышленности», Москва, 09.10.2018**

План

- **Введение: многомасштабное компьютерное моделирование**
- **Диссипативная динамика частиц (ДДЧ/DPD) как мезоскопический метод**
- **Примеры использования крупнозернистых (КЗ/CG) моделей для систем:**
 - ✓ **органические и водные растворы лецитина и солей желчных кислот**
 - ✓ **полиимиды**
 - ✓ **прекурсоры углеродных волокон на основе ПАН**
 - ✓ **полимерные нанокомпозиты**
 - ✓ **полиуретаны**
- **Заключение**

Length and time scales in polymer systems



*Figure from:
MC and MD Simulations in Polymer Science.
K.Binder (ed.), Oxford University Press, 1995*

Length scales:

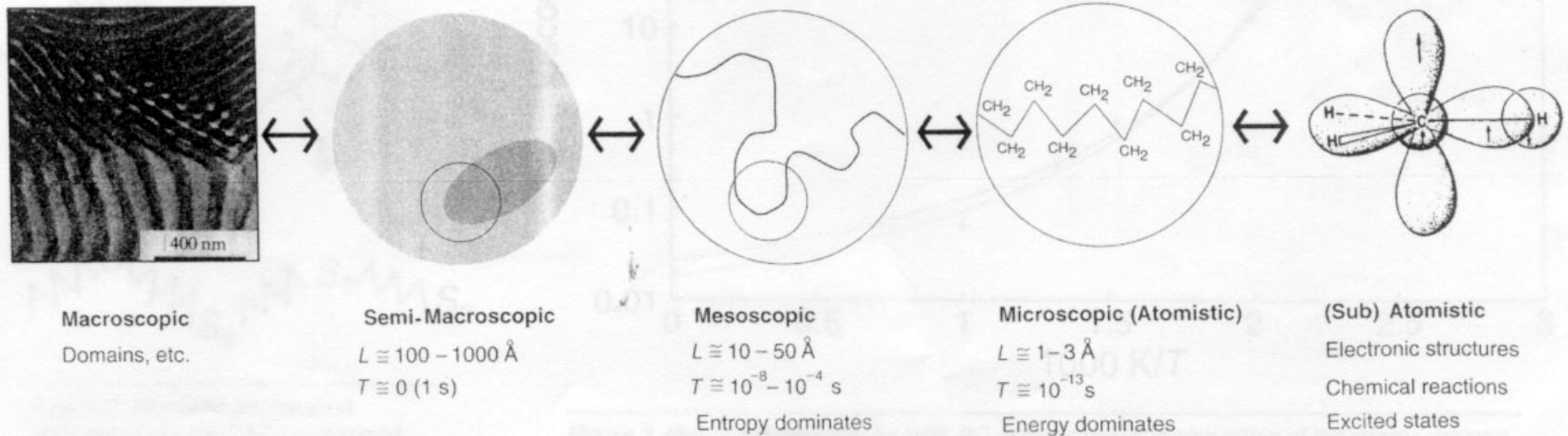
- 1) length of C-C bond - 1 Å
- 2) Kuhn segment - 10 Å
- 3) coil size - 100 Å
- 4) correlation length - 1000 - 10000 Å (collective phenomena)

Time scales:

- 1) oscillations of C-C and C-H bonds - 10^{-14} sec
- 2) transition "trans-gosh" - 10^{-11} sec
- 3) chain relaxation - 10^{-8} - 10^{-5} sec
- 4) global structural changes - 1 sec and more

**Critical point:
divergence of
correlation length
and critical
slowing down**

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?

Time and Length Scales Computational Methods

1

2

3

microscopic (1-10 nm, fs/ps)

mesoscopic (10-1000 nm, ns/ μ s)

macroscopic (~1 mm, μ s/s)

Atoms

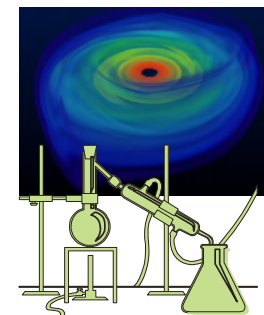
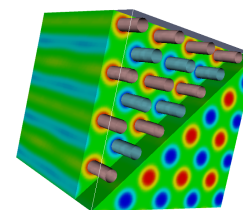
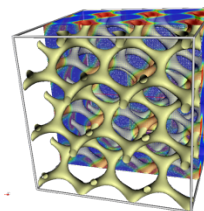
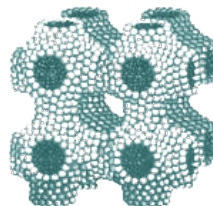
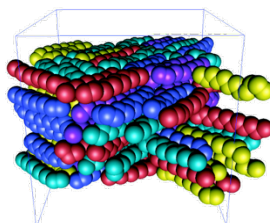
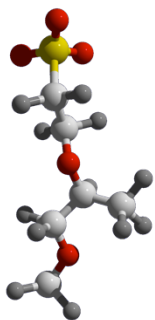
Molecules

Molecular ensembles

Condensed systems

Composites

Continuum



$e^- p^+$

atoms

particles

particles/fields

fields

continuum

QM DFT QMC
CPMD

MM MD MC

SMD CG-MC/MD
DPD
Lattice Models

MC-RISM PRISM RISM SCFT
Field theoretic methods
MD/DDFT DDFT FT-CLD

Particle-in-Cell
Hydrodynamics
Finite Elements
Finite Volumes
Peridynamics

Electronic states,
chemical reactions,
structure of molecules,
spectrums, local motions

Equilibrium mesoscopic structure/morphology,
collective properties/dynamics,
molecular self-assembling processes,
phase transitions

Large-scale structure,
deformations, destruction,
flows, hydrodynamics

The Nobel Prize in Chemistry 2013

“for the development of multiscale models for complex chemical systems”

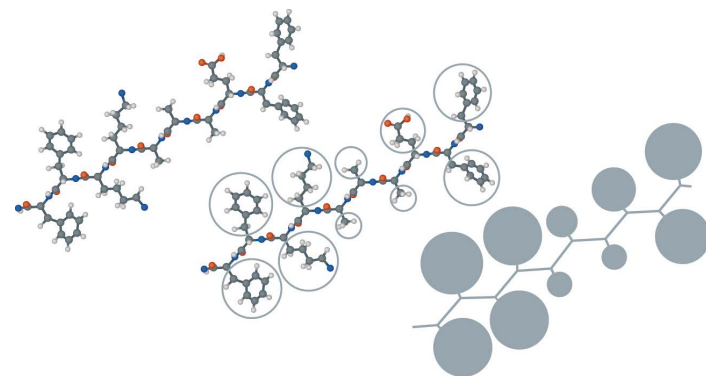
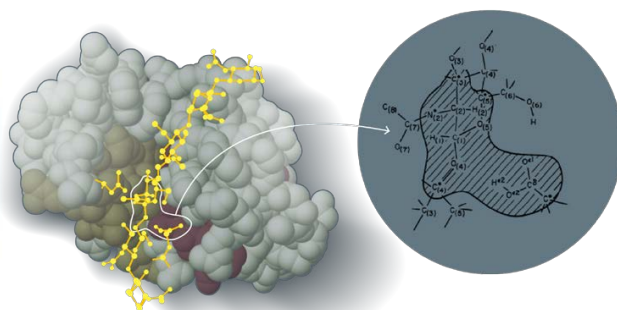
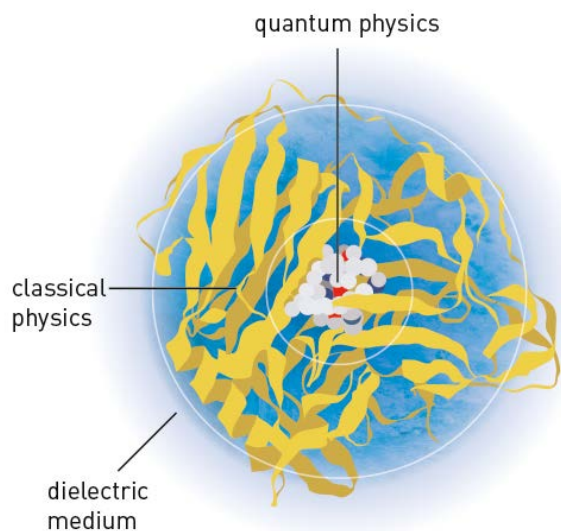
Martin Karplus



Michael Levitt



Arieh Warshel



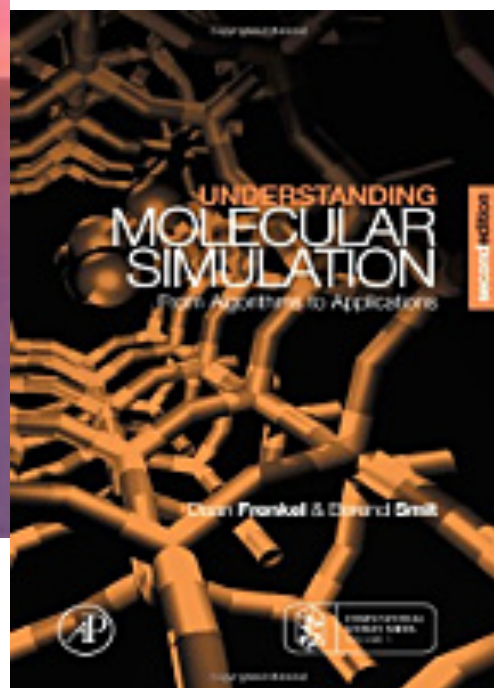
МЕТОДЫ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ И БИОПОЛИМЕРОВ



Нanomатериалы
Мембранные системы
Слоистые нанокристаллы
Гетерополимеры



Полиэлектролиты
Углеродные нанотрубки
Жидкие кристаллы
Дендримеры

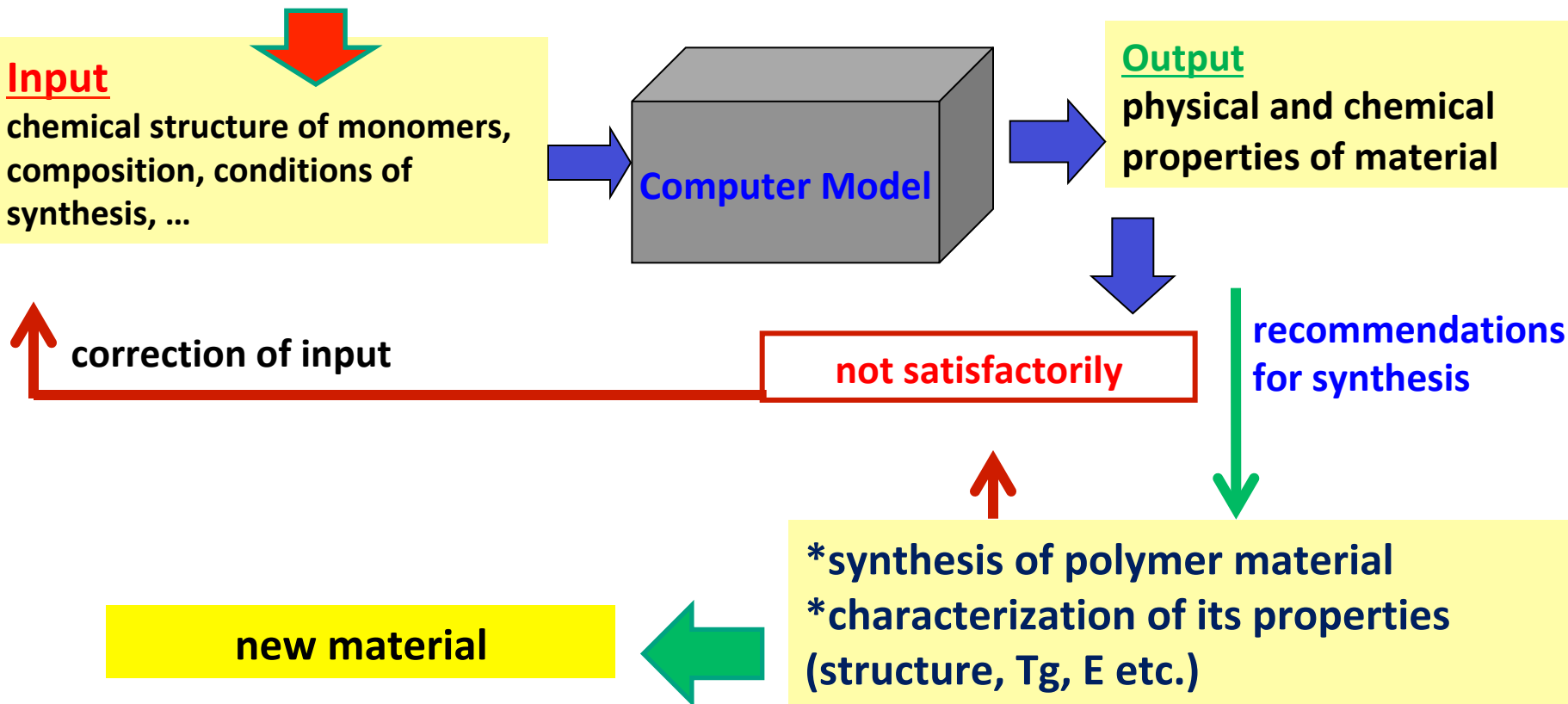


Целью является реализация подхода направленного поиска (дизайна) новых функциональных материалов (в том числе, полимерных и композитных) с нужными свойствами и выявление фундаментальных закономерностей влияния химического строения молекул на макроскопические свойства молекулярных систем.

Для достижения этих целей необходимо разрабатывать эффективные алгоритмы многомасштабного компьютерного моделирования для расчета структуры и макроскопических свойств различных (макро)молекулярных систем на основе химического строения молекул.

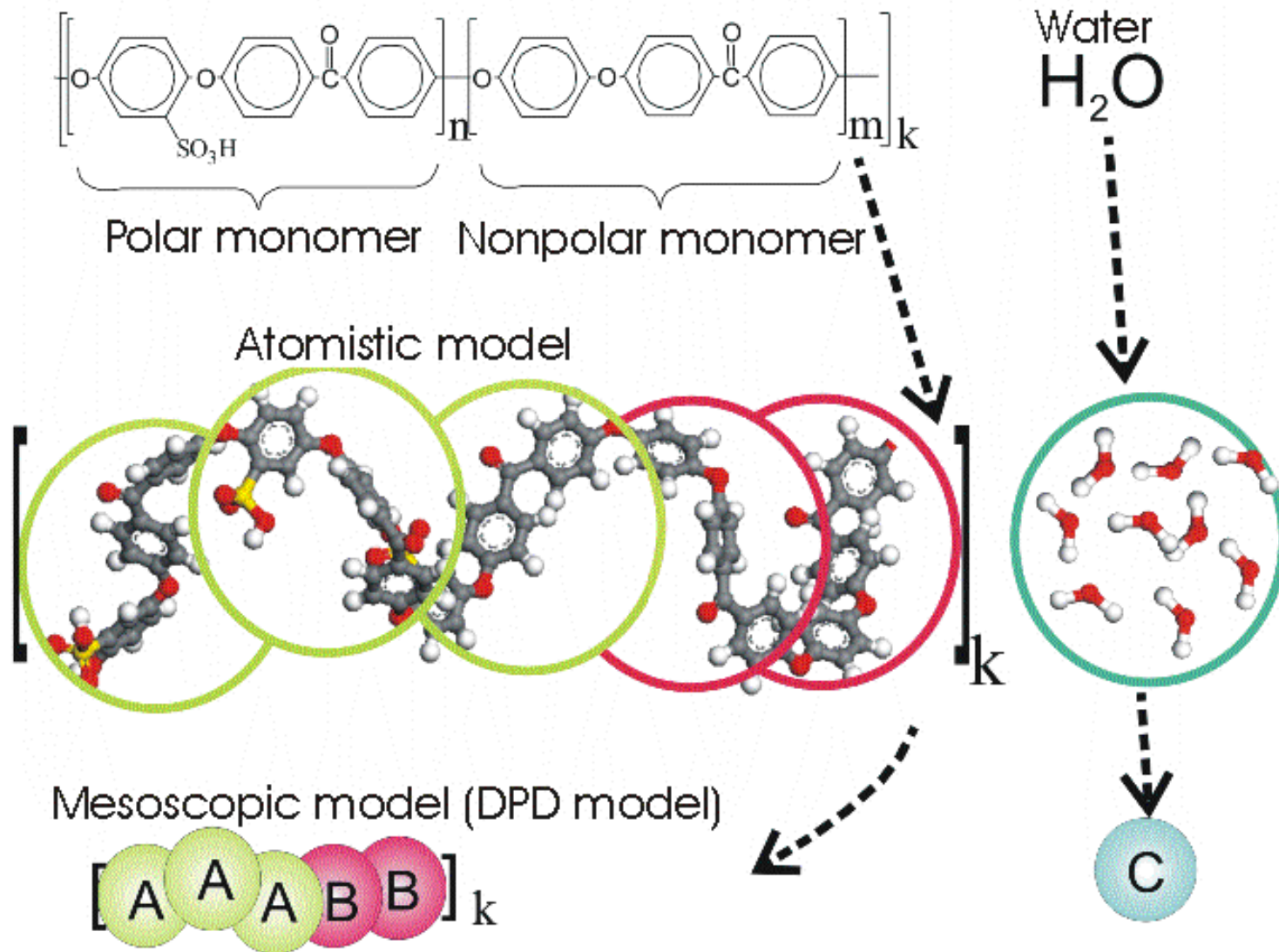
Using Molecular Modeling for Design of New Polymeric Materials

Ideas about structure of a polymer

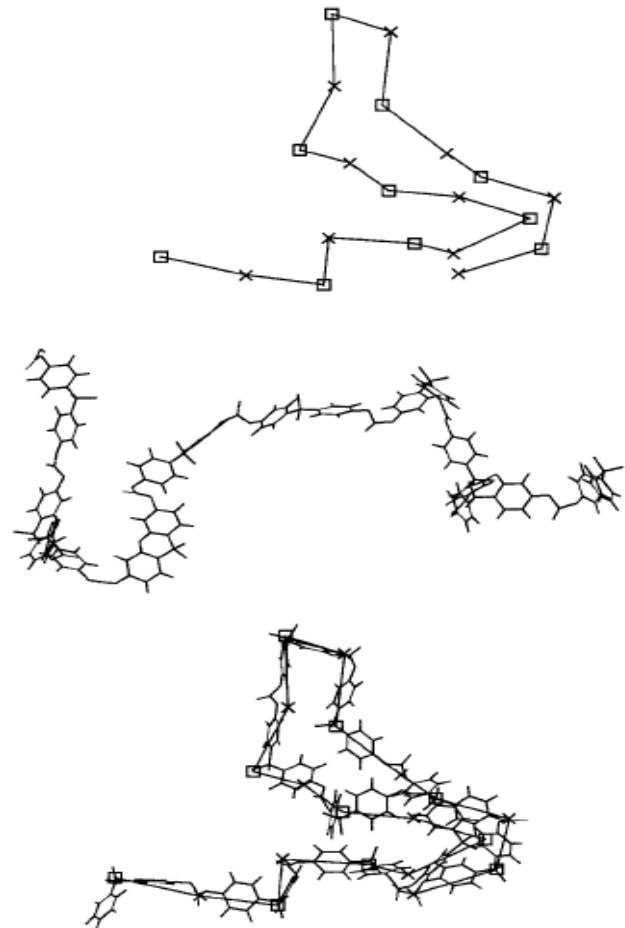
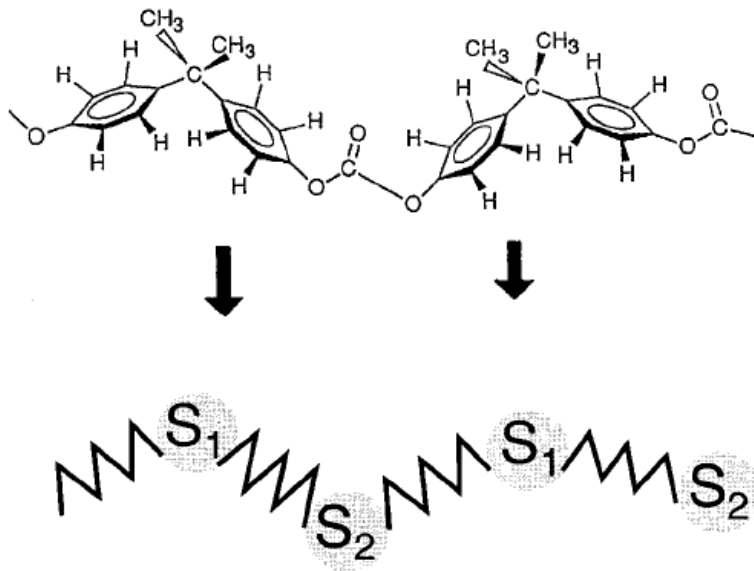


Semi-empirical methods: Van Krevelen, Bicerano, Askadskii
(additive group contribution methods)

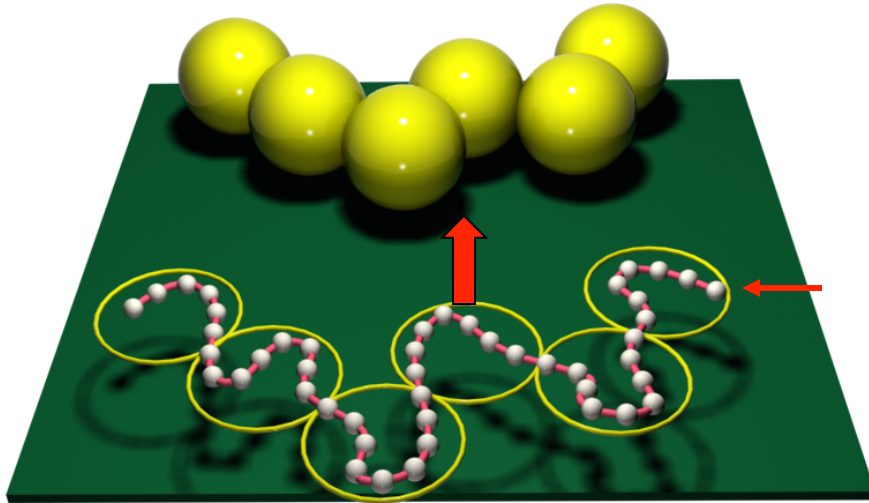
Coarse-grained methods strategy



Coarse-Graining in Polymer Simulation: From the Atomistic to the Mesoscopic Scale And Back



Dissipative particle dynamics (DPD)



a "blob"
(statistical
segment)

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

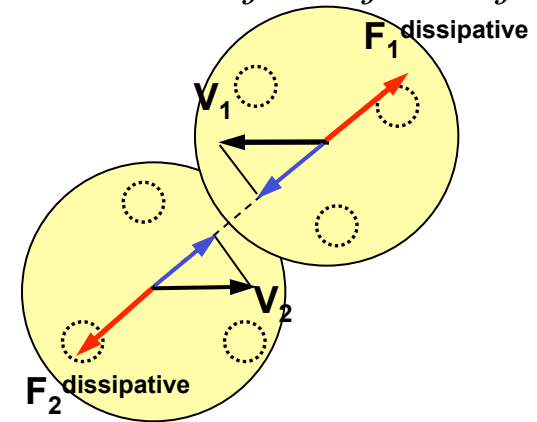
$$\mathbf{F}_{ij}^C = a_{ij} \omega(r_{ij}) \mathbf{r}_{ij}$$

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

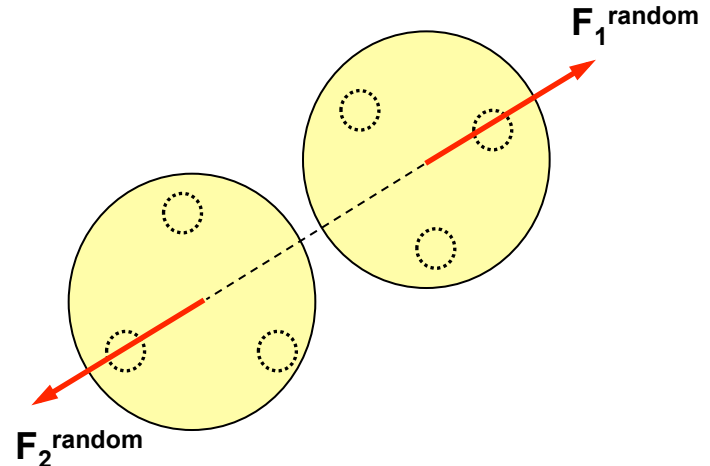
$$a_{ij} = f(\chi_{FH}; \delta_{solv}; \mathbf{K})$$

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

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



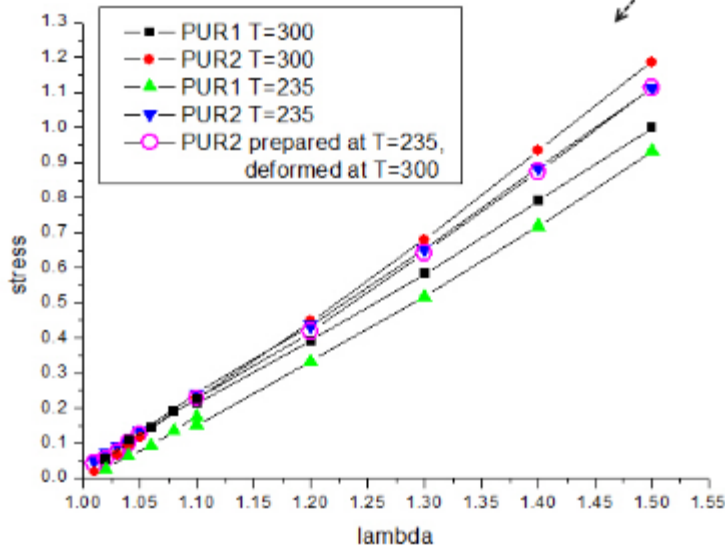
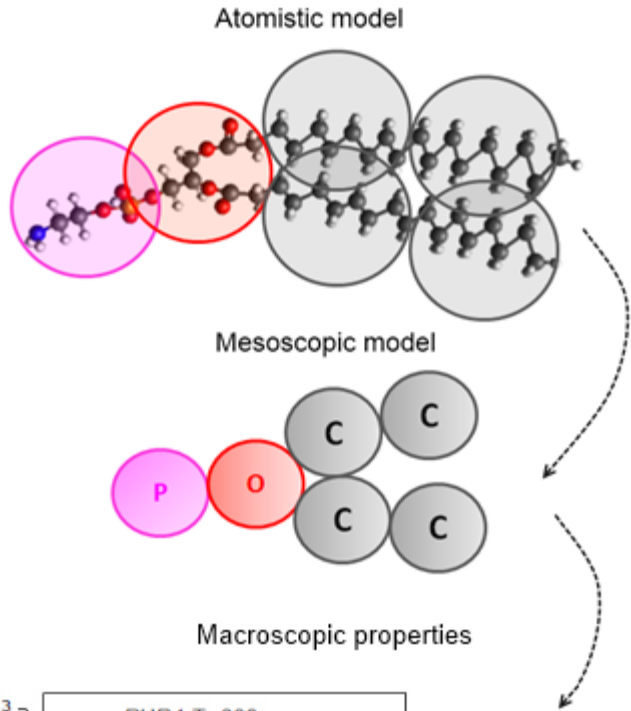
$$\mathbf{F}_{ij}^R = \sqrt{2k_B T \gamma \xi_{ij}} \omega(r_{ij}) \mathbf{r}_{ij}$$



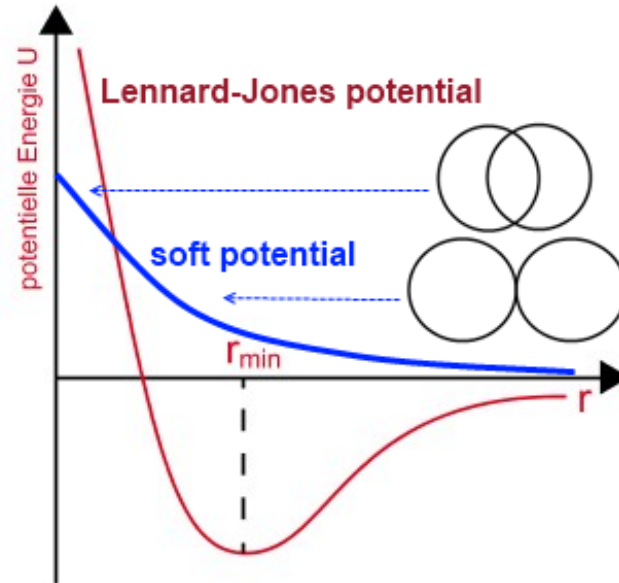
Slide made by P.Khalatur

Dissipative particle dynamics (DPD)

R.D. Groot, P.B. Warren, J. Chem. Phys., v.107, p.4423 (1997).
 P. Español, P.B. Warren, J. Chem. Phys., v.146, p.150901 (2017).

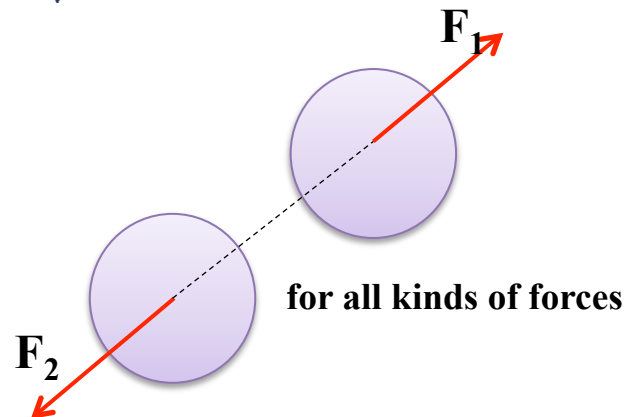


✓ Form of the potential



Soft-core force allows one to use large timesteps

✓ Newton's Third Law



Correct hydrodynamics

$$\frac{d\vec{r}_i}{dt} = \vec{v}_i, \quad \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \vec{f}_i, \quad \vec{f}_i = \sum_{i \neq j} \vec{F}_{ij}^c + \vec{F}_{ij}^d + \vec{F}_{ij}^r + \vec{F}_{ij}^b$$

$$F_{ij}^c = \begin{cases} a_{ij}(1-r_{ij})\hat{r}_{ij}, & r_{ij} < 1 \\ 0, & r_{ij} > 1 \end{cases}, \quad \text{Core repulsion force}$$

$$F_{ij}^d = -\gamma w^d(r_{ij})(\hat{r}_{ij} * \vec{v}_{ij})\hat{r}_{ij}, \quad \text{Dissipative force}$$

$$F_{ij}^r = \sigma w^r(r_{ij}) \zeta_{ij} \Delta t^{-1/2} \hat{r}_{ij}, \quad \text{Random force}$$

$$F_{ij}^b = -K(r_{ij} - r_0)\hat{r}_{ij}, \quad \text{Spring force}$$

$$w^D(r) = [w^R(r)]^2, \quad \sigma^2 = 2\gamma k_B T.$$

Fast Verlet algorithm

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2}(\Delta t)^2 \mathbf{f}_i(t),$$

$$\tilde{\mathbf{v}}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \lambda \Delta t \mathbf{f}_i(t),$$

$$\mathbf{f}_i(t + \Delta t) = \mathbf{f}_i(\mathbf{r}(t + \Delta t), \tilde{\mathbf{v}}(t + \Delta t)),$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2}\Delta t(\mathbf{f}_i(t) + \mathbf{f}_i(t + \Delta t)).$$

relation to the
Flory-Huggins
theory

$$\Delta \alpha \sim \chi$$

$$a_{ij} = 25 + 3.27\chi_{ij}.$$

?

$$p = \rho k_B T + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{j>i} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{F}_{ij}^C \right\rangle$$

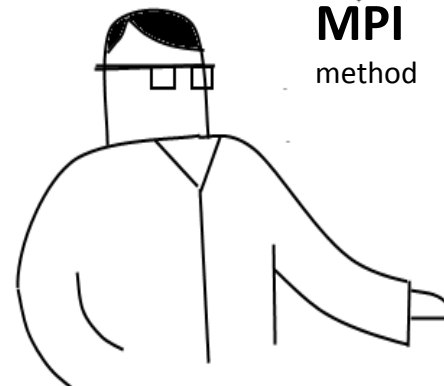
$$\kappa^{-1} = \frac{1}{nk_B T \kappa_T} = \frac{1}{k_B T} \left(\frac{\partial p}{\partial n} \right)_T$$

$$\kappa^{-1} \approx 1 + 0.2a\rho/kT$$

for water

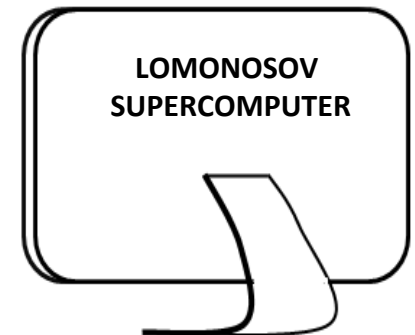
$$\kappa_{\text{water}}^{-1} \approx 16 \quad a\rho/k_B T \approx 75$$

How should we parameterize complex system?



DPDChem
program

MPI
method



domain-decomposition
parallelization algorithm

$$a_{ij} = 25 + 3.27\chi_{ij}$$

$$\chi_{\alpha\beta} = \frac{V_{\text{ref}}(\delta_{\alpha} - \delta_{\beta})^2}{RT} - \chi_s$$

V_{ref} is the average molar volume of CG particles

χ_s is the entropic contribution to the mixing free energy; usually $\chi_s \sim 0$ and can be omitted.

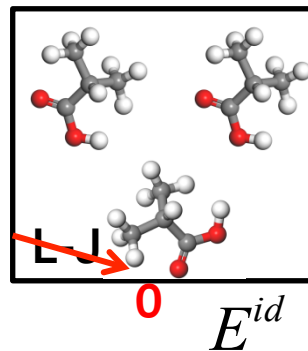
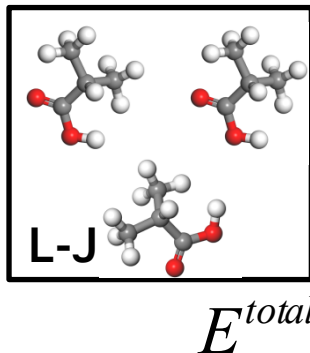
Semi-empirical method (Prof. A. Askadskii)

Atomistic molecular dynamics

Hildebrand solubility parameter
square root of the cohesive energy density

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_v - RT}{V_m}}$$

where V_m is the molar volume in the condensed phase and ΔH_v is the heat of vaporization.

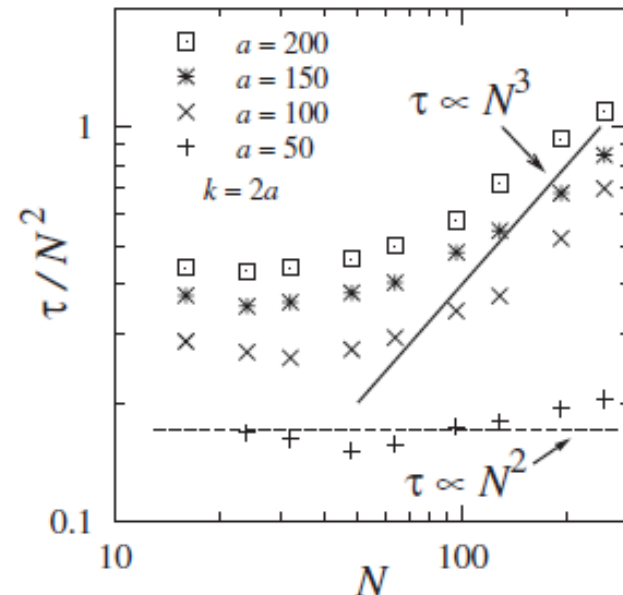
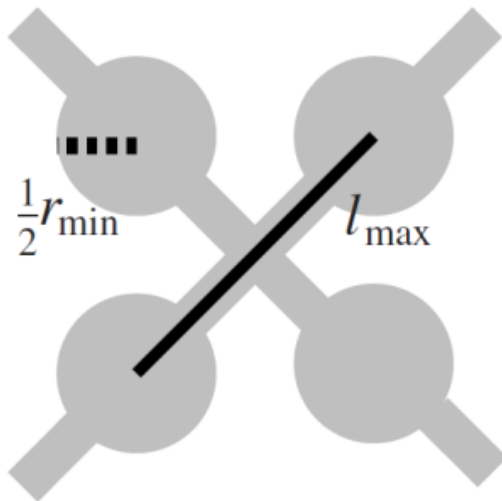


$$E = E^{\text{total}} - E^{\text{id}}$$

Whether the conditions of excluded volume and non-phantomness of polymer chains can be satisfied in the course of simulations with «soft» potentials?

Due to the soft repulsion force the polymer chains are phantom, i.e. can cross each other.

There is a simple way to avoid it if the system dynamics needs to be studied.

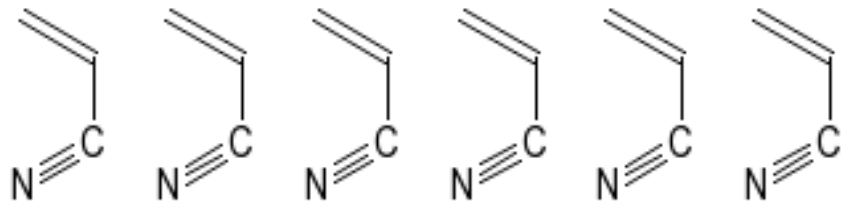


Nikunen P. Phys. Rev. E. 2007. V. 75. P. 036713

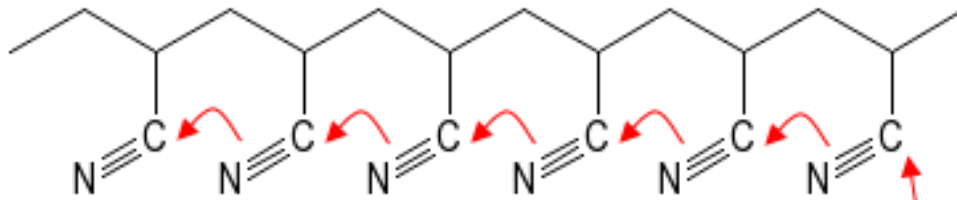
Reptational dynamics as well as Rouse dynamics can be observed

Наиболее важные результаты:

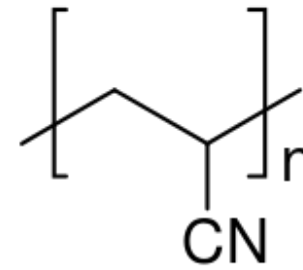
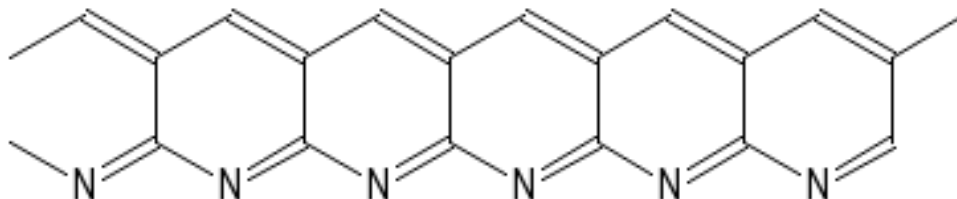
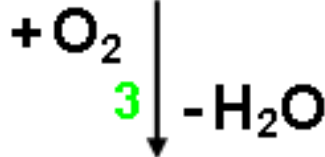
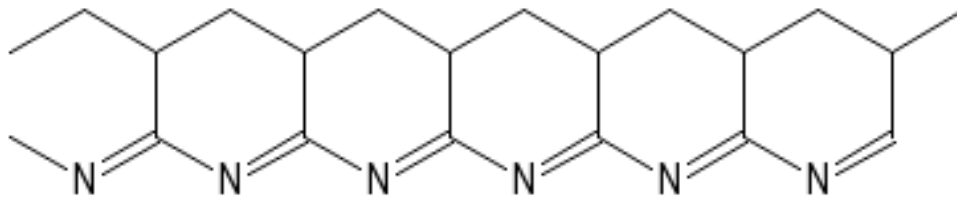
- способы улучшения свойств прекурсоров углеродных волокон на основе полиакрилонитрила (по итогам изучения влияния химического строения компонент и условий процесса вытяжки волокна на его пористость)
- выявление универсальных свойств процесса кристаллизации в различных классах полимеров
- прототипы материалов для искусственных мембран на основе лецитина и солей желчных кислот
- моделирование механических свойств (кривых растяжения) полиуретанов с различным химическим строением молекул



1



2



Synthesis of carbon fiber from polyacrylonitrile (PAN):
1) Polymerization of acrylonitrile to PAN,

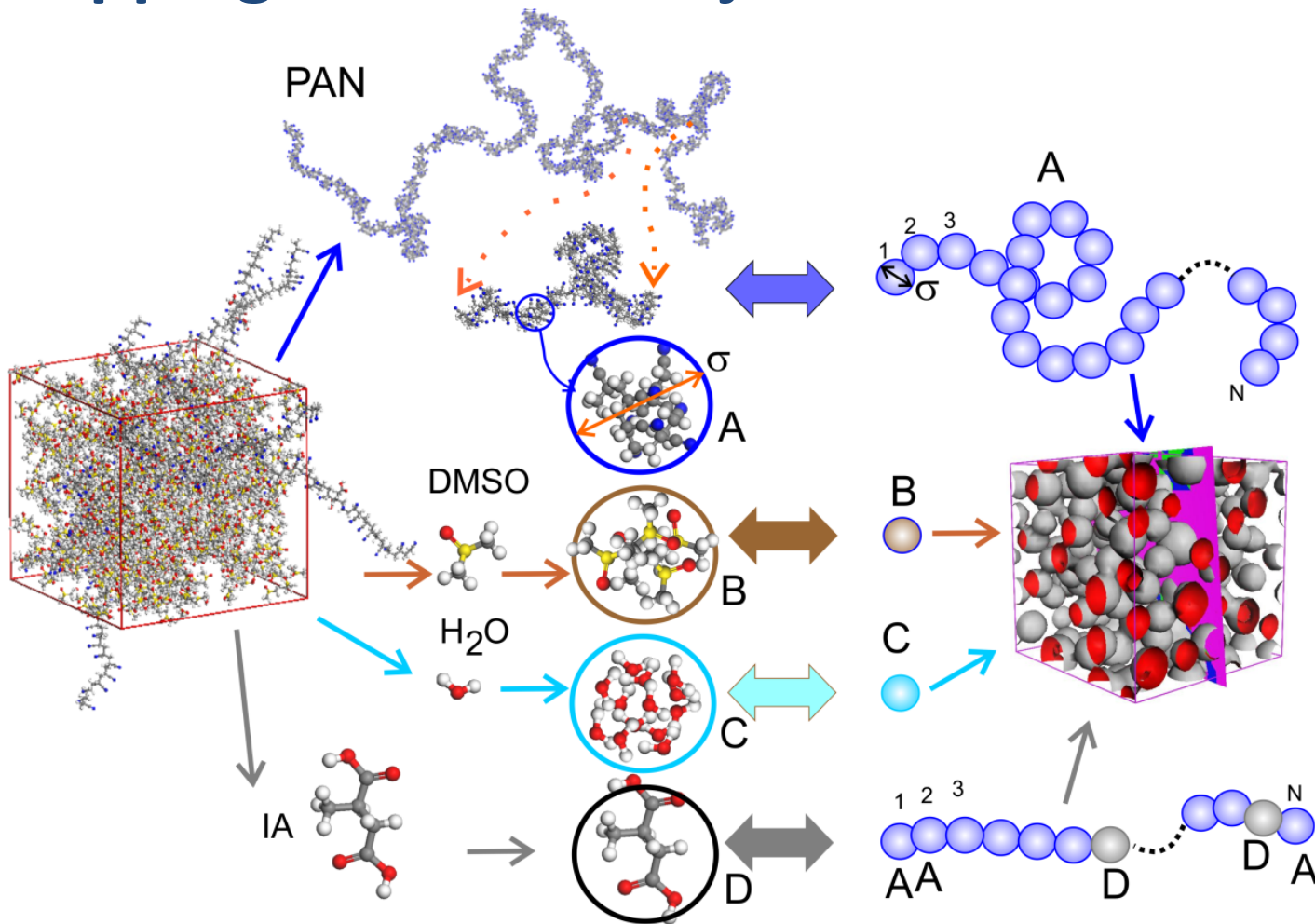
2) Cyclization during low temperature process,

3) High temperature oxidative treatment of carbonization (hydrogen is removed).

After this, process of graphitization starts where nitrogen is removed and chains are joined into graphite planes.

Mapping Atomistic Objects onto DPD Model

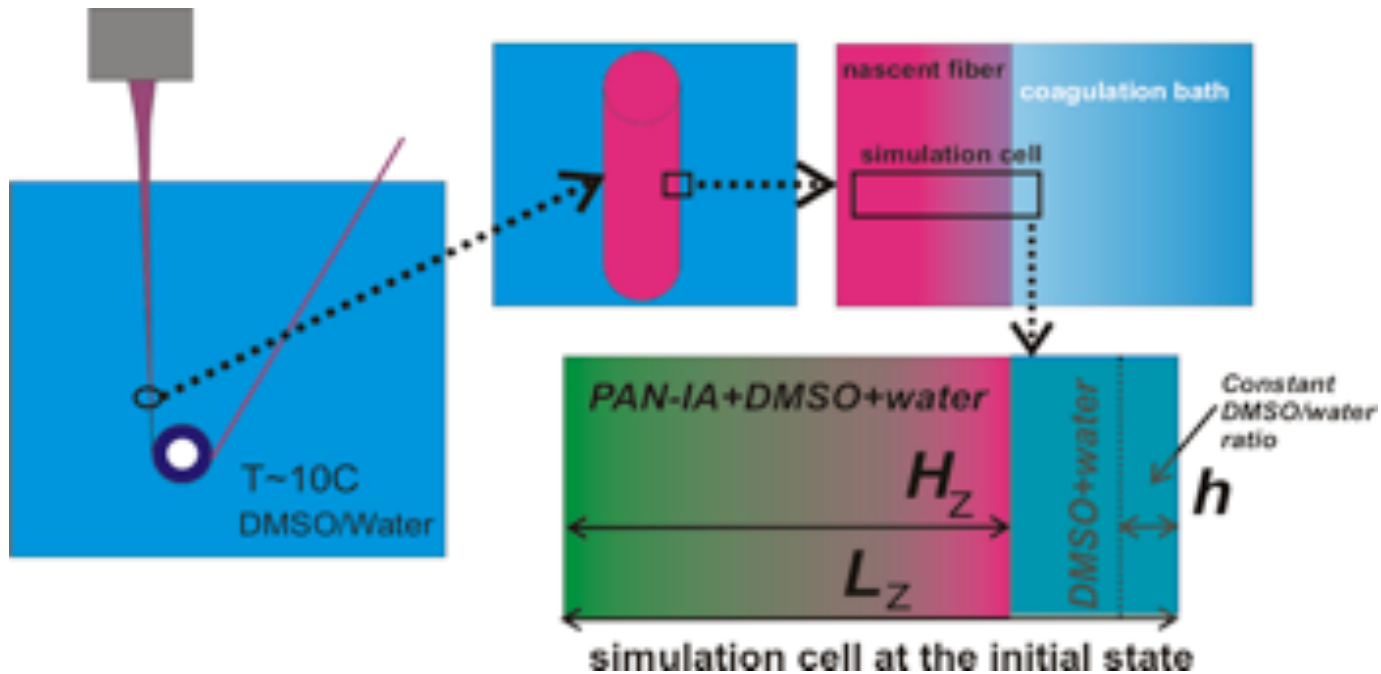
Atomistic model



Mesoscale model

DPD is a highly effective method for simulation of soft matter materials. It allows us access much larger time- and length-scales. We use the same rules of mapping of different groups of atoms of the atomistic model onto beads of the coarse-grained model as in our DDFT model. As a result, we have got 4 types of DPD beads, namely B-beads are corresponded to DMSO solvent, the C – water, and A,D - PAN-IA copolymer (here IA is itaconic acid, AN- acrylonitrile).

The structure of the simulation cell.

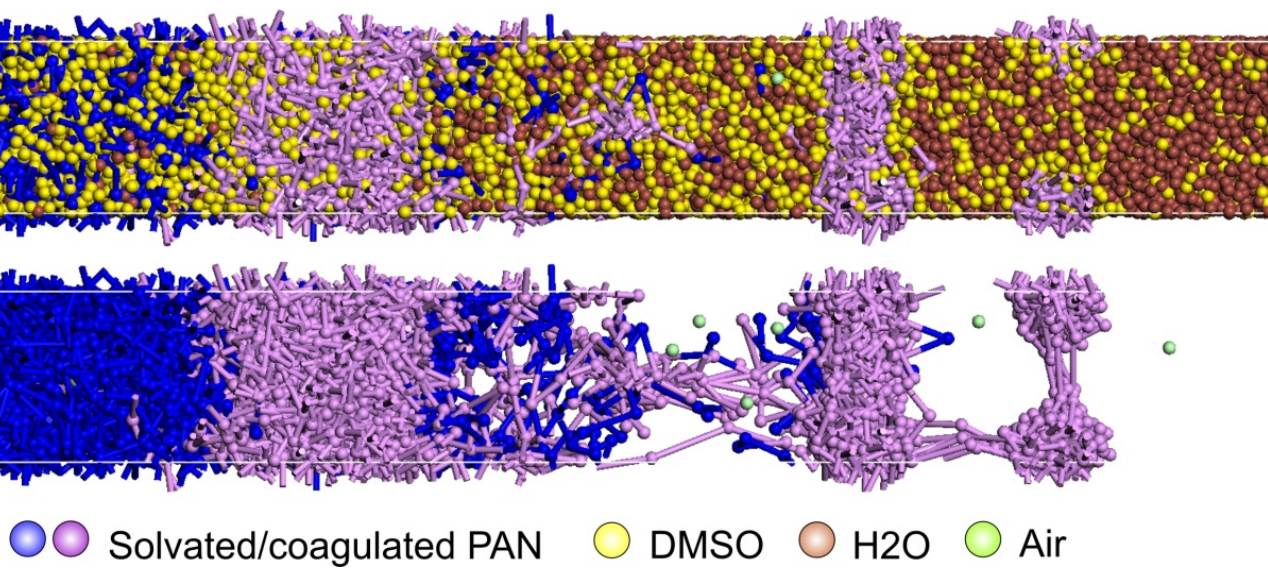


The simulated system is placed in cell size of $L_x \times L_y \times L_z$, where $L_x = L_y \ll L_z$. The length of L_x is equal to $N\sigma$, the L_z will be varied and selected on the base of compromise between reasonable simulation time and maximal width of simulation cell in order reproduce real fiber diameter ($\sim 60 \mu\text{m}$).

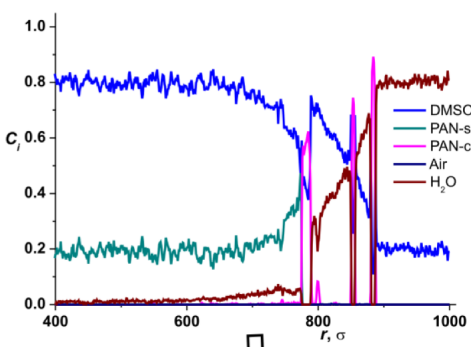
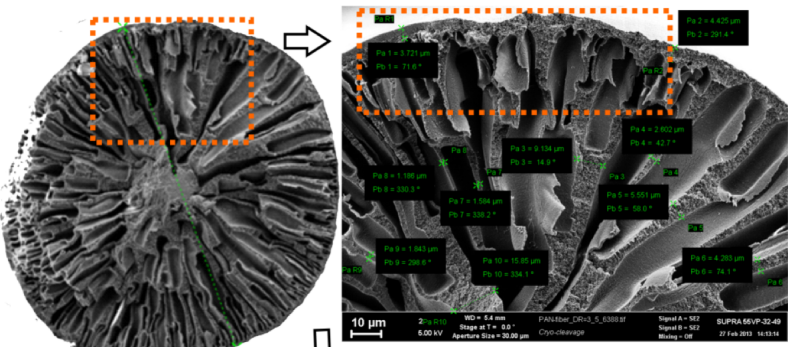
The dope solution and coagulator are separated at initial conditions. The volume which is occupied by the dope solution (nascent fiber) is defined by a parameter H_z . Within an interval h , at the right side of the cell, the ratio of DMSO:Water is keeping constant, that assumes constant composition of the coagulation bath.

Прекурсоры углеродных волокон на основе ПАН

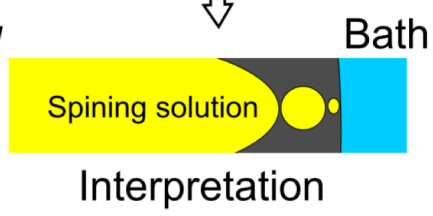
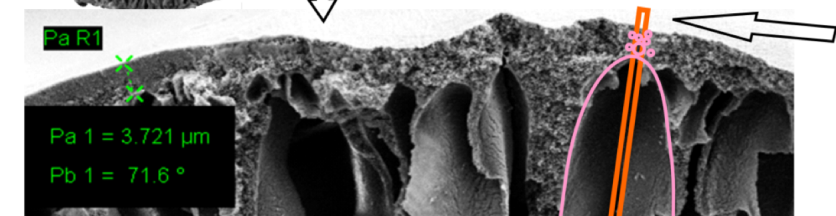
Моделирование образования пор при коагуляции полиакрилонитрила в растворе DMSO и воды (сверху показана вся система, на нижнем рисунке показаны только молекулы ПАН).



●● Solvated/coagulated PAN ● DMSO ● H2O ● Air



Сравнение профилей концентрации компонент в модельной системе с экспериментальными данными сканирующей электронной микроскопии для среза волокна (В.Г.Сергеев).



Simulation cell

Диаметр волокна порядка 50 микрон. Ячейка моделирования показана красным цветом. 21

Прекурсоры углеродных волокон на основе ПАН

1. Разработана крупнозернистая модель, которая позволяет описать процесс коагуляции полиакрилонитрила в смешанном растворителе (DMSO+вода) на характерных пространственных и временных масштабах, соответствующих реальным размерам прекурсоров ПАН-волокон и реальным временам процесса коагуляции. Модель подходит для изучения также некоторых из поздних этапов подготовки волокна.
2. Показано, что пористость волокна меньше для «мягкой» ванны (с более высоким содержанием DMSO), что согласуется с экспериментальными данными.
3. Экспозиция волокна в воздушном зазоре перед попаданием в коагуляционную ванну замедляет процесс коагуляции, то есть эффект воздушного зазора аналогичен эффекту от использования более «мягкой» ванны.
4. Подтверждена возможность формирования тонкого полимерного слоя на поверхности волокна.

Наиболее важные результаты:

- способы улучшения свойств прекурсоров углеродных волокон на основе полиакрилонитрила (по итогам изучения влияния химического строения компонент и условий процесса вытяжки волокна на его пористость)
- **выявление универсальных свойств процесса кристаллизации в различных классах полимеров**
- прототипы материалов для искусственных мембран на основе лецитина и солей желчных кислот
- моделирование механических свойств (кривых растяжения) полиуретанов с различным химическим строением молекул

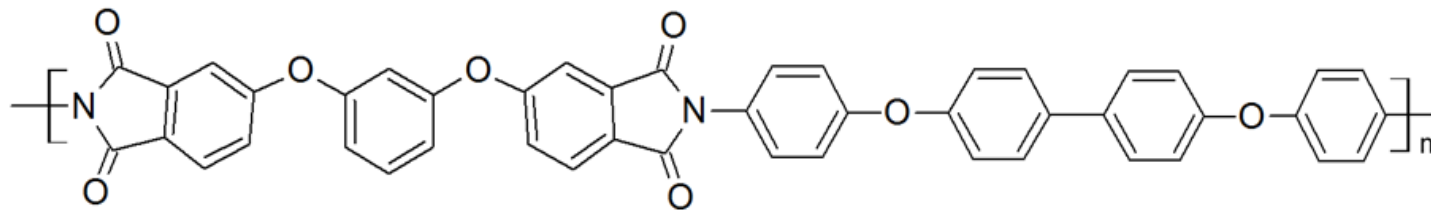
Mesoscale computer simulation of crystallization in polyimides

To develop and parameterize a coarse-grained model for polyimides R-BAPB (semi-crystalline) and R-BAPS (amorphous).

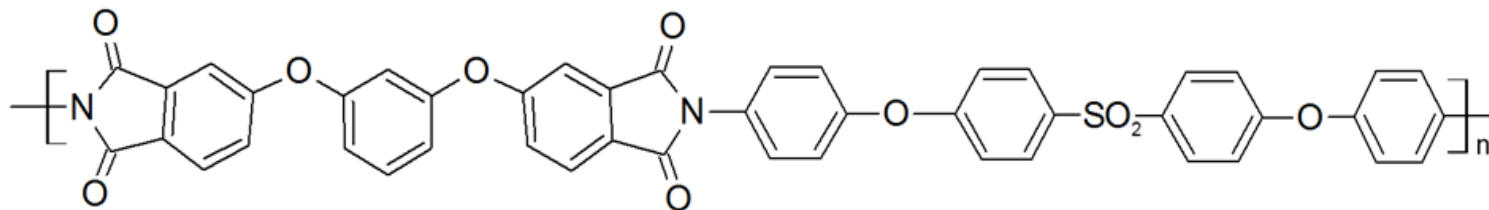
To study the role of intramolecular stiffness in crystallization process of aromatic polyetherimides, molecules with similar chemical structure but with different intramolecular stiffness.

The difference in the model between these two polyimides is in the intramolecular stiffness only.

R-BAPB



R-BAPS



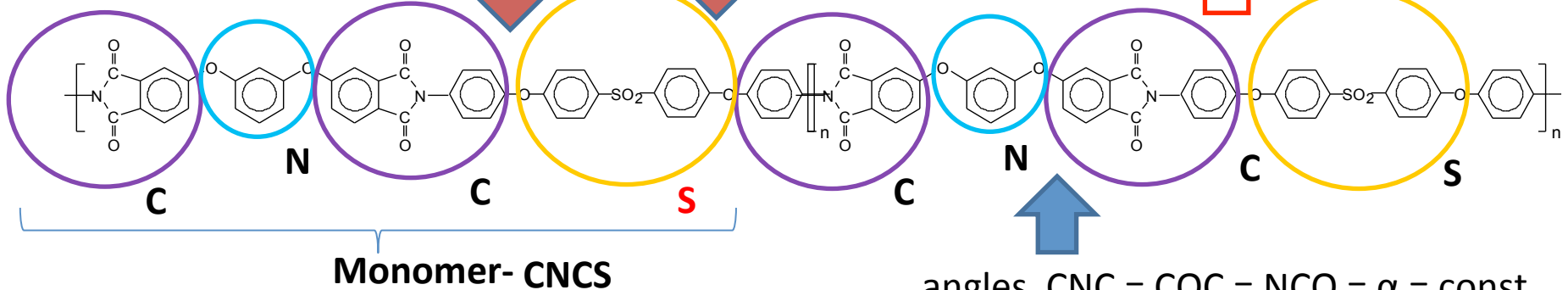
Coarse-graining scheme for PI

Angle fluctuations can prevent crystallization?
Incommensurability?

Angles $CSC = NCS = \beta$

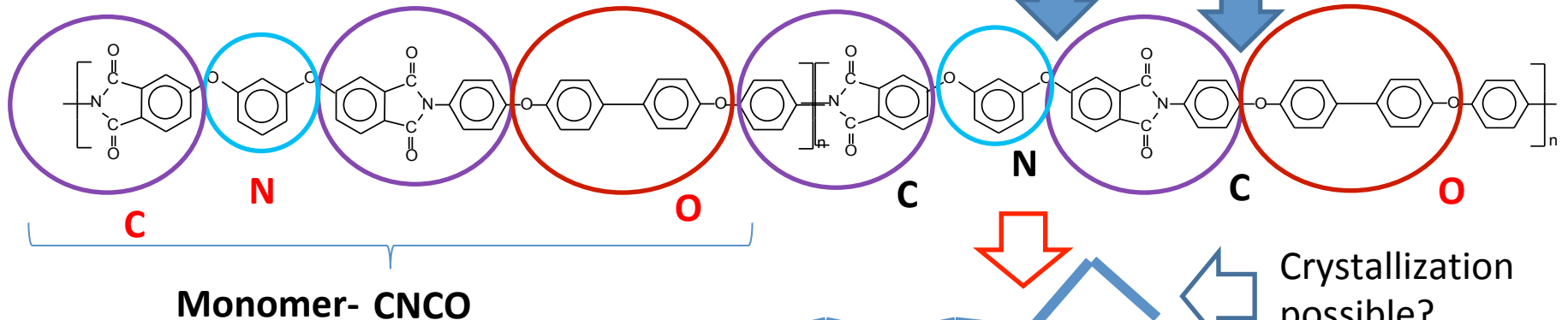
$0 \leq \beta \leq 180$

R-BAPS



angles $CNC = COC = NCO = \alpha = \text{const}$

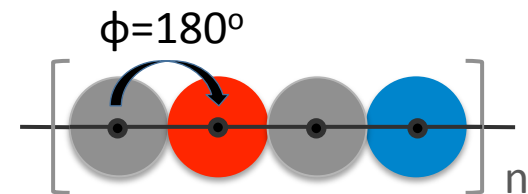
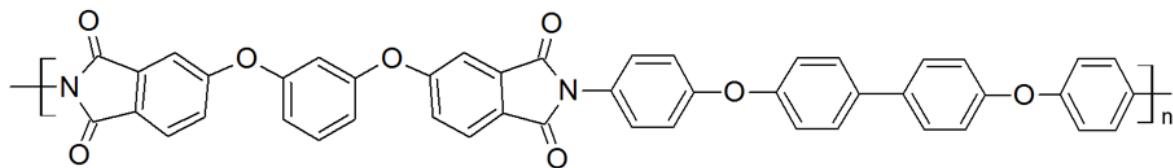
R-BAPB



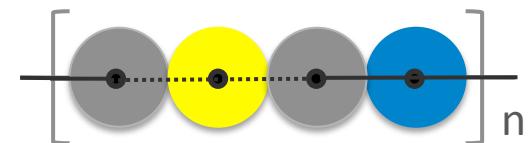
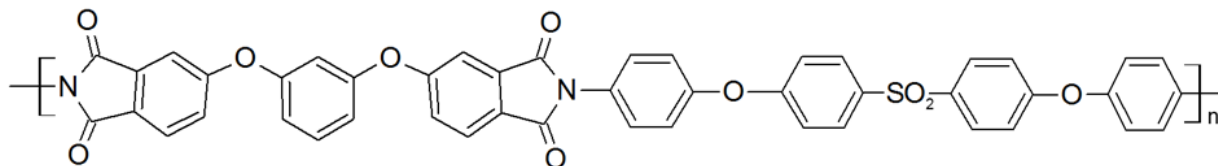
Crystallization possible?

Linear chains with minimal possible set of elements.
End fragments = ? Assumption: both ends compose a single fragment at one of the ends.

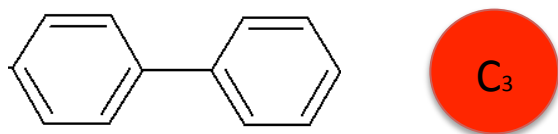
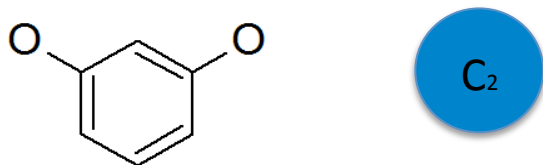
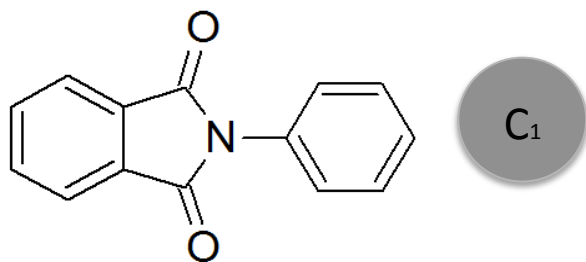
R-BAPB



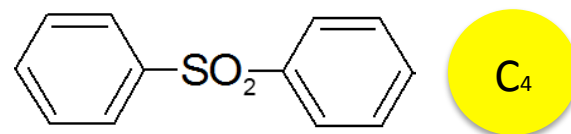
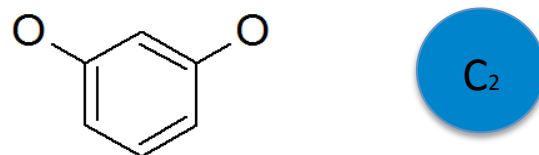
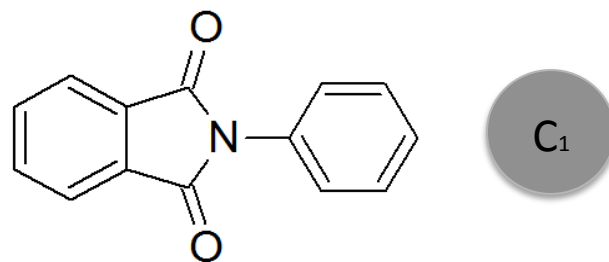
R-BAPS



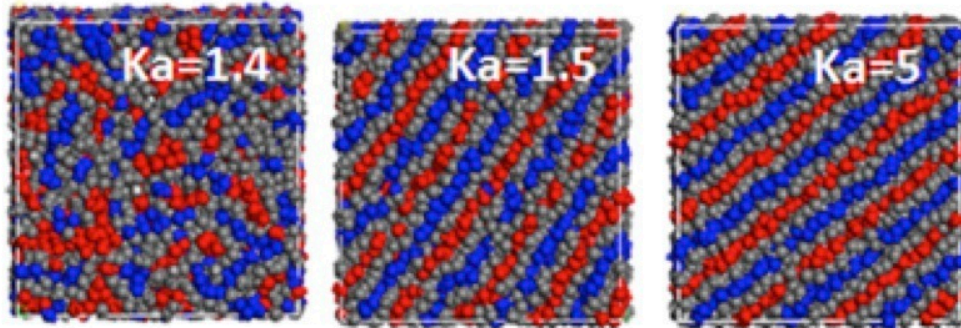
a) R-BAPB



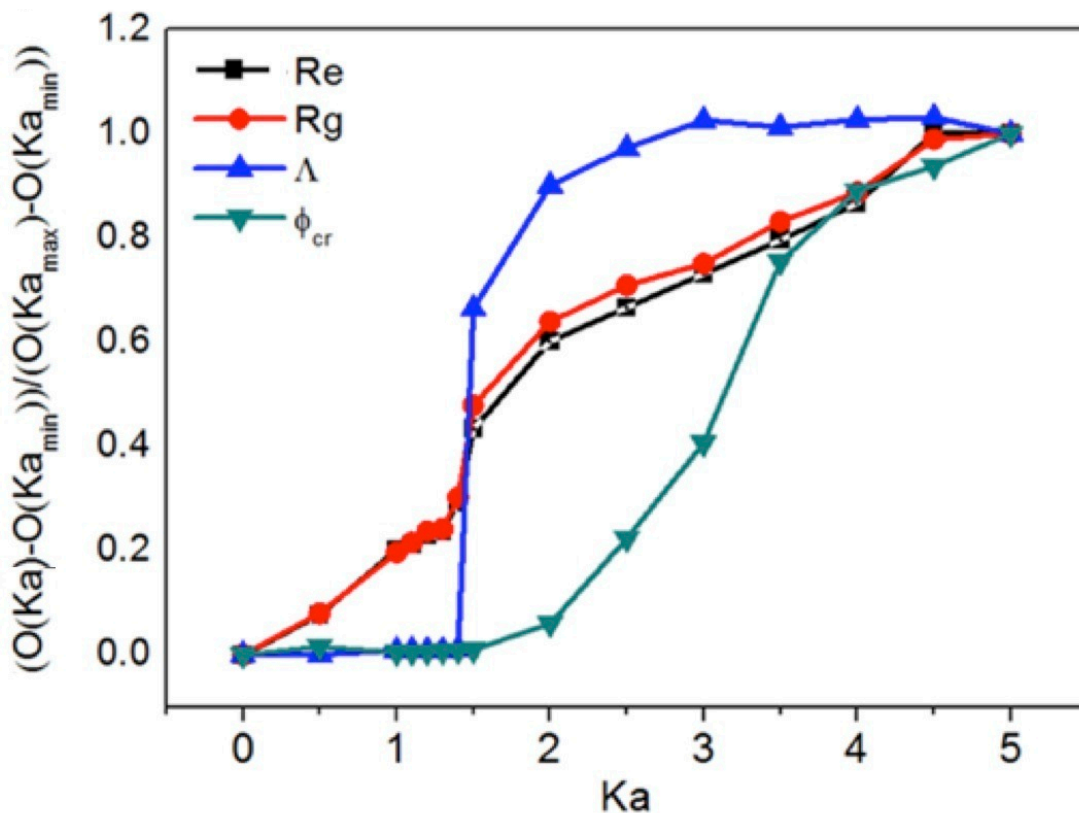
b) R-BAPS



Универсальные свойства процесса кристаллизации в жесткоцепных мультиблок-сополимерах



Вид ячейки моделирования при увеличении (слева направо) жесткости (Ka) цепей. Различным цветом показаны мономерные звеньев разных типов (звенья одного типа притягиваются друг к другу).



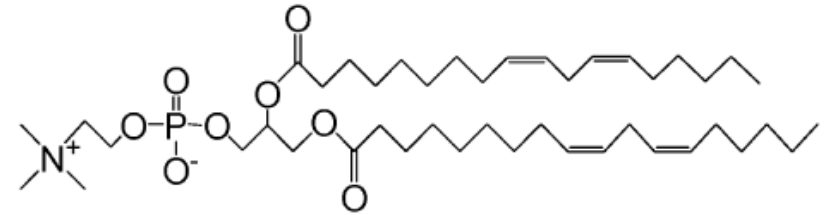
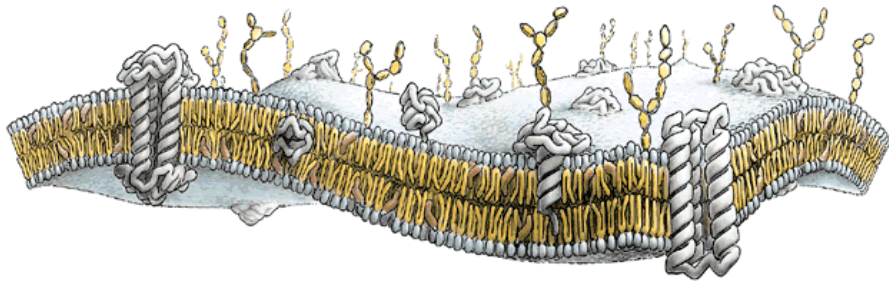
Расплав гибкоцепного мультиблок-сополимера (при выбранном потенциале взаимодействия между мономерами) остается аморфным. При повышении внутрицепной жесткости возникает **послойное упорядочение** звеньев различного типа (микрофазное расслоение). Этот переход очень резкий (синяя кривая на графике слева). При дальнейшем увеличении жесткости плавно растет **степень кристалличности образца** (зеленая кривая).

Наиболее важные результаты:

- способы улучшения свойств прекурсоров углеродных волокон на основе полиакрилонитрила (по итогам изучения влияния химического строения компонент и условий процесса вытяжки волокна на его пористость)
- выявление универсальных свойств процесса кристаллизации в различных классах полимеров
- прототипы материалов для искусственных мембран на основе лецитина и солей желчных кислот
- моделирование механических свойств (кривых растяжения) полиуретанов с различным химическим строением молекул

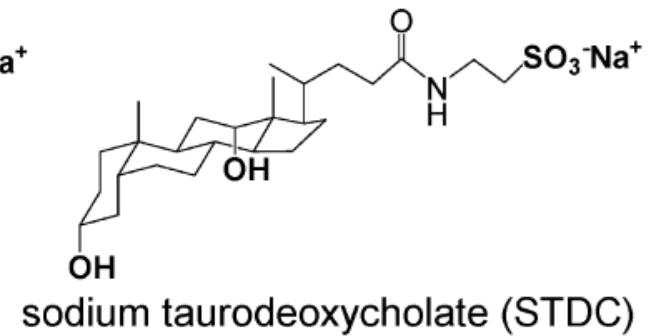
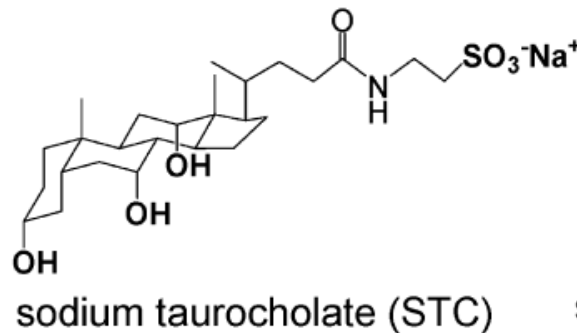
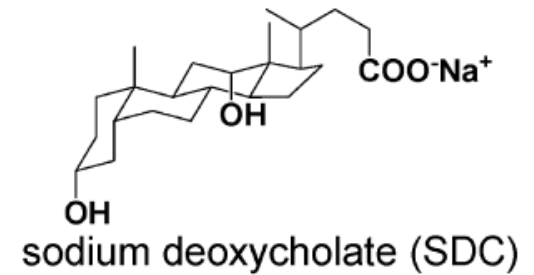
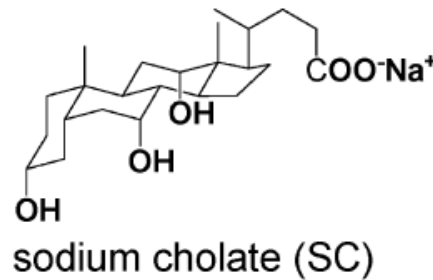
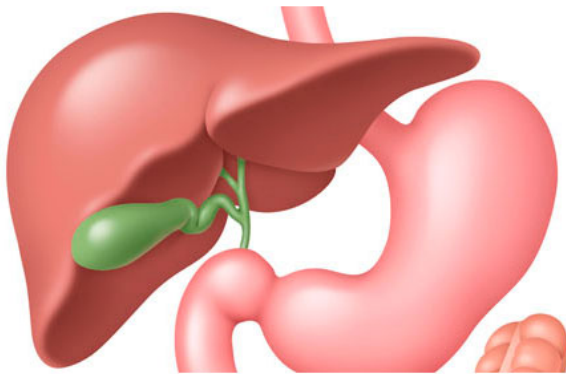
Computer simulation of lecithin-bile salt solution by means of DPD

1) Lecithin

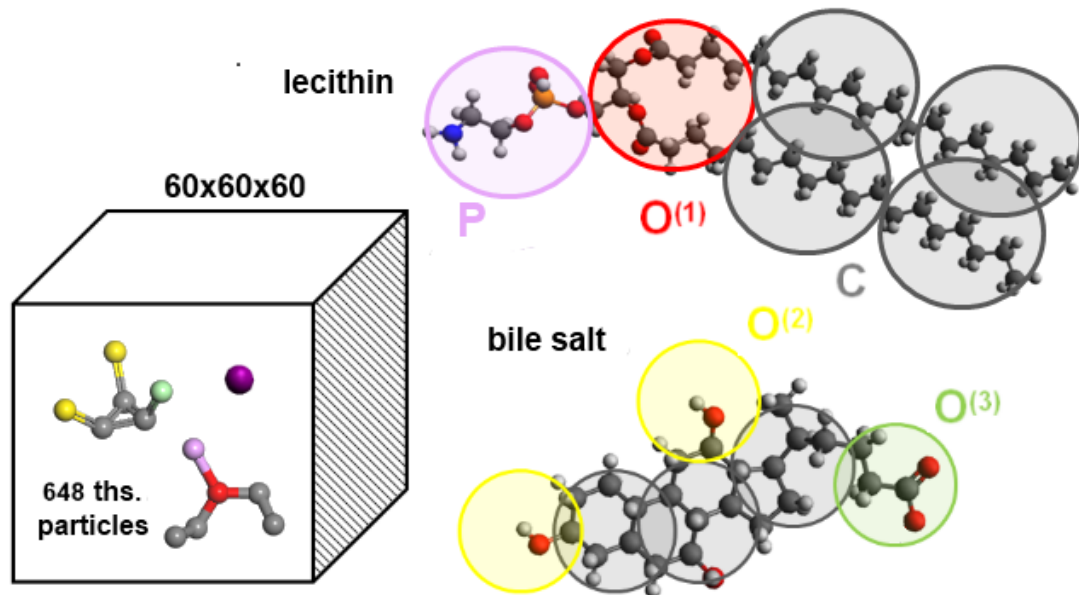


soybean lecithin

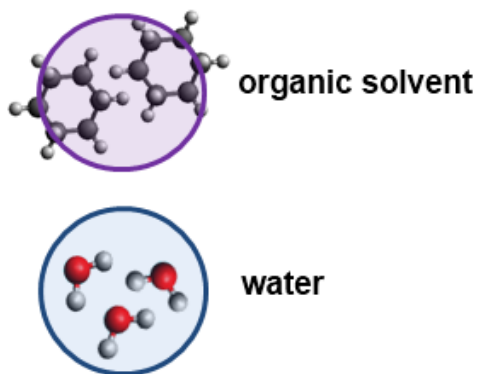
2) Bile salts



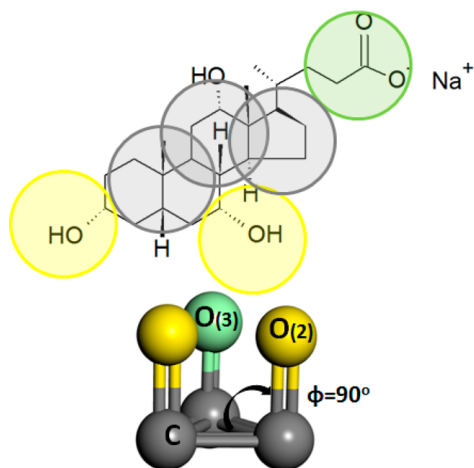
COARSE GRAINED MODEL



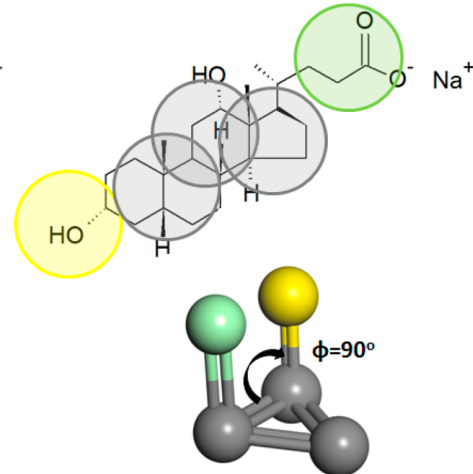
SOLVENT:



a) sodium cholate (SC)

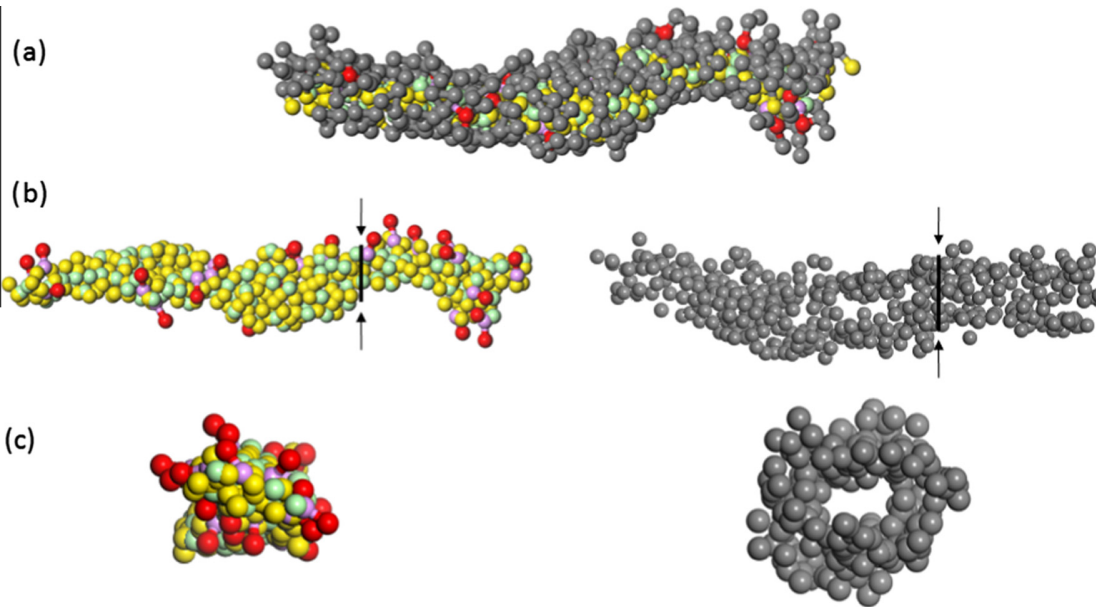


b) sodium deoxycholate (SDC)



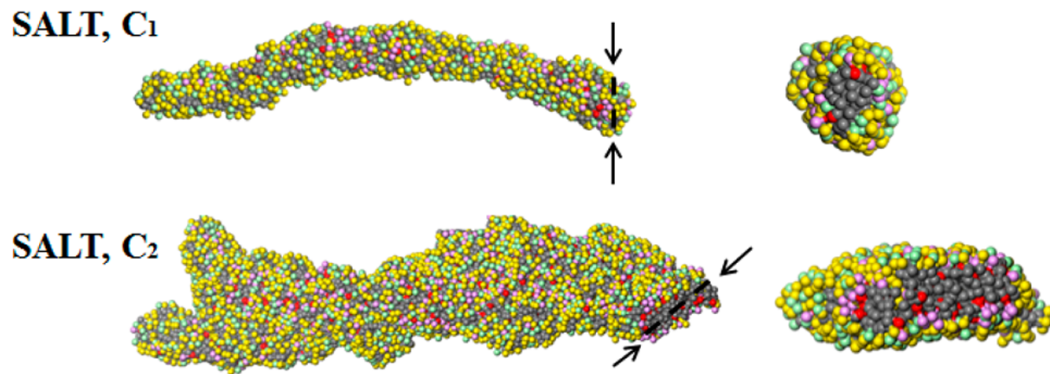
Subsystem	Structure	$\delta = \left(\frac{J}{cm^3}\right)^{\frac{1}{2}}$
W		15.5
C		16.3
W'		18.4
O(1)		21.2
P		39.4
O(2)		41.0
O(3)		41.0

Везикулы из молекул лецитина и солей желчных кислот в органических и водных растворах



Пример везикулы молекул лецитина и солей желчных кислот в органическом растворителе (неполярные группы лежат на поверхности).

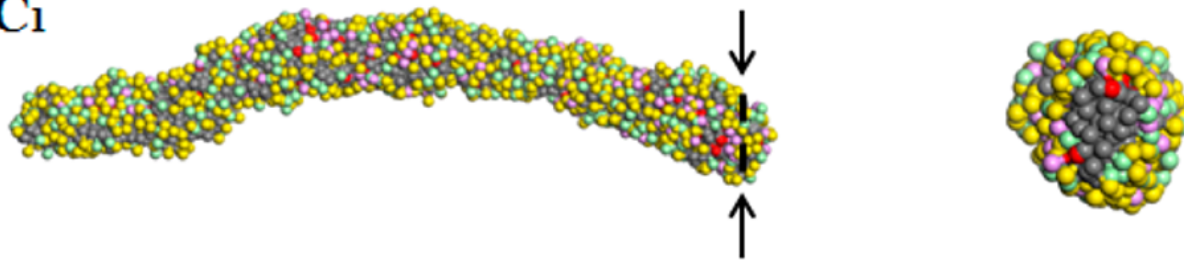
Серым цветом отмечены гидрофобные (неполярные) группы атомов, а красным, голубым и желтым цветами отмечены гидрофильные (полярные) группы атомов. Везикулы получены в процессе самосборки.



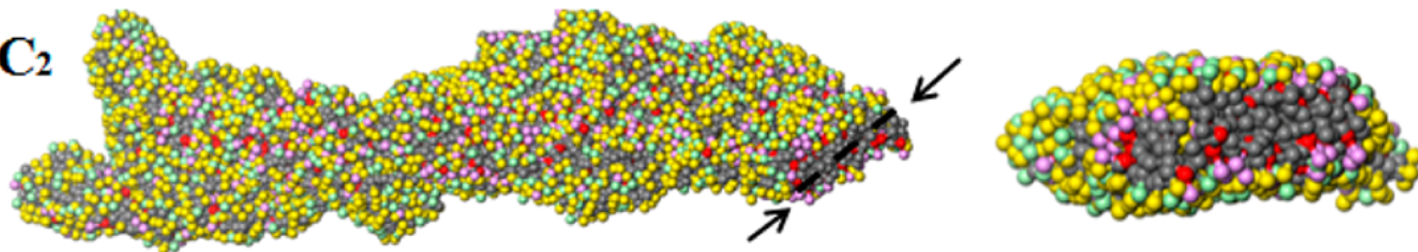
Пример везикулы молекул лецитина и солей желчных кислот в воде (полярные группы лежат на поверхности).

Markina A., Ivanov V., Komarov P., Khokhlov A., Tung S.H., Chemical Physics Letters, v. 664, p. 16-22 (2016).
A. Markina, V. Ivanov, P. Komarov, A. Khokhlov, S. H. Tung, J. Phys. Chem. B, vol.121, pp.7878–7888 (2017).

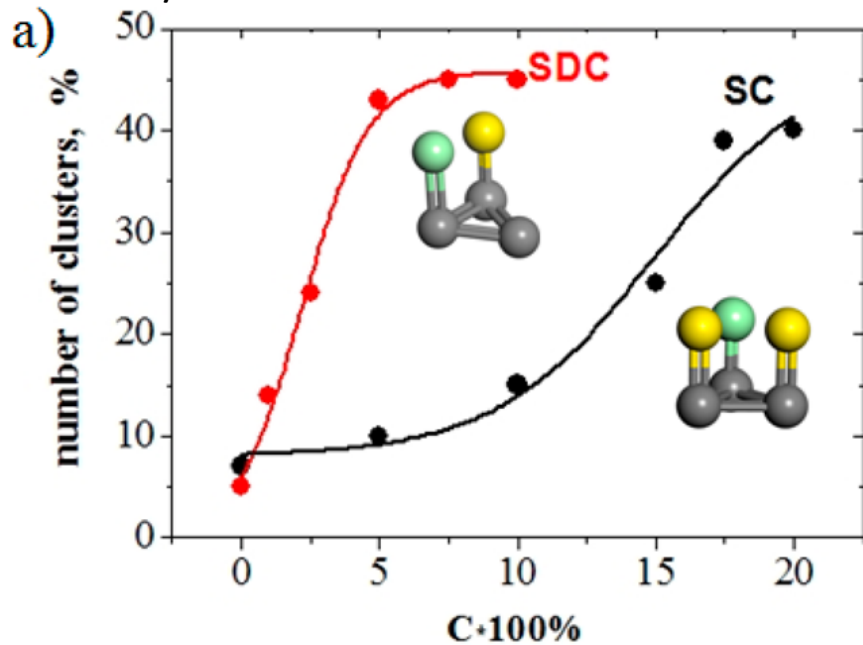
SALT, C₁



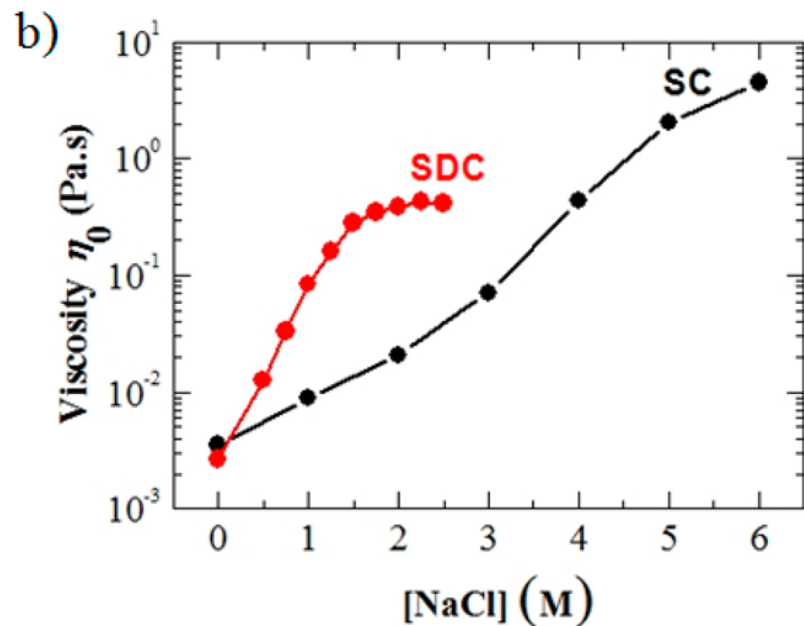
SALT, C₂



Fraction of big clusters ($N > 300$) in the lecithin/bile salt mixtures



Experimentally obtained zero-shear viscosity η_0 of the lecithin/bile salt mixtures in water as a function of NaCl concentration.

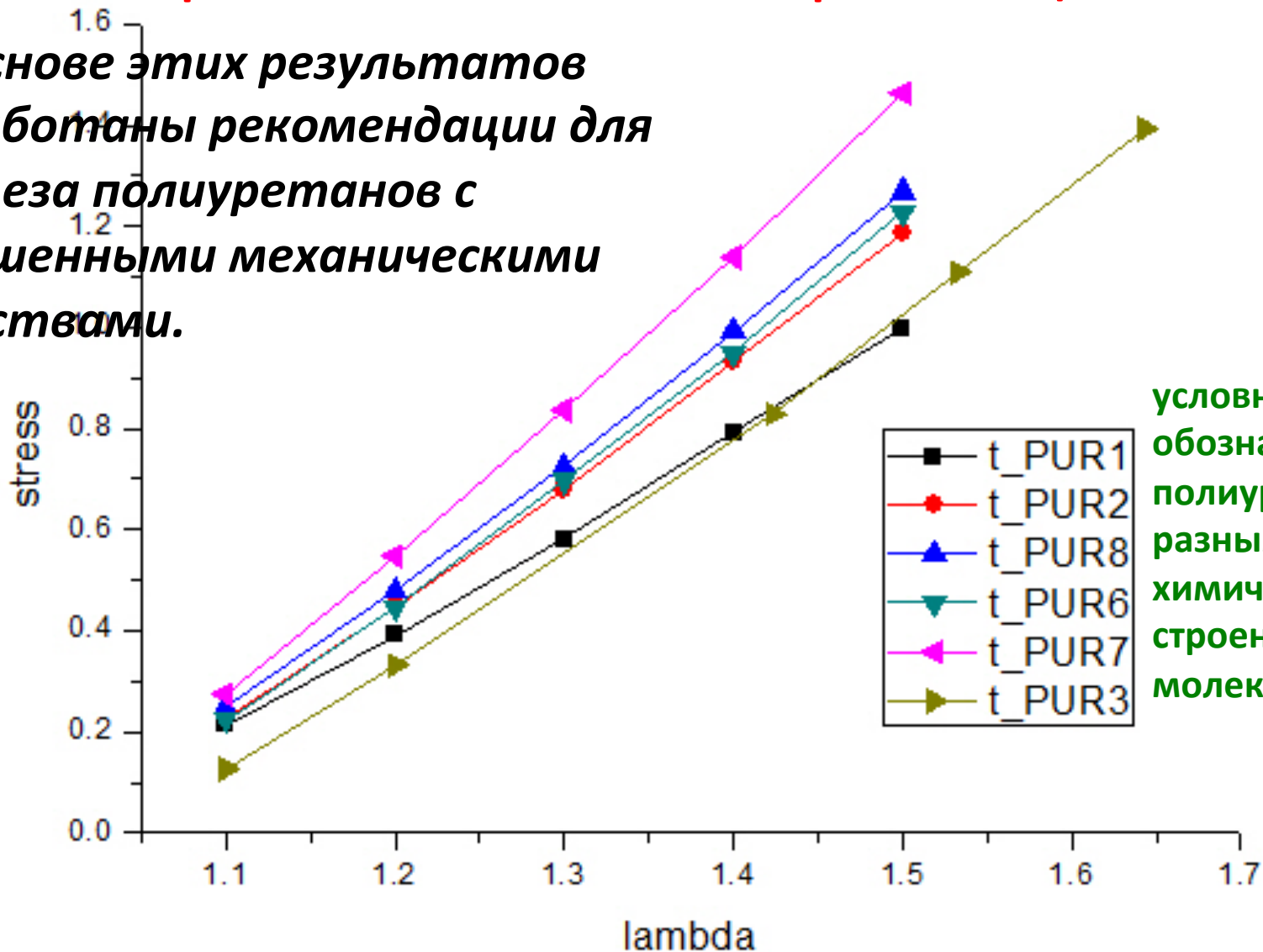


Наиболее важные результаты:

- способы улучшения свойств прекурсоров углеродных волокон на основе полиакрилонитрила (по итогам изучения влияния химического строения компонент и условий процесса вытяжки волокна на его пористость)
- выявление универсальных свойств процесса кристаллизации в различных классах полимеров
- прототипы материалов для искусственных мембран на основе лецитина и солей желчных кислот
- моделирование механических свойств (кривых растяжения) полиуретанов с различным химическим строением молекул

Зависимости напряжения от деформации для полиуретанов с различным химическим строением цепей

На основе этих результатов выработаны рекомендации для синтеза полиуретанов с улучшенными механическими свойствами.



условные обозначения полиуретанов с разным химическим строением молекул

Lambda – отношение линейного размера растянутого образца к линейному размеру исходного недеформированного образца

Conclusions

Coarse-grained models can be used for:

- fast equilibration of initial configurations on large length scales;
- for studying those stages of phase transitions which are governed by universal properties of (macro)molecular systems.

But we are still far away from systematic multiscale computer design of materials (all macroscopic properties from their chemical structure) because of:

- tiny interplay of different factors = predictive power is quite reduced;
- too many sets of parameters have to be checked = too time consuming.

A good group of chemists can still do it better than a group working on computer simulations. However, the computer simulation group will understand better why and how everything is working.

Thanks to my co-authors, colleagues, students

Pavel Komarov, Julia Martemyanova, Anastasia Markina,
Alexei Astakhov, Dmitry Gusarov, Alexander Buglakov,
Alexei Gavrilov, Alexander Chertovich, Pavel Kos



Acknowledgements

Ministry of Education and Science of the Russian Federation
Russian Foundation for Basic Research
Russian Science Foundation
Supercomputer Center of Moscow State University

