

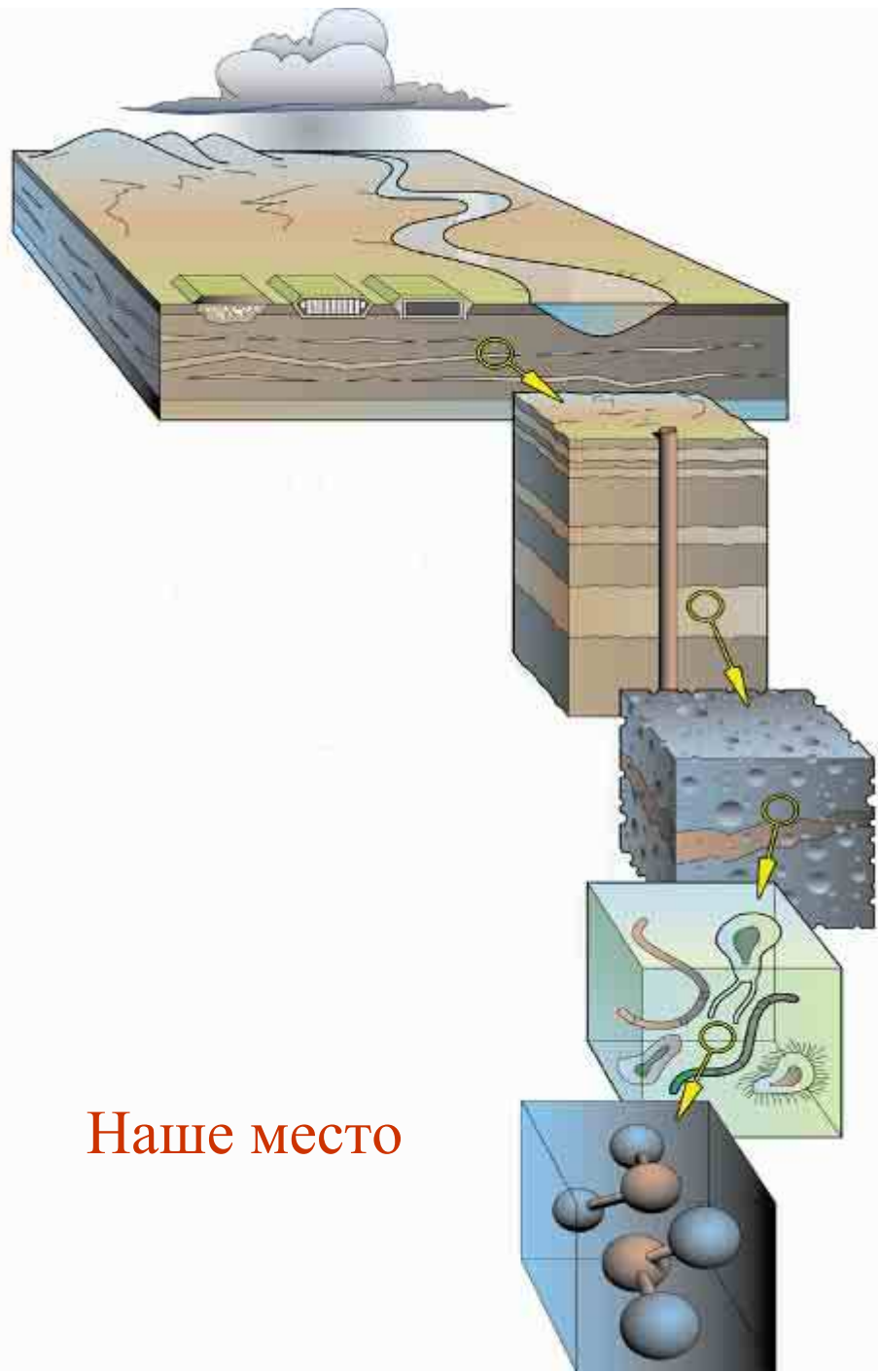
Science



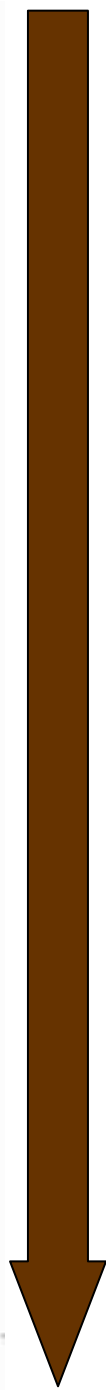
Theory

Simulation

Experiment



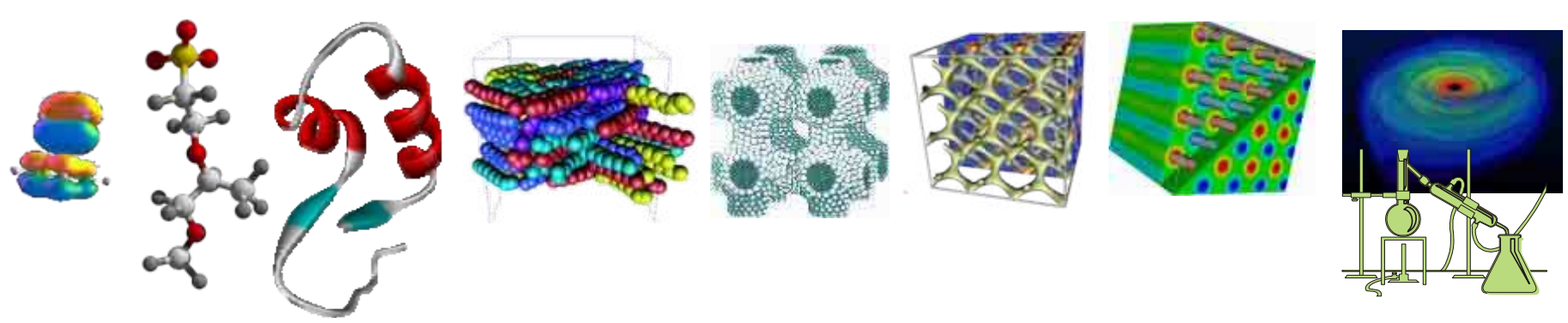
Наше место



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/ μ s) macroscopic (~1 mm, μ s/s)



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

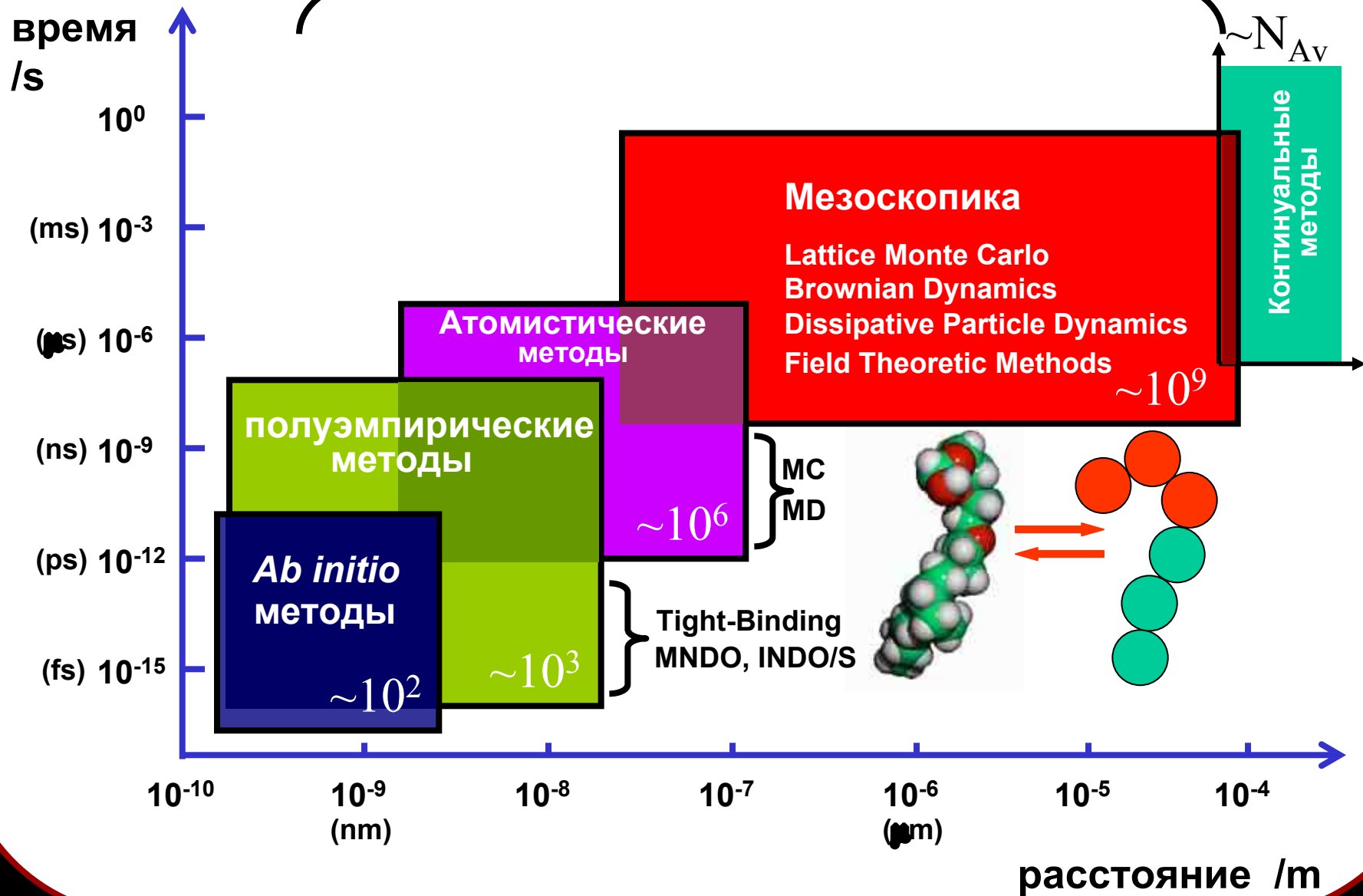
QM DFT QMD **MM MD MC** SMD CG-MC/MD Lattice Models DPD MC-RISM MD/DDFT RISM SCFT DDFT FT-CLD Particle-in-Cell Hydrodynamics Finite Elements Finite Volumes Peridynamics

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

Главный вызов: мультимасштабное моделирование



Два подхода в статистической теории

Усреднение по времени

Среднее значение $\langle A \rangle$ 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 \mathbf{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



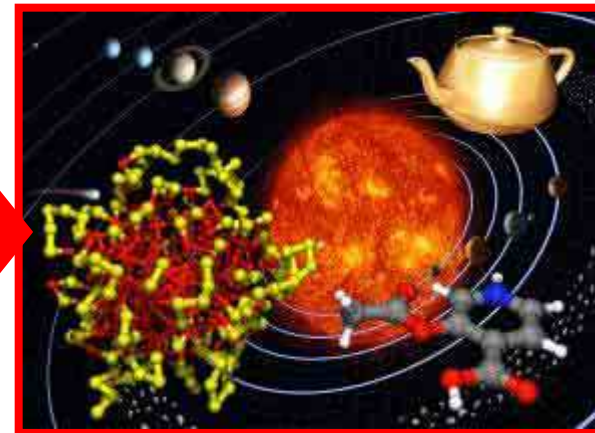
$$m_i \mathbf{a}_i(t) = \mathbf{F}_i(t)$$

[масса × ускорение = сила]

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

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

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



Нужно знать лишь $U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ или \mathbf{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

$$\omega_j \sim \exp(-U_j/kT) \quad p_j = \omega_j / \sum_j \omega_j$$

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

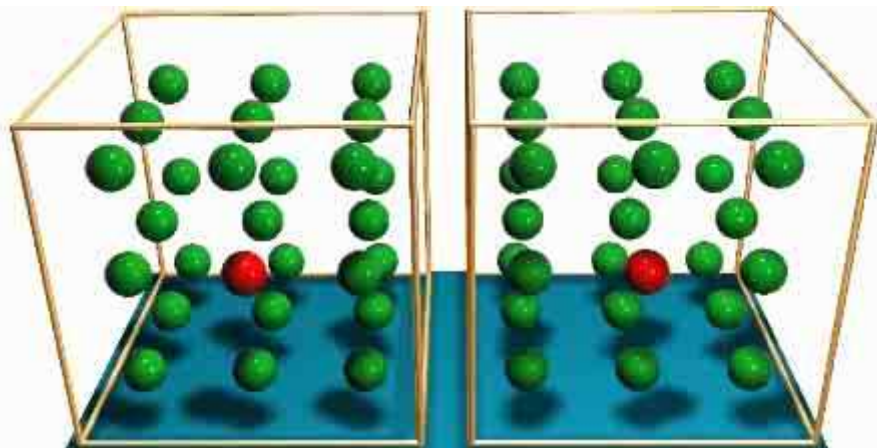
AND

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

(1953) Metropolis, Rosenbluth, Rosenbluth, Teller, Teller = MR²T²

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

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



$$\langle A \rangle = \frac{1}{S} \sum_{n=1}^S A_n$$

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

Случайно выбрать частицу i

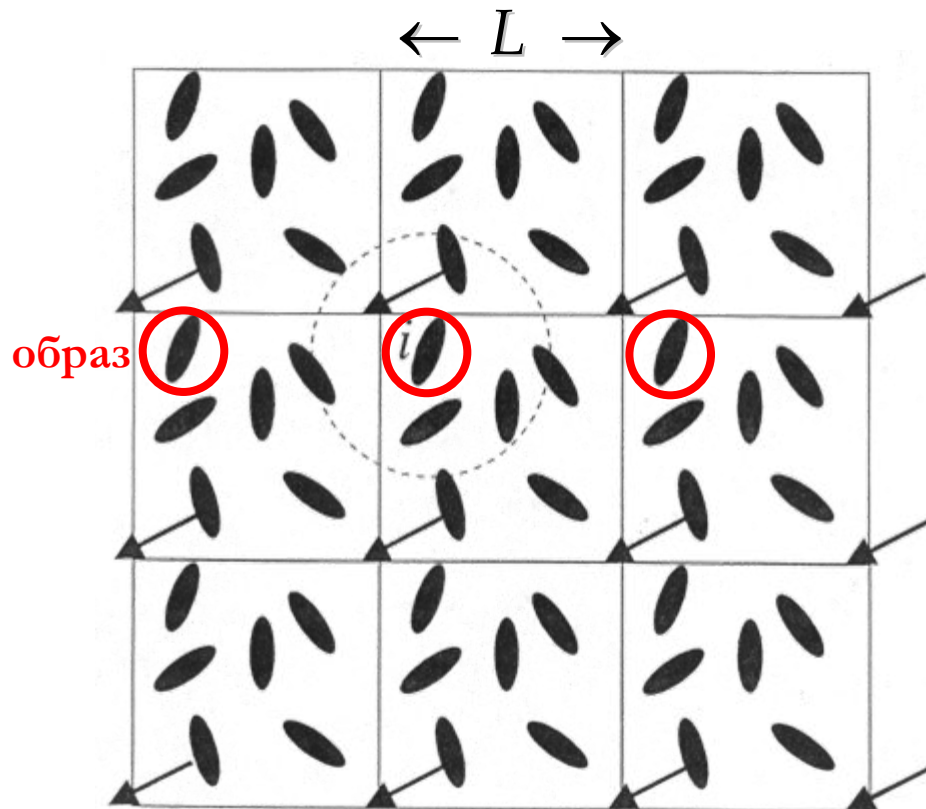
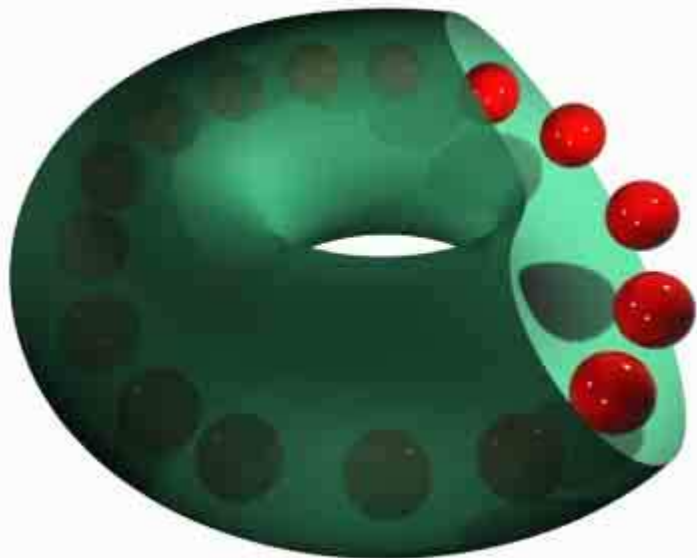
Случайно переместить частицу i :
 $\mathbf{r}'_i \rightarrow \mathbf{r}_i + \Delta \mathbf{r};$ $\{\mathbf{r}\} \rightarrow \{\mathbf{r}'\}$

Найти U' и вес $\omega' = \exp(-U'/kT)$

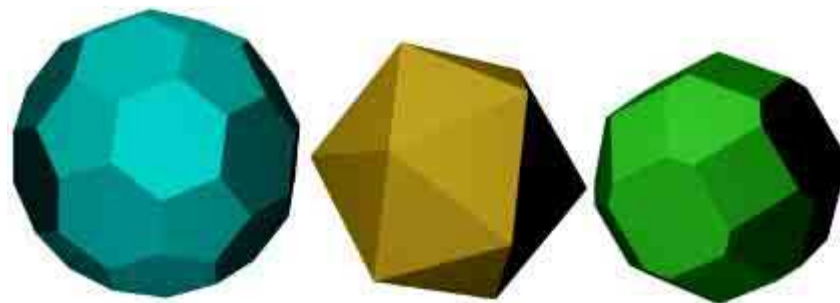
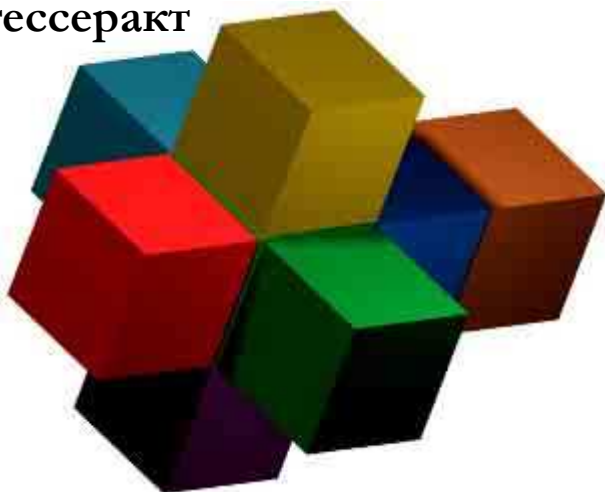
Заменить $\{\mathbf{r}\}$ на $\{\mathbf{r}'\}$ с вероятностью
 $p = \min\{1, \omega'/\omega\}$

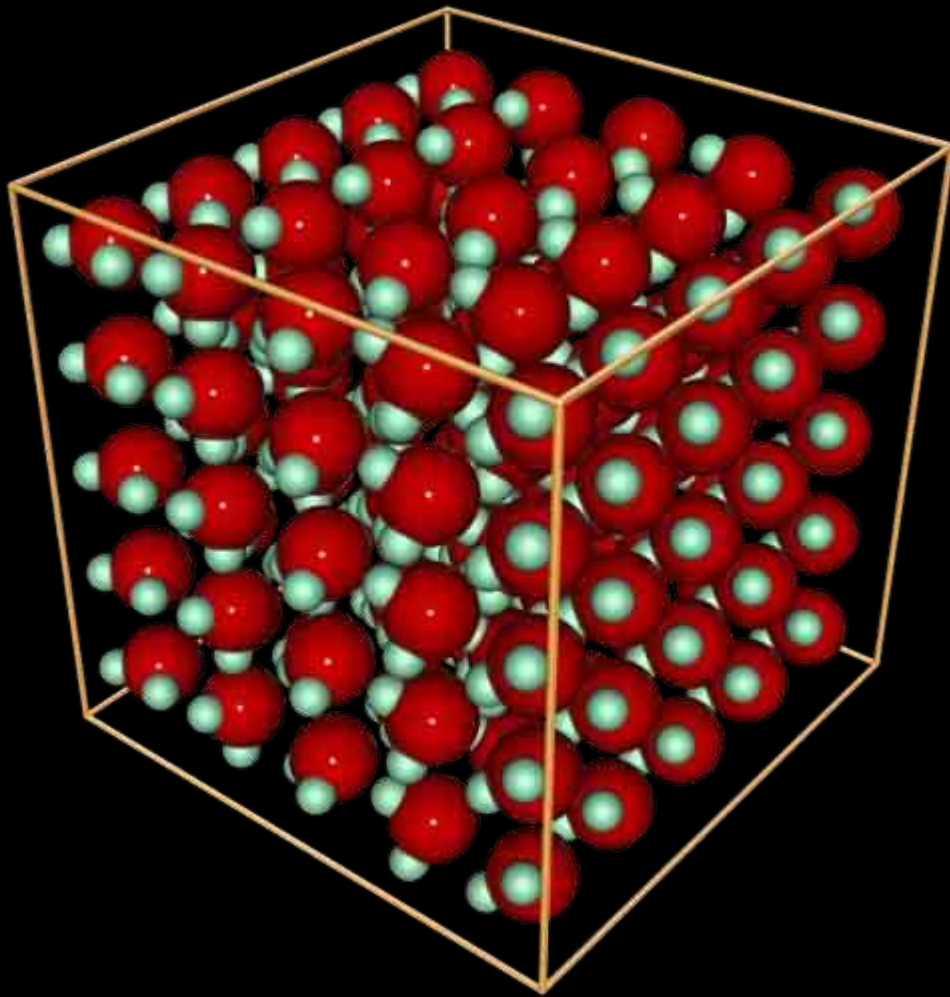
Периодические граничные условия

3D тор / 2D система



4D куб - тессеракт





Нужно знать:

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

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.

Адиабатическое приближение (метод молекулярной механики)

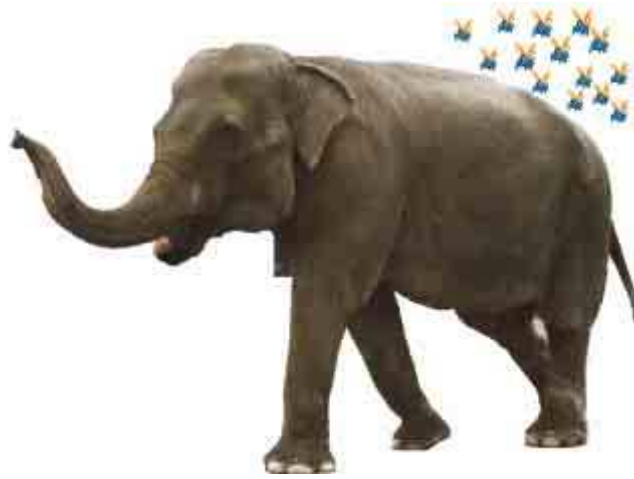
Приближение Борна-Оппенгеймера для ур. Шрёдингера.

Декомпозиция волновой функции на электронную и ядерную части:
...движение каждого электрона в атоме или молекуле может рассматриваться независимо от движения атомного ядра или системы атомных ядер...

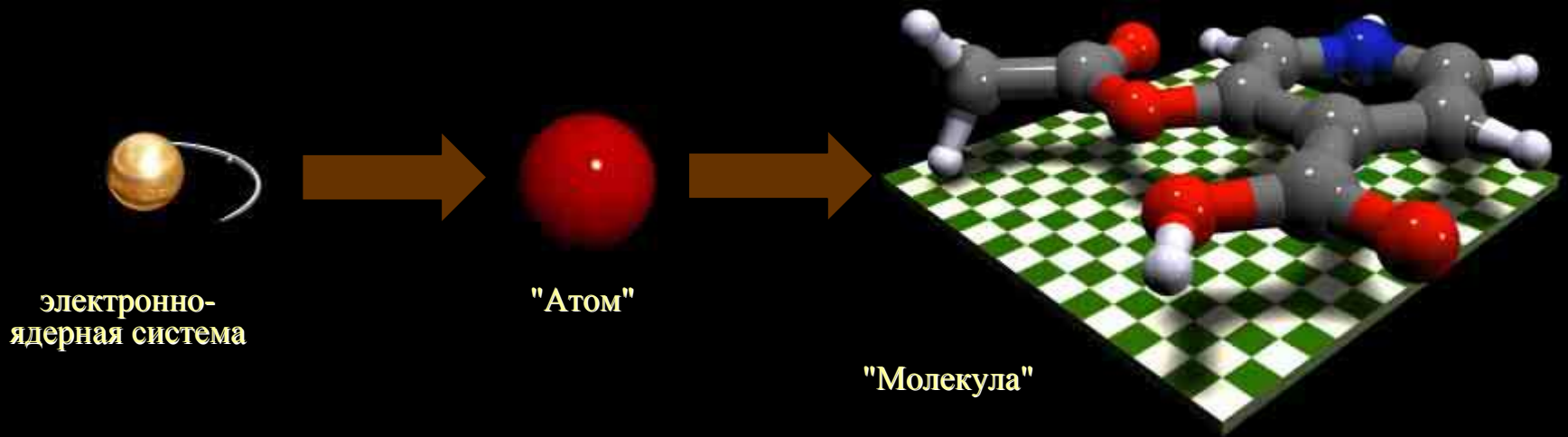
"Полуклассические" приближение.

Статистическая сумма: $Q = Q_{\text{class}} Q_{\text{quant}}$

$$(M/m_e = 1830)$$



Механическая модель молекулы (молекулярная механика)



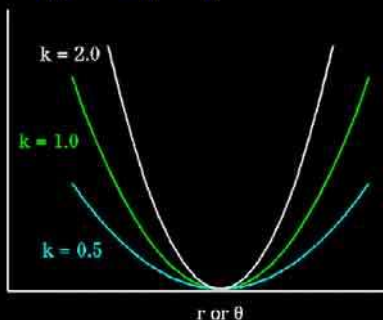
Потенциальная энергия молекулы и молекулярной системы

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

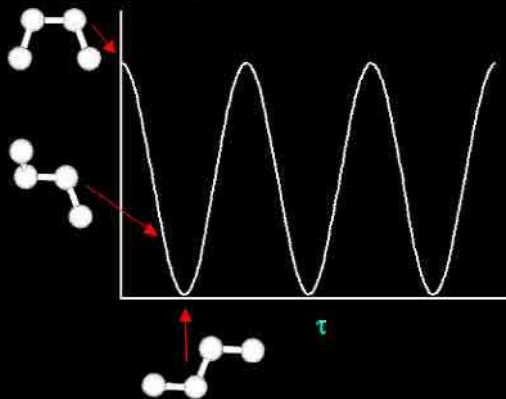
$$U = \sum_{molecules} U_{mol}$$

Механическая модель молекулы: Внутренние координаты

$$k_{\theta} (\theta - \theta_0)^2 \text{ or } k_b (r - r_0)^2$$



$$A [1 + \cos(n\tau - \phi)]$$

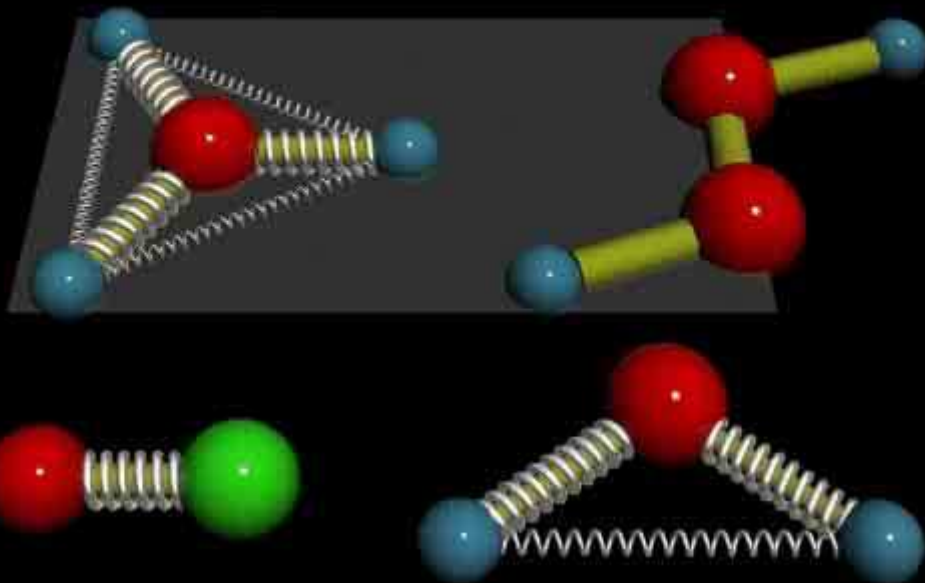


Внутримолекулярные
"валентные" взаимодействия

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

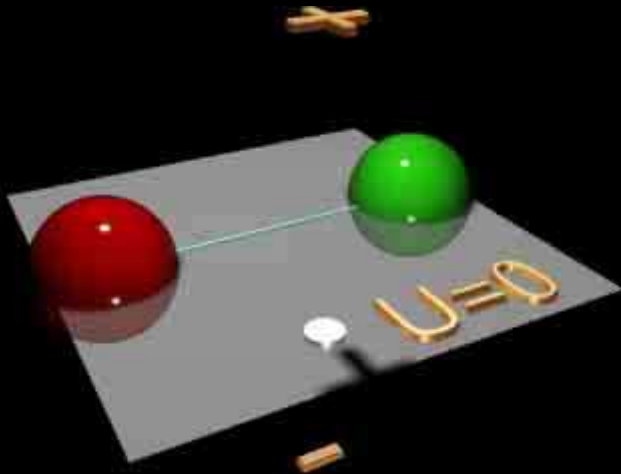
$$U_{angle} = \frac{1}{2} k_{\theta} (\Theta - \Theta_0)^2$$

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



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

Механическая модель молекулы: Невалентные взаимодействия



Потенциал Леннарда-Джонса

$$U_{VdW}(r) = 4\epsilon \left(\frac{\sigma^{12}}{r^{12}} - \frac{\sigma^6}{r^6} \right) \quad \left| \quad \begin{array}{l} u_{overlap}(r) \approx A(r)e^{-Br} \\ u_{dis}(r) = -\frac{C_6}{r^6} - \frac{C_8}{r^8} - \frac{C_{10}}{r^{10}} \dots \end{array} \right.$$

Водородная связь

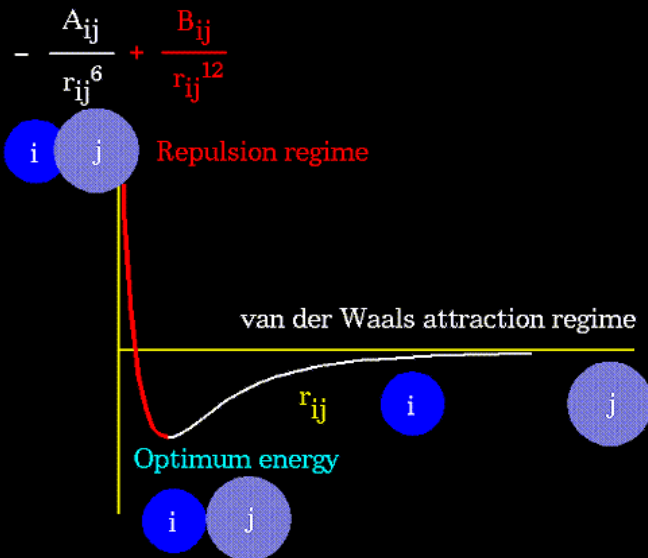
$$U_{H-bond}(r) = 4\epsilon_H \left(\frac{\sigma^{12}}{r^{12}} - \frac{\sigma^{10}}{r^{10}} \right) \cos \Theta_{X-H\dots O-Y}$$

Электростатика (потенциал Кулона)

$$U_{el} = \frac{q_1 q_2}{\epsilon_0 r}$$

Взаимодействие металл-металл

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



Три пути к Nano... и далее

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

Высокопроизводительные вычислительные системы

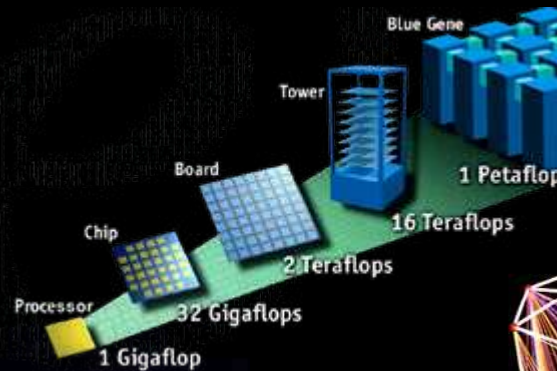
Cluster SKIF-MSU

5080 CPUs

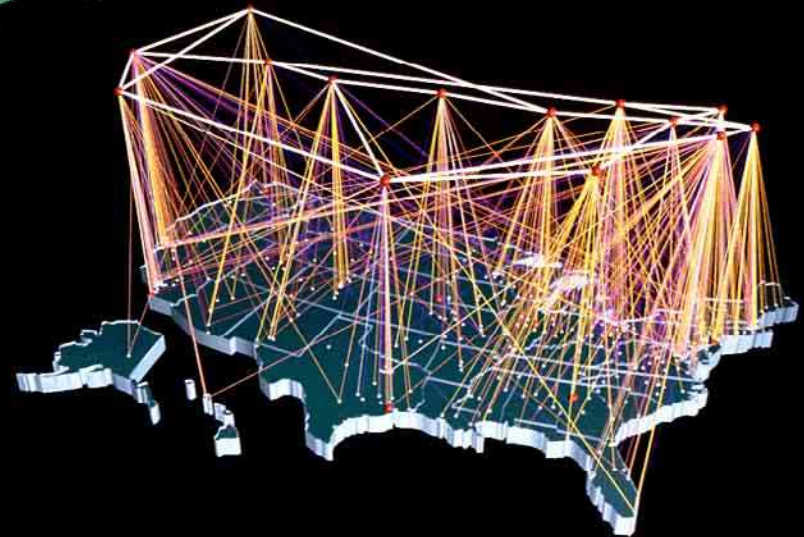
4-core Intel Xeon E5472 3.0 GHz

~70 TFLOPS

(1 TFLOPS = 1 трлн операций в секунду)

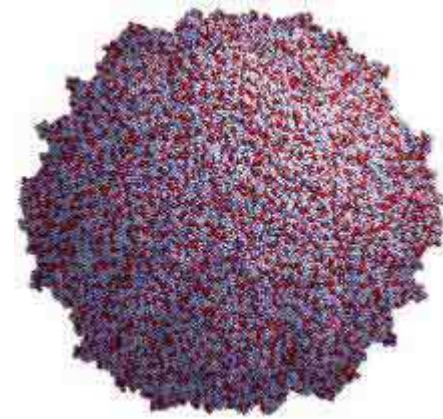
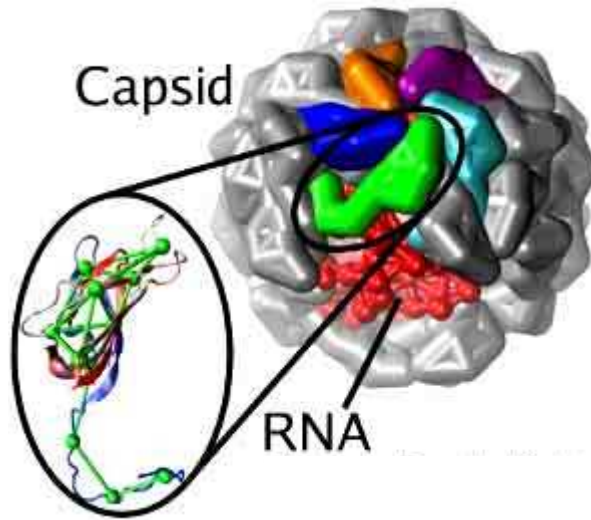
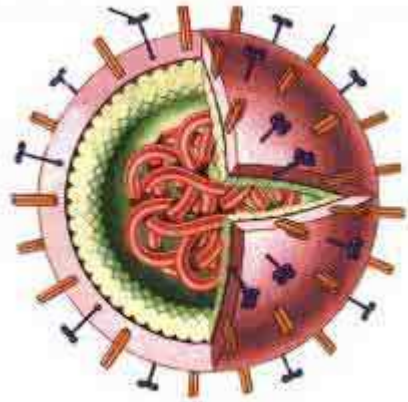


Blue Gene/P 8192 CPUs

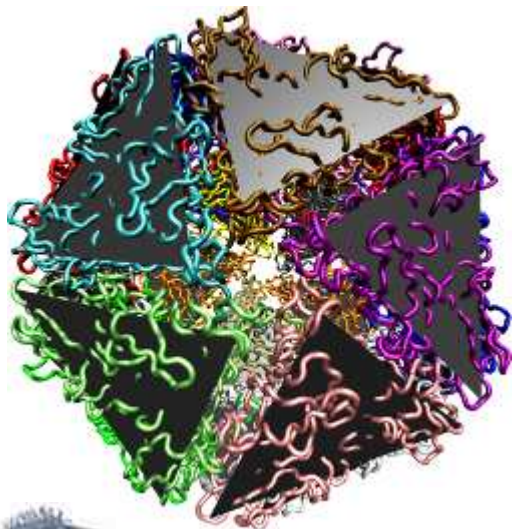
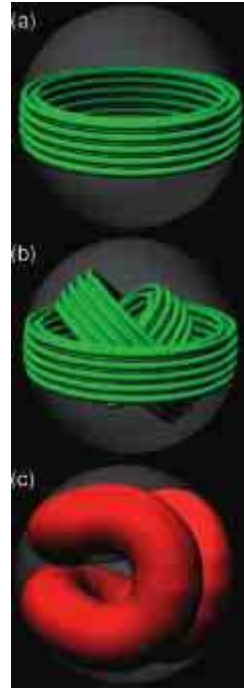


GRID-системы

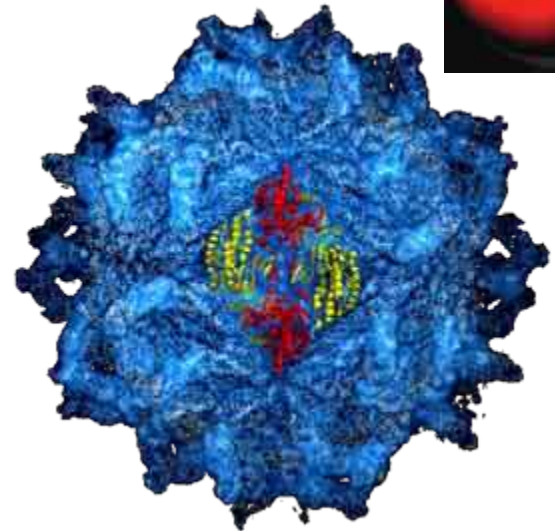
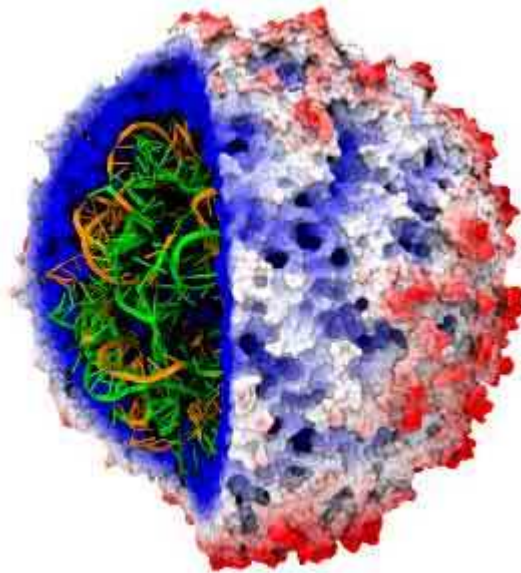
Вирусы



VirusX: 713,580 атомов



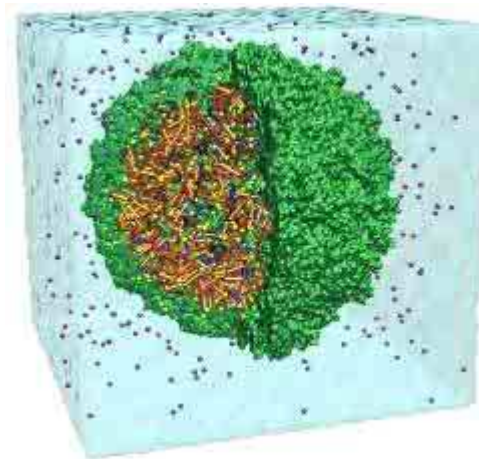
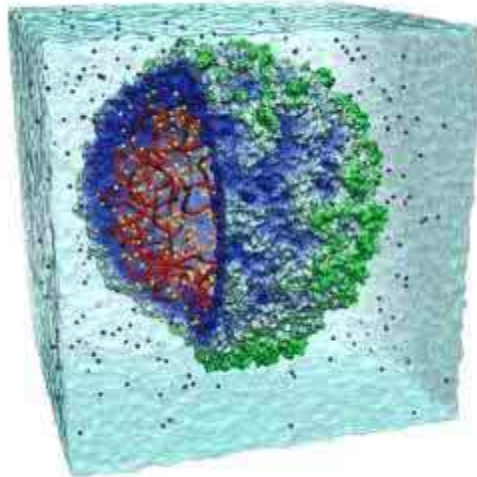
Satellite Tobacco Mosaic Virus: 932,508 атомов



***Penicillium stoloniferum F* (PsV-F):
5,000,000 ат. (120 копий одного белка)**

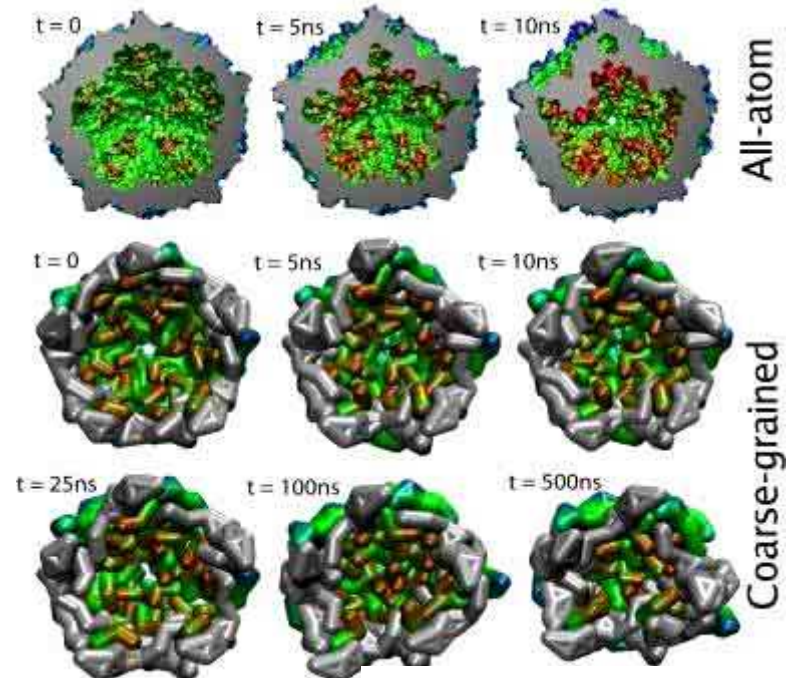
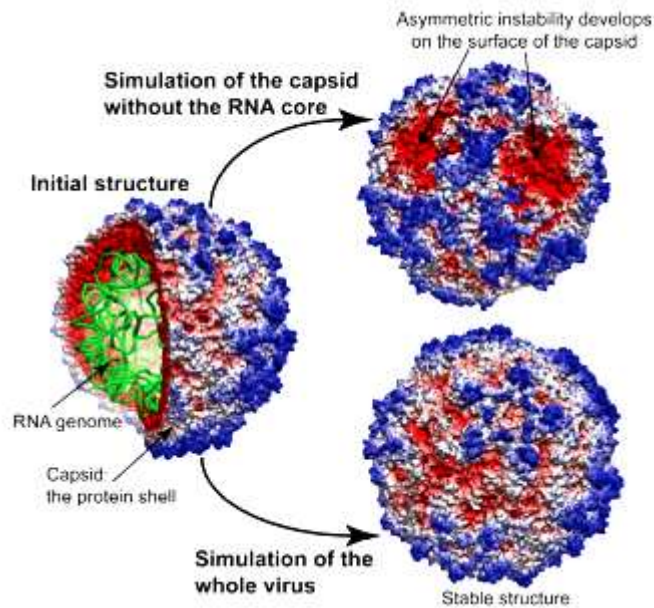


Вирусы: Молекулярная динамика



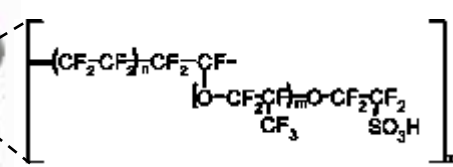
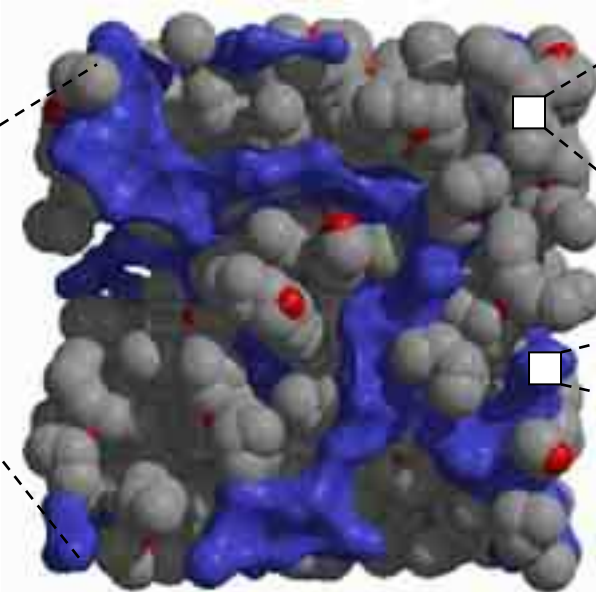
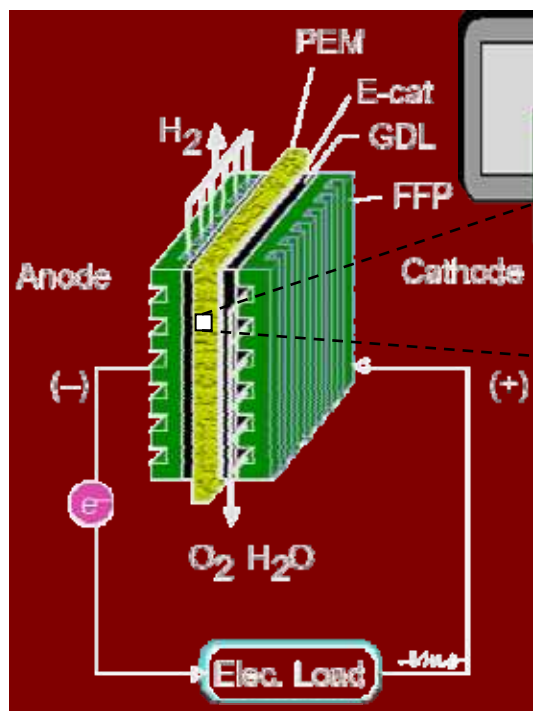
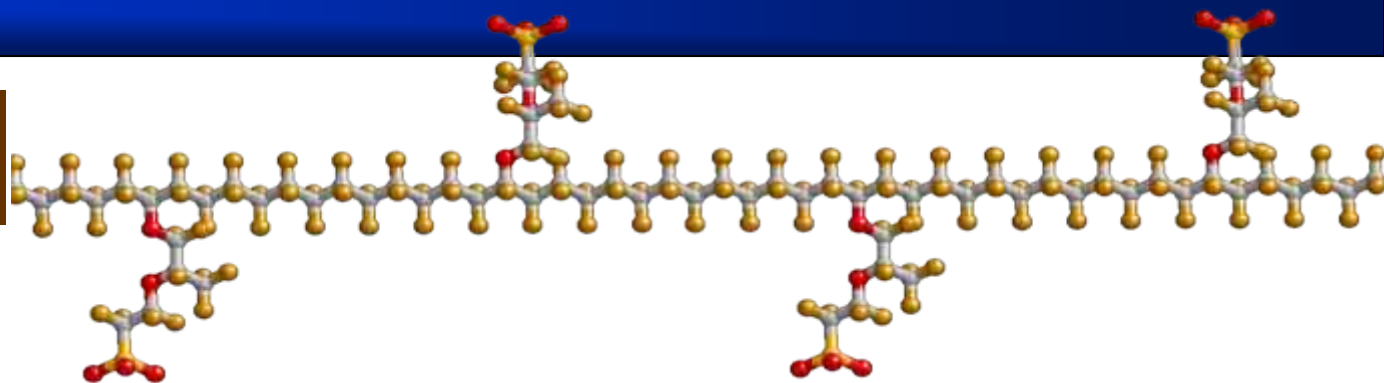
20 нм
~10 нс

Satellite Tobacco Mosaic Virus: 932,508 атомов

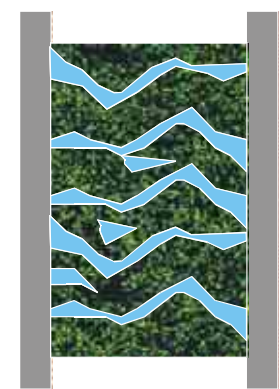


Полимерные электролитные топливные элементы

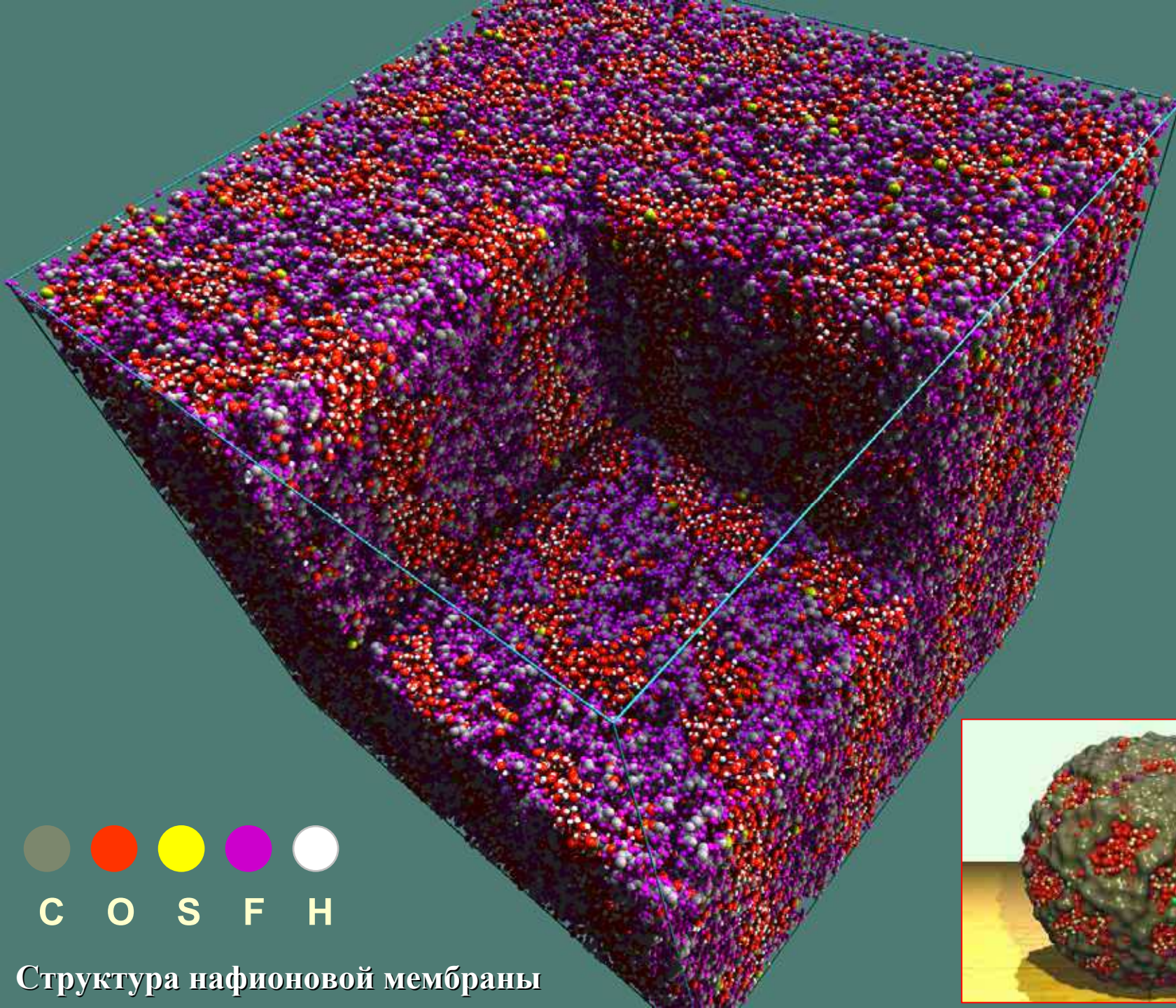
Иономерная мембрана – это обычно Nafion[®]:



water/methanol mobile ions

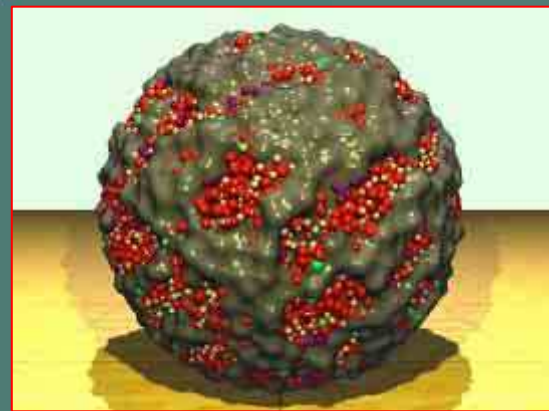


Гидрофильные каналы – именно они проводят ток.



● ● ● ● ●
C O S F H

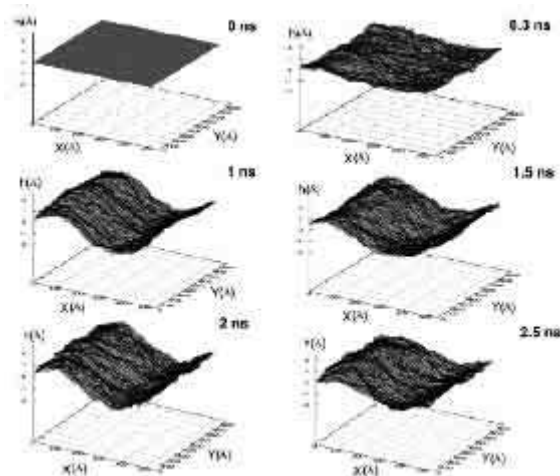
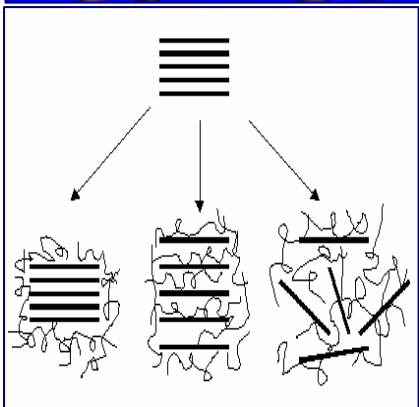
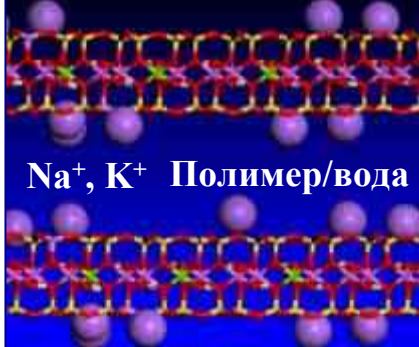
Структура нафионовой мембраны



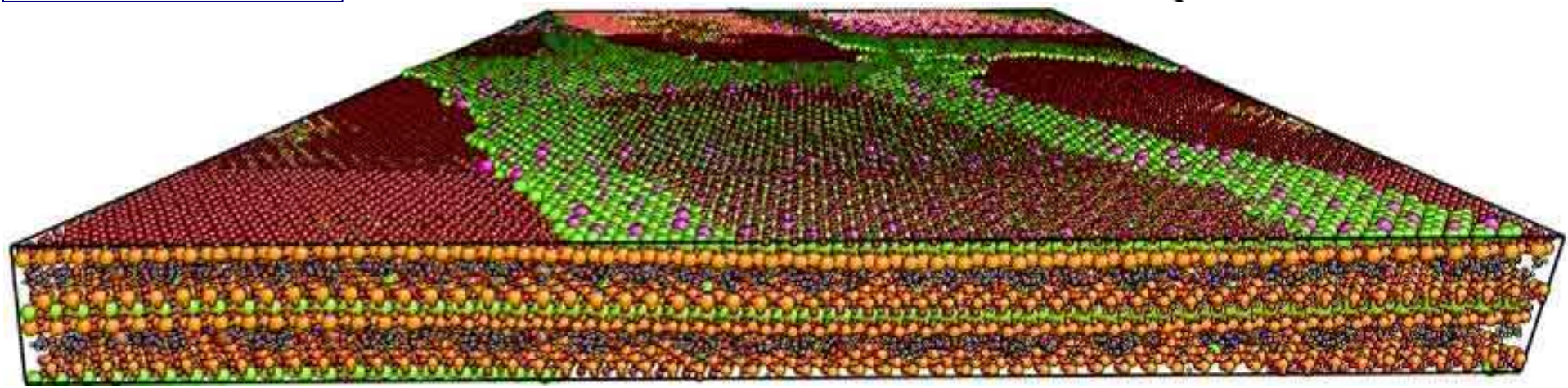
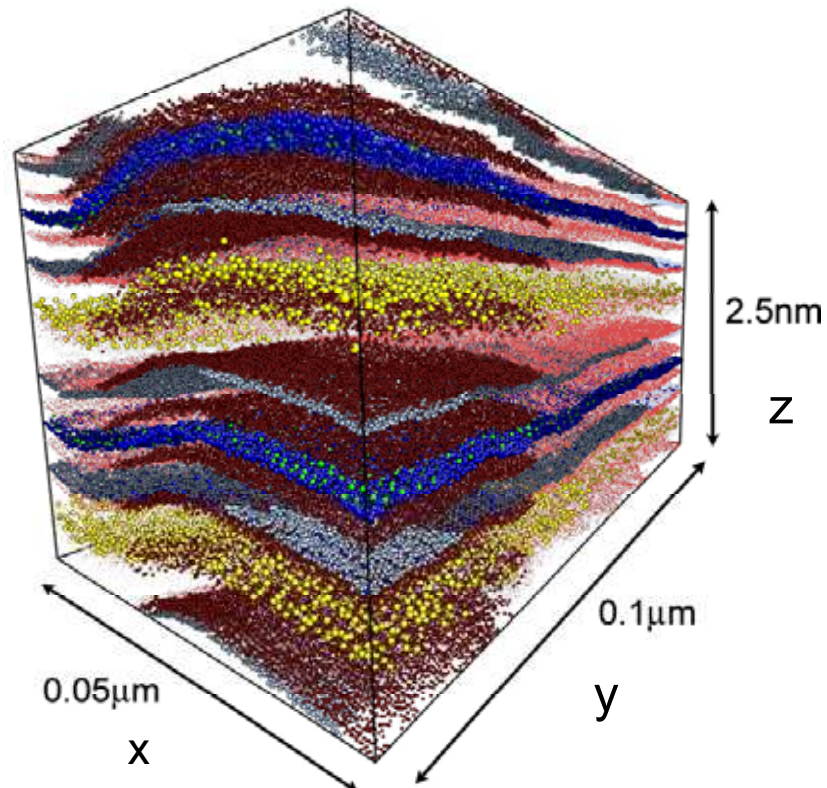
Наноккомпозиты

+ US TeraGrid/GridSAM

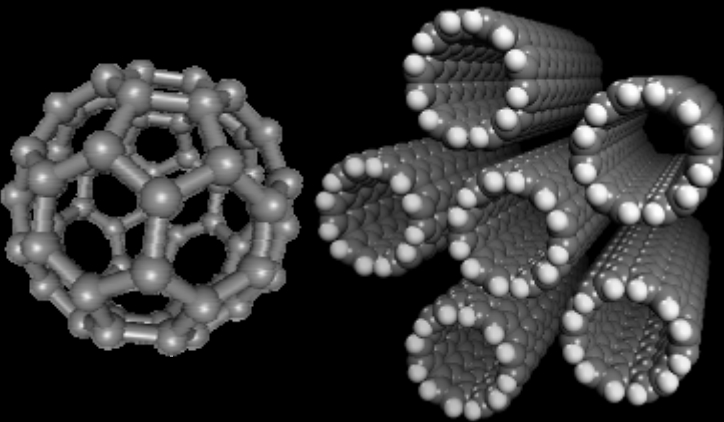
Алюмосиликат



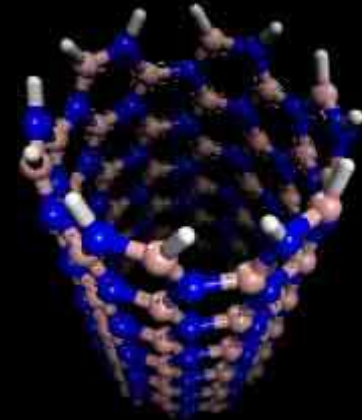
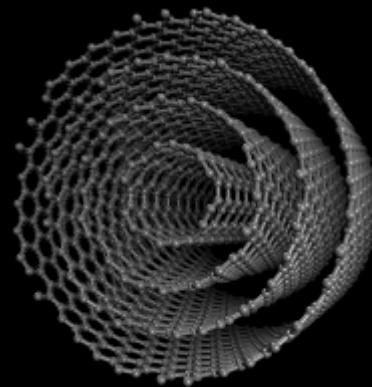
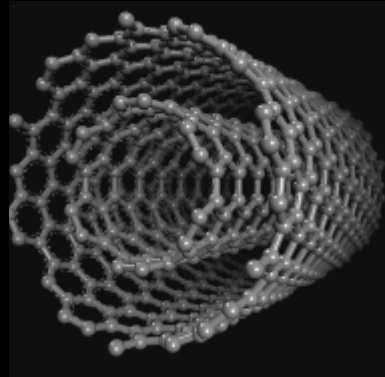
~10⁷ атомов



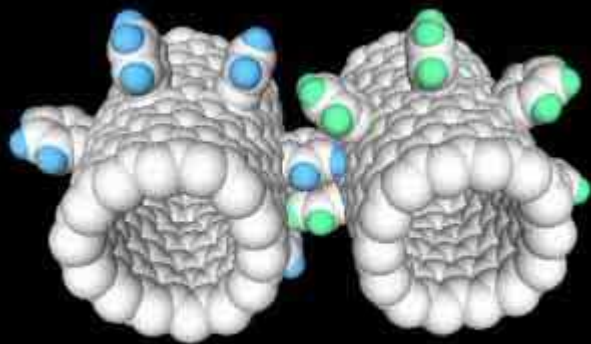
Молекулярные машины и моторы



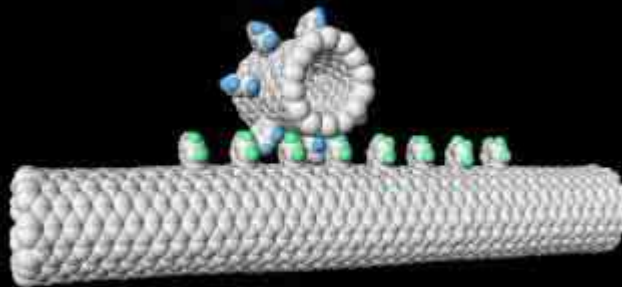
Фуллерены и нанотрубки



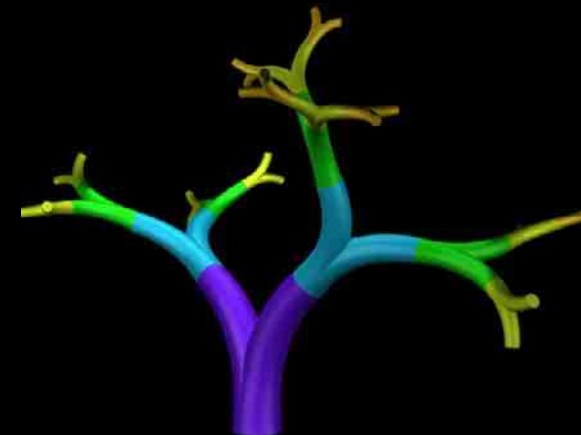
Boron-Nitride



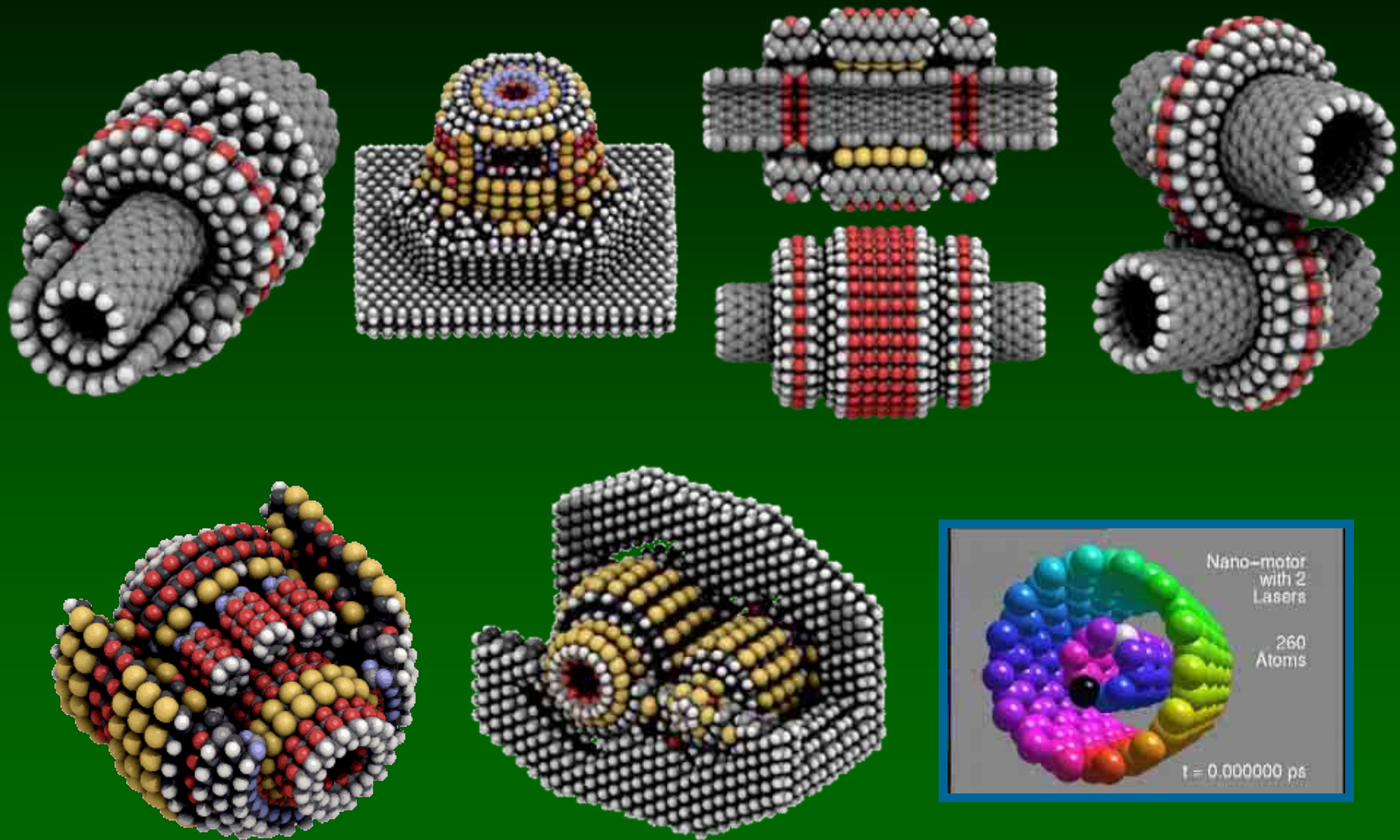
0.0 ps



10.0 ps



Молекулярные машины



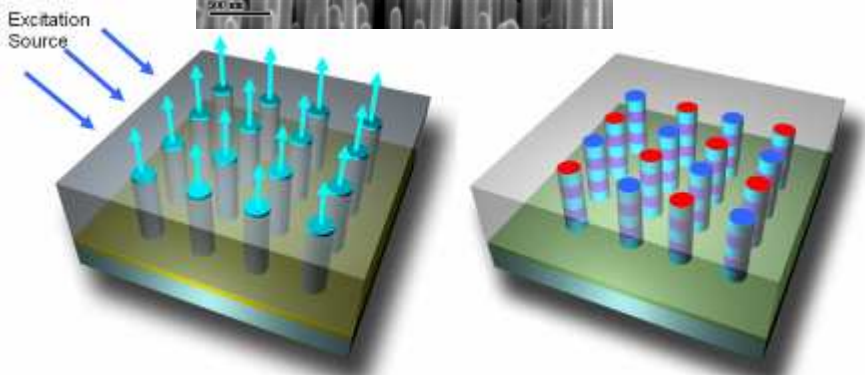
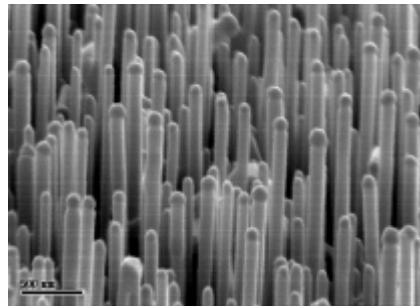
Nano-motor
with 2
Lasers

260
Atoms

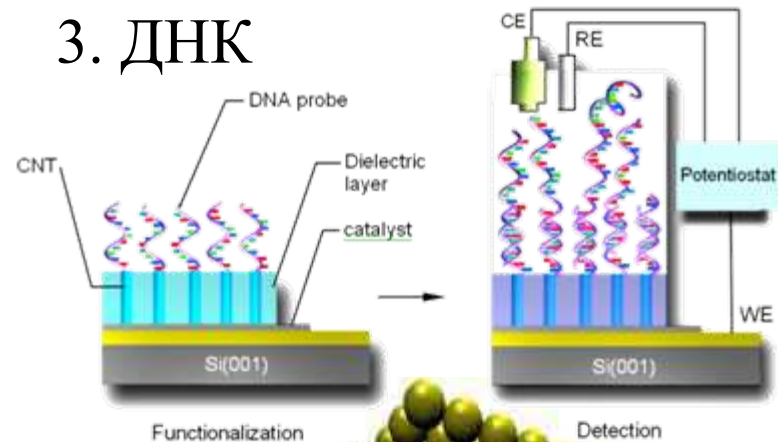
$t = 0.000000 \text{ ps}$

Нанопровода

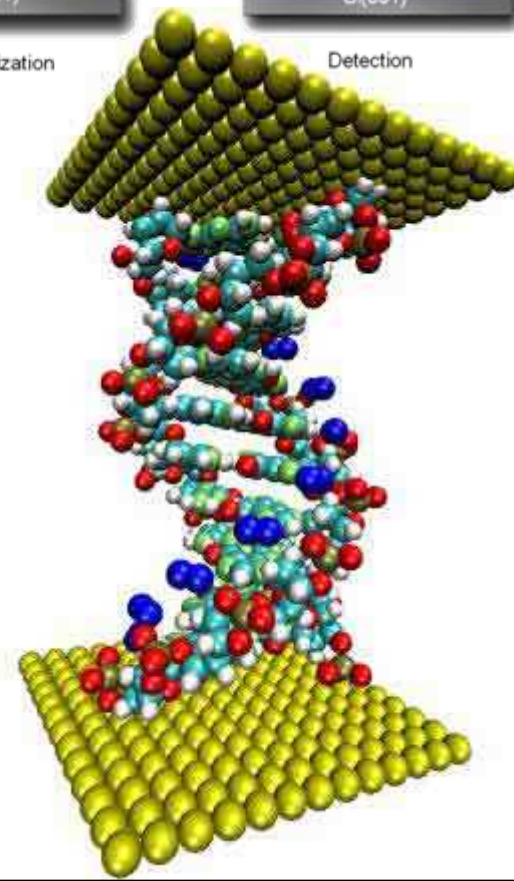
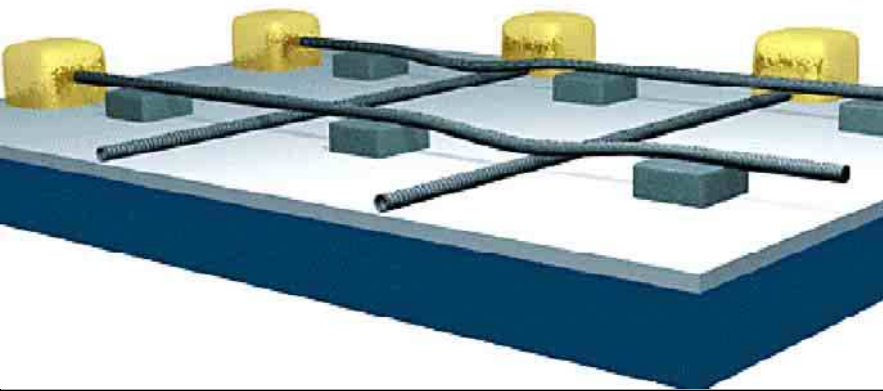
1. Оксиды металлов



3. ДНК



2. Нанотрубки

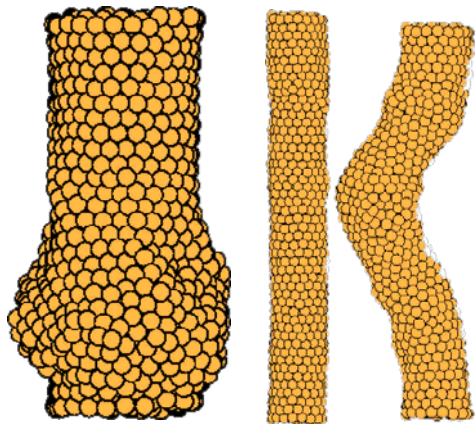
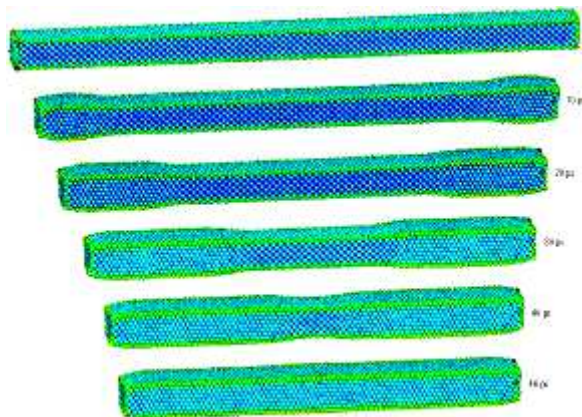




Нанопровода на основе ДНК

Металлические провода:

Большое поверхностное натяжение ведет к деформации и разрыву

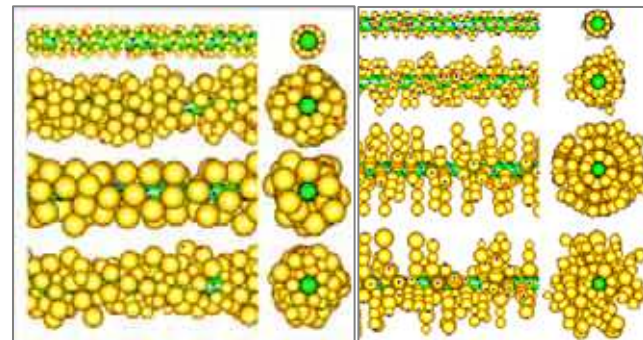


Альтернатива

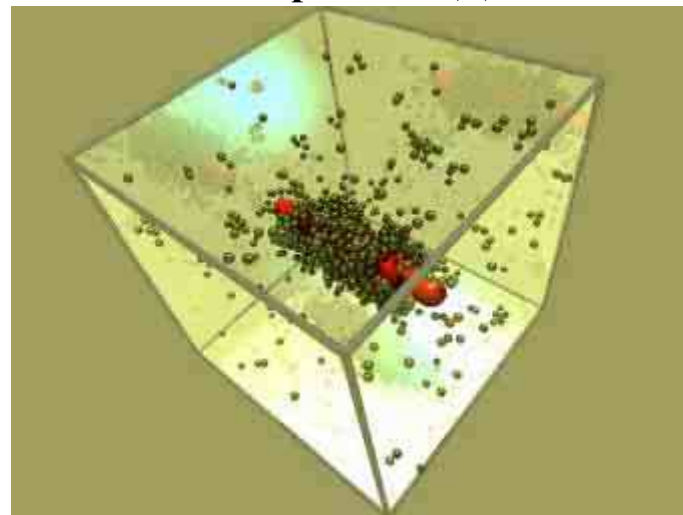


Металлизация ДНК:

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



Самосборка наночастиц золота на поверхности ДНК.

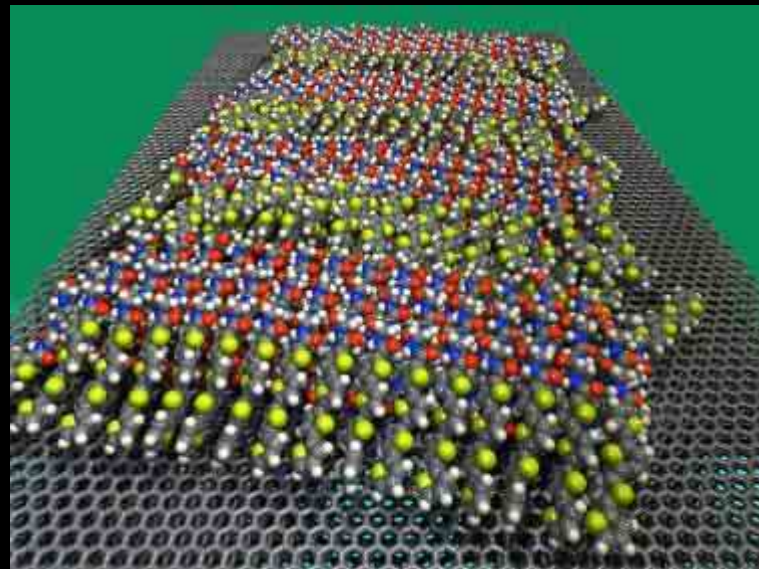
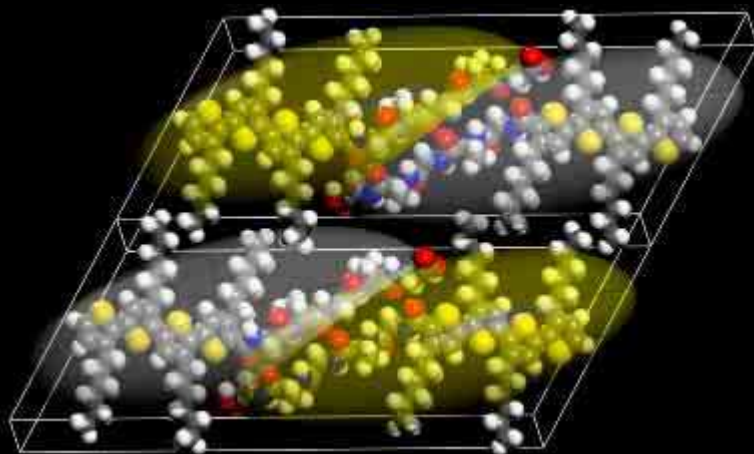
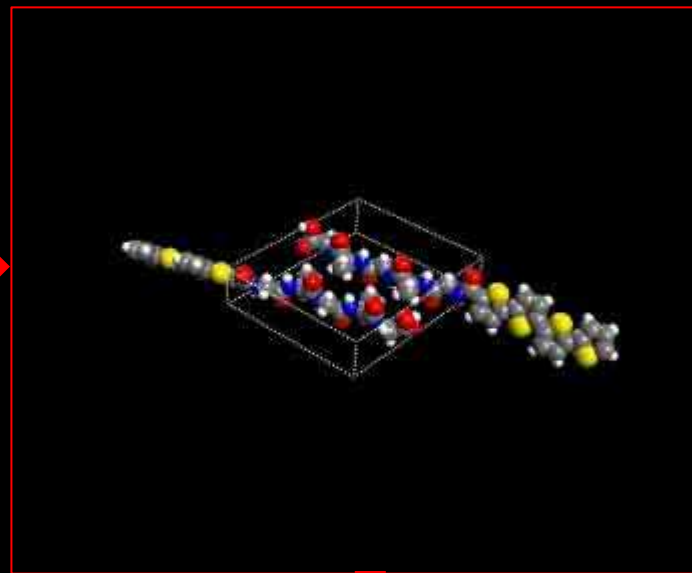


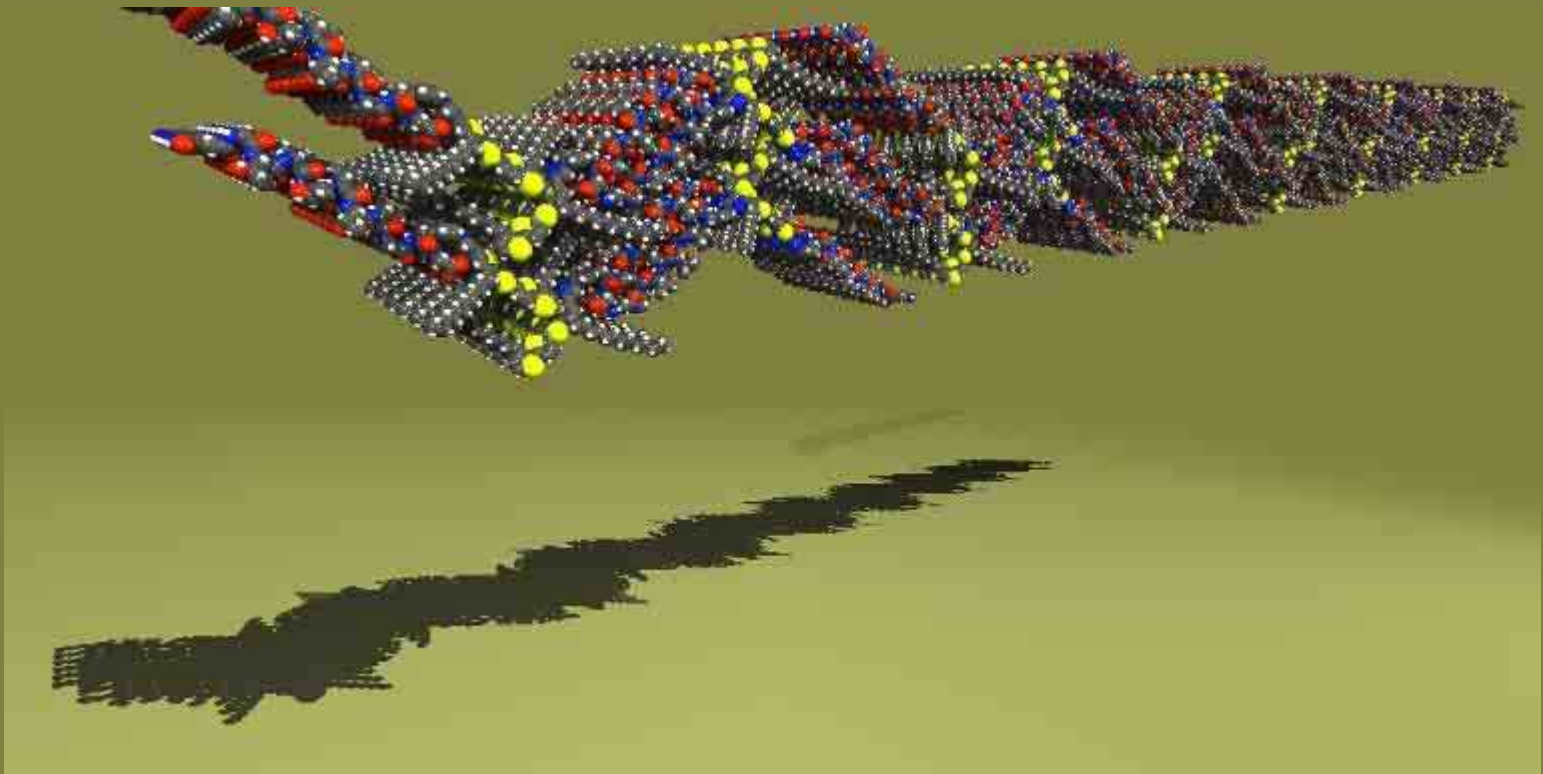
MD with many-body potential

Проблема самосборки молекул

Стратегия:

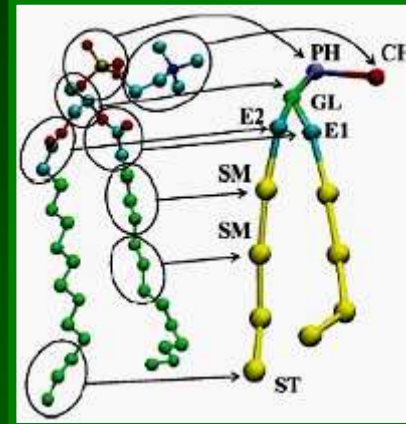
1. Предсказать кристалл.
2. Размножить кристалл.
3. МД моделирование.





Огрубленные модели (Coarse-graining)

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



- Оболочки [Shape-based Models, Patchy Particles, Granular Models].
- Дискретные решеточные модели.

Стохастическая молекулярная динамика



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

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

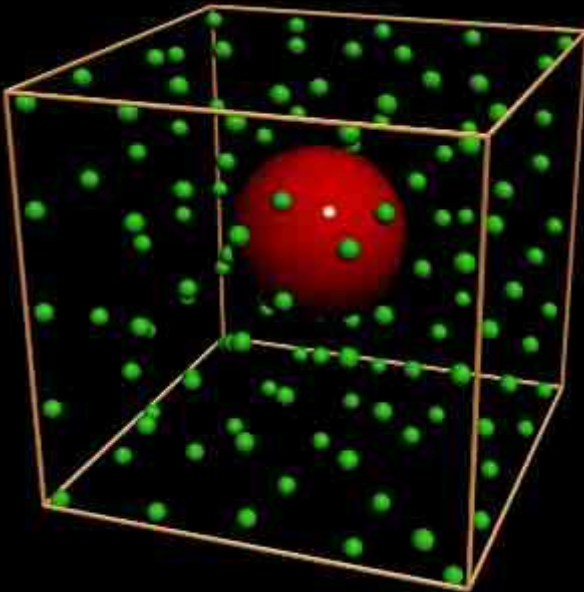
$$\langle \zeta(t) \rangle = 0 \quad \langle \zeta(t)\zeta(t') \rangle = \delta(t-t') \quad \gamma = \sigma^2 / 2k_B T$$

Ланжевенена динамика

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

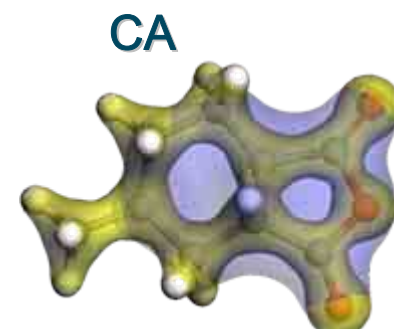
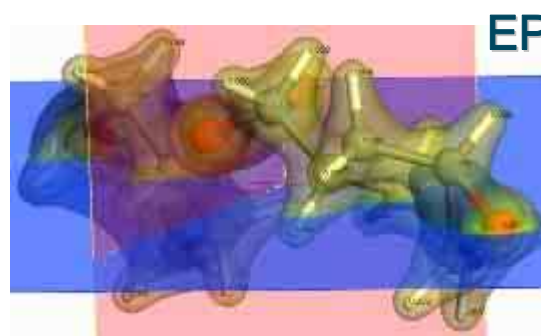
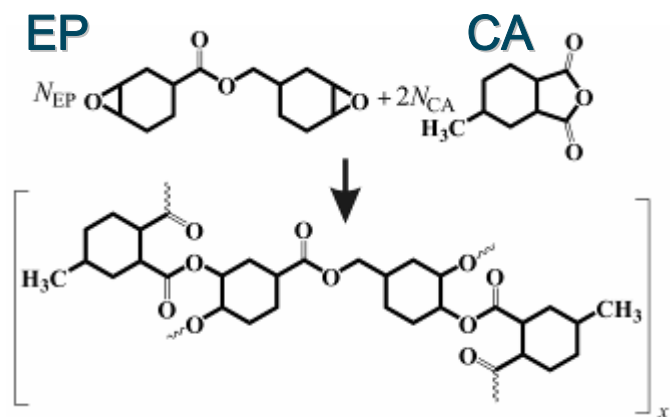
Броуновская динамика

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

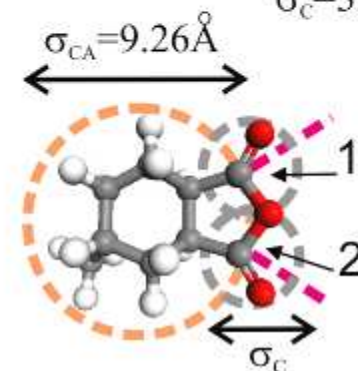
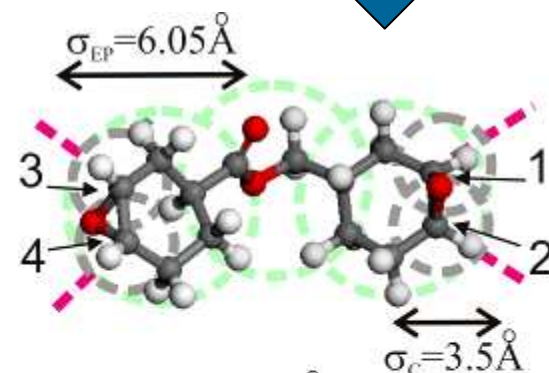


Огрубление модели (Coarse-Graining, CG)

Понижение числа степеней свободы

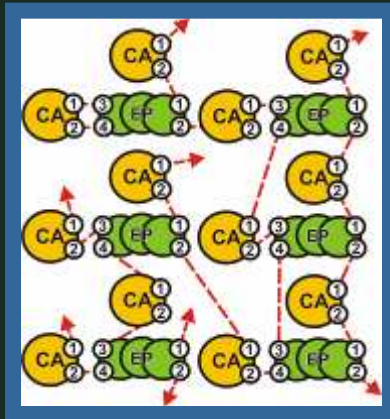


Mapping



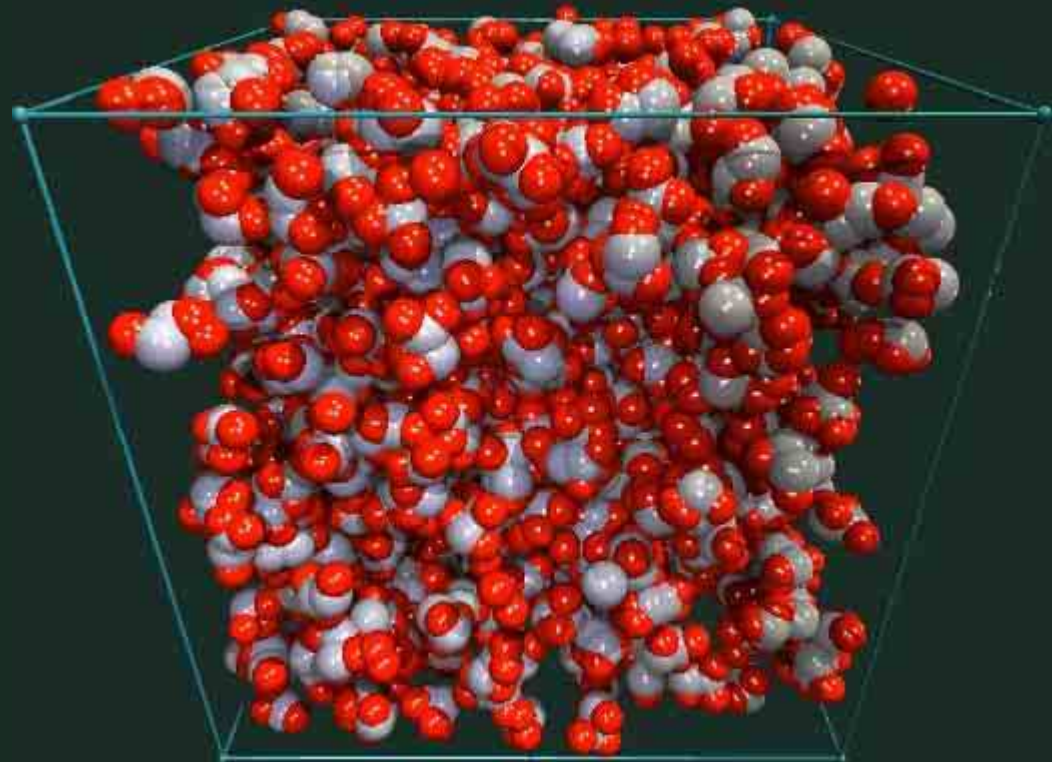
Модель полимеризации (химическая сетка)

Схема связей



Топология сетки

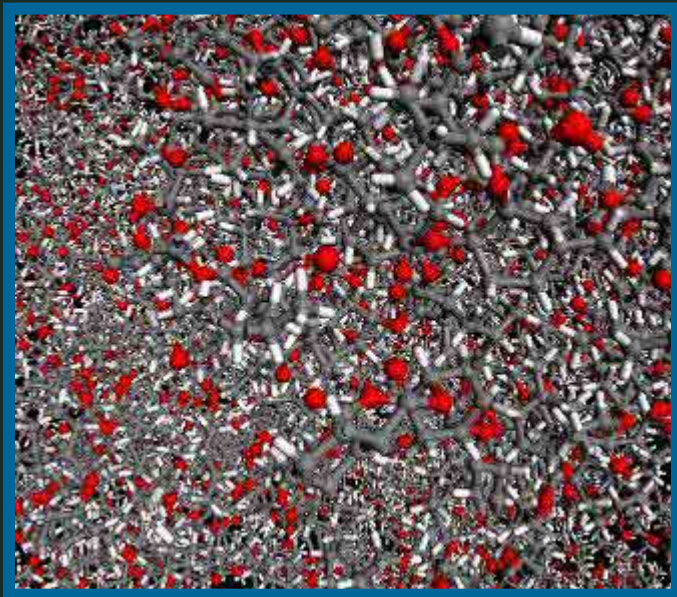
МК
→



↓

Reverse Mapping

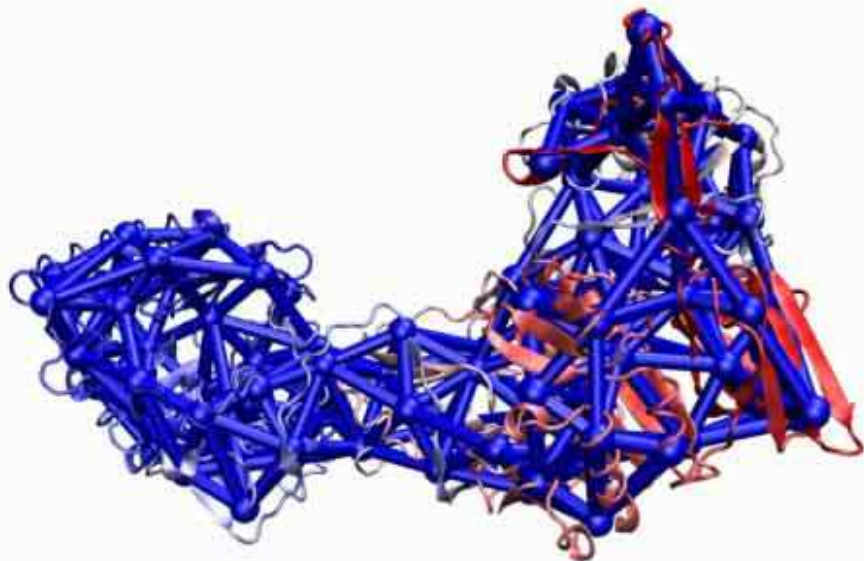
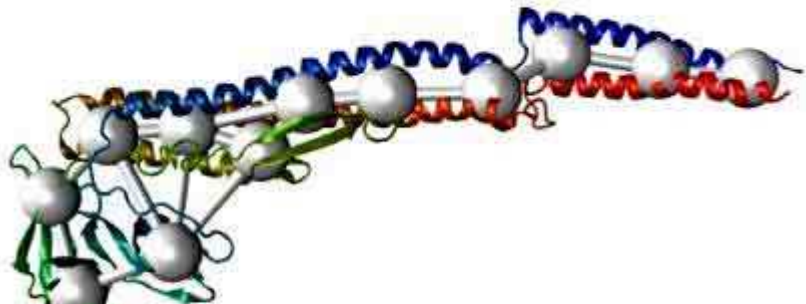
← МД



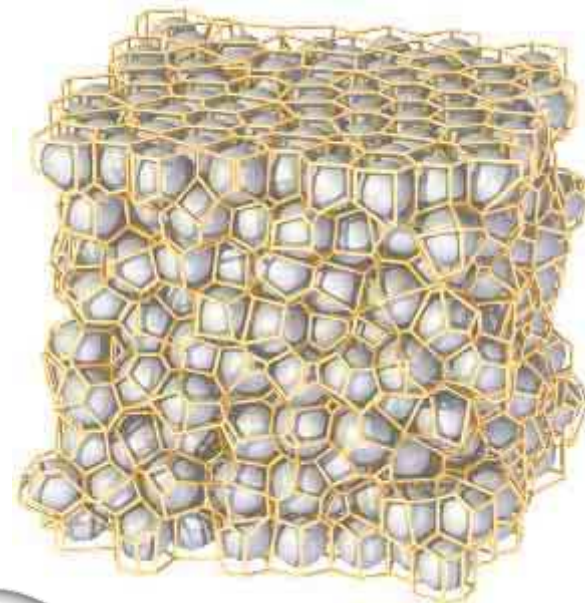
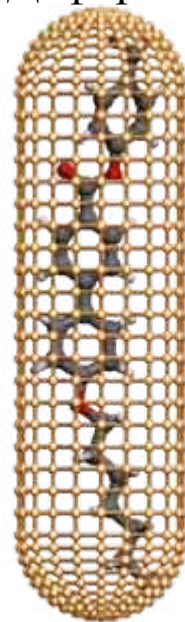
Шарниры и оболочки

Shape-based coarse-graining

Метод нейронных сетей



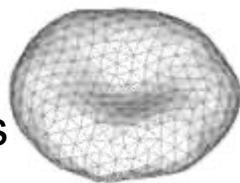
Деформируемые и жесткие оболочки



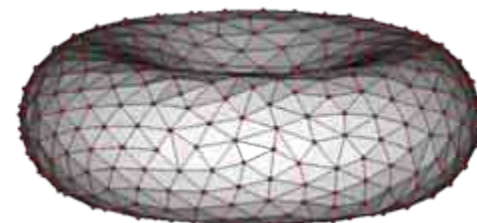
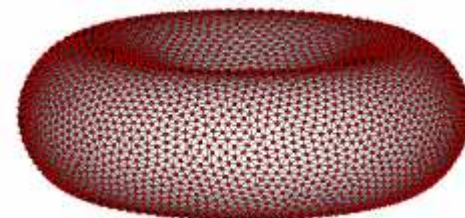
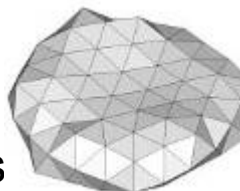
23867
points



500
points



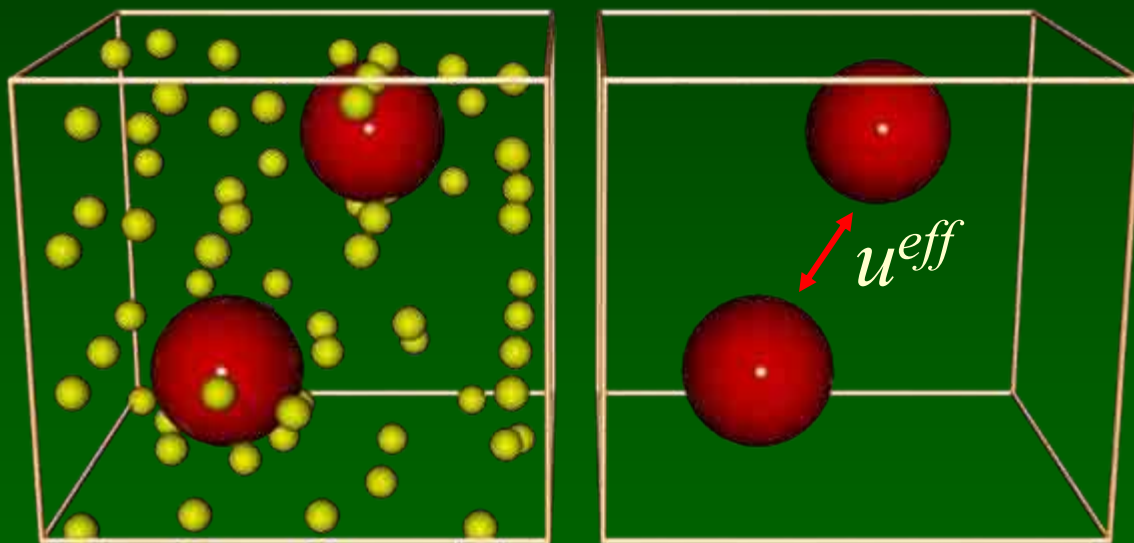
100
points



Как определить взаимодействия для CG-модели ?

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

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

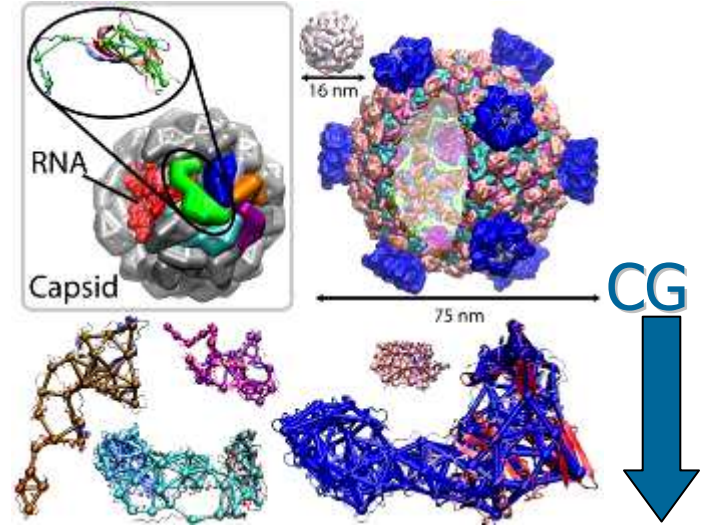
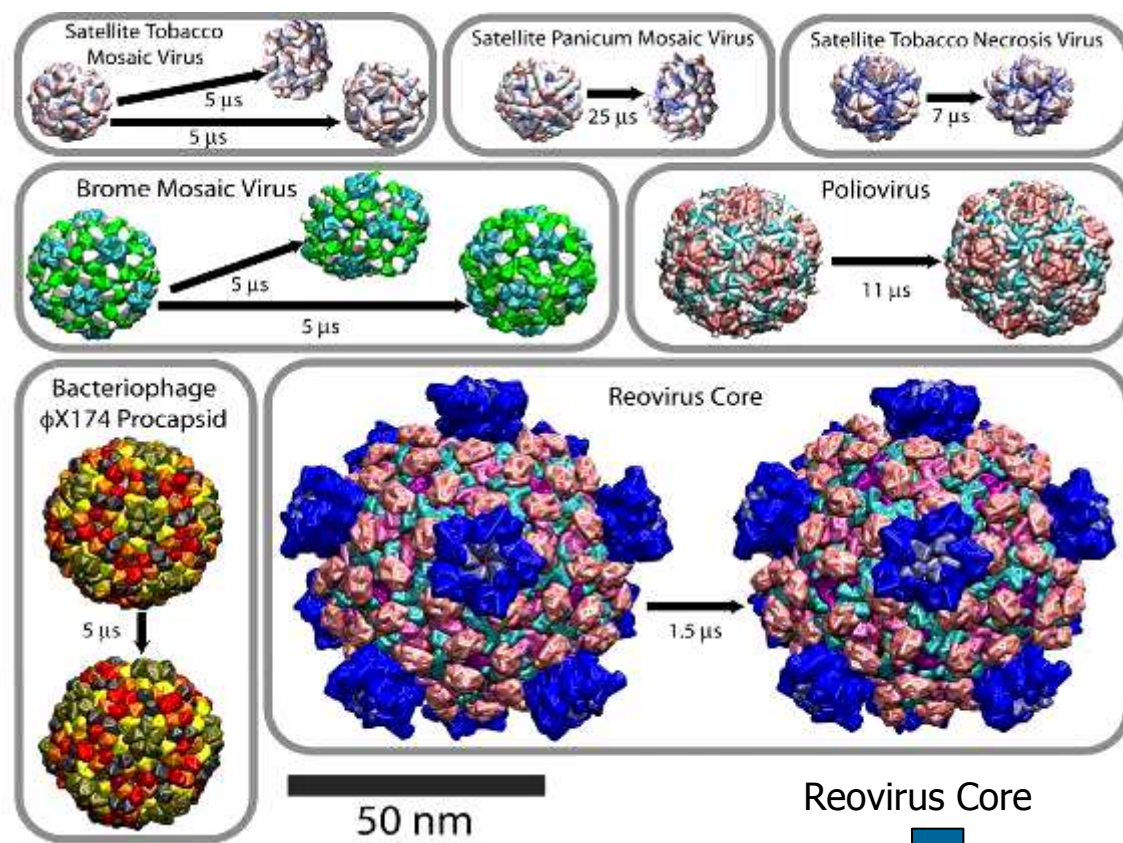


Итеративная
Больцмановская
инверсия

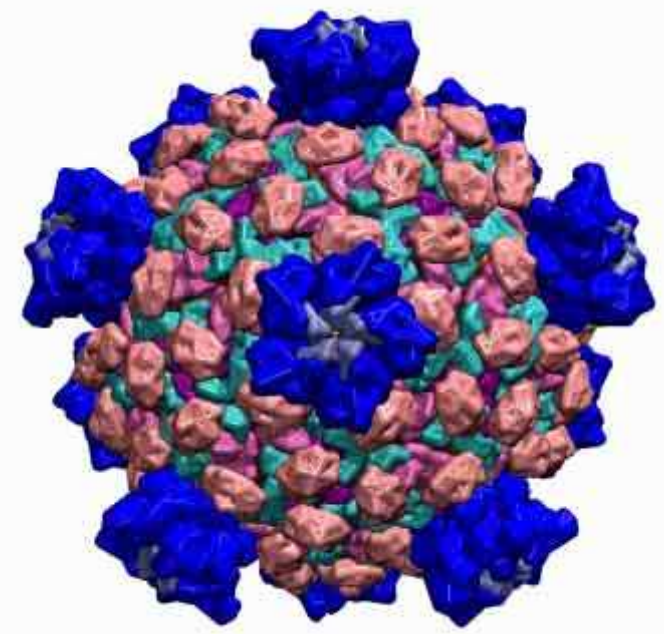


$$u_{i+1}^{eff} = u_i^{eff} + kT \ln \left(\frac{g(R)_{meso-scale}^i}{g(R)_{atomistic}} \right)$$

Вирусы: CG Молекулярная динамика

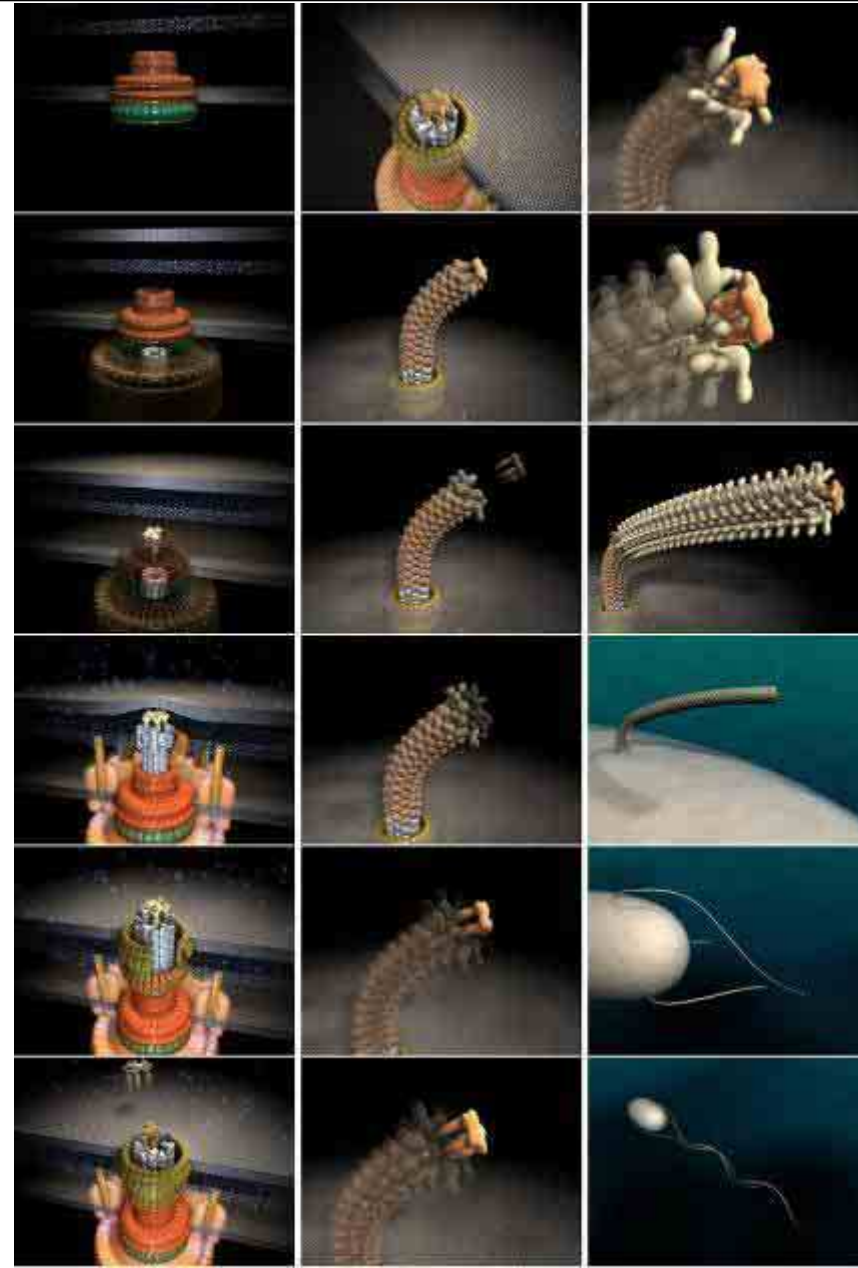
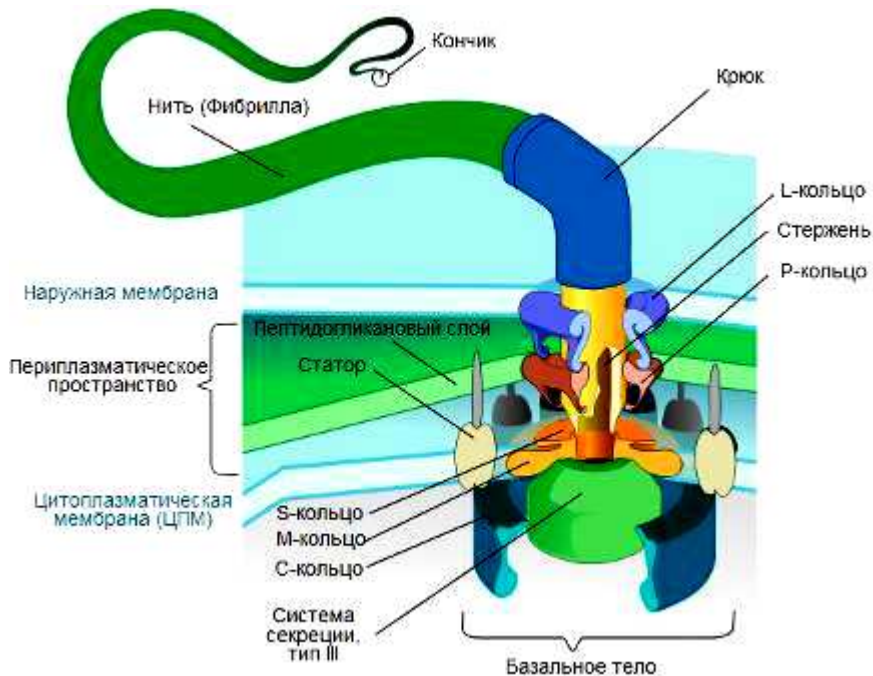


CG-MD

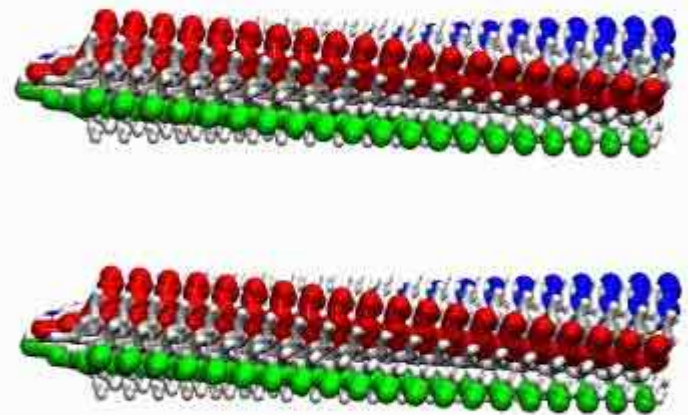
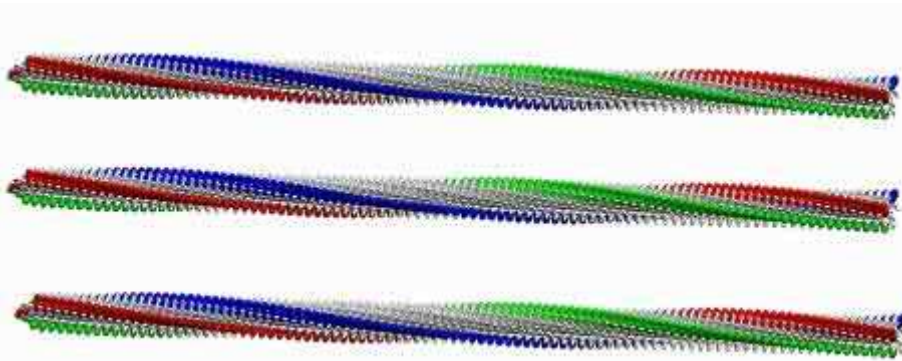
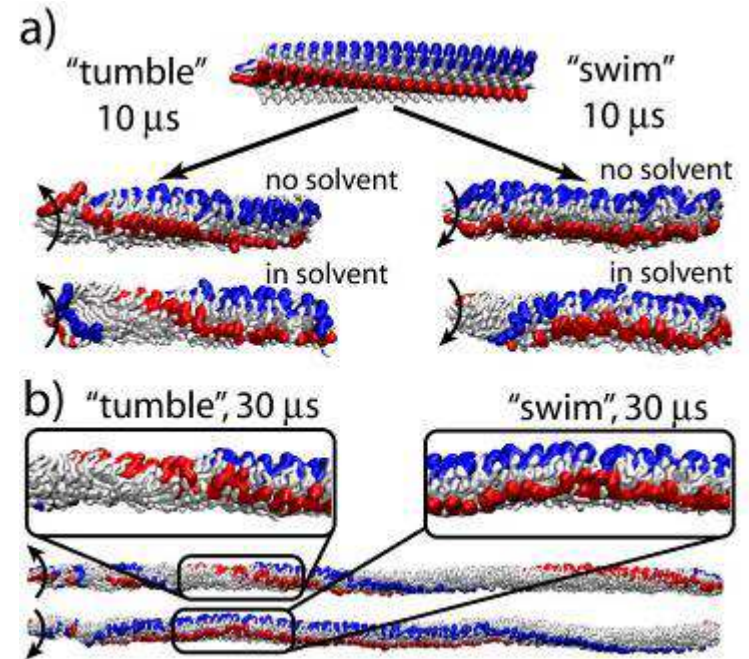
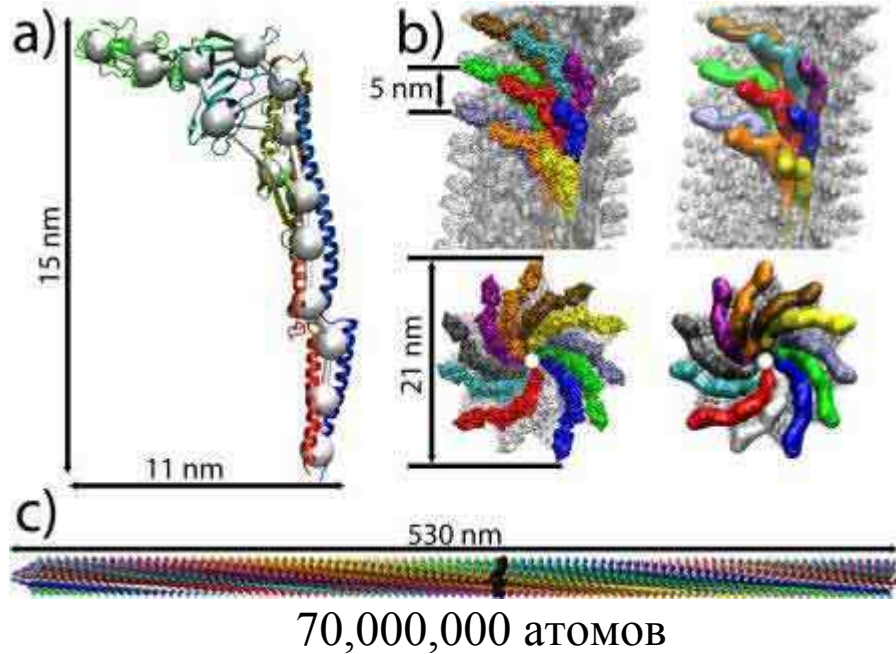


Бионаномотор (Flagellum)

Флагеллум - молекулярный мотор (наномашина) используемый бактериями для продвижения через среду. Бактериальный flagellum это спиральное волокно которое вращается как "навесной мотор".



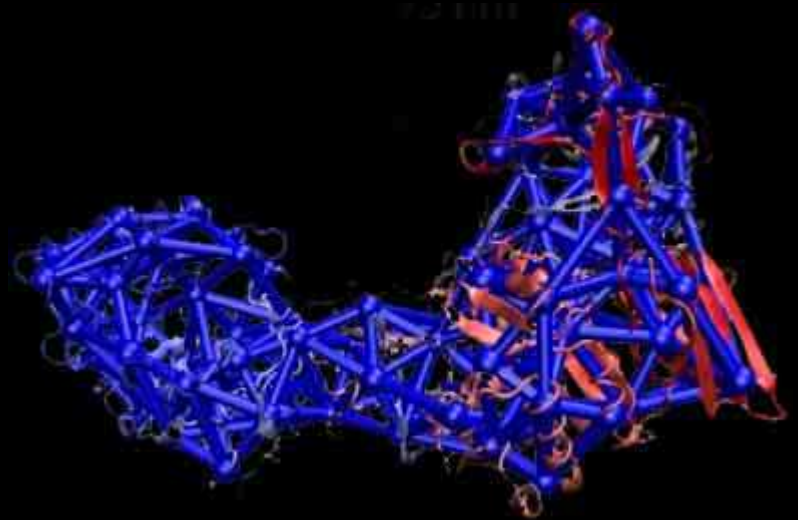
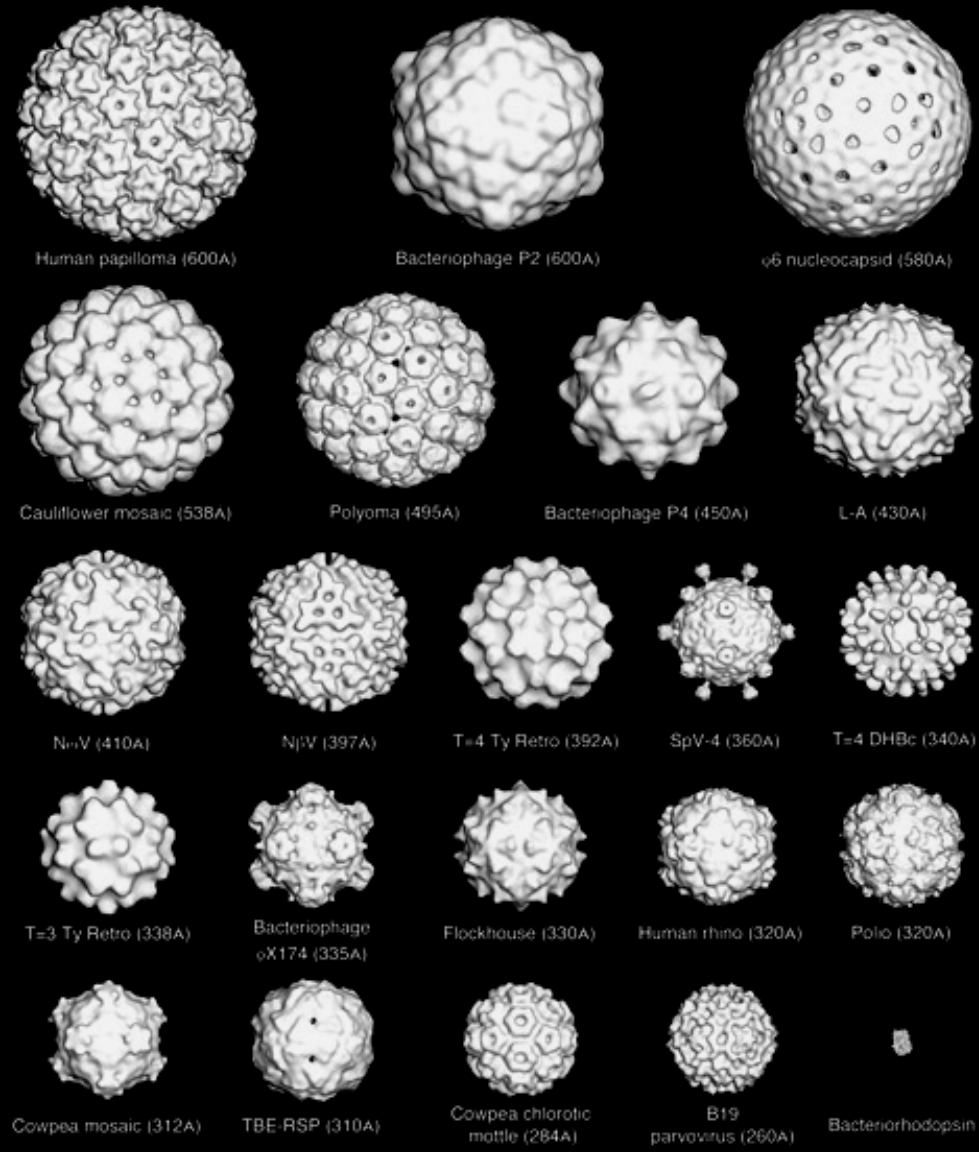
Flagellum: CG Молекулярная динамика



Процессы самосборки

Огрубленные модели (Shape-Based Coarse Graining)

Оболочки вирусов (капсиды)

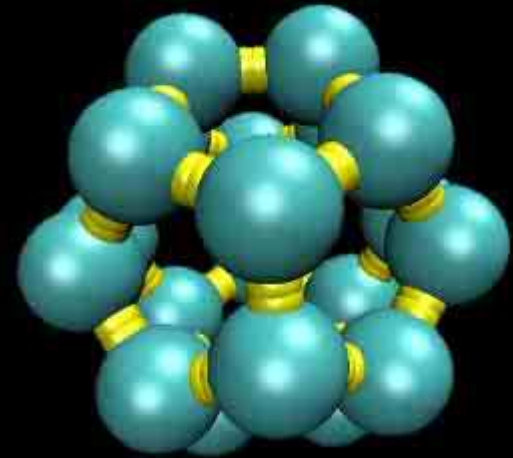
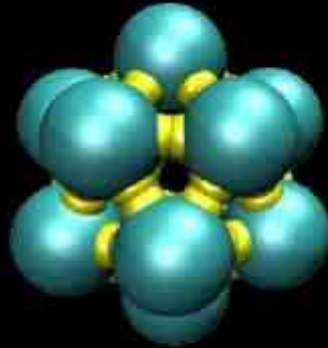


Процессы самосборки

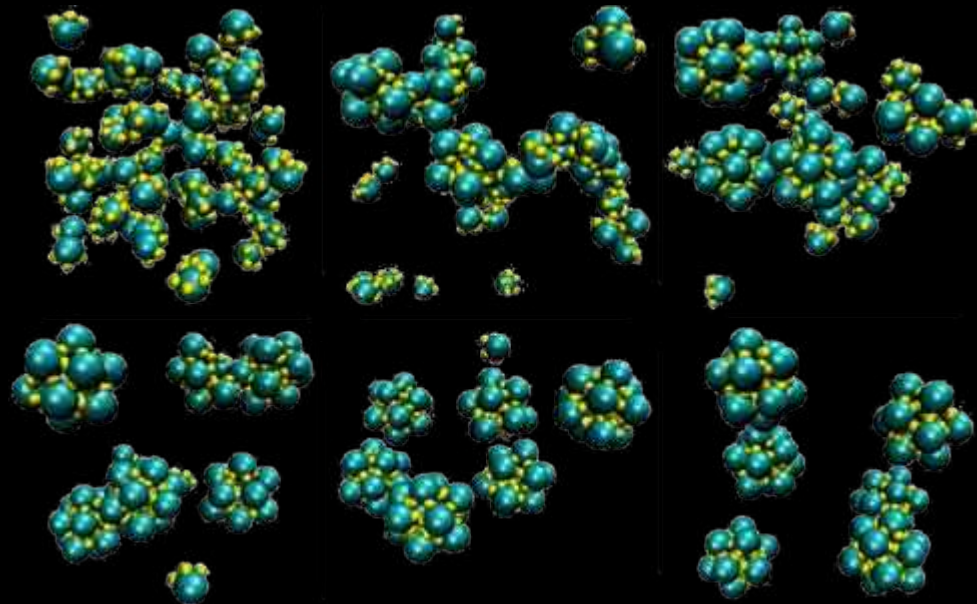
Огрубленные модели (Pachy Particles – "Пятнистые частицы")



12 >

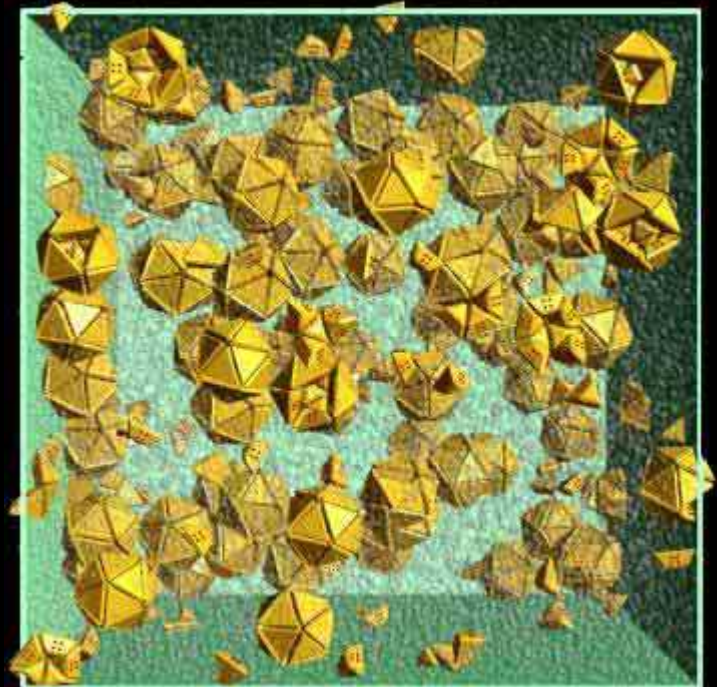
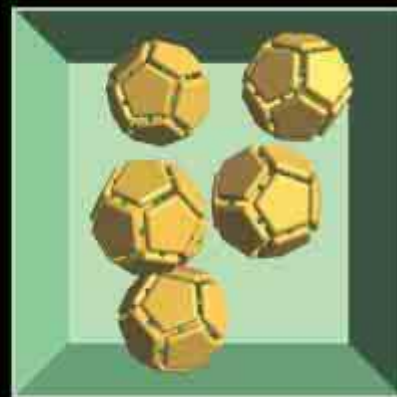
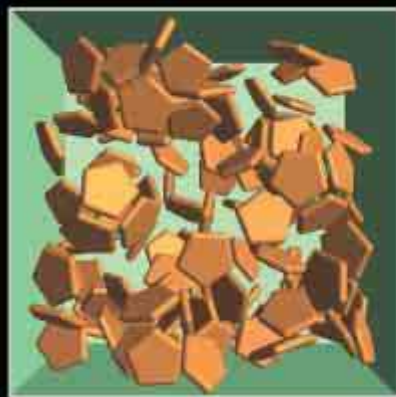
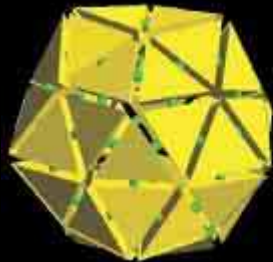
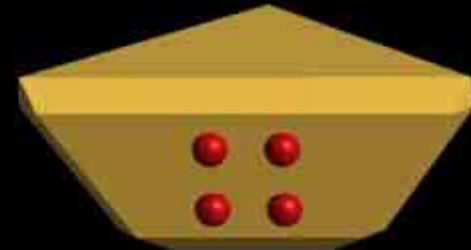
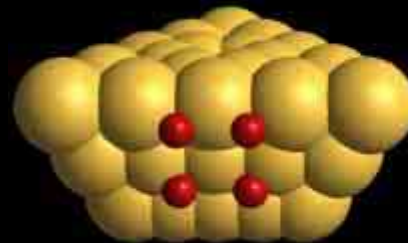
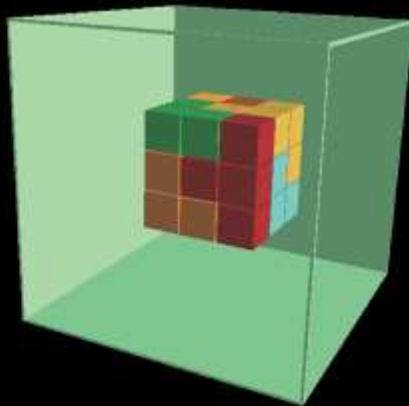


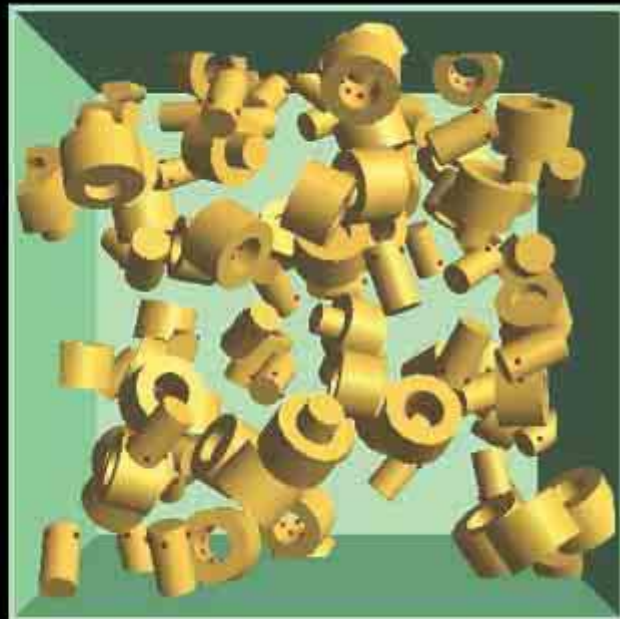
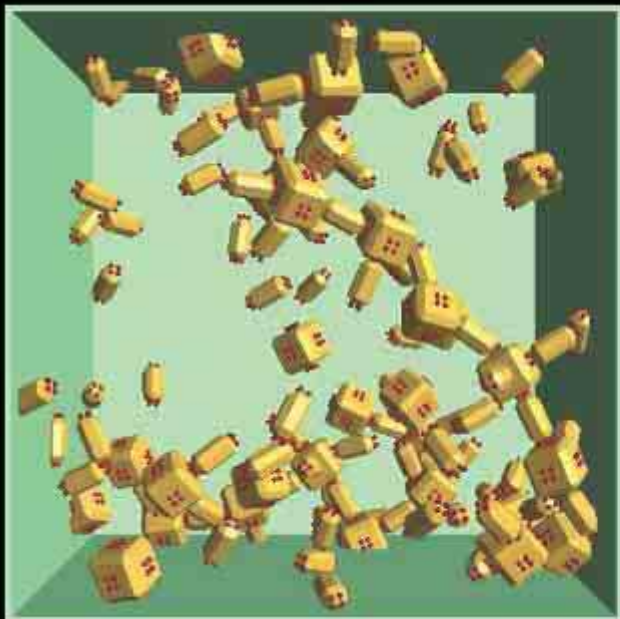
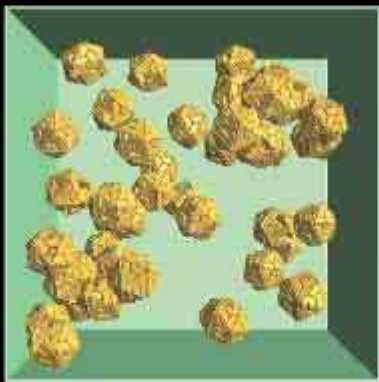
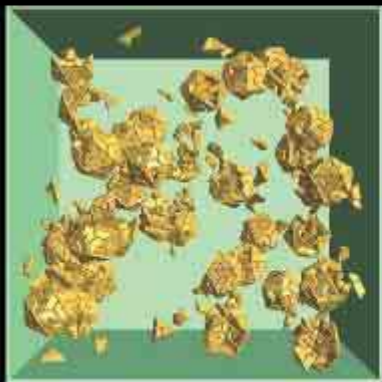
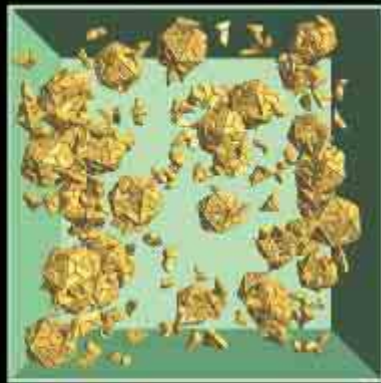
Pachy Particle



Процессы самосборки

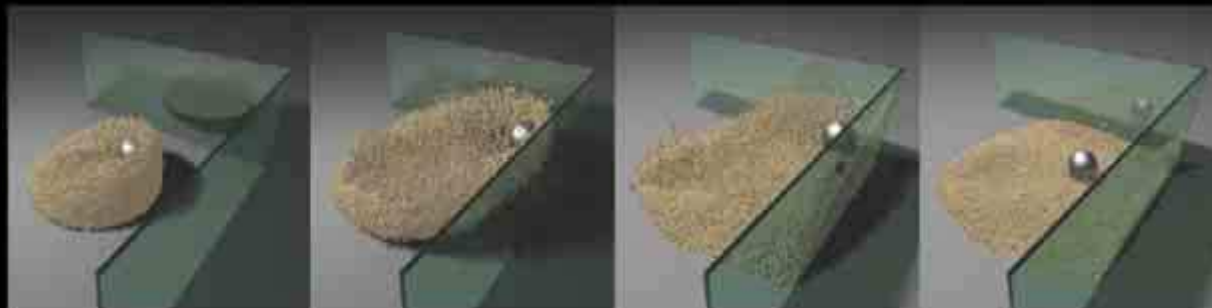
Огрубленные модели (Patchy Particles)





Гранулярные модели

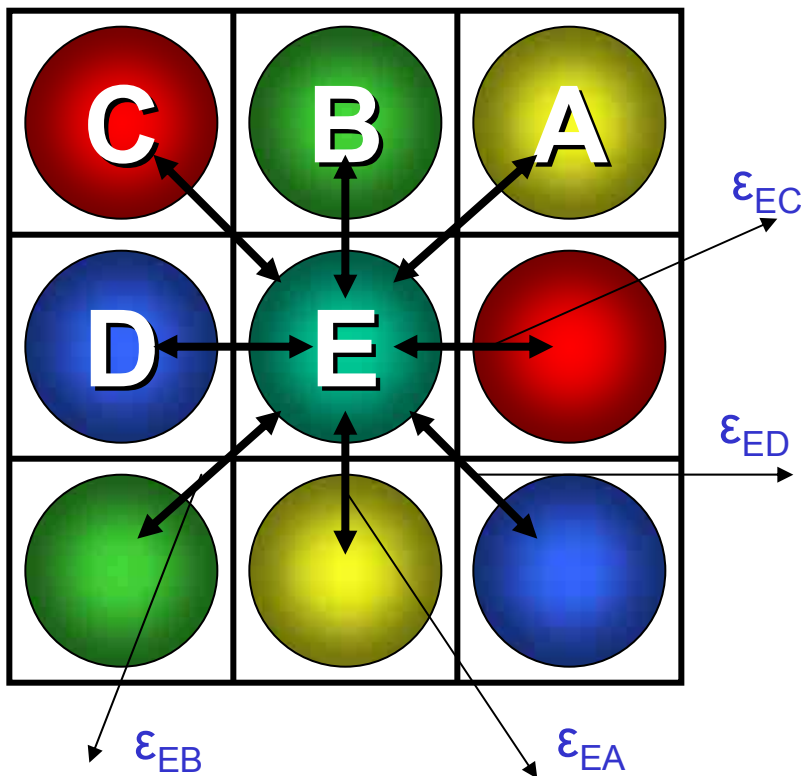
- Материалы, состоящие из макроскопических гранул
- Песок, снег, гравий, крупа и орешки
- Поведение управляется макроскопическими силами
- Трение, гравитация, форма частиц



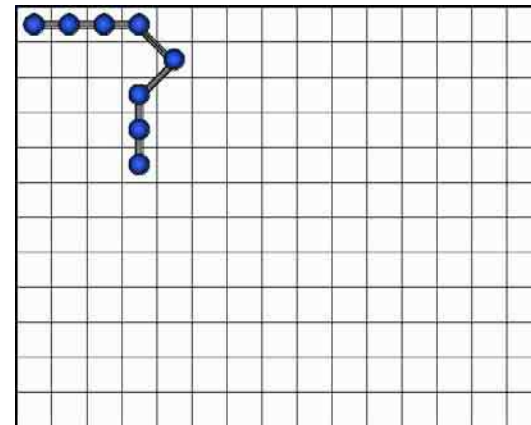
Решеточные (дискретные) модели

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

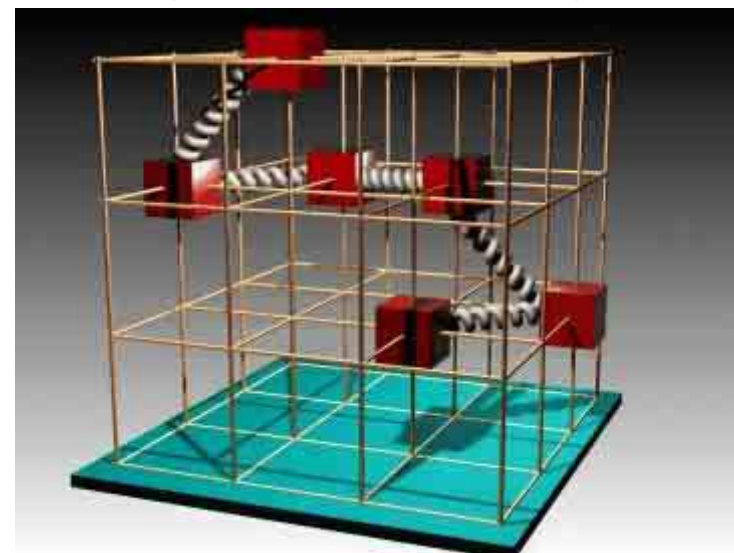
$$E = N_{AA} \varepsilon_{AA} + N_{BB} \varepsilon_{BB} + N_{AB} \varepsilon_{AB}$$



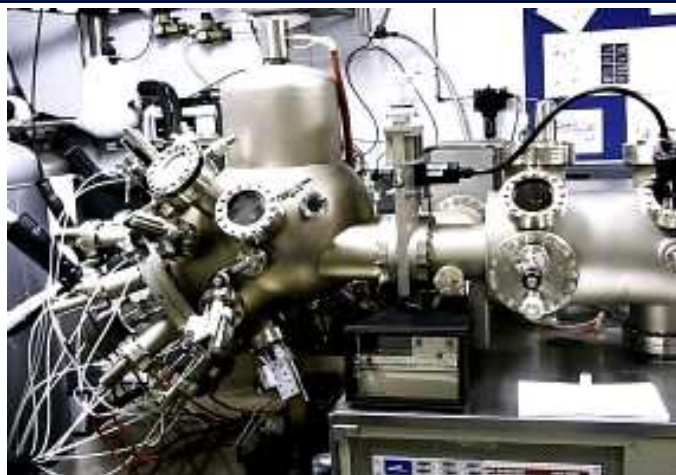
"Рептационная" модель



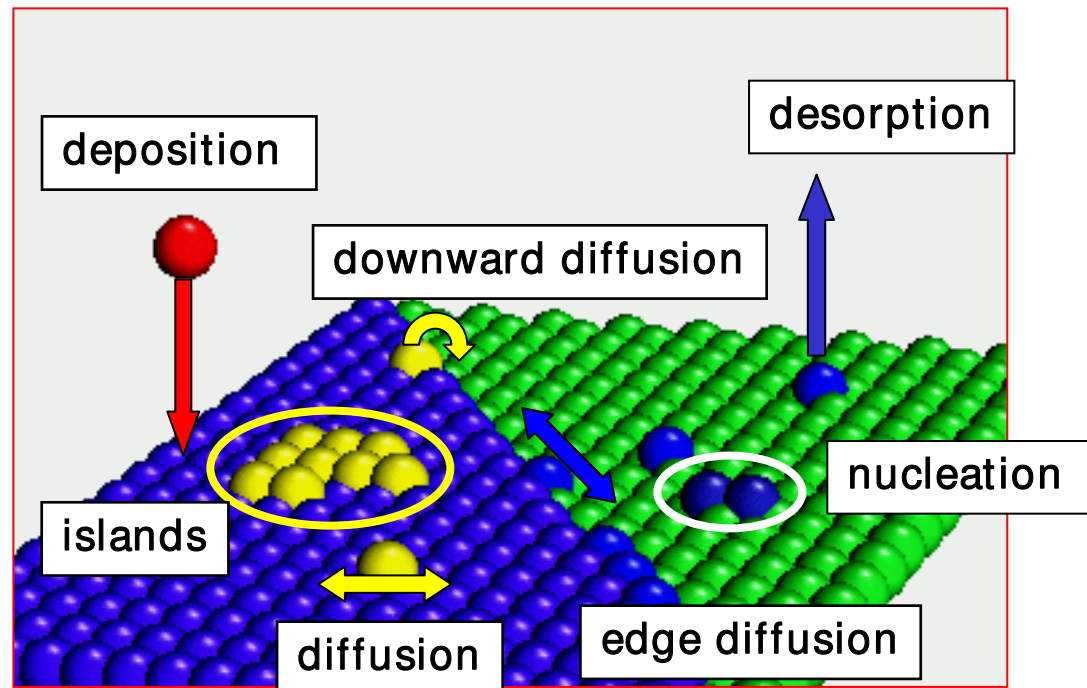
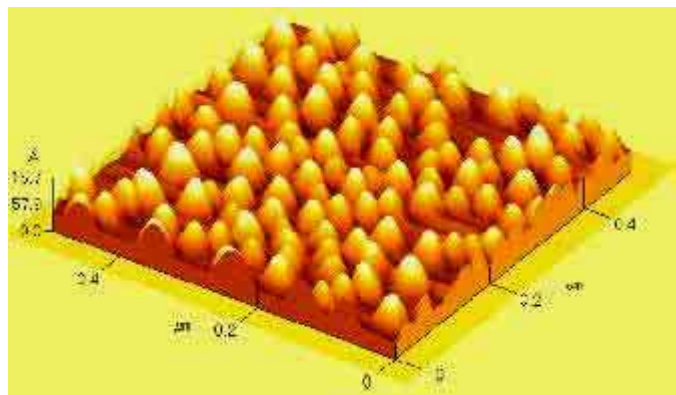
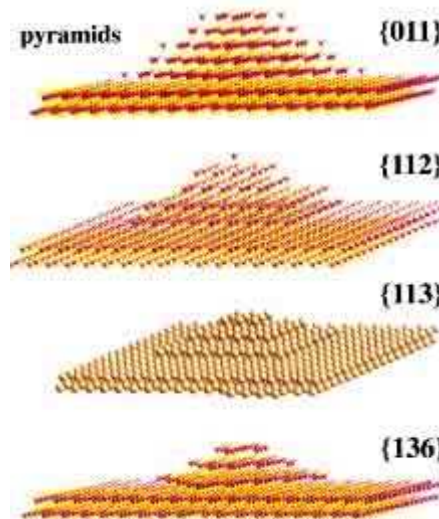
Цепь с "флуктуирующими" связями (bond fluctuation model)



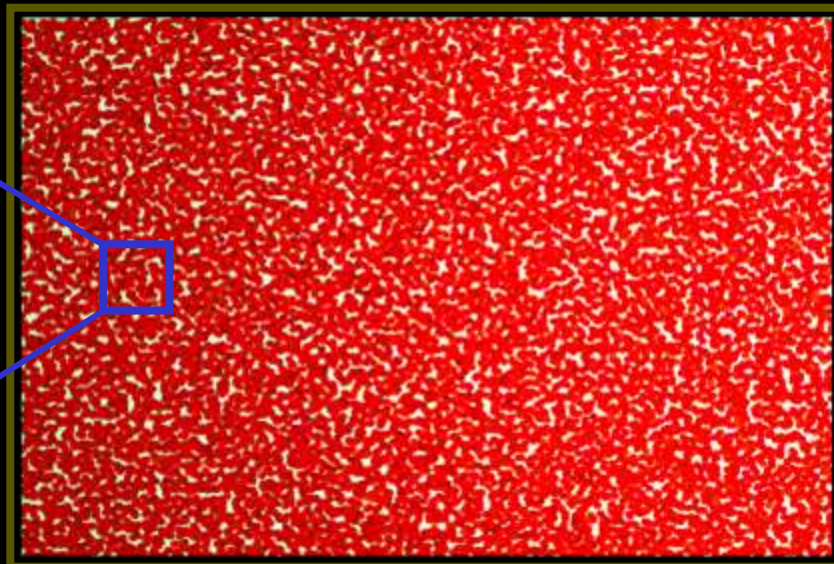
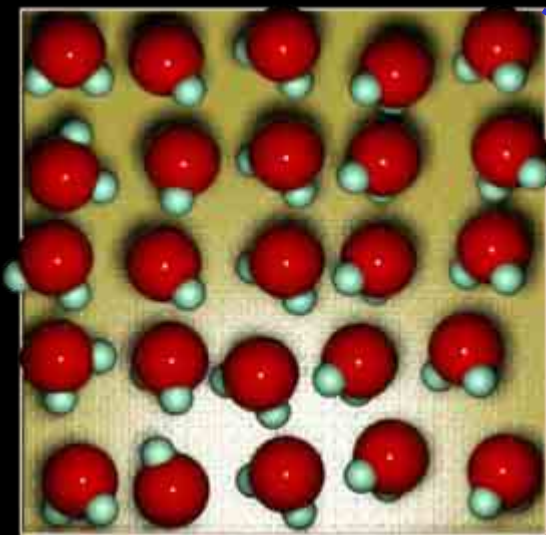
Квантовые точки (Nanodots)



Синтез полупроводящих наноструктур



Диссипативная динамика частиц (DPD)



Свойства DPD частицы

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

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

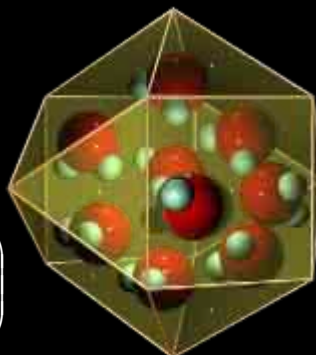
$$M_k = \sum_i \psi_k(\mathbf{x}_i) m$$

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

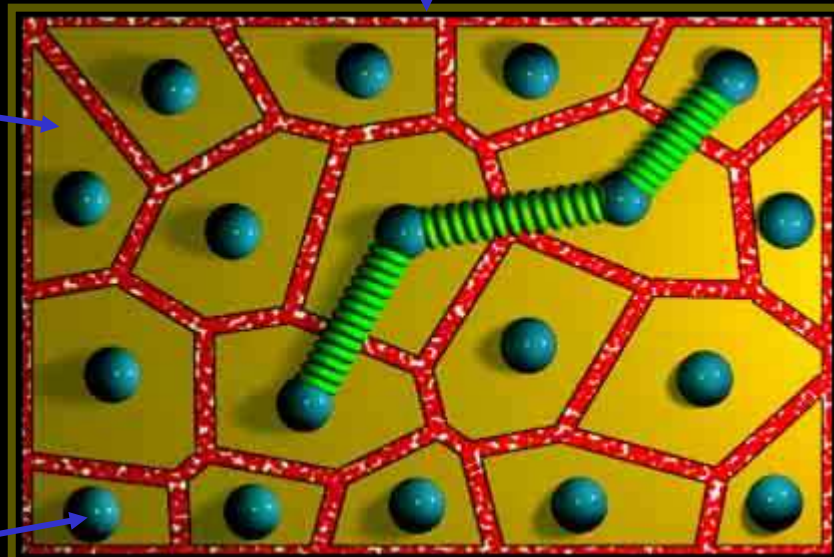
$$\frac{1}{2} M_k V_k^2 + U_k = \sum_i \psi_k(\mathbf{x}_i) \left(\frac{1}{2} m v_i^2 + \sum_{j < i} U_{MD}(\mathbf{r}_{ij}) \right)$$

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

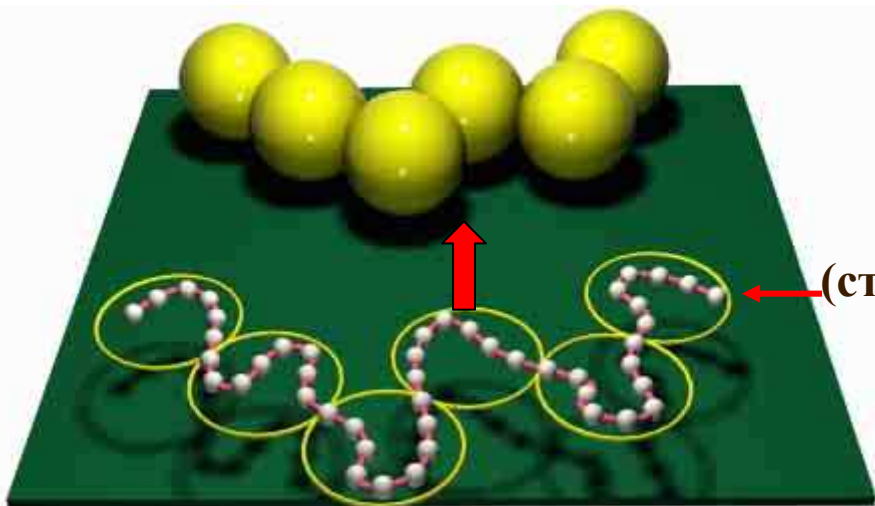
Многогранник
Вороного



DPD-частица

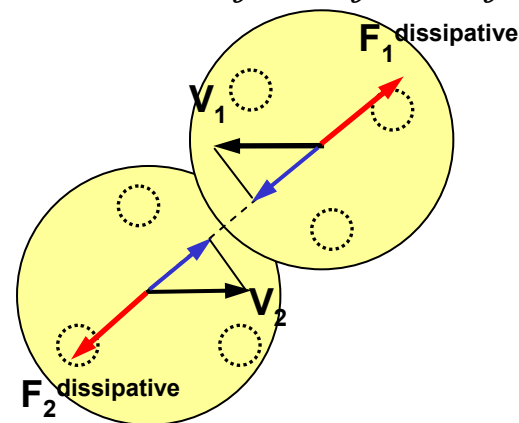


Диссипативная динамика частиц (DPD)



"Блоб"
(стат. сегмент)

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



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

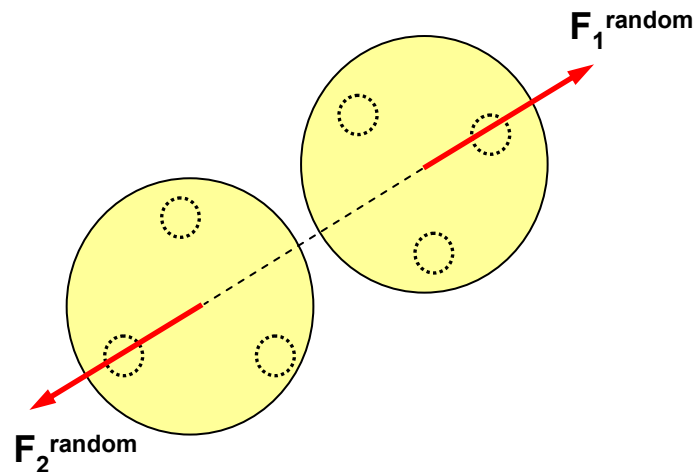
$$\mathbf{F}_{ij}^C = a_{ij} \omega(r_{ij}) \mathbf{r}_{ij}$$

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

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

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

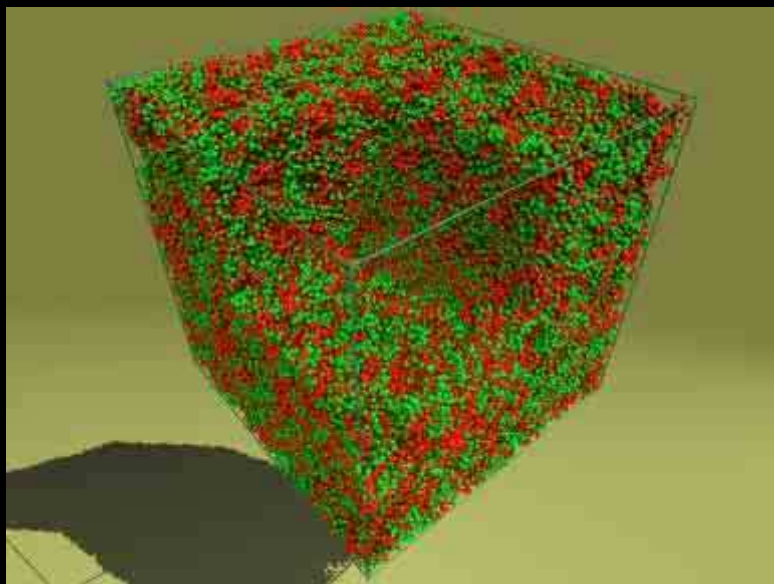
$$\mathbf{F}_{ij}^R = \sqrt{2k_B T \gamma \xi_{ij}} \omega(r_{ij}) \mathbf{r}_{ij}$$



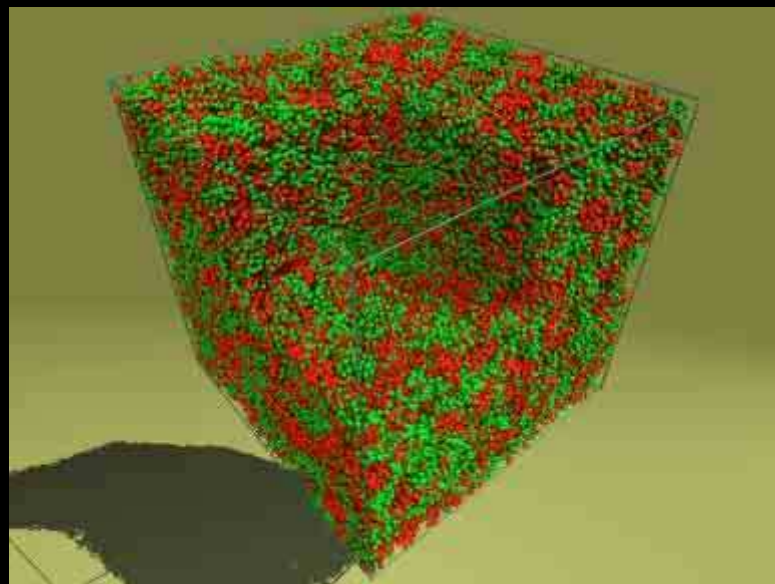
Самоорганизация полимерных наноструктур: Урок № 1

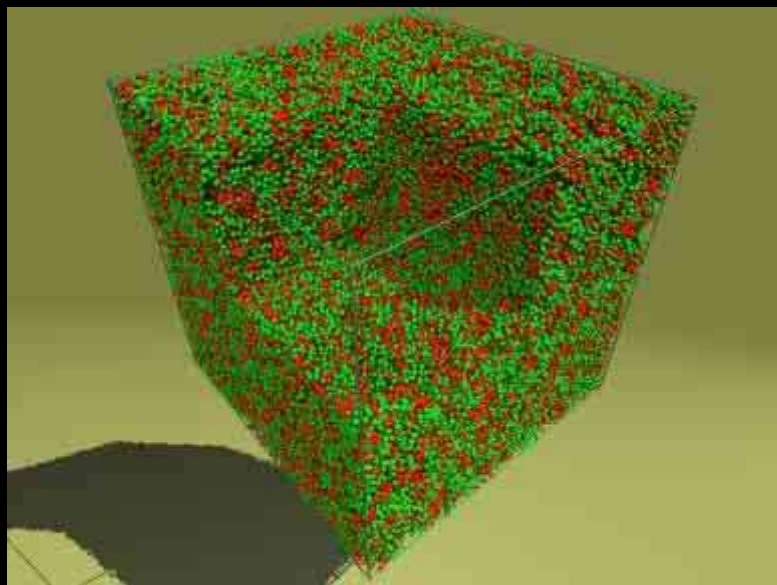


Микрофазное разделение:
Масштаб наноструктур ~10-100 нм



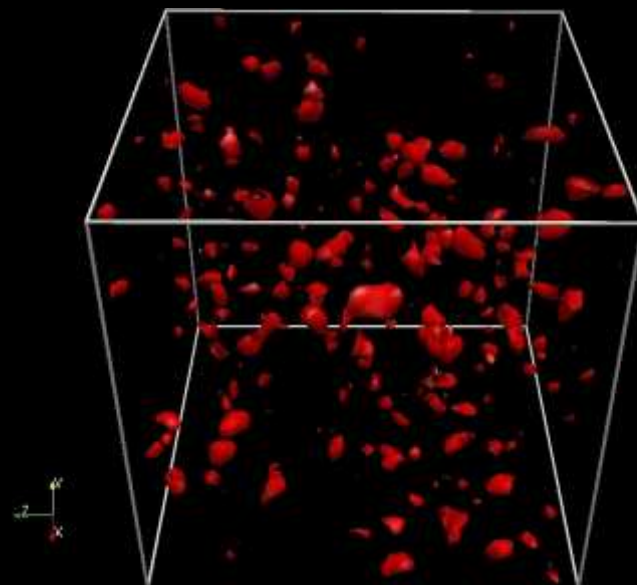
100 нм





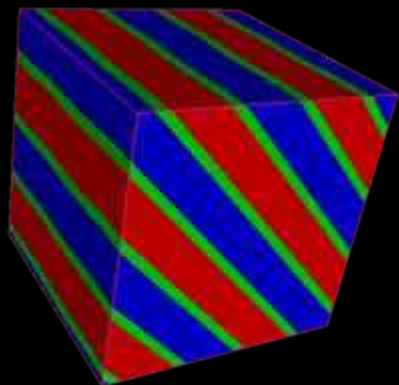
Частицы

GYR

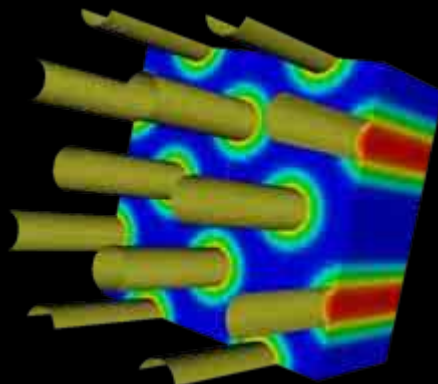


Полевое представление

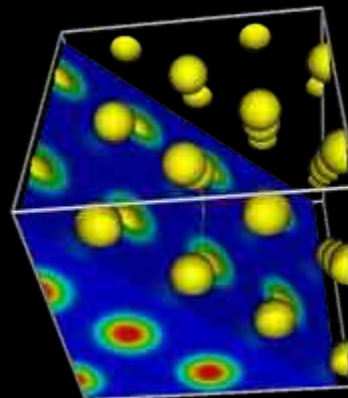
Дизайн полимерных наноструктур: Красота Наномира



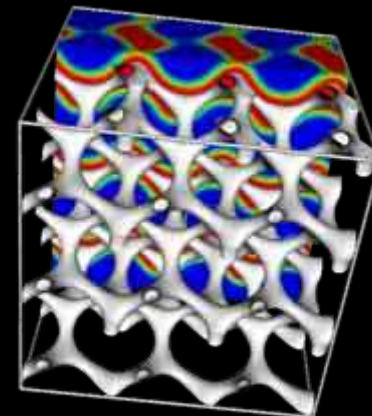
LAM



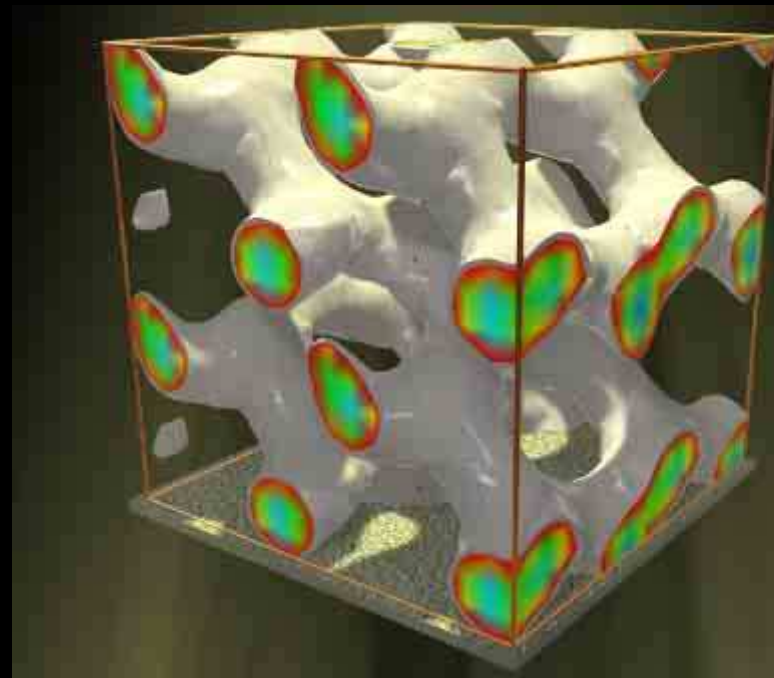
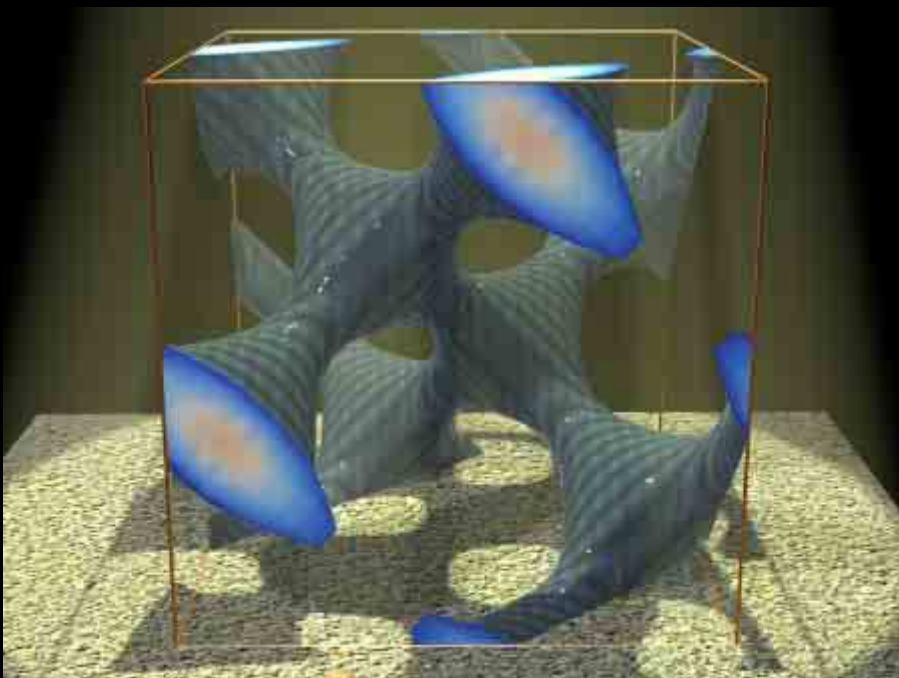
HEX



BCC

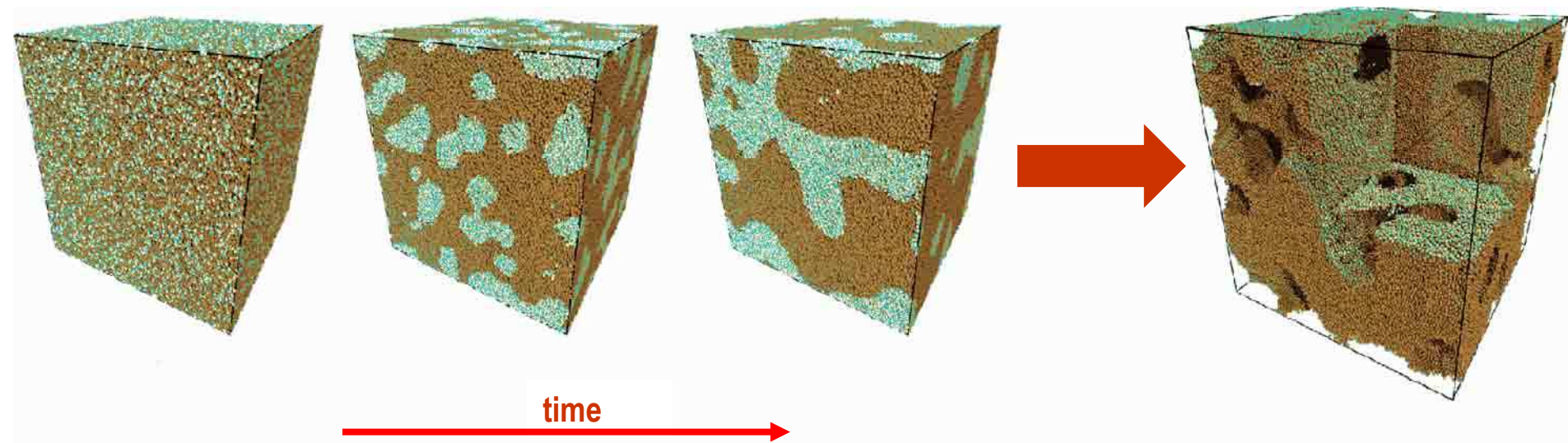


GYR



Физический синтез: Инженерия наноструктур

Нанопористые материалы (мембраны, нанофильтры...)



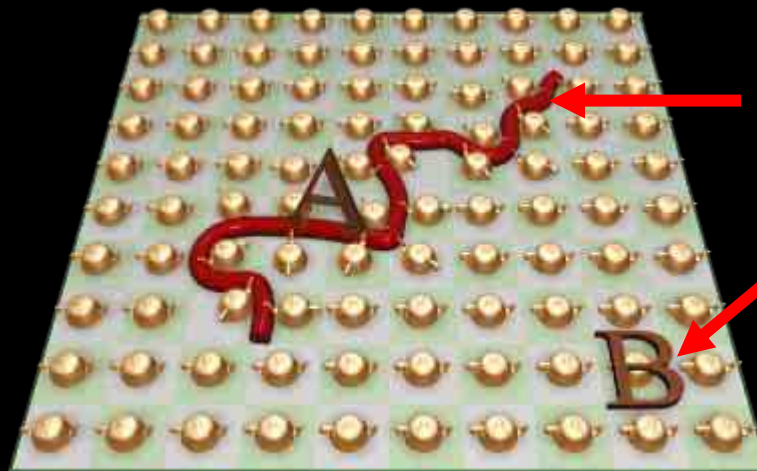
вытравливание
~5 nm 30-50% пор

Мультимасштабное моделирование: Частицы + Поля

Главная идея: Декомпозиция сложной системы на 2 части:

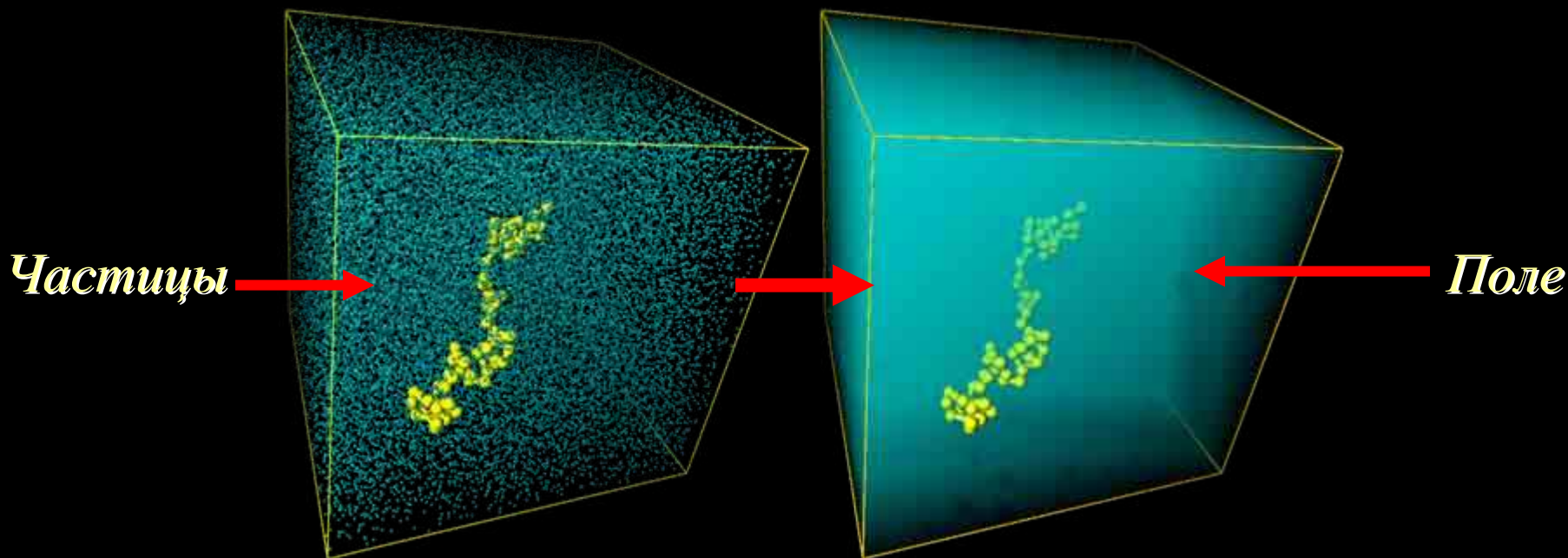
Subsystem A
(основной интерес)

Subsystem B
(континуальный фон)



Методы частиц
(MC, MD, DPD)

Полевое описание
(RISM/PRISM, SCFT, DDFT)



Динамическая теория функционала плотности

В отличие от методов микроскопического моделирования (таких, как Монте-Карло или молекулярная динамика), где вычисления проводятся для атомов или молекул, в мезоскопическом моделировании рассматривается поведение **коллективных переменных – функций распределения плотностей и полей.**

Эволюция локальной плотности $\phi(\mathbf{r})$ компонента α :

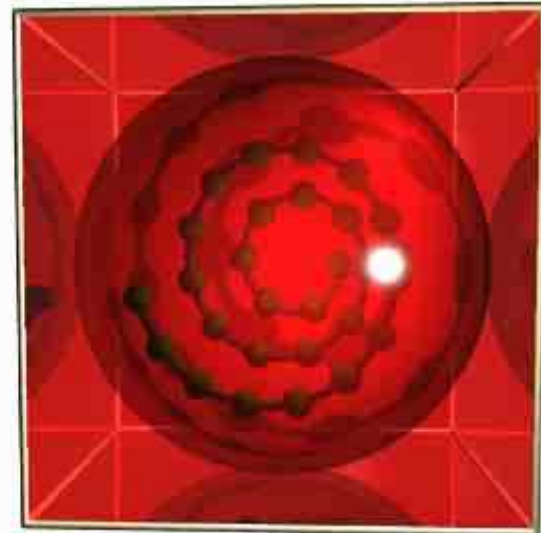
$$\frac{\partial \phi_\alpha(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \Lambda_\alpha \nabla^2 \frac{\delta F[\phi_\alpha(\mathbf{r})]}{\delta \phi_\alpha(\mathbf{r})} + \eta_\alpha(\mathbf{r}, t)$$

$$\delta F[\phi_\alpha(\mathbf{r})]/\delta \phi_\alpha(\mathbf{r}) \equiv \mu_\alpha[\phi(\mathbf{r})]$$

$$\text{Равновесие: } \delta F[\phi]/\delta \phi_\alpha = 0$$

F – функционал свободной энергии, Λ_α – коэффициенты подвижности компонента α , η – стохастический шум, распределение которого подчиняется флуктуационно-диссипативной теореме.

Вводятся гипотетические внешние поля $\omega_\alpha(\mathbf{r})$, которые действуют на компоненту α и подбираются так, что в каждый момент времени t распределение плотностей $\phi_\alpha(\mathbf{r}, t)$ отвечает равновесному состоянию \rightarrow проблема вычисления химических потенциалов $\mu_\alpha(\mathbf{r})$ переформулируется в проблему, связанную с вычислением внешних (самосогласованных) полей $\omega_\alpha(\mathbf{r})$.



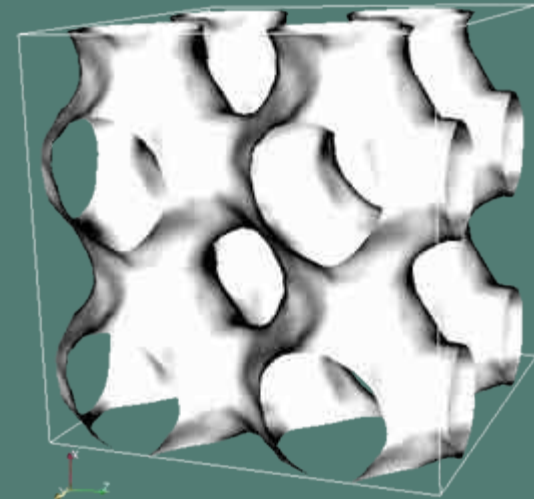
Как это работает ? Простой пример.

*Разделение смеси бензола с водой (1:1 смесь)
Полевой шаблон: $Im\bar{3}m$ (Р-структура Шварца)*

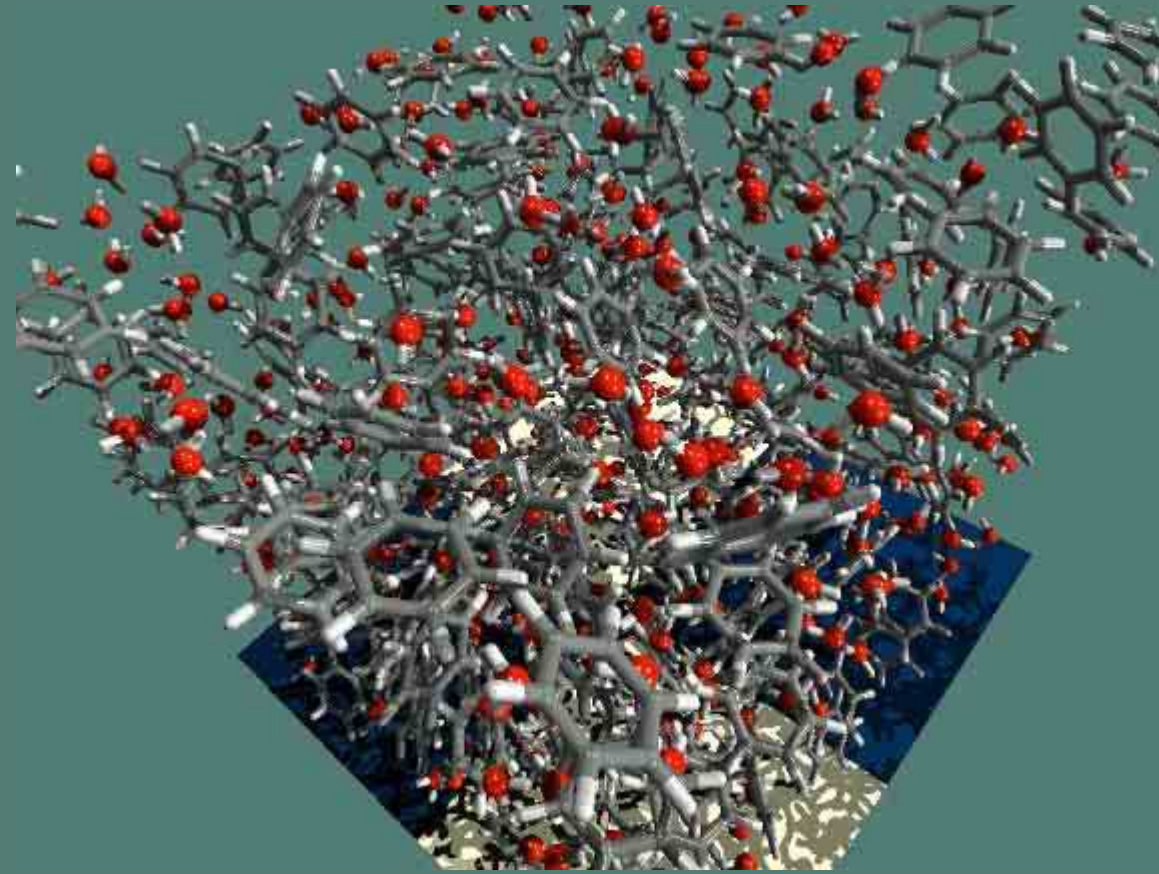
SCFT

MD/SCFT

MD

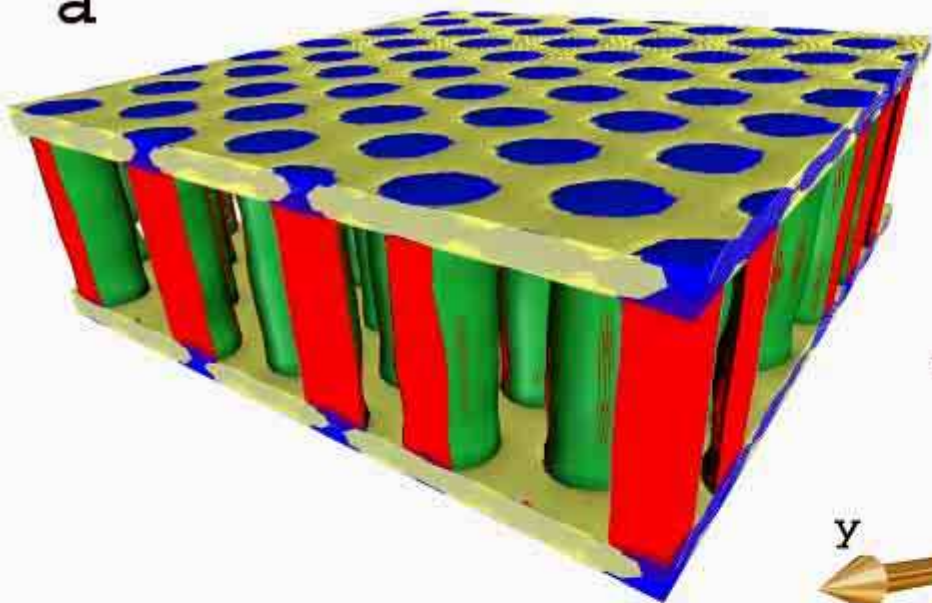


Финальная структура

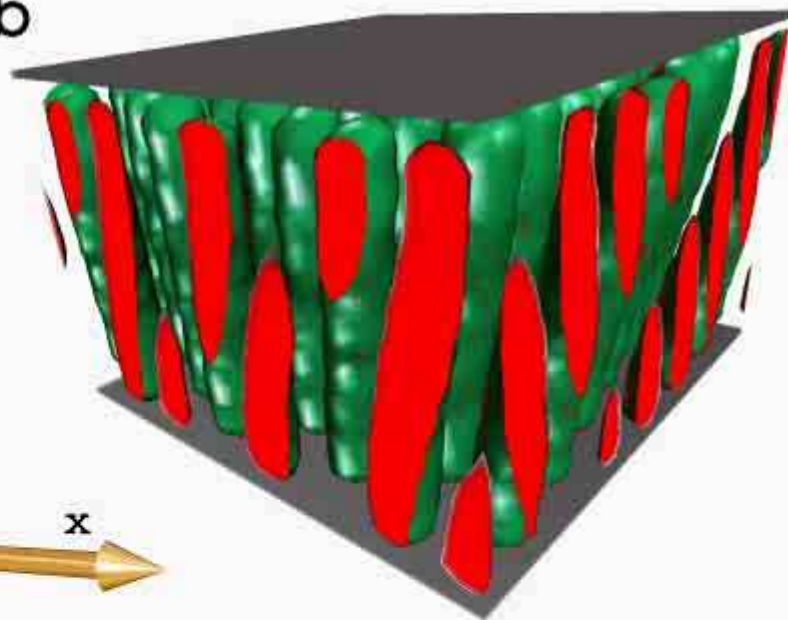


Конструирование наноструктур

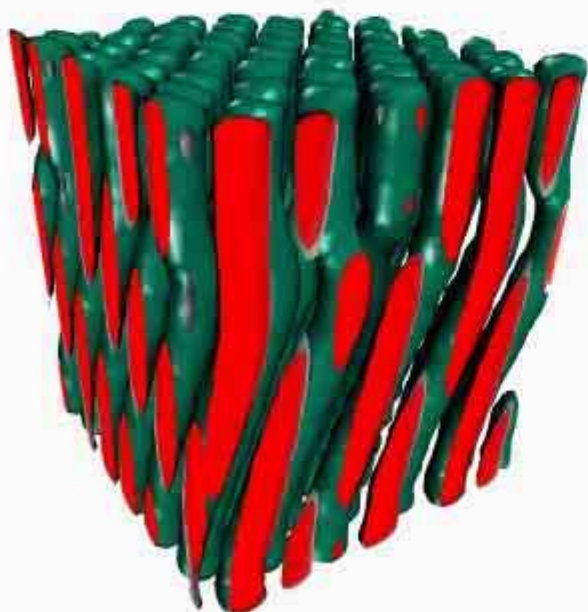
a



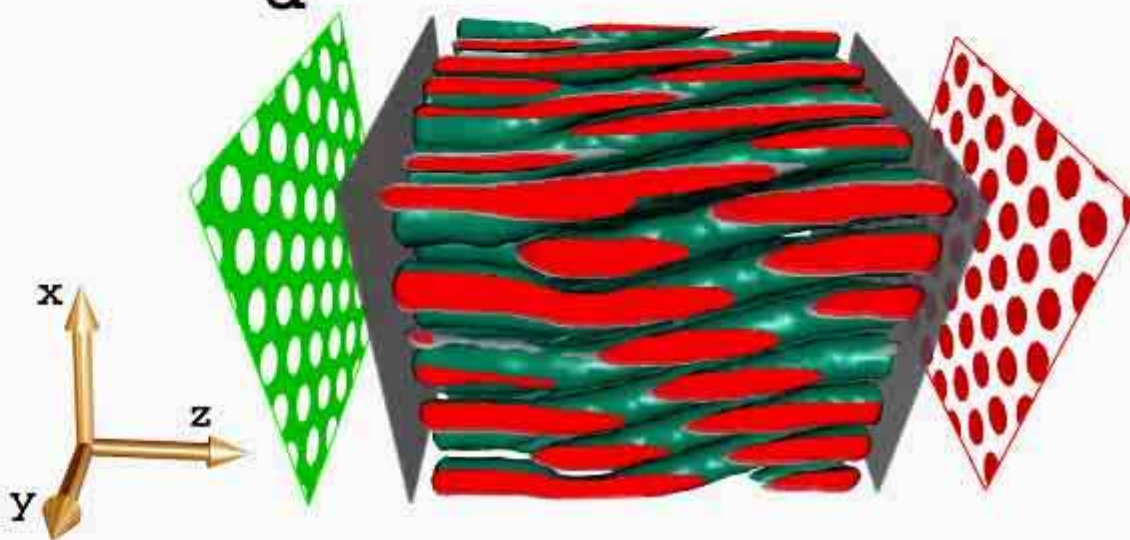
b



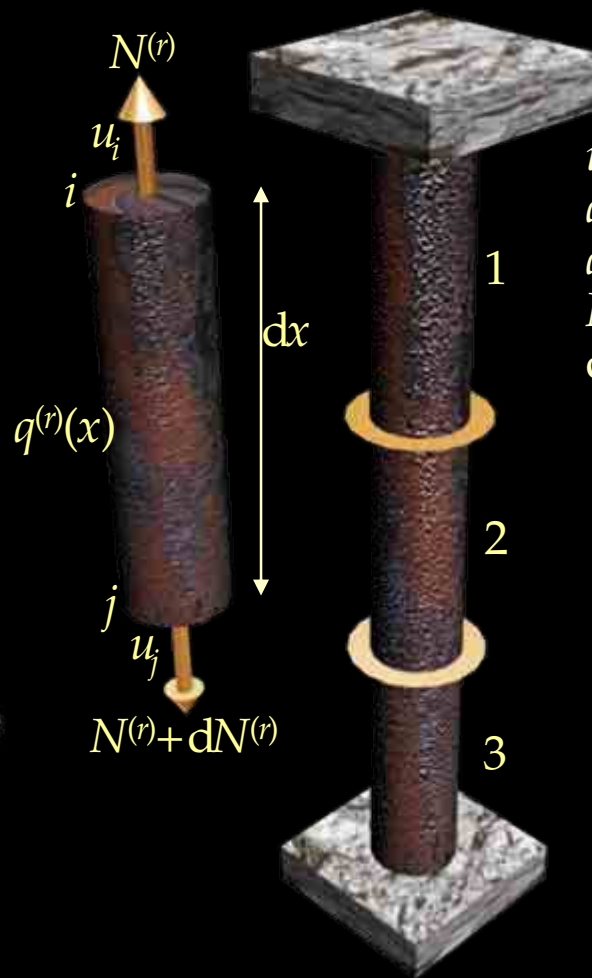
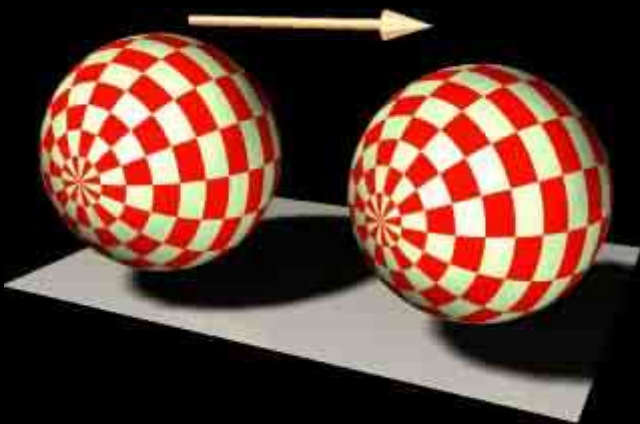
c



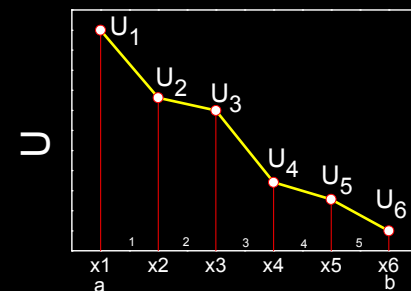
d



Механика сплошной среды: Метод конечных элементов



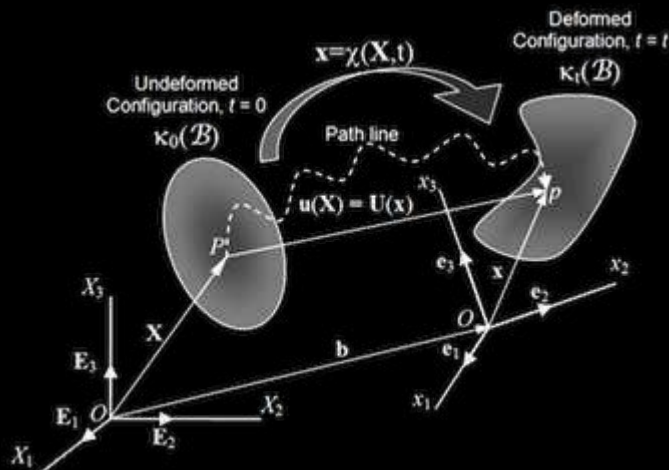
- $u^{(r)}(x)$ – перемещение узла
- $q^{(r)}(x)$ – интенсивность нагрузки
- $q^{(r)}(x)dx$ – нагрузка
- $N^{(r)}(x)$ – внутренняя сила
- $dN^{(r)} + q^{(r)}(x)dx = 0$ – равновесие



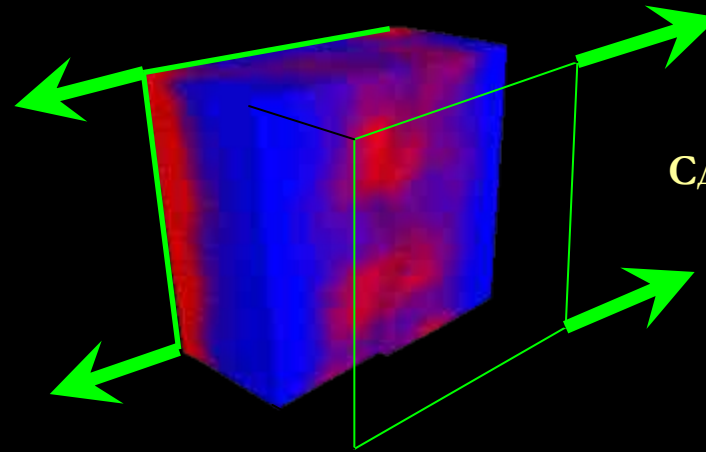
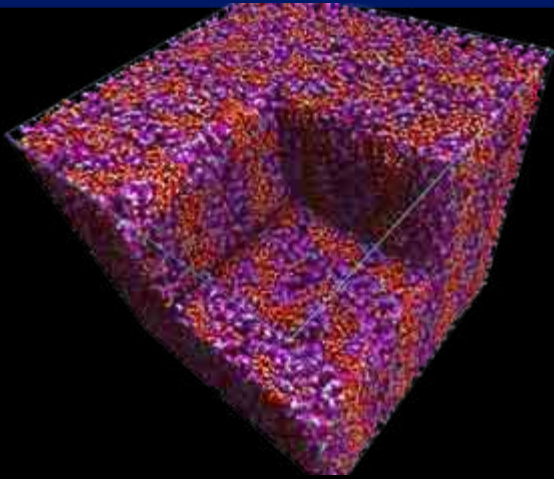
Закон Гука:

$$N^{(r)} = c^{(r)} \frac{du^{(r)}}{dx}$$

$$-c^{(r)} \frac{d^2u^{(r)}}{dx^2} = q^{(r)}$$

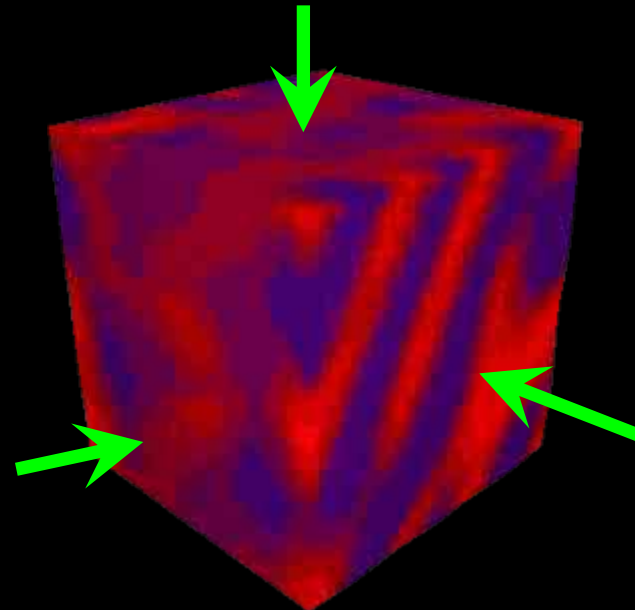


Метод конечных элементов Мембрана топливных элементов



Сдвиговое напряжение

Распределение напряжений
при деформации мембраны



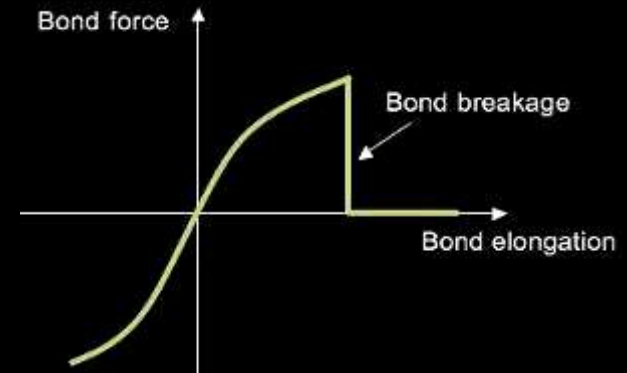
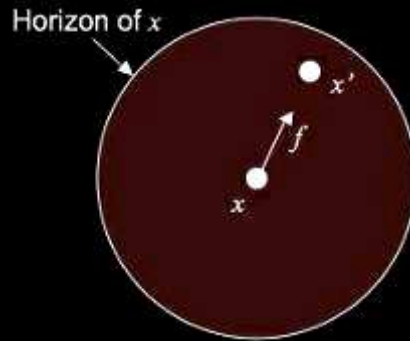
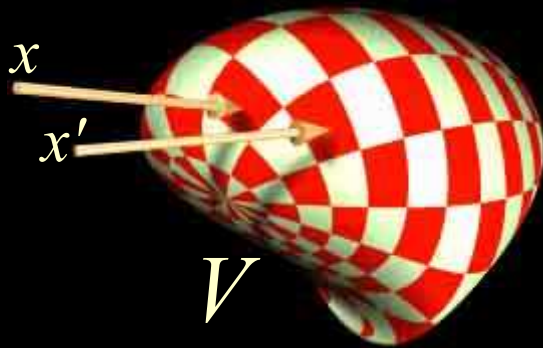
давление

Перидинамика (Peridynamics = Peri + Dyna)

Перидинамика – гибрид молекулярной динамики и классической теории эластичности

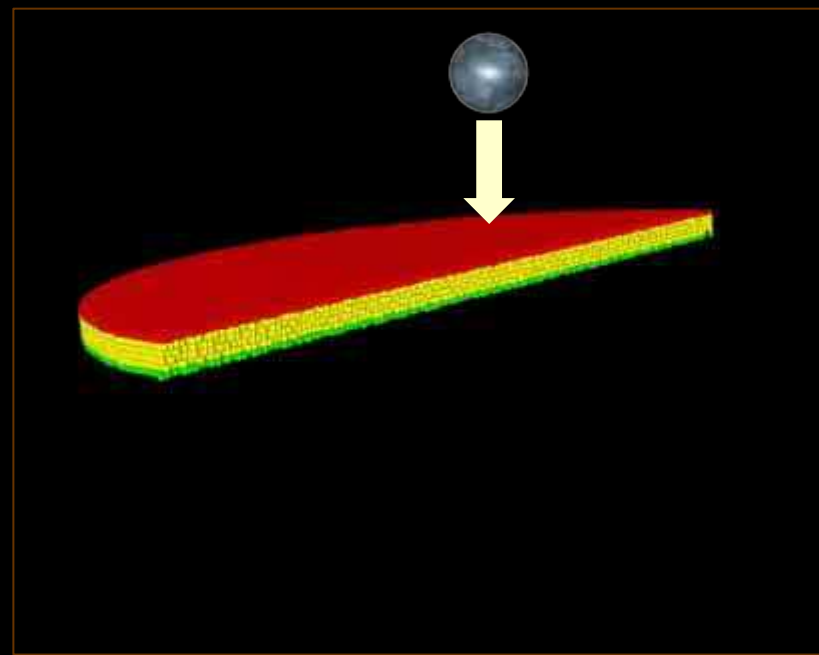
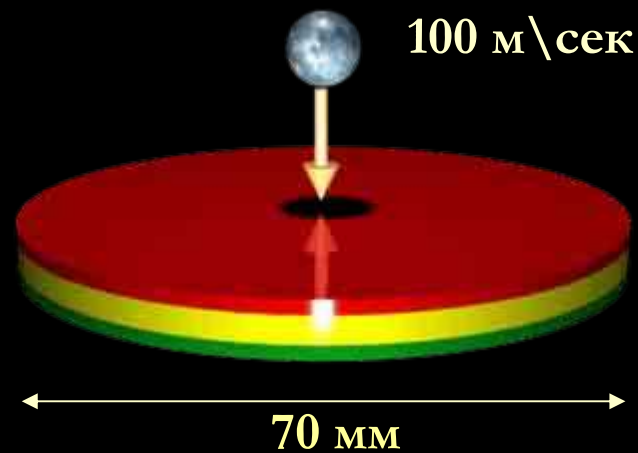
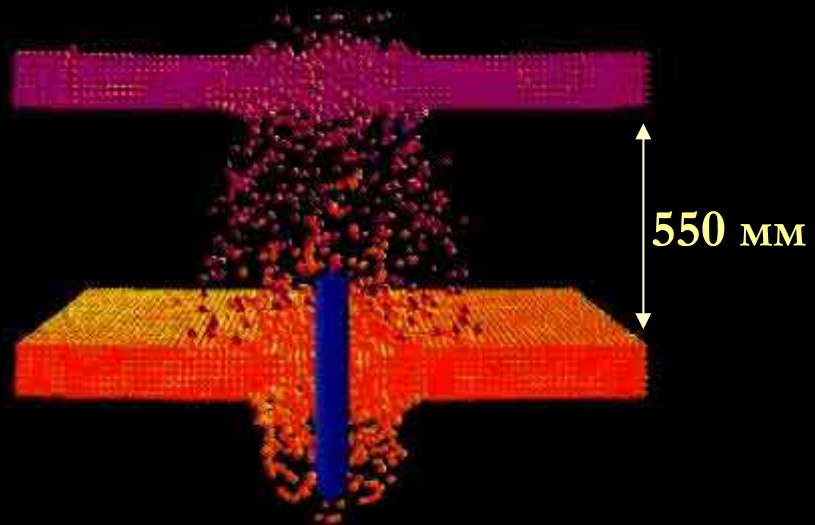
Уравнение движения:


$$\rho(x)\ddot{u}(x,t) = \int_R f[u(x',t) - u(x,t); x' - x; x]dV_{x'} + b(x,t)$$



f – плотность сил ($x' \rightarrow x$)
 $\rho(x)$ – плотность материала
 u – вектор смещения

$$f = f_{bond} + f_{short}$$





Любой материальный предмет – это всего лишь скопление атомов в пространстве. То, как эти атомы собраны в структуру, определяет, что это будет за предмет. И мы только дирижируем оркестром из этих атомных структур. Этот оркестр существовал с сотворения мира и лишь ждет, когда появится дирижер ...

Станислав Лем, 1982 г.

Полиэлектролиты: Определение

Полиэлектролит =
полимер с заряженными мономерами

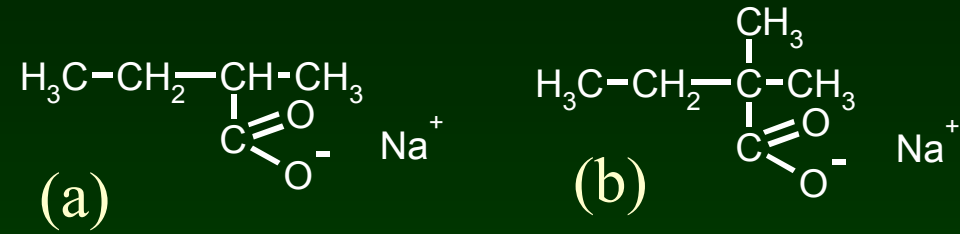
Диссоциация:
Нейтральный мономер \Leftrightarrow
заряженный мономер + контрион

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



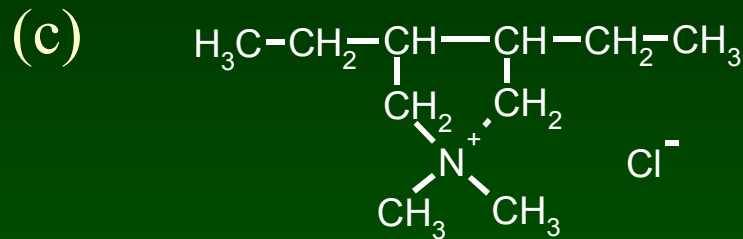
Полианионы и поликатионы

Примеры:



(a) sodium polyacrylate

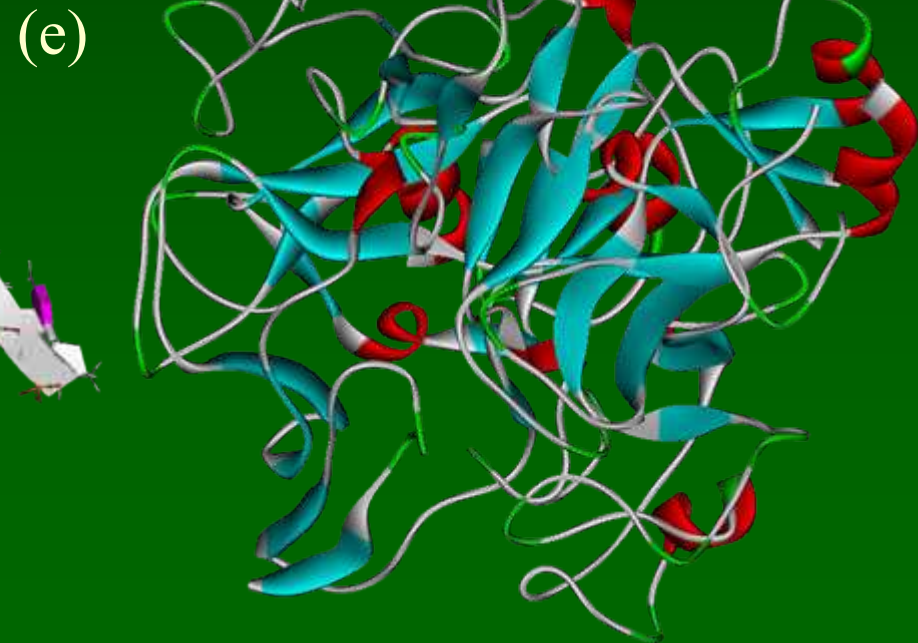
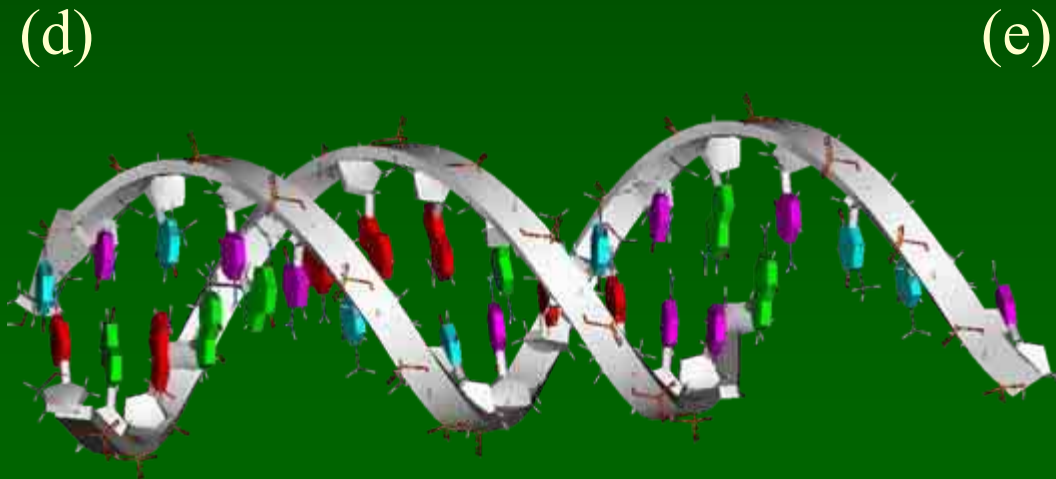
(b) sodium polymetacrylate



(c) polydiallyldimethylammonium chloride

(d) ДНК (заряд $-e$ на 1.7 нм)

(e) Гистон – нуклеопротеин (+170e)



Полиэлектролиты



Сильно заряженные

Большая доля заряженных звеньев
($\varphi = N_q / N \approx 1$)

Сильно полярная среда (вода, $\varepsilon \approx 80$)

Электростатика доминирует

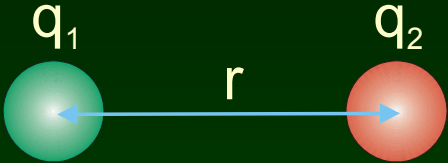
Слабо заряженные

Малая доля заряженных звеньев
($\varphi = N_q / N \ll 1$)

Слабо полярная среда ($\varepsilon < 10$)

Кулоновские взаимодействия
конкурируют с дисперсионными

Полиэлектролитный и иономерный режимы

Электростатика:  $|q_1| = |-q_2| = \text{элементарный заряд } (e)$

$$u_c(r) = q_1 q_2 / \epsilon r$$

Вода при $T = 298 \text{ K}$:

$$\sigma \approx 3.5 \text{ \AA}; \quad \epsilon = 81$$

$$l_B = 7.1 \text{ \AA}$$

$$\Gamma \approx 2$$

Бензол: $\Gamma > 20$

Потенциальная энергия: $e^2 / \epsilon r_0$

Тепловая энергия: $\sim kT$

Параметр связи: $\Gamma = e^2 / \epsilon r_0 kT$

Длина Бьеррума: $l_B = e^2 / \epsilon kT$

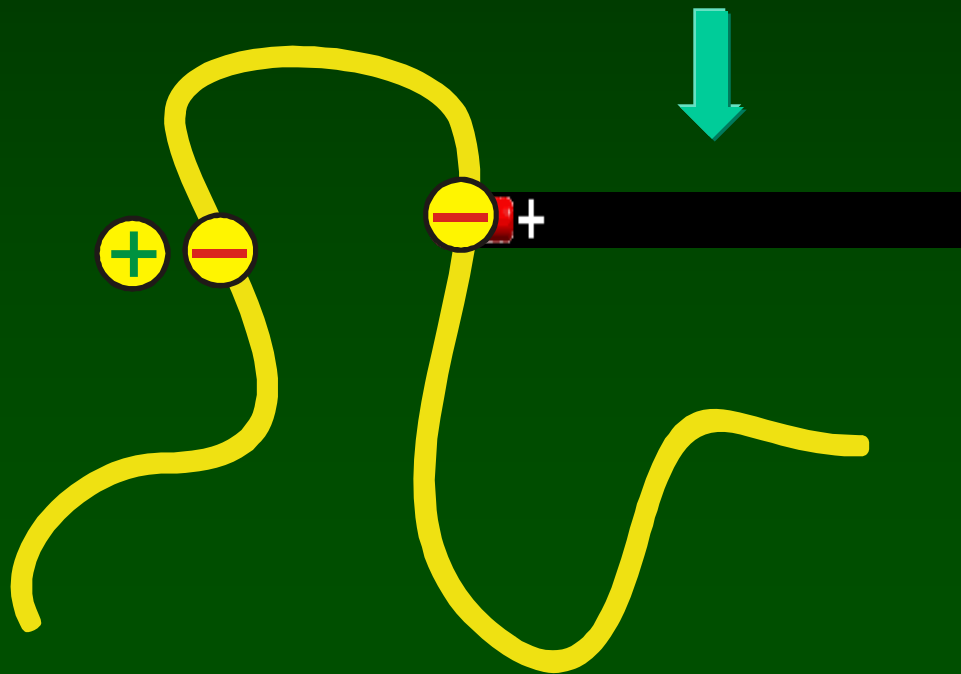
Полярный растворитель: $\epsilon \gg 1, \Gamma < 1 \rightarrow$ полиэлектролитный режим

Органический растворитель: $\epsilon \sim 1, \Gamma \gg 1 \rightarrow$ иономерный режим

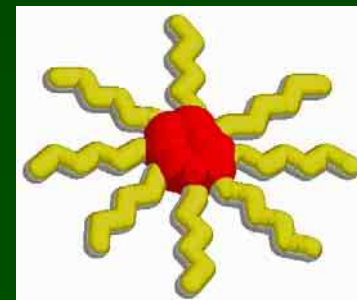
Иономеры

В органическом растворителе контрионы конденсируются на мономерах → формируются ионные пары

Ионная пара = флуктуирующий диполь

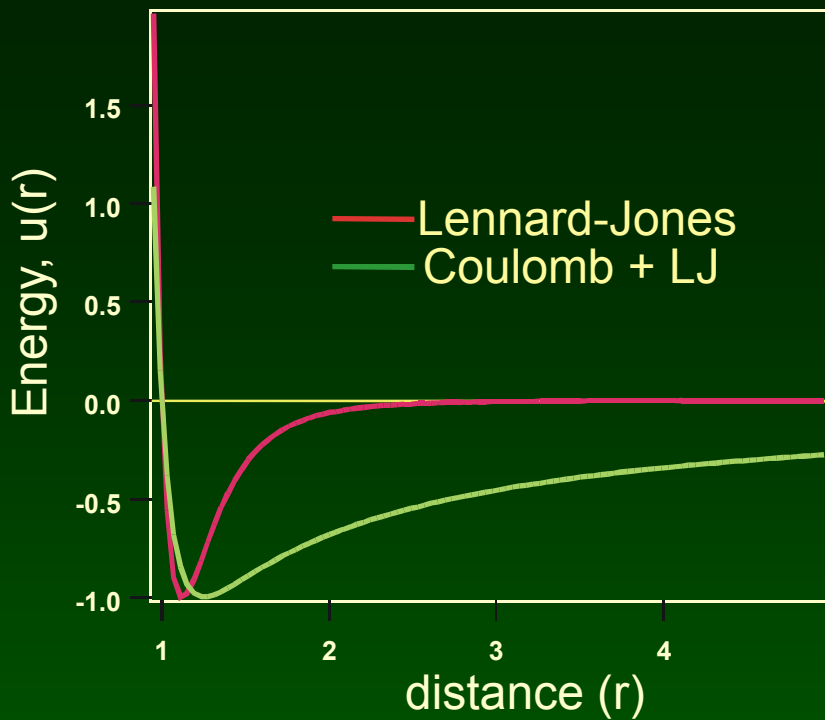


Сильное диполь-дипольное притяжение → ассоциация диполей → формирование мультиплетов:



Мультиплет = агрегат из диполей

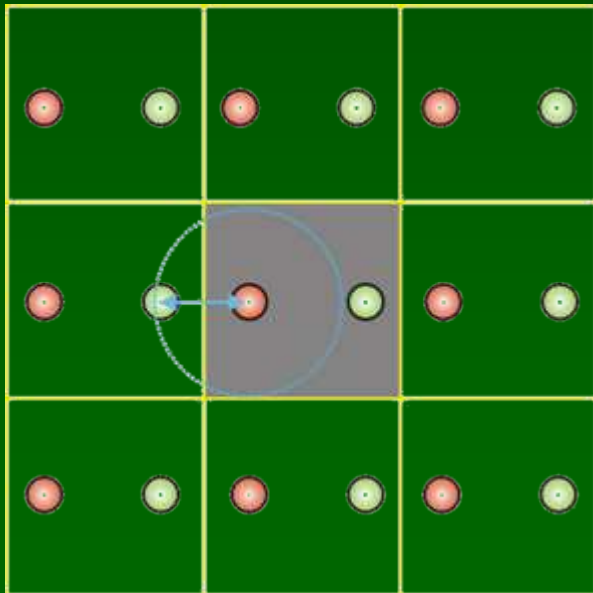
Дальнодействие



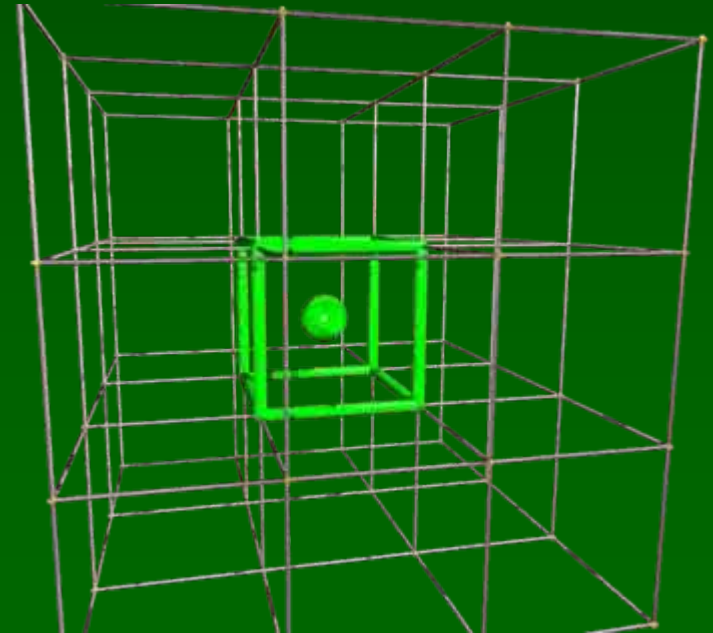
$$\rightarrow U_C = \frac{1}{\epsilon} \sum_{\mathbf{m}} \sum_{i \neq j}^N \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{m}L|}$$

$$m_x, m_y, m_z = 0, 1, 2, \dots, \infty$$

2D box $\leftarrow L \rightarrow$

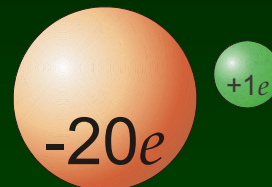
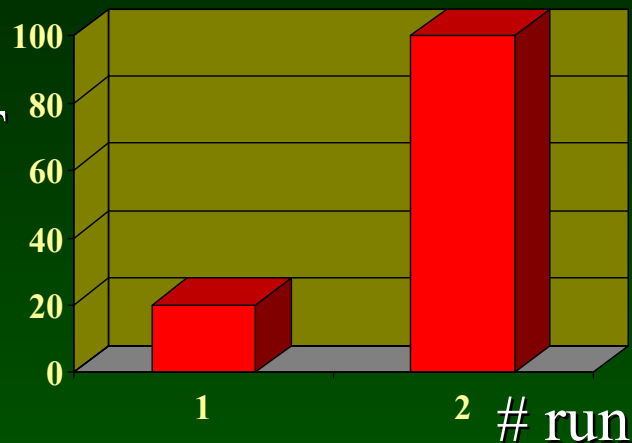


3D box

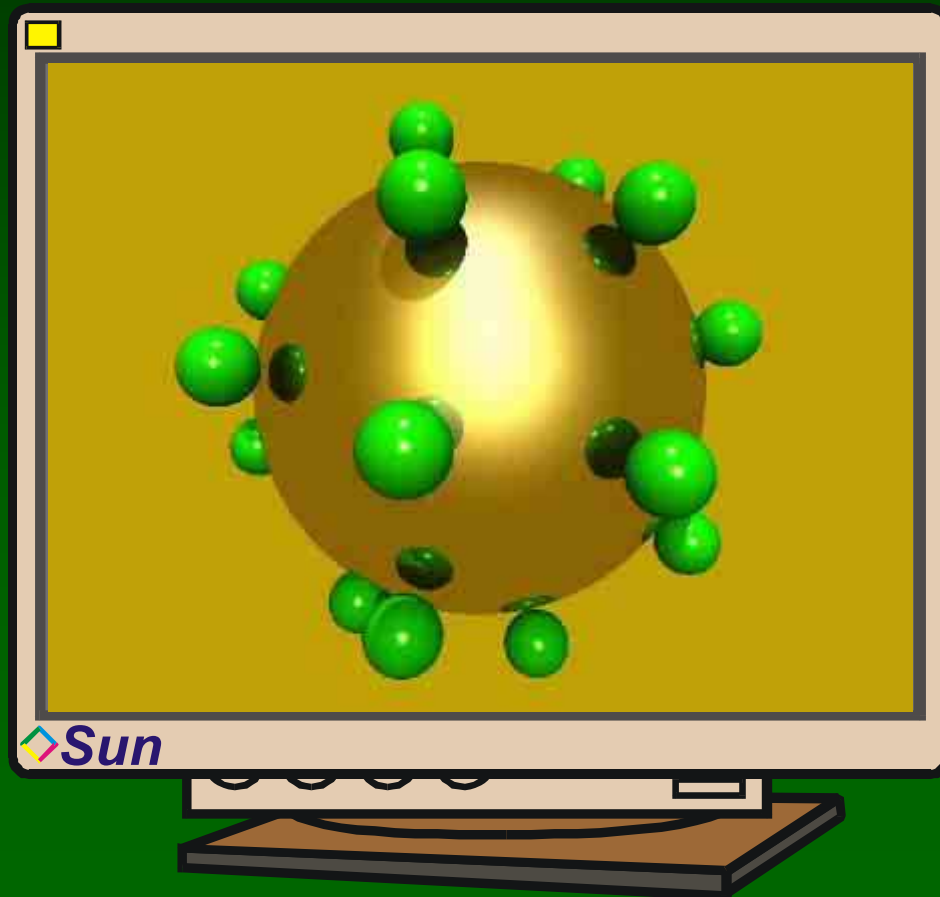


Макроион + контрионы

Simulation protocol



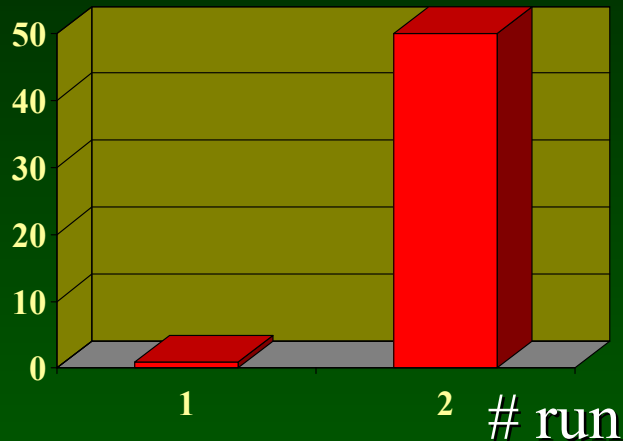
Сильные латеральные корреляции. Контрионы формируют структуру типа 1D кристалла Вигнера.



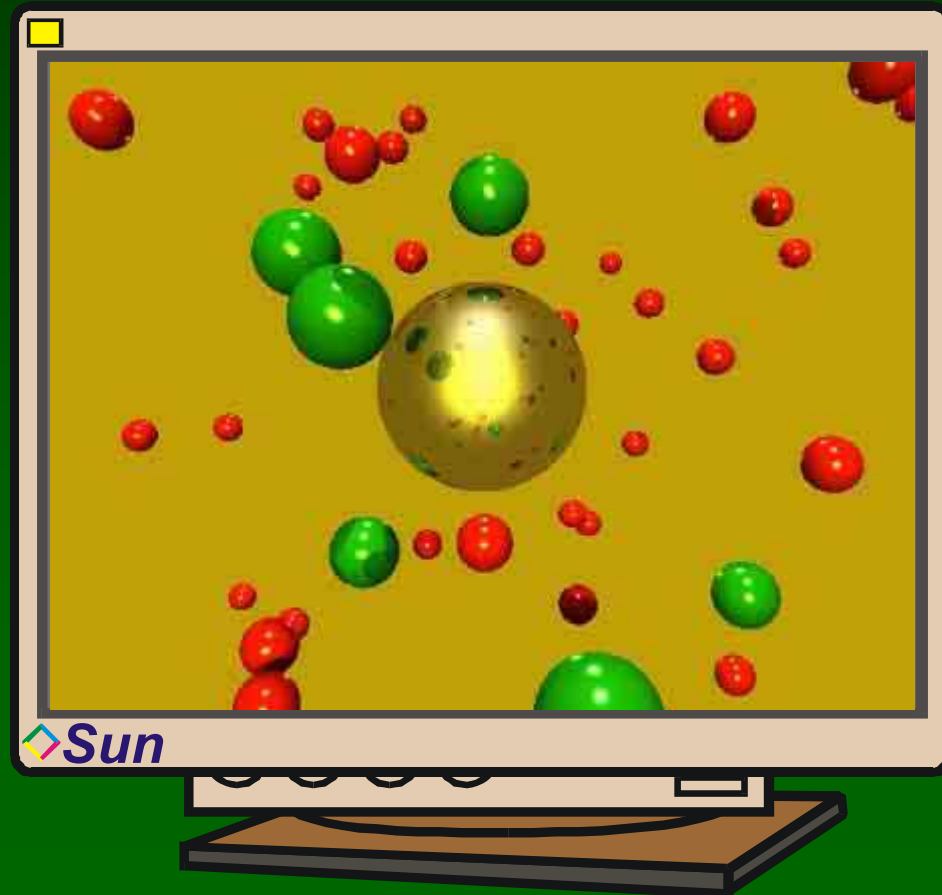
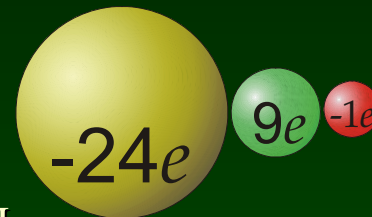
Гигантская знаковая инверсия

[A. Grosberg and B. Shklovskii]

Simulation protocol



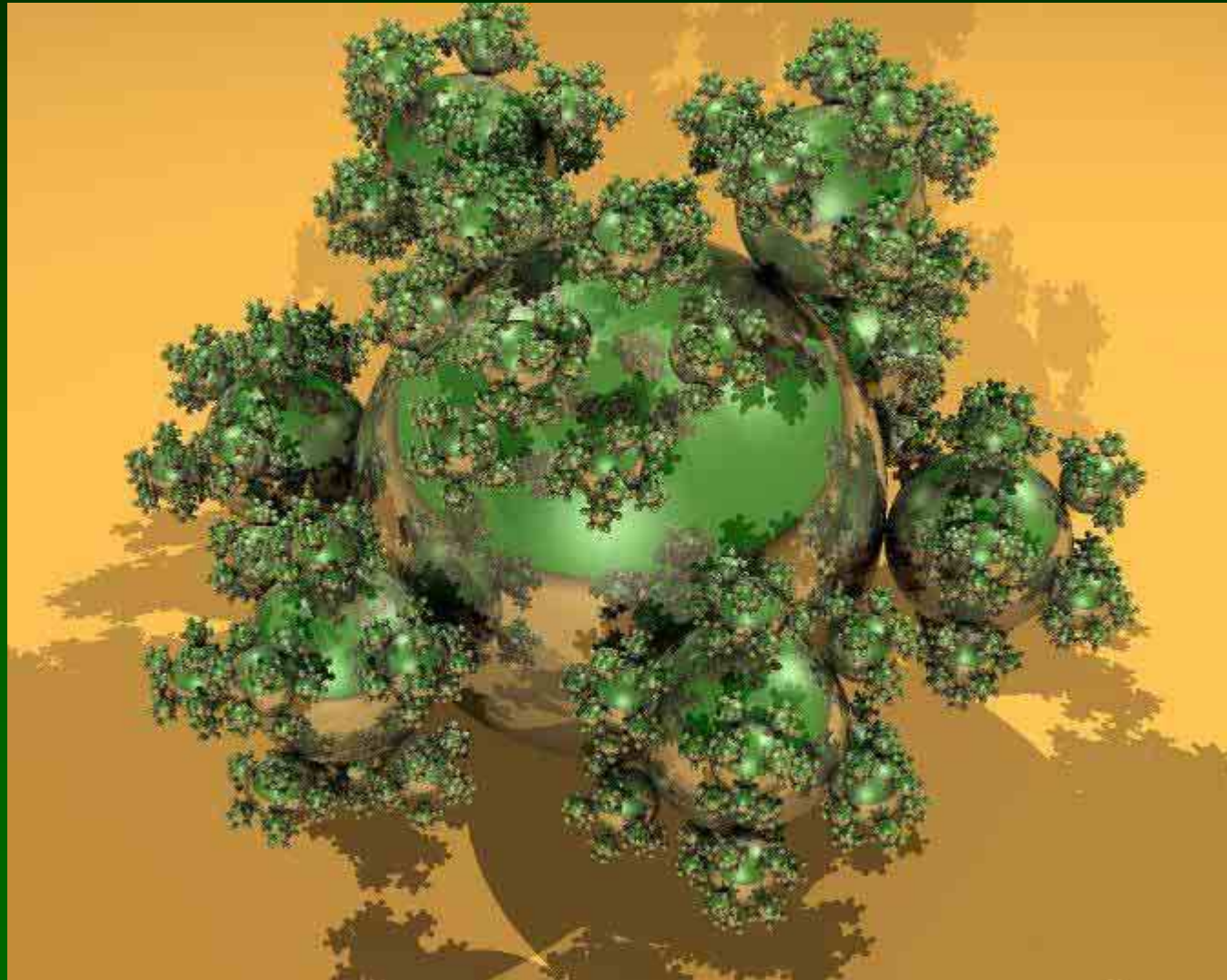
Макроион +
мультивалентные
контрионы +
моновалентные ионы



После конденсации макроион
перезаряжается: его заряд вблизи
поверхности меняет знак
(от $-24e$ до $6 \times 9e - 24e = +30e$)

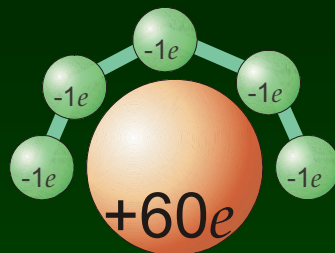
Ионные фракталы

$\Gamma > 100 \rightarrow$ кристалл Вигнера = фрактальный объект

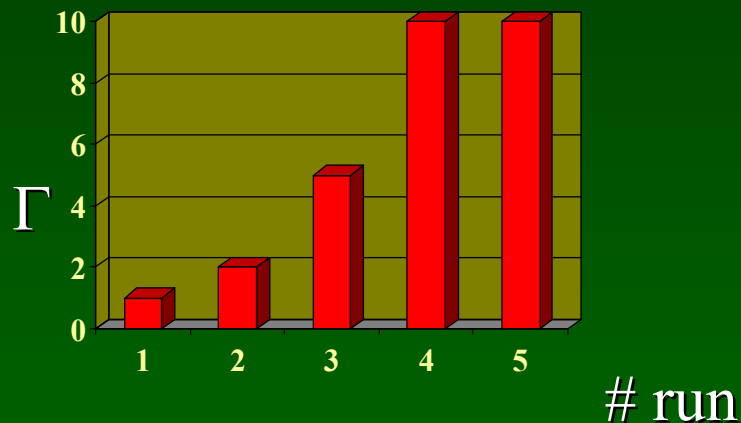


Цепь + макроион

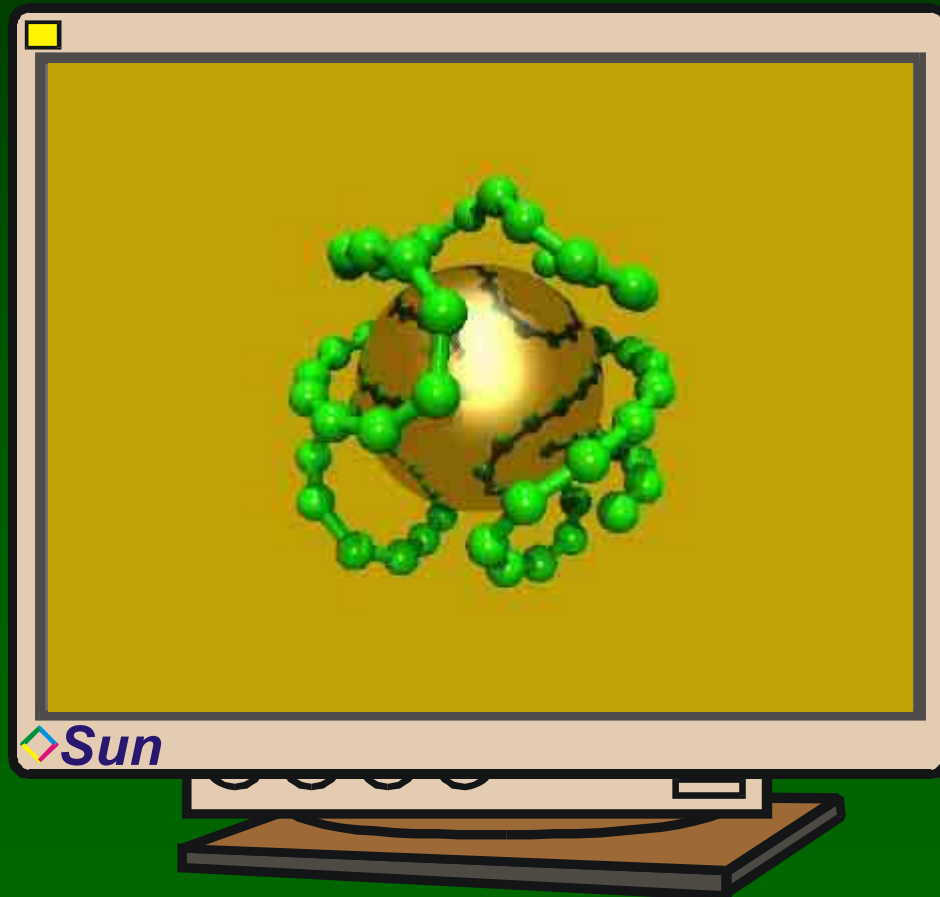
Для организации ДНК в хроматин, Природа использует гистоны – протеины с огромным положительным зарядом.



ДНК: $d = 2$ нм,
заряд $-e$ на 1.7 нм



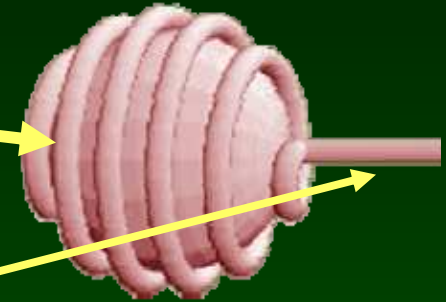
При $\Gamma \geq 10$, цепь формирует витки вокруг макроиона. Витки укладываются в соленоид.



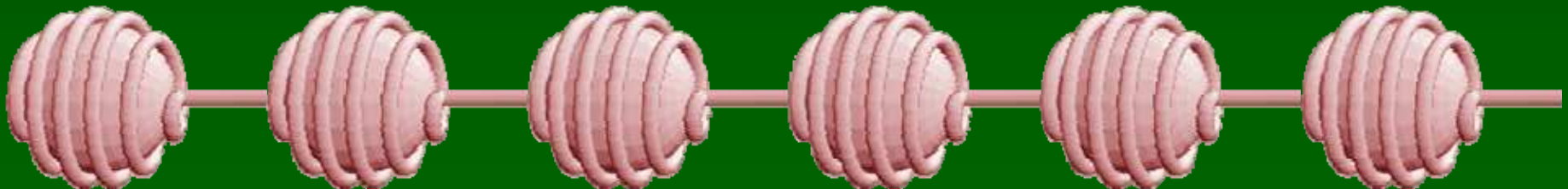
Цепь + макроионы: Самосборка

Соседние витки отталкиваются и формируют регулярный соленоид.

Что произойдет, если длина цепи велика?
Ожидается, что часть цепи будет формировать вытянутый хвост.



Если цепь очень длинная и присутствует много макроионов → формируется структура типа ожерелья ("beads-on-string"):



На больших масштабах одноименно заряженные сферы отталкиваются → ожерелье растягивается.

Организация ДНК



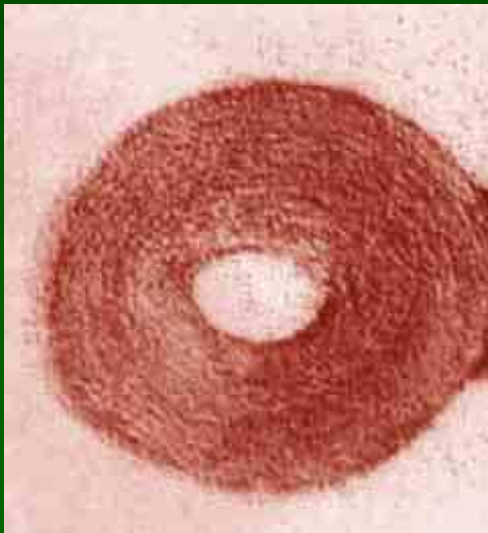
Структура типа ожерелья:
Каждая нуклеосома содержит
один октамер с зарядом $+170e$.
На октамер намотана цепь ДНК.

Тороидальная организация ДНК

Конденсация контрионов
продуцирует притяжение.

Ионы играют роль
"ионного клея"

$$\Gamma = 5$$



Electron micrograph of toroidal DNA,
J.-L. Sikorav

