

Мультимасштабное и огрубленное моделирование амфифильных полимеров методом молекулярной динамики.

Глаголев Михаил Константинович, ИНЭОС РАН, н. с.

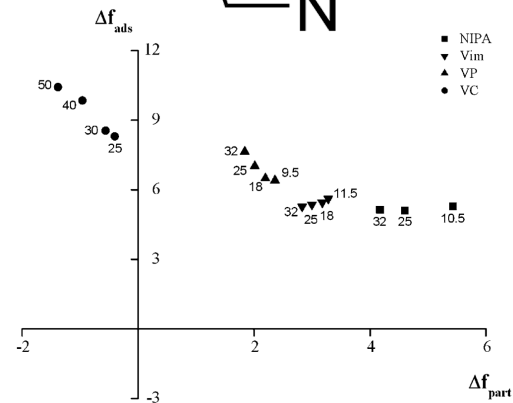
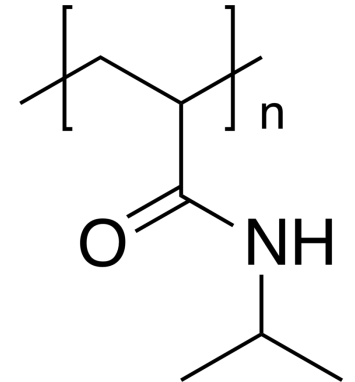
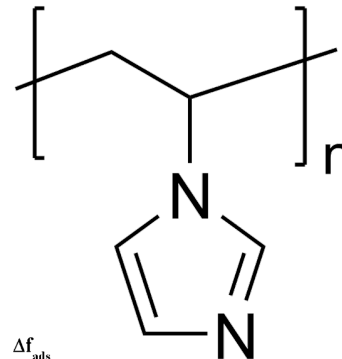
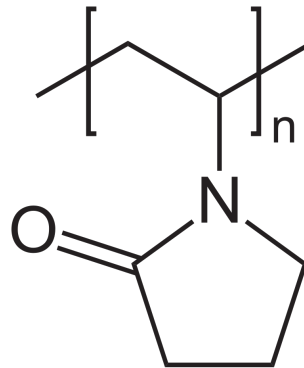
Лазутин Алексей Александрович, ИНЭОС РАН, с. н. с.

Василевская Валентина Владимировна, ИНЭОС РАН, в. н. с.

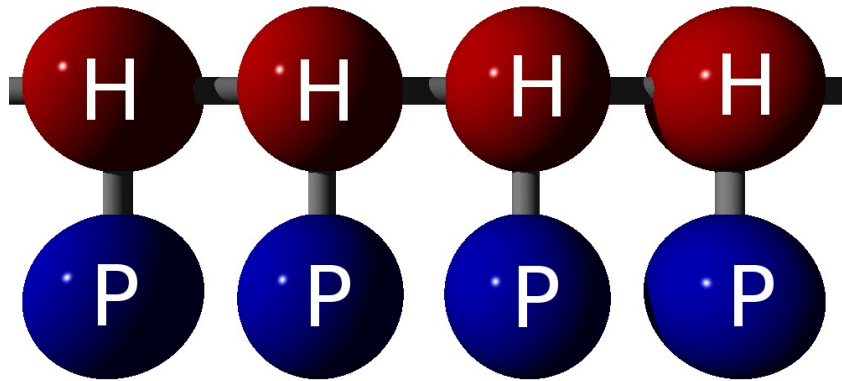
Амфифильные полимеры

Содержат в составе мономерного звена как сольвофобные, так и сольвофильные группы, и обладают поверхностной активностью на границе растворителей

- Белки
- Полисахариды
- Фосфолипиды



A-graft-B модель амфифильного полимера



$$U_{ev} = 4 \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 + \frac{1}{4} \right] h(r_o - r_{ij})$$

$$U_{solv} = \varepsilon_{ab} \times \exp(-\gamma \cdot r_{ij}) \times h(r_{ij} - r_c)$$

$$\sigma = \varepsilon = 1 \quad T = \varepsilon / k_B = 1 \quad r_c = 4$$

$$\varepsilon_{HH} = 0 \dots -2$$

притяжение звеньев остова в зависимости от качества растворителя

$$\varepsilon_{HP} = 0$$

$$\varepsilon_{PP} = 1.27$$

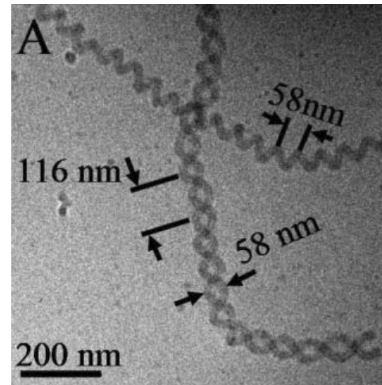
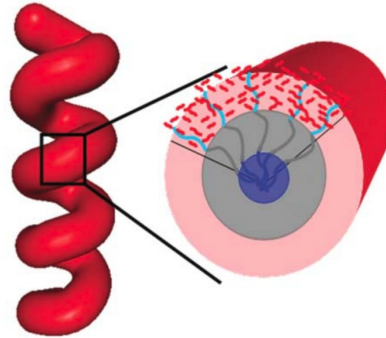
отталкивание боковых привесков

Локальная спиральная структура

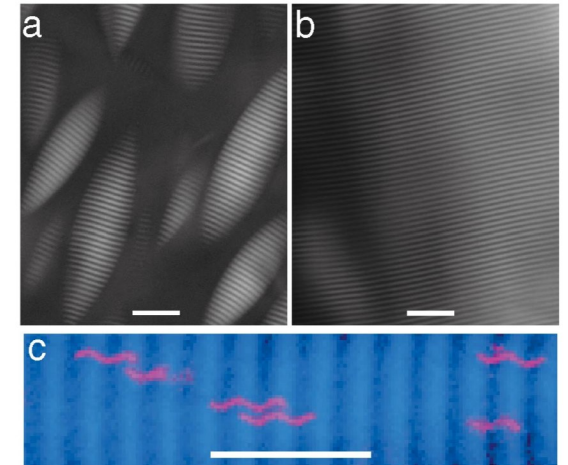
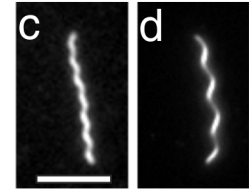
характеризуется высокой
регулярностью объектов, и
высокой точностью самосборки



P. Palencar, T. Bleha. *Macromol. Theory Simul.*, 2010, 19, 488



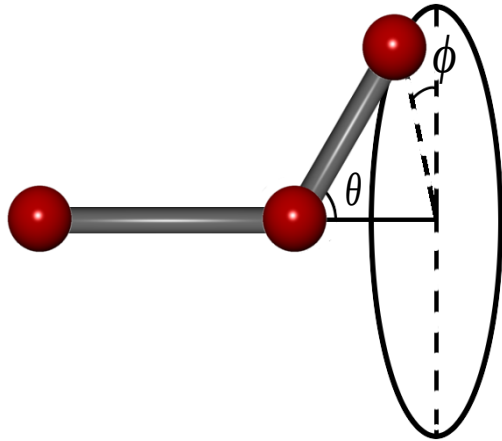
S. Zhong, H. Cui, Z. Chen, K. L. Wooley, D. J. Pochan. *Soft Matter*, 2008, 4, 90-93



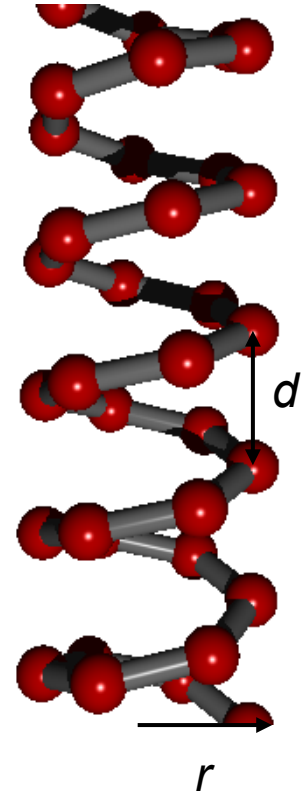
E. Barry, Z. Hensel, Z. Dogic. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 96, 018305

Спиральная структура полимерной цепи

Периодические ненулевые углы изгиба и внутреннего вращения с полимерной цепи задают спиральную структуру с определенным числом звеньев на виток, шагом спирали и радиусом спиральной трубки



$$\cos \phi_0 = -\frac{r^2 \sin^2 \frac{2\pi}{p} + \frac{d^2}{p^2} \cos \frac{2\pi}{p}}{r^2 \sin^2 \frac{2\pi}{p} + \frac{d^2}{p^2}}$$
$$\cos \theta_0 = \frac{4r^2 \sin^2 \frac{\pi}{p} \cos \frac{2\pi}{p} + \frac{d^2}{p^2}}{4r^2 \sin^2 \frac{\pi}{p} + \frac{d^2}{p^2}}$$
$$r^2 = \frac{b^2 - \frac{d^2}{p^2}}{4 \sin^2 \frac{\pi}{p}}$$



Модель спирального амфифильного полимера

Задание предпочтительных значений углов изгиба и внутреннего вращения:

$$U_{bend}(\theta) = \varepsilon_{st} (\cos(\theta) - \cos(\theta_0))^2$$

$$U_{tors}(\phi) = \varepsilon_{st} \cos(\phi - \phi_0)$$

$$\theta_0 = 29^\circ$$

$$\phi_0 = \pm 154^\circ$$

$$\varepsilon_{st} = 32$$

Ковалентные связи:

$$U_{bond} = K (r - r_b)^2$$

$$K = 10^4$$

$$r_b = 1$$

Ланжевеновская молекулярная динамика (NVT):

$$F_i = -\nabla U - m/\Gamma v_i - R_i(t)$$

$$\langle R_{\alpha i}(0) \cdot R_{\alpha i}(t) \rangle = 2m\Gamma k_B T \delta(t)$$

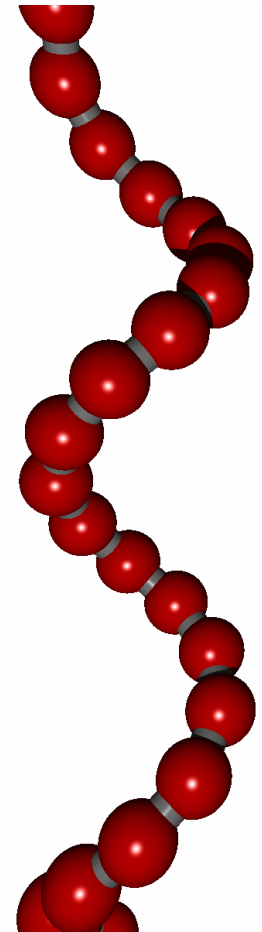
$$r_0 = 1.16$$

$$p_0 = 9.46$$

$$d_0 = 6.16$$

LAMMPS

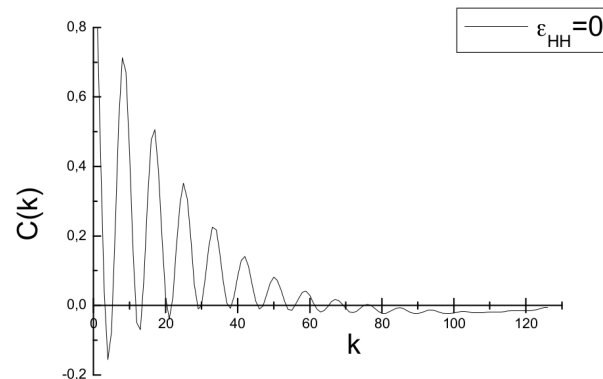
“Чебышев”, “Ломоносов-1”, “Ломоносов-2”



Анализ результатов

- Автокорреляционные функции векторов связей основной цепи

$$C(k) = \frac{1}{N-k} \sum_{i=1}^{N-k} \frac{(\vec{d}_i \cdot \vec{d}_{i+k})}{|\vec{d}_i| |\vec{d}_{i+k}|}$$



можно рассчитать: персистентную длину, число звеньев на виток, шаг спирали

- Распределение молекул по отдельным кластерам

$$A(S) = a_0 + Neigh(a_0) + \sum_{Neigh(a_0)} A(S \setminus Neigh(a_0))$$

Анализ результатов

- Локальный параметр порядка

$$s = \frac{3}{2} \langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{2} = \frac{3}{2} \left(\frac{1}{n_h} \cdot \sum_{1 \leq i \leq n_H} \cos^2 \theta_i \right) - \frac{1}{2}$$

- Моделирование диффракции

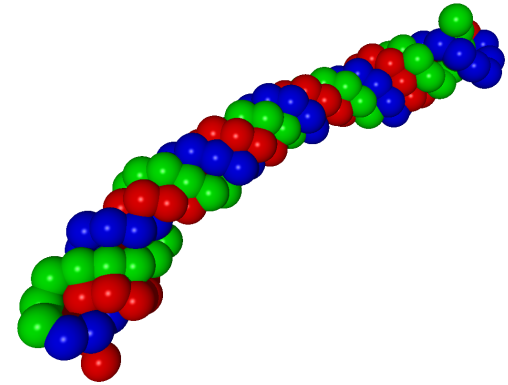
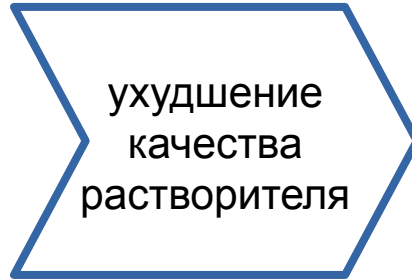
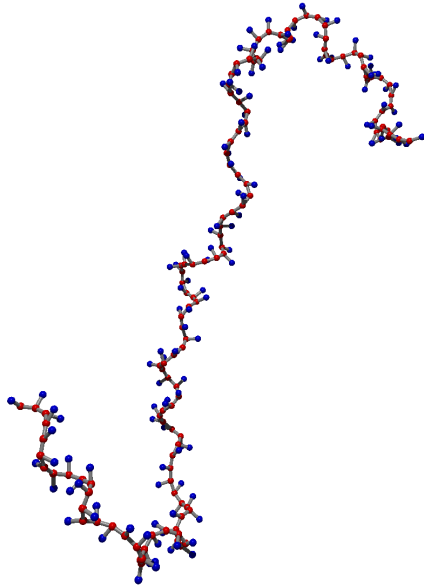
$$I(\vec{k}) = \left| \sum_{i=1}^{n_f \times N} \sum_{j=1}^i e^{-i2\pi \vec{k}(\vec{r}_j - \vec{r}_i)} \right|^2 \quad \begin{array}{l} \vec{k} = \vec{k}(k, \phi, \theta) \\ \Delta\phi = \Delta\theta = 10^\circ \end{array}$$

анизотропия интенсивности диффракции как мера ориентационного порядка для локально неупорядоченных структур

- Парные корреляционные функции

$$\rho_{ij}(r) = \frac{2}{\Psi n N} \frac{3}{4\pi((r + \Delta r)^3 - r^3)} \sum \sum \delta \left(\text{round} \left(\frac{|\vec{r}_{i,k} - \vec{r}_{j,m}| - r}{\Delta r} \right) \right)$$

Коллапс амфифильных цепей с локальной спиральной структурой

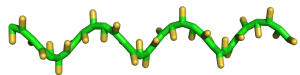


N=128

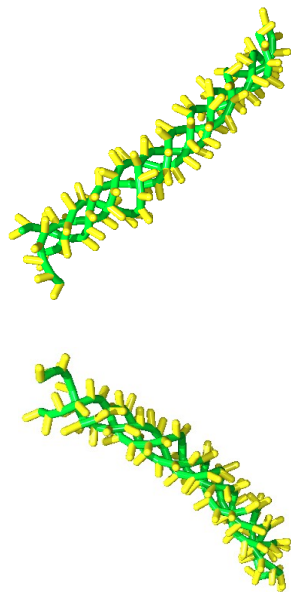
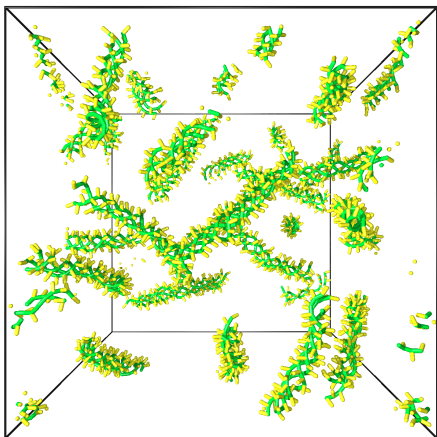
Макромолекулы с открытой спиральной структурой основной цепи коллапсируют, формируя глобулы с ядром из переплетенных сегментов цепи

Формирование кластеров и фибрилл в концентрированных растворах

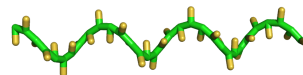
$N=32$



объемная доля $\Phi=0.03$

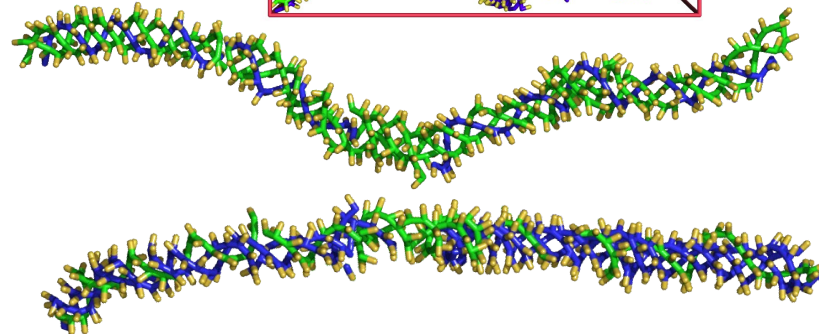
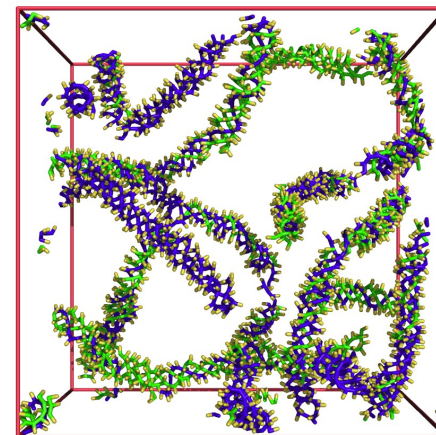
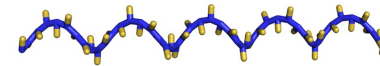


$N=32$



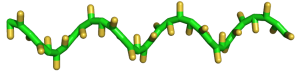
+

$N=48$

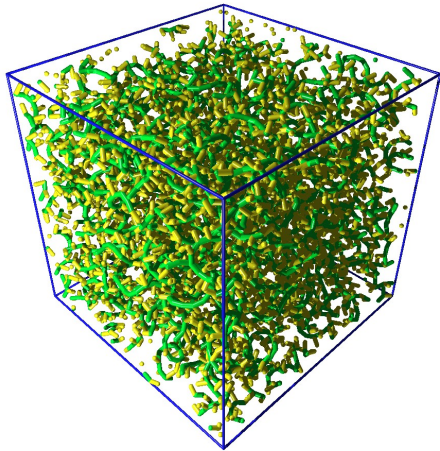


Нематическое упорядочение фибрилл при повышении объемной доли полимера

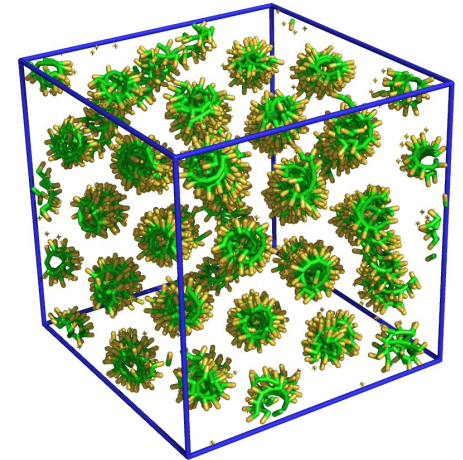
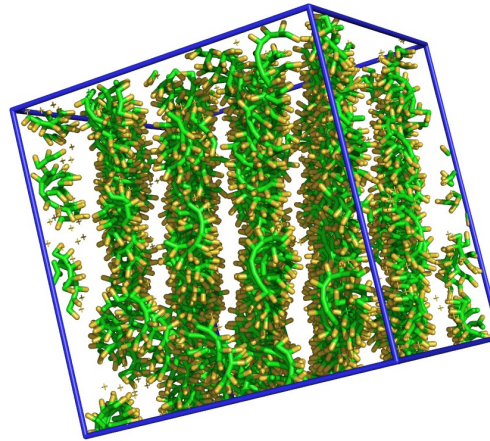
$N=32$



объемная доля $\Phi=0.3$

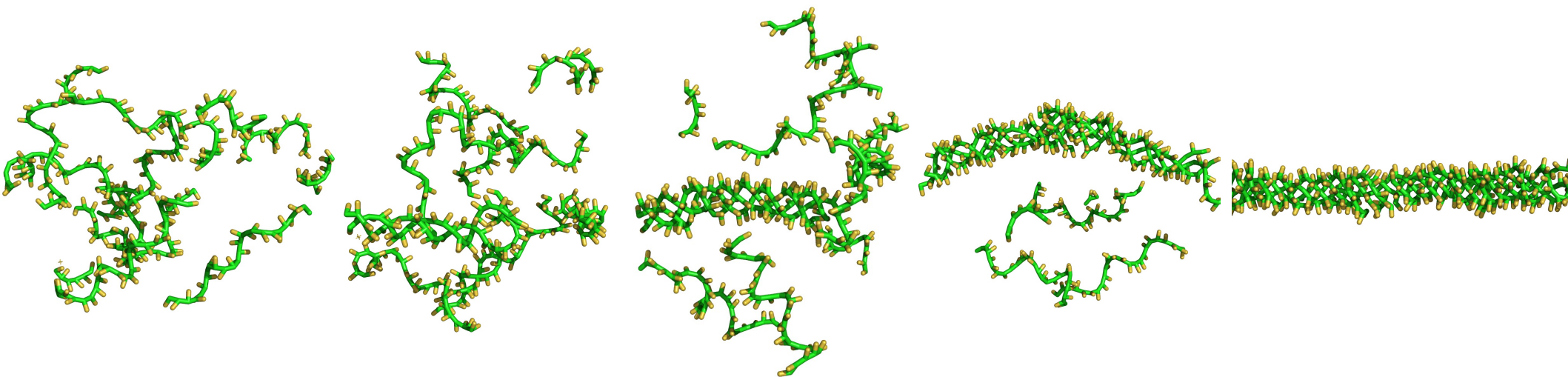


ухудшение
качества
растворителя



При большой объемной доле полимера в растворе при ухудшении качества растворителя формируются ЖК-упорядоченные агрегаты-фибриллы одинакового сечения со средним числом цепей в сечении около 4

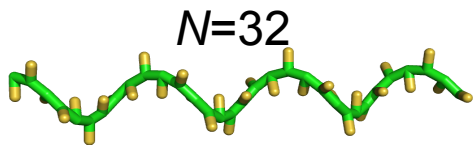
Процесс формирования фибриллярного агрегата из спиральных макромолекул



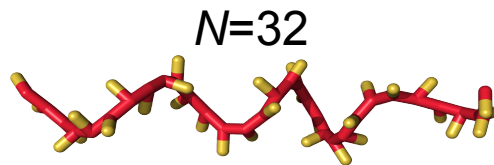
ухудшение качества растворителя

Формируемый агрегат имеет ядро из переплетенных сольвофобных остовов, оболочку из сольвофильных боковых звеньев, и является бесшовным, концы цепей распределены вдоль агрегата

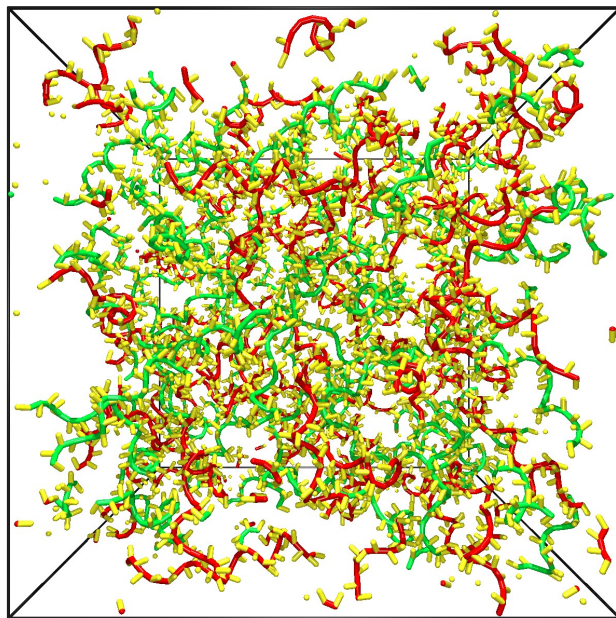
Смеси право- и левозакрученных спиральных макромолекул



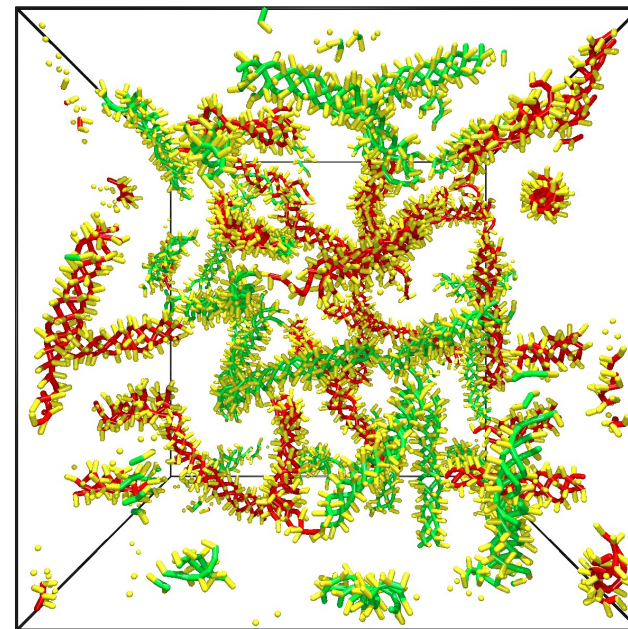
+



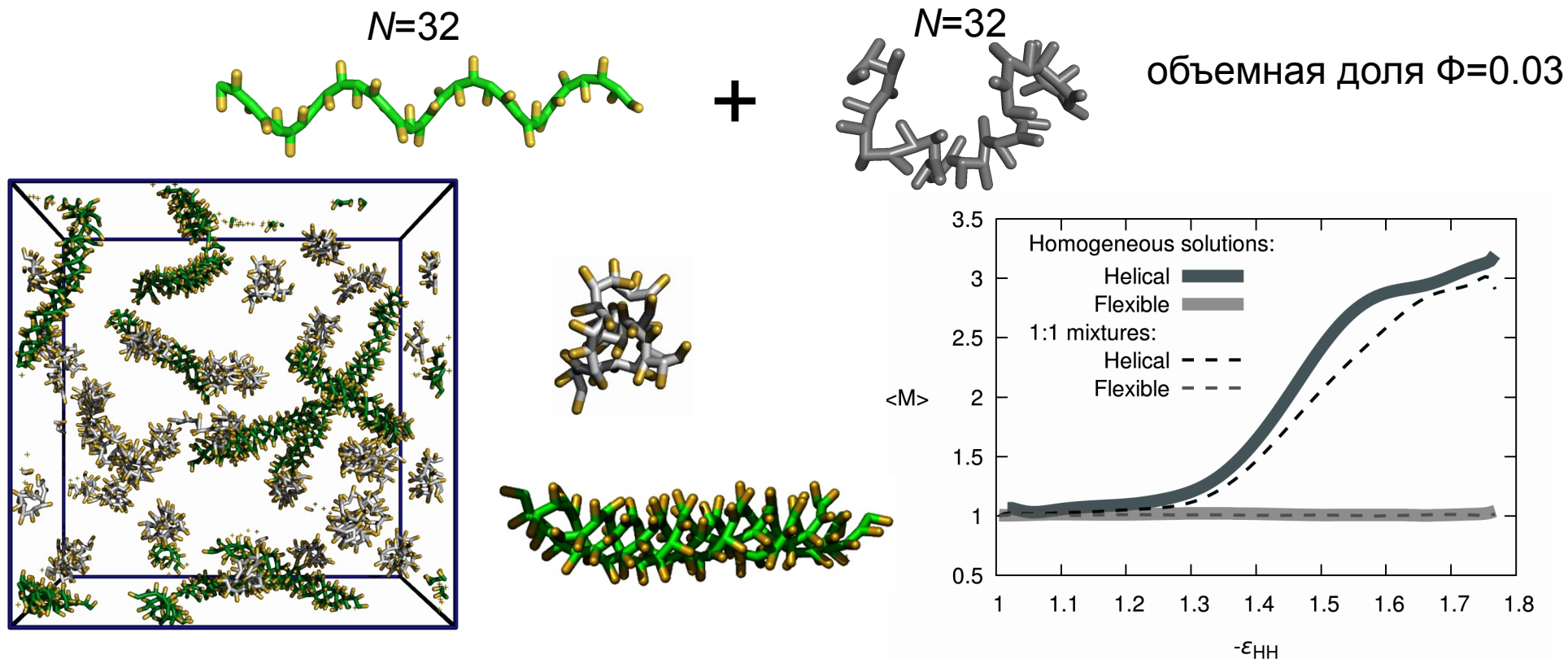
объемная доля $\Phi=0.07$



ухудшение
качества
растворителя

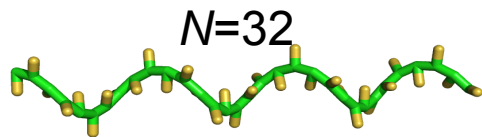


Смеси спиральных и гибких амфифильных макромолекул

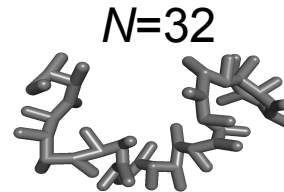


При относительно небольшой объемной доле полимера в смесях спиральных и гибких макромолекул образуются те же объекты, что и в соответствующих гомогенных системах

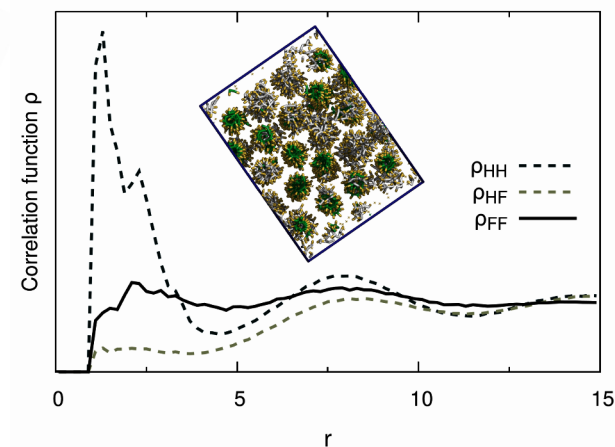
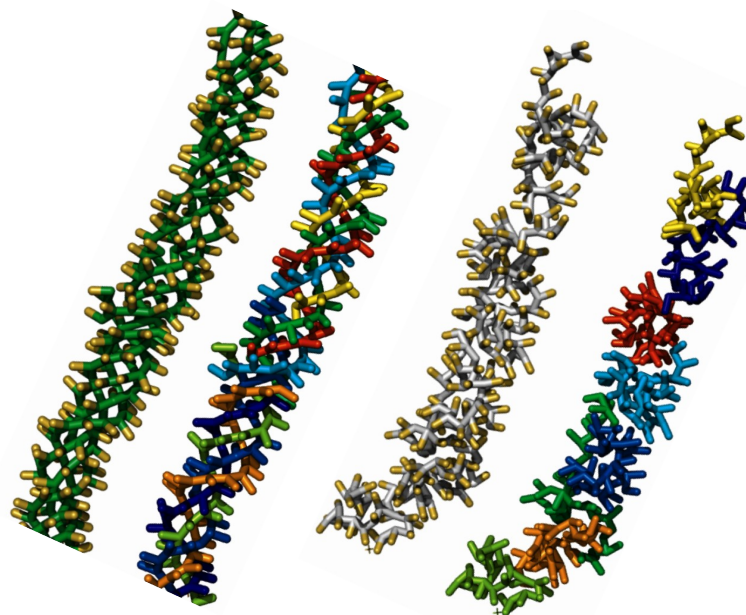
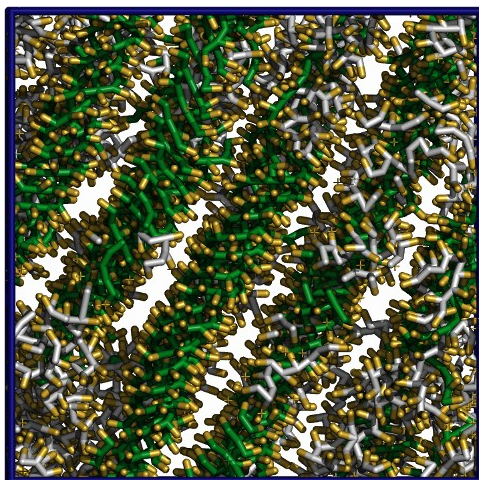
Смеси спиральных и гибких амфифильных макромолекул



+

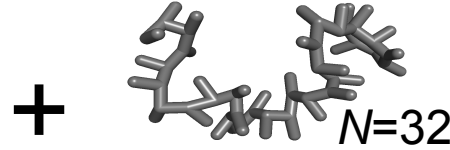
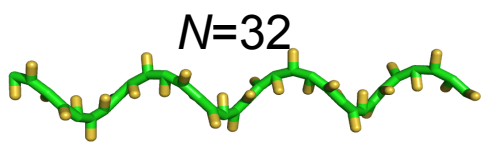


объемная доля $\Phi=0.3$

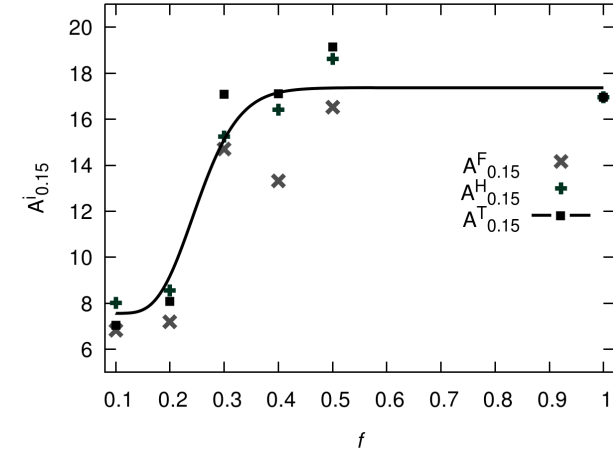
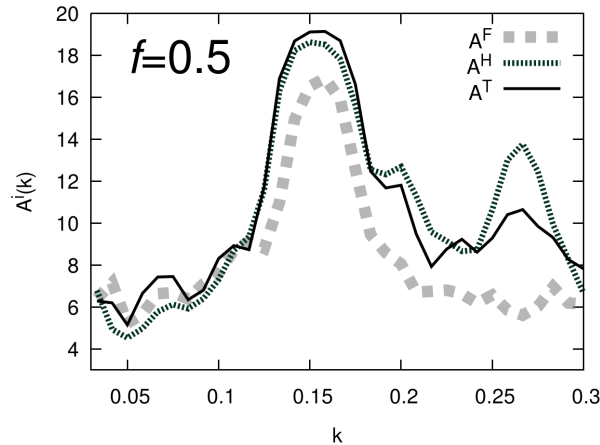
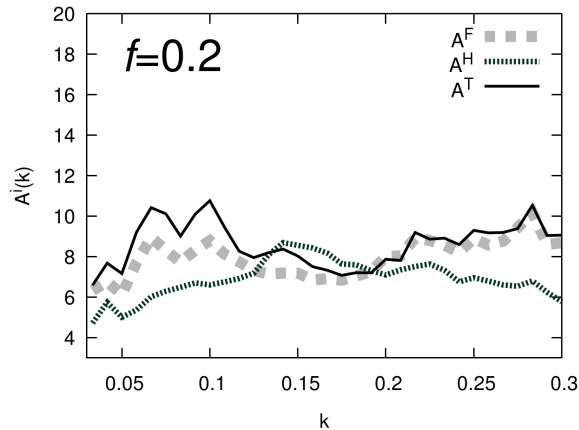
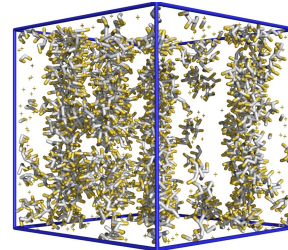
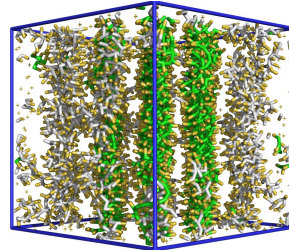
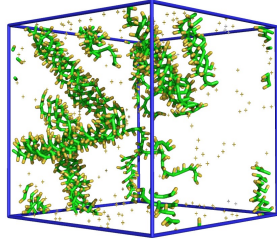
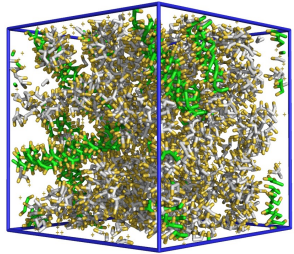


При повышении объемной доли полимера спиральные макромолекулы формируют протяженные жгуты и индуцируют упорядочение глобул гибких макромолекул

Смеси спиральных и гибких амфифильных макромолекул



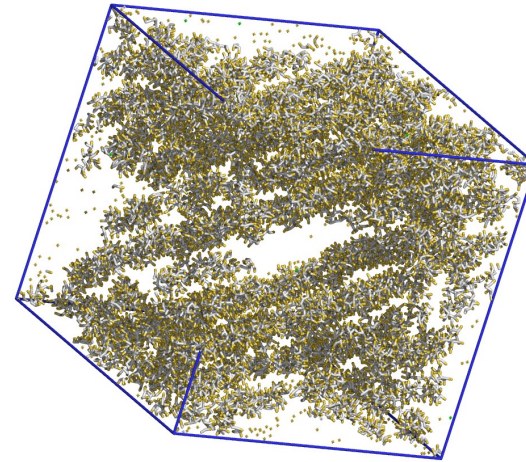
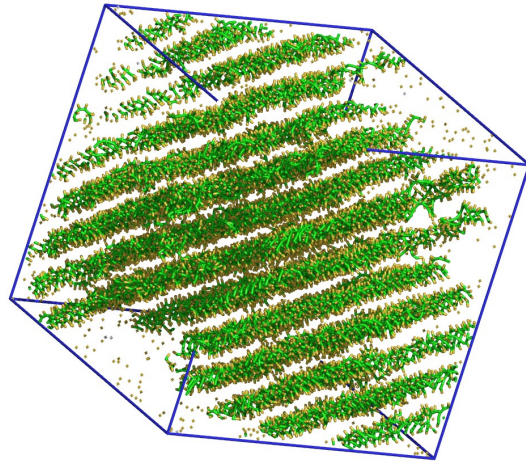
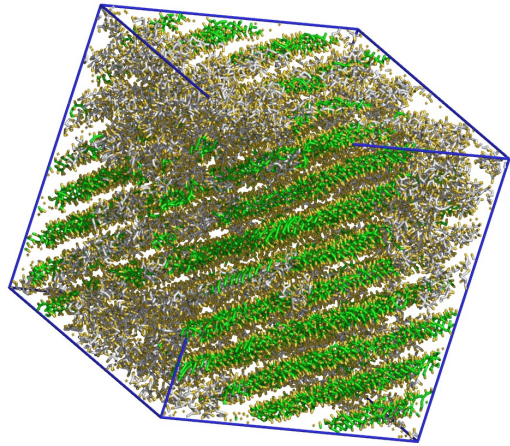
объемная доля $\Phi=0.3$



Значения параметра порядка резко возрастают для спиральных и для гибких макромолекул в узком интервале $0.2 < f < 0.3$

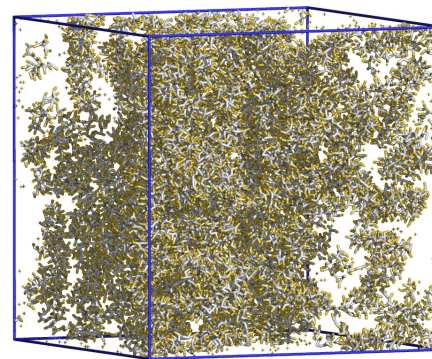
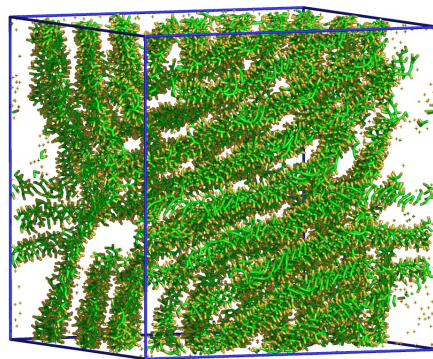
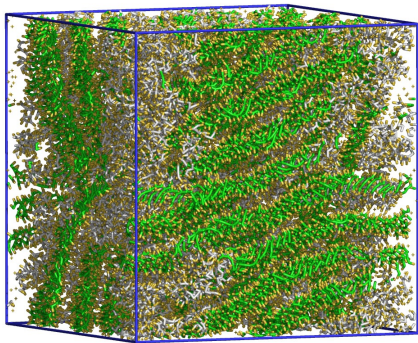
Пространственные характеристики упорядочения для спиральных и гибких цепей совпадают.

Смеси спиральных и гибких амфифильных макромолекул: мультидоменная структура



Доля спиральных цепей $f=0.5$

Образец "А1"

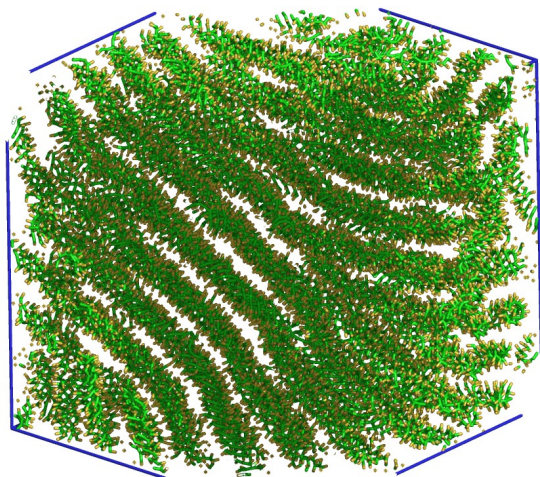


Доля спиральных цепей $f=0.5$

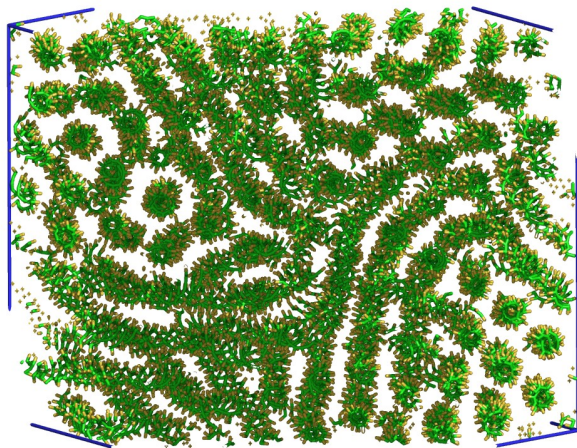
Образец "В1"

Смеси спиральных и гибких амфифильных макромолекул: мультидоменная структура

Раствор спиральных макромолекул ($f=1$)

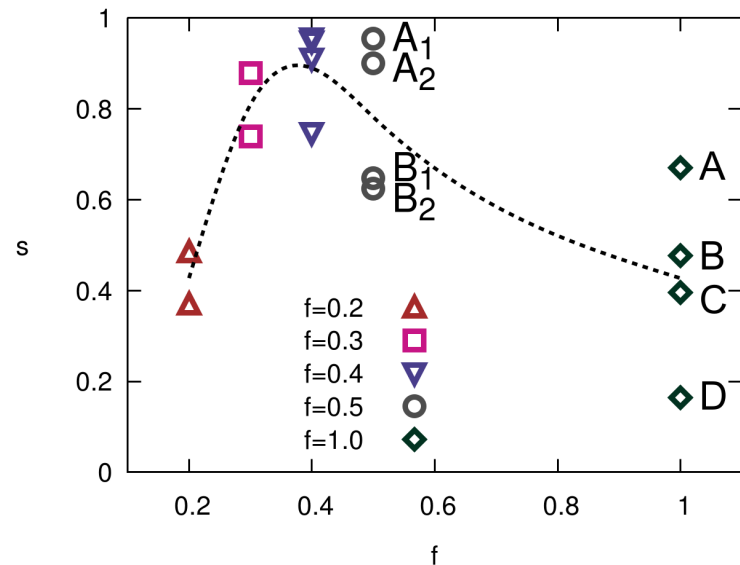


Образец "С"



Образец "D"

при увеличении доли спиральных цепей в растворе среднее значение ориентационного параметра порядка спиральных цепей уменьшается, а разброс значения по образцам – увеличивается, что связано с возрастанием длины фибриллярных агрегатов и её дисперсии.



Значения ориентационного параметра порядка для отдельных образцов при различной доле f спиральных цепей в растворе

Мультимасштабное моделирование синтеза сверхсшитого полистирола

Сшивание растворенных в 1,2-дихлорэтано линейных цепей полистирола монохлордиметилэфиром

Реакция проходит в 2 стадии в присутствии катализатора Фриделя-Крафтса:

I. хлорметилирование цепей полистирола

II. алкилирование бензольных колец других цепей с образованием метиленовых мостиков

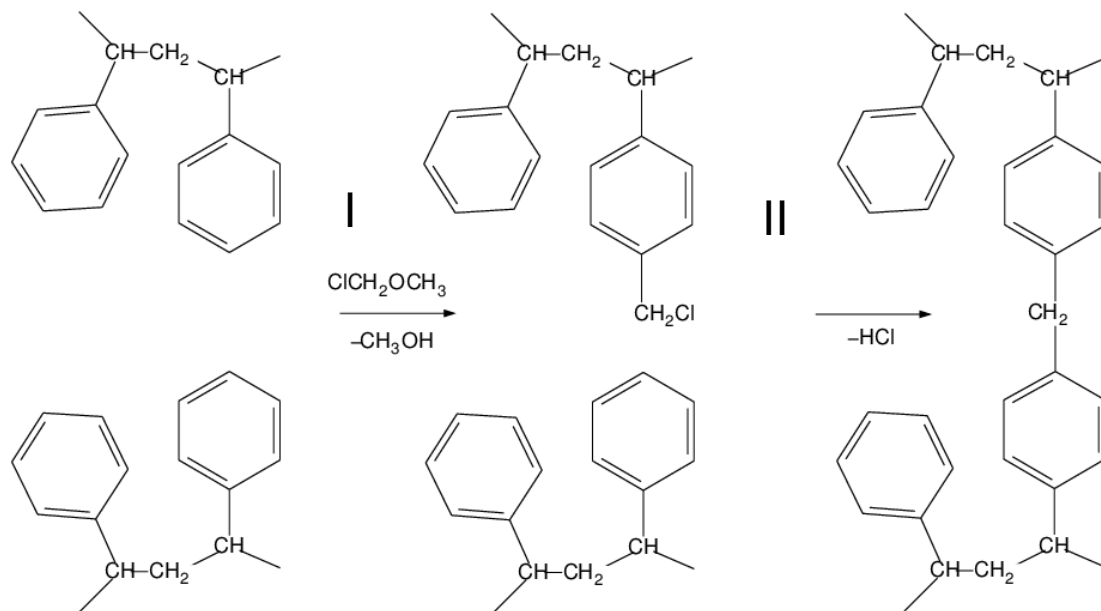
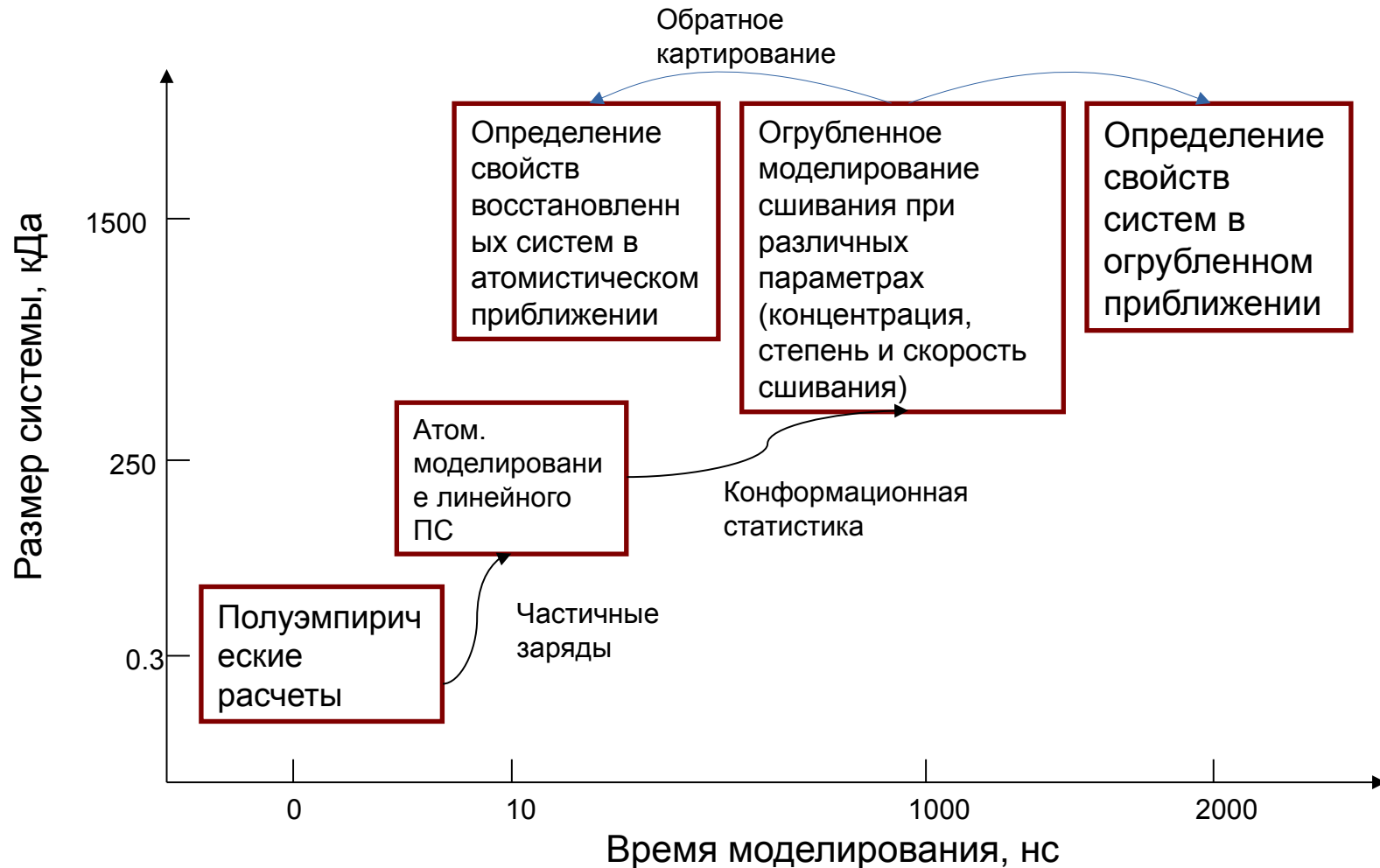


Схема мультимасштабного вычислительного эксперимента



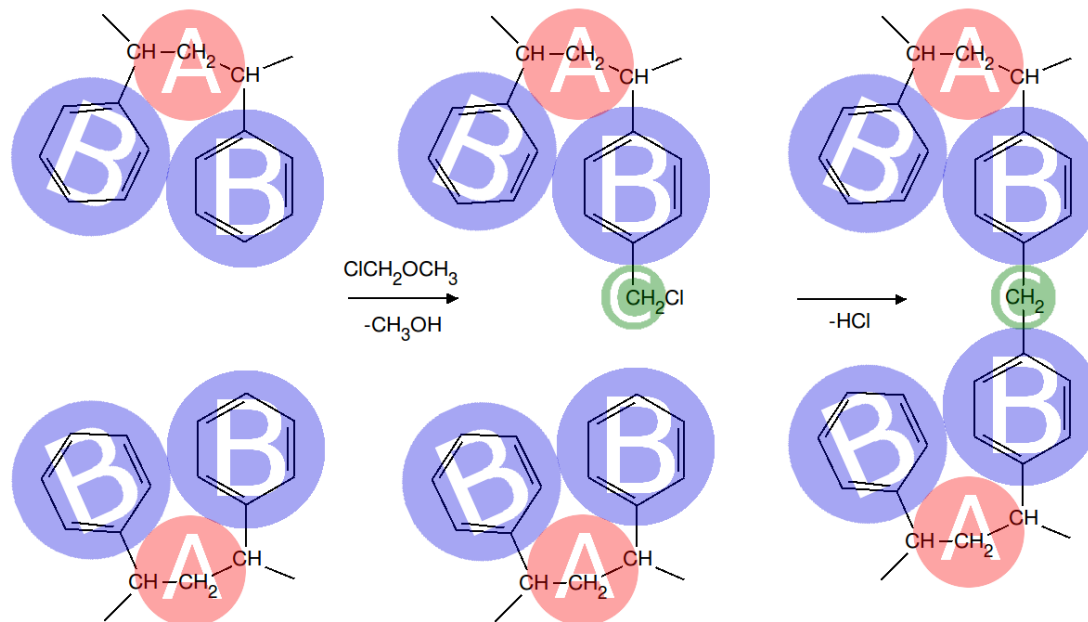
Переход к огрубленной модели

Пакет VOTCA

Фазовые траектории атомистического моделирования продолжительностью 10 нс.

Потенциалы парных и связанных взаимодействий получены с помощью итеративной бальцмановской инверсии

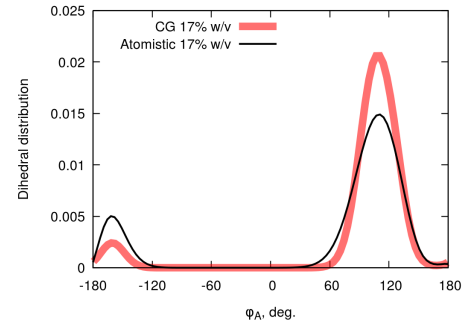
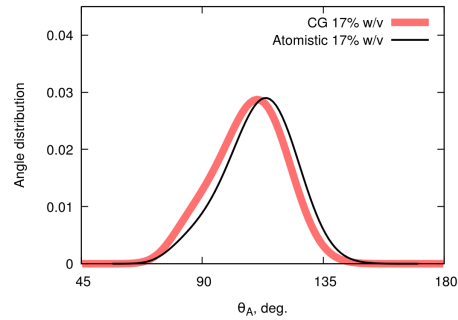
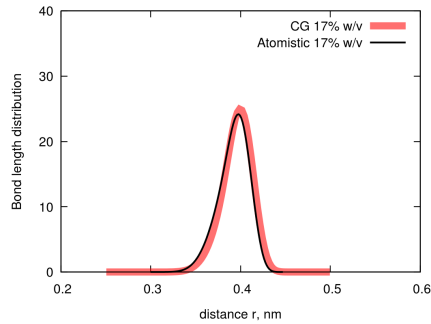
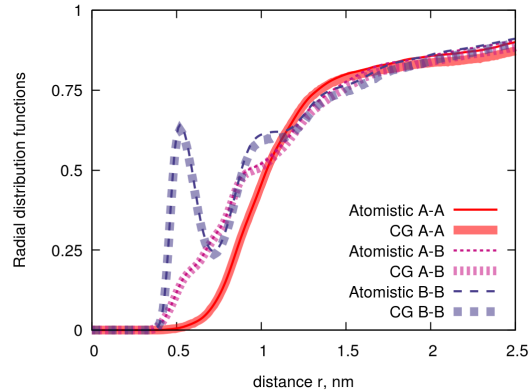
Молекулы растворителя учитываются неявно



Огрубленное моделирование

Пакет LAMMPS

125 цепей полистирола длиной $N=20$, NVT ансамбль

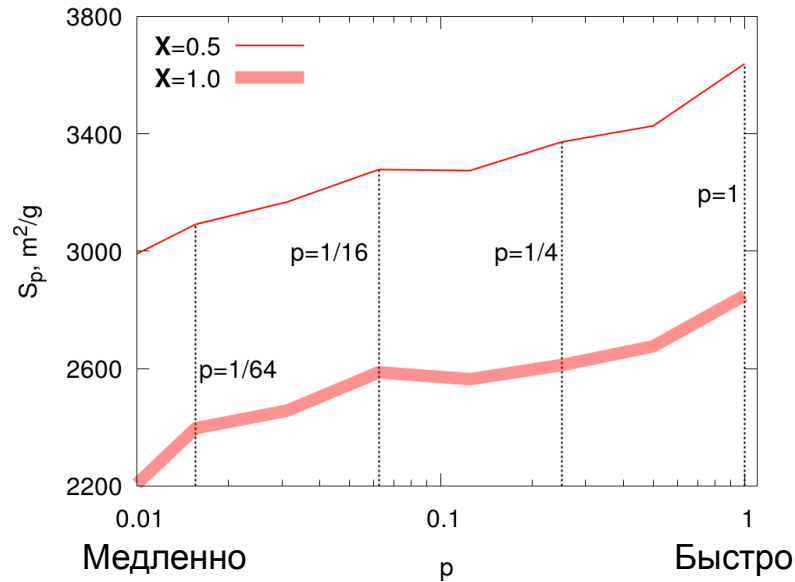


Молекулы шивателя представлены сферическими частицами

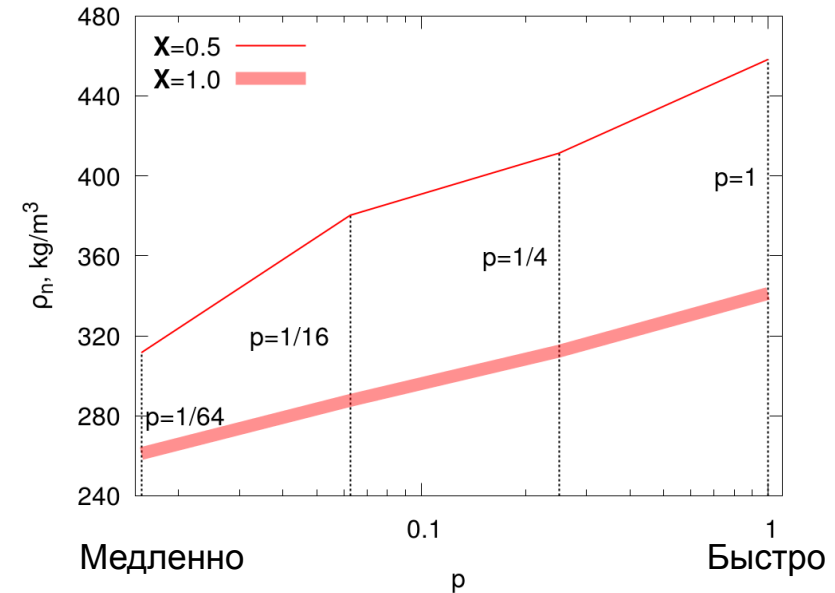
Заряды огрубленных частиц равны 0.

Сшивание при различной скорости реакции

Удельная поверхность



Плотность



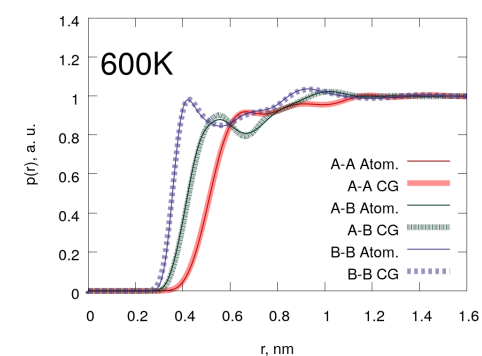
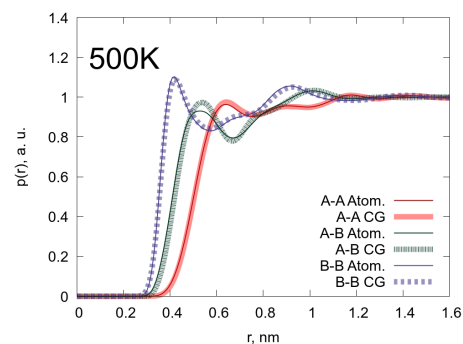
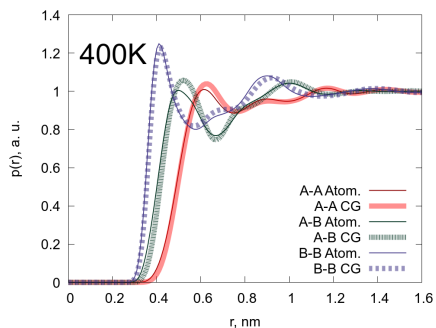
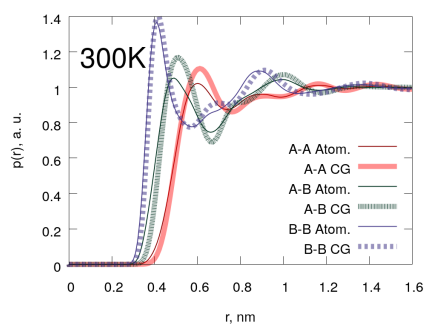
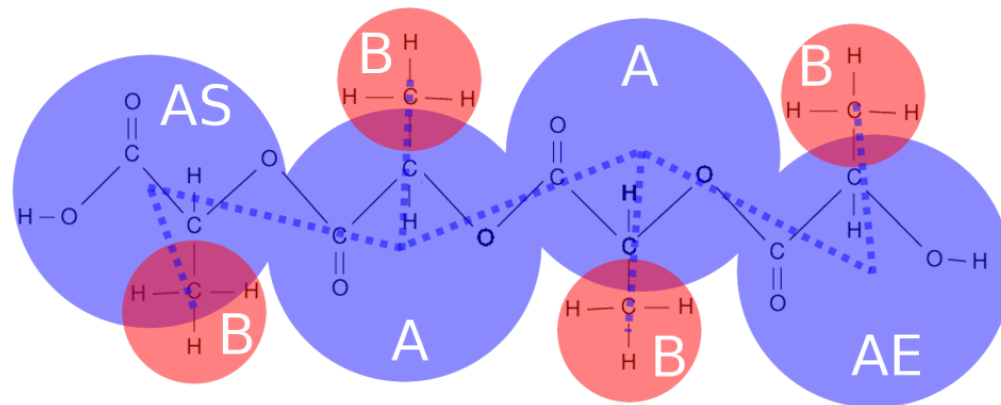
Разработан алгоритм мультимасштабного моделирования синтеза сверхсшитого полистирола, позволяющий эффективно моделировать реакцию при различных параметрах: концентрации полимера, скорости и степени сшивания.

Данные о пористой структуре сеток, полученные в атомистическом и огрубленном приближении, совпадают с экспериментальными данными.

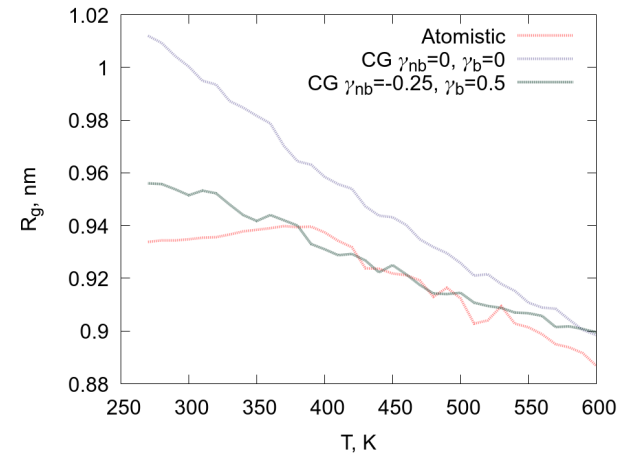
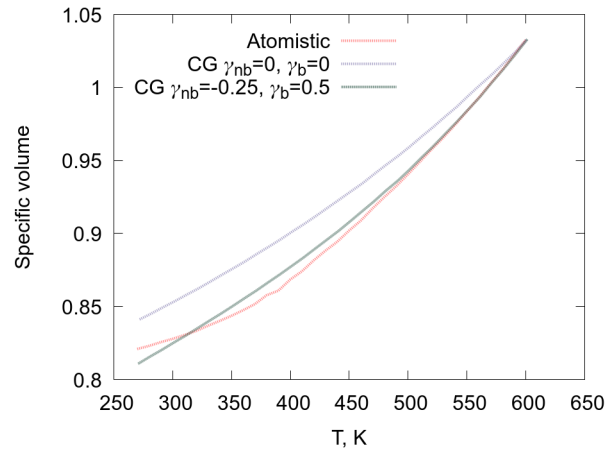
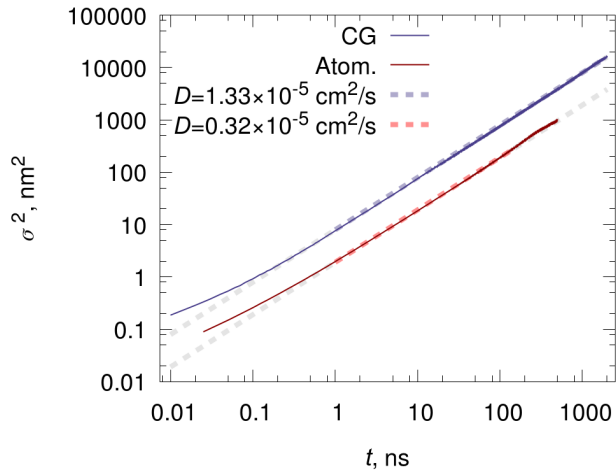
Получение сеток с большой удельной поверхностью соответствует высокой скорости сшивания.

Мультимасштабное моделирование смесей полимолочной кислоты с её олигомерами

На основе данных атомистического моделирования разработана огрубленная A-graft-B модель полимолочной кислоты. Конформационная статистика цепей и термомеханические свойства образцов в огрубленной модели соответствуют данным атомистических расчетов



Мультимасштабное моделирование смесей полимолочной кислоты с её олигомерами



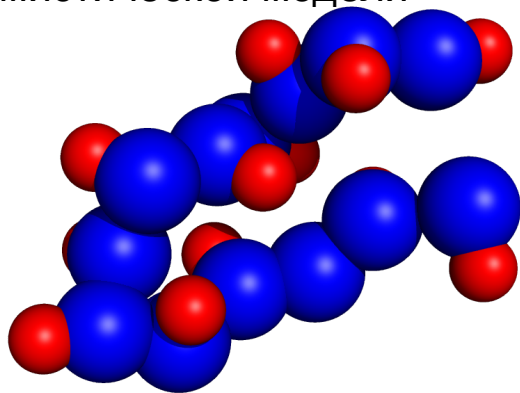
$$U(T) = U_0 \times \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\gamma_{nb}}$$

$$U(T) = U_0 \times \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\gamma_{bond}}$$

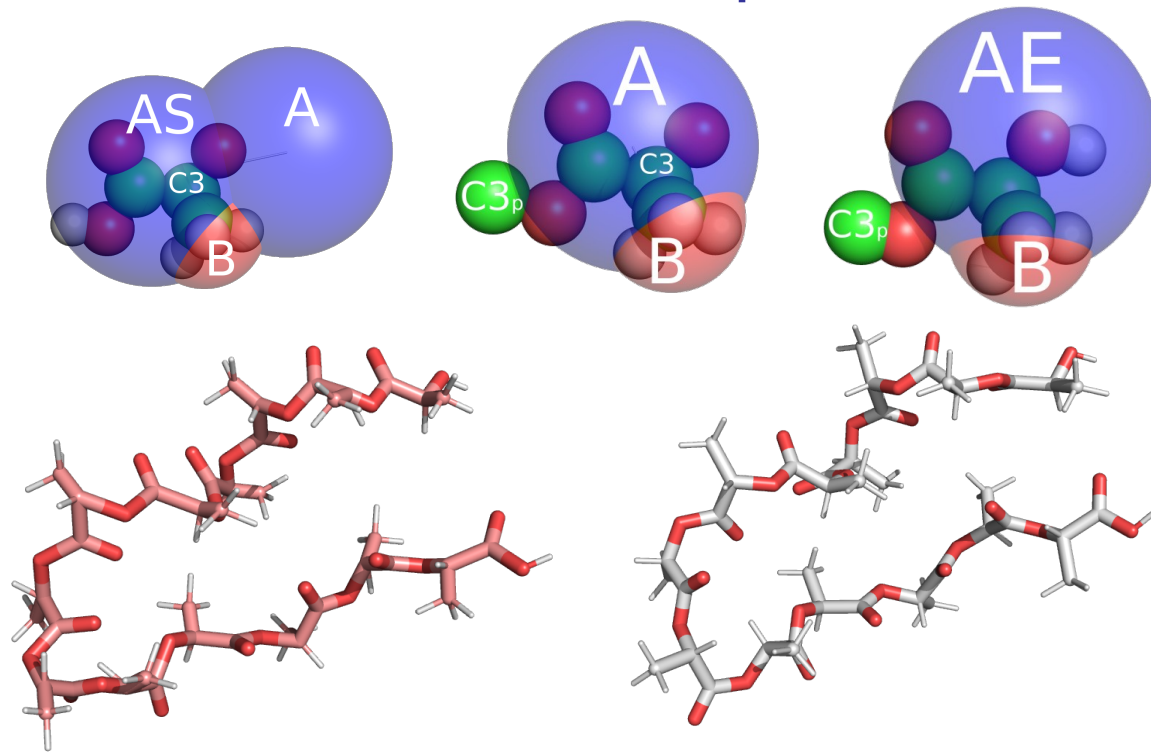
С учетом 4-кратного ускорения динамики цепей в огрубленном приближении огрубленная модель дает 17-кратное ускорение расчетов на CPU

Мультимасштабное моделирование смесей полимолочной кислоты с её олигомерами

Термодинамические свойства образцов полимера, восстановленных из огрубленной модели, с высокой точностью соответствуют данным исходной атомистической модели



Молекула ОЛА (N=13) в огрубленном приближении



Восстановленная атомистическая конфигурация

После процедуры минимизации энергии