

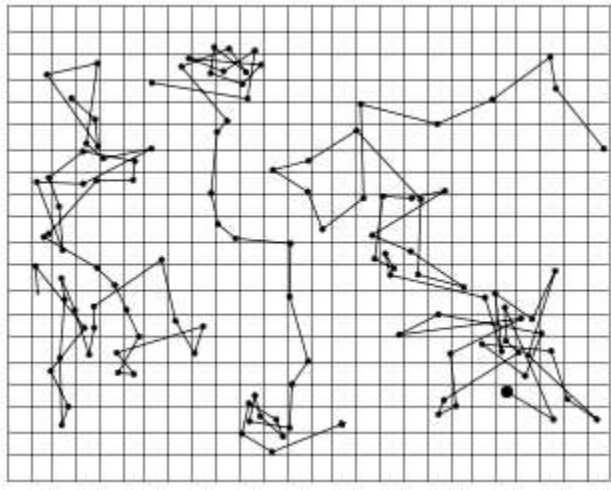
# Фізика для ІТ

конденсована речовина (4)

1. Бравновий рух
  2. Рівняння руху Ланжевена і формула Айнштейна-Смолуховського
  3. Бравнова динаміка
  4. Дисипативна динаміка
  5. Приклади модельних систем
- Лабораторна робота

Ярослав Ільницький,  
Інститут фізики конденсованих систем  
НАН України

# Бравновий рух



*J.B.Perrin, Les Atomes,  $R_c=0.53 \mu m$*



Лукрецій  
(60р. до Р.Х. )  
рух частинок  
пороху в  
сонячному пучку –  
наслідок хаотичного  
руху атомів

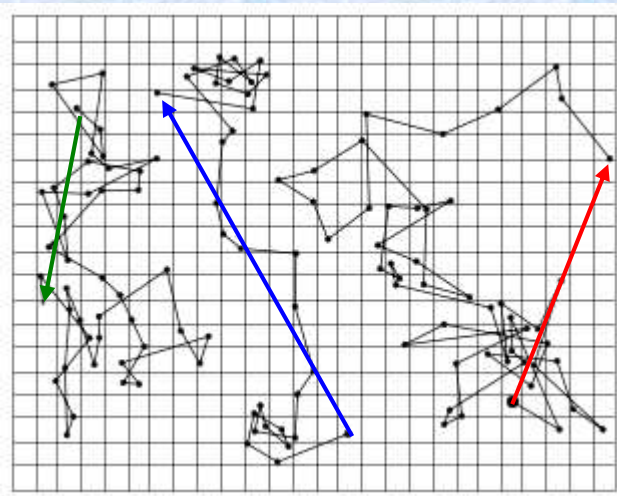


Ян Інгенгуш (1730-1799)  
прив. хірург імпер. Марії Терези  
- фотосинтез  
- електрика  
- хаотичний рух  
вугільного порошку  
на поверхні алкоголю



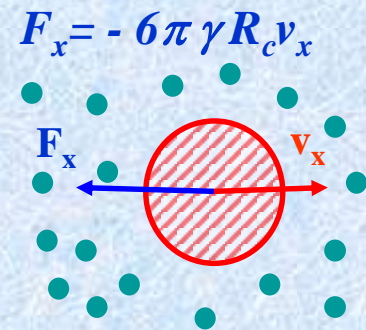
Роберт Бравн (1773–1858)  
шотландський ботанік  
- піонер використання мікроскопа  
- ядро клітин, цитоплазмові потоки  
- дослідник флори Австралії  
- 1827 - хаотичний рух  
*Clarkia pulchella* у воді

# Рівняння руху Ланжевена і ф-ла Айштайна-Смолуховського



*A. Einstein, Ann.d.Physik, 4e ser., XVII, 549 (1905), XIX, 371 (1906)*  
*M. von Smoluchowski, Ann.d.Physik, 4e ser., XXI, 756 (1906).*

$$\overline{\Delta_x^2} = \frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi\gamma R_c} t$$



*P. Langevin, C.R.Acad.Sci. (Paris) 146, 530 (1908)*

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = F^D + F^R = -6\pi\gamma R_c \frac{dx}{dt} + F^R \quad \times x \rightarrow mx \frac{d^2 x}{dt^2} = -6\pi\gamma R_c x \frac{dx}{dt} + x F^R$$

$$\frac{d^2 x^2}{dt^2} = \frac{d}{dt} \left( \frac{dx^2}{dt} \right) = \frac{d}{dt} \left( 2x \frac{dx}{dt} \right) = 2 \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 + 2x \frac{d^2 x}{dt^2} \rightarrow mx \frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{m}{2} \frac{d^2 x^2}{dt^2} - m \left( \frac{dx}{dt} \right)^2$$

$$\frac{m}{2} \frac{d^2 x^2}{dt^2} - m \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 = -3\pi\gamma R_c \frac{dx^2}{dt} + x F^R$$

$$\langle \dots \rangle_N \rightarrow \frac{m}{2} \frac{d}{dt} \left\langle \frac{dx^2}{dt} \right\rangle - m \langle v_x^2 \rangle = -3\pi\gamma R_c \left\langle \frac{dx^2}{dt} \right\rangle + \langle x F^R \rangle$$

$$m \langle v_x^2 \rangle = \frac{RT}{N}, \quad \langle x F^R \rangle = 0$$

$$\left\langle \frac{dx^2}{dt} \right\rangle = z$$



# Рівняння руху Ланжевена і ф-ла Айнштейна-Смолуховського

$$\frac{m}{2} \frac{d\mathbf{z}}{dt} - \frac{RT}{N} = -3\pi\gamma R_c \mathbf{z} \rightarrow \frac{d\mathbf{z}}{dt} + \frac{6\pi\gamma R_c}{m} \mathbf{z} = \frac{RT}{N} \frac{2}{m}$$

лінійне диф. рівняння 1-го порядку

$$y' + a(x)y = f(x) \rightarrow \mu(x) = \exp\left(\int a(x)dx\right), \quad y(x) = \frac{1}{\mu(x)} \left( \int f(x)\mu(x)dx + C \right)$$

$$\mu(t) = \exp\left(\int \frac{6\pi m R_c}{m} dt\right) = \exp\left(\frac{6\pi m R_c}{m} t\right),$$

$$z(t) = \exp\left(-\frac{6\pi m R_c}{m} t\right) \left[ \int \frac{RT}{N} \frac{2}{m} \exp\left(\frac{6\pi m R_c}{m} t\right) dt + C \right] =$$

$$= \frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi m R_c} + C' \exp\left(-\frac{6\pi m R_c}{m} t\right)$$

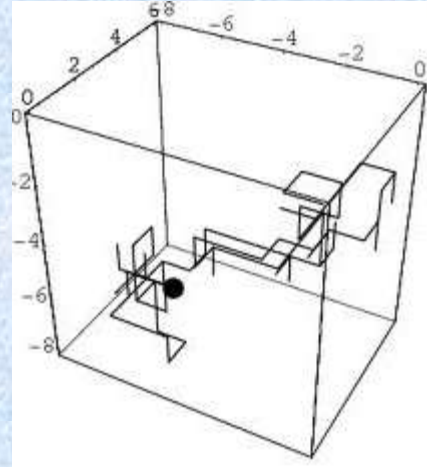
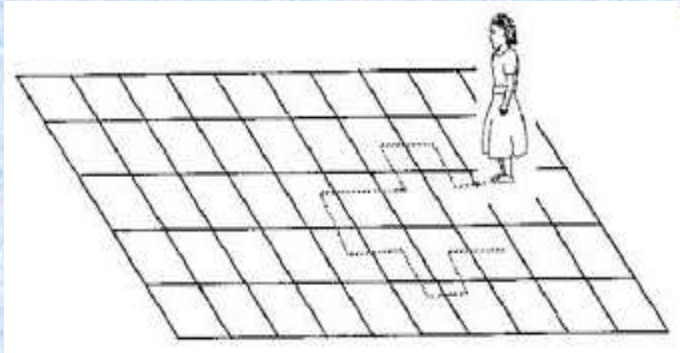
на великих часах,  $\frac{6\pi m R_c}{m} t \propto 10^{-8}$  маємо:

$$\left\langle \frac{dx^2}{dt} \right\rangle = \frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi m R_c}, \quad \overline{\Delta_x^2} = \frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi\gamma R_c} t + \dots \quad \langle \Delta_x \rangle = \sqrt{\overline{\Delta_x^2}} \propto \sqrt{t}$$

формула Айнштейна-Смолуховського

# Явища споріднені до Бравного руху

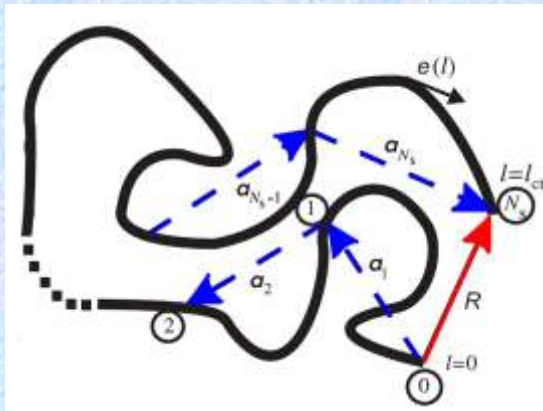
випадкове блукання



$$R_{1N} \propto \sqrt{N}$$

обмеження кроку  
~ в'язкість  
вибір випадкового  
напрямку руху  
~ випадкова сила

ідеальний полімерний ланцюг



відсутність кореляції між сусідніми векторами

$$\langle \vec{a}_i \cdot \vec{a}_k \rangle = \langle |a_i|^2 \rangle \delta_{ik}$$

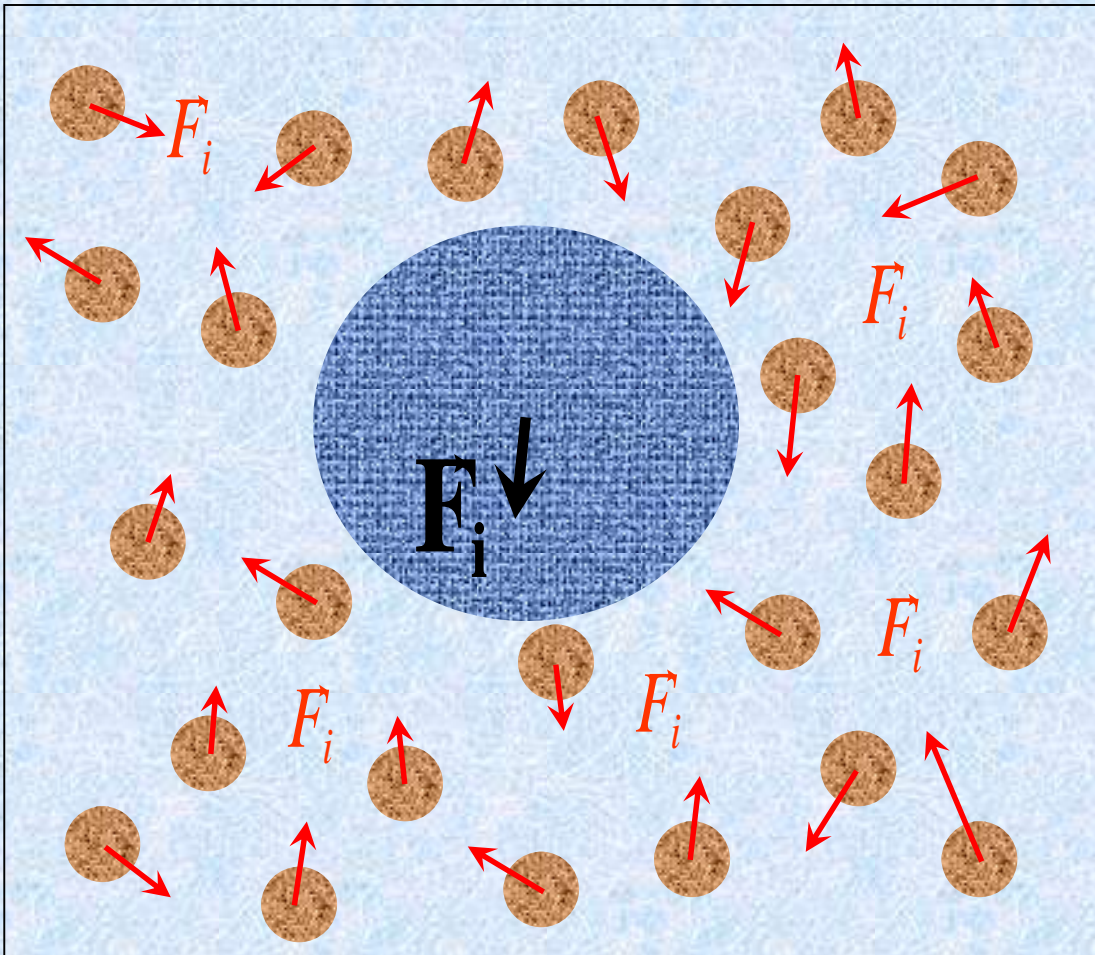
просторово - часова відповідність  
полімер – Бравновий рух

$$R_{1N}^2 = \left\langle \left( \sum_i^N \vec{a}_i \right)^2 \right\rangle = \left\langle \sum_i^N \sum_k^N \vec{a}_i \cdot \vec{a}_k \right\rangle = \left\langle \sum_{i=k}^N \vec{a}_i \cdot \vec{a}_k \right\rangle + \left\langle \sum_{i \neq k}^N \vec{a}_i \cdot \vec{a}_k \right\rangle = N \langle |a_i|^2 \rangle$$

$$R_{1N} \propto \sqrt{N}$$

# Молекулярна динаміка

Класична механіка частинок із суттєво відмінною масою:

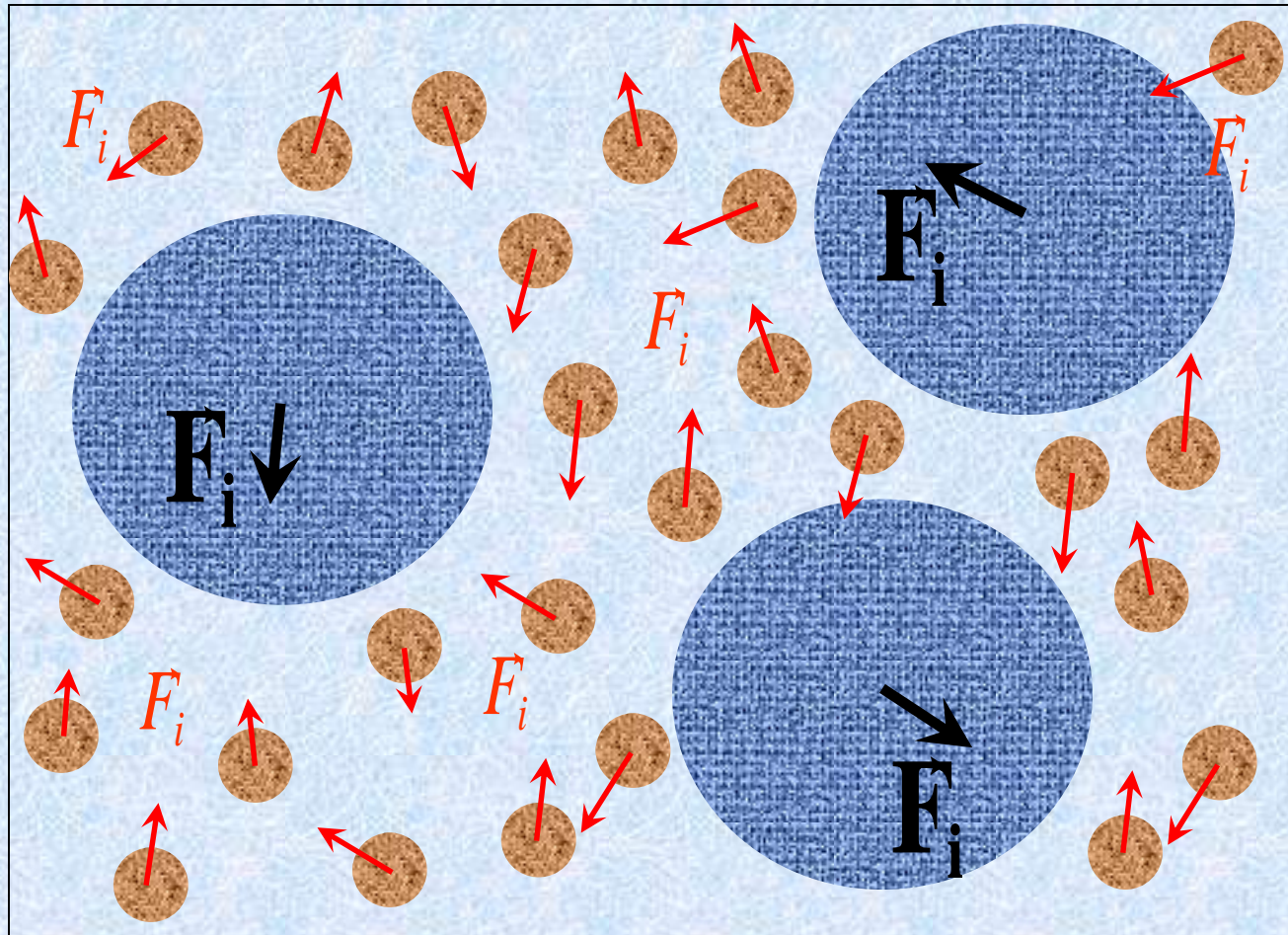


- різні масштаби динаміки  
"колоїда" та розчинника
- неефективність МД  
(дрібна динаміка розчинника  
сповільнює інтегрування  
р-нь руху для "колоїда")

спосіб вирішення:  
**розділення масштабів**  
різна "роздільна здатність"  
для "колоїда" та розчинника



# Бравнова динаміка



МД – чисельний розв.  
р-нь руху Ньютона

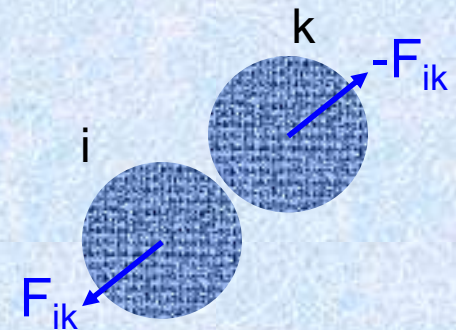
БД - чисельний розв.  
р-нь руху Ланжевена

невзаємодіючі  
колоїди –  
Бравновий рух

взаємодіючі колоїди –  
Бравнова динаміка,

консервативні сили:

$$m \frac{d^2 x_i}{dt^2} = \boxed{F^C} + F^D + F^R = \boxed{\sum_k F_{ik}(x_{ik})} - 6\pi \gamma R_c \frac{dx_i}{dt} + F^R$$



# Бравнова динаміка

дампування (загасання) осциляцій  
Гармонічний осцилятор з тертям:

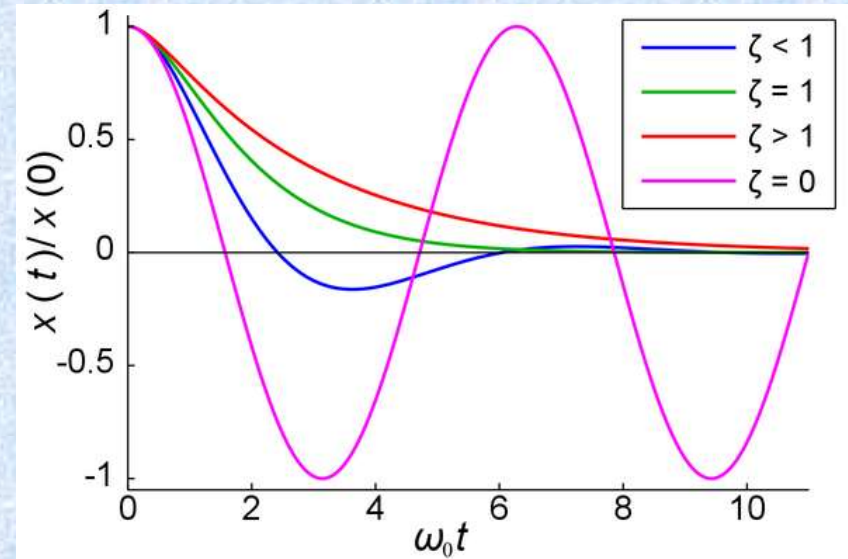
$$\frac{d^2 x}{dt^2} + 2\zeta\omega_0 \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = 0$$

$\zeta=0$ : відсутність загасання (no damping)  
 $0<\zeta<1$ : слабе загасання (under damping)  
 $\zeta=1$ : критичне загасання (critical damping)  
 $\zeta>1$ : сильне загасання (under damping)

$$m \frac{d^2 x_i}{dt^2} + 6\pi \gamma R_c \frac{dx_i}{dt} - F_i - F^R = 0$$

~~$$m \frac{d^2 x_i}{dt^2} + 6\pi \gamma R_c \frac{dx_i}{dt} - F_i - F^R = 0$$~~

$$\frac{dx_i}{dt} = \xi(F_i + F^R)$$



Ланжевенова динаміка

Бравнова динаміка (Ланжевенова  
динаміка в режимі сильного загасання)



# Бравнова динаміка

Вибір коефіцієнта тертя  $\gamma$  є нетривіальним

Рівноважні властивості (фаза, структура) не залежать від  $\gamma$  лише динаміка та рух до рівноважного стану

Для розчину (напр. колоїдного)  $\gamma$  можна визначити з об'ємних властивостей:

- Закон Стокса:  $\mathbf{F}_D = -\gamma \mathbf{v} = -6\pi\eta R_c \mathbf{v}$

$F_D$  сила тертя

$\eta$  в'язкість розчинника

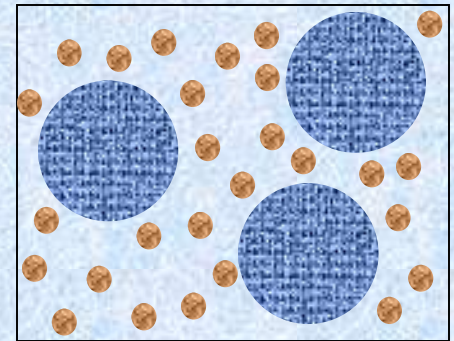
$R_c$  діаметр сферичної частинки

- Формула Айнштайна:  $D = \frac{kT}{m\gamma}$

$D$  коефіцієнт дифузії частинки в розчиннику

# Бравнова динаміка

## Переваги над МД



для систем з велим розкидом динамічних масштабів:

- ігнорування багатьох частинок (розчинник)  
→ менше обчислень
- дисипація (тертя+випадкова сила) стабілізує розв'язок рівняння  
(зріст  $\Delta t$  в 2-3 рази)
- $\Delta t$  визначається повільними ступенями вільності  
→  $\Delta t$  зростає в сотні разів
- доступний час дослідження системи зростає близько  $10^4$  разів,  
але коштом втрати атомістичних деталей

# Бравнова динаміка (застосування)

прив'язати полімерні ланцюжки, наночастинка+ланцюжки → сурфактант  
самоорганізація контролюється вибором розчинника чи поверхні

використання огрубленого  
опису, групи атомів →  
“частинки”

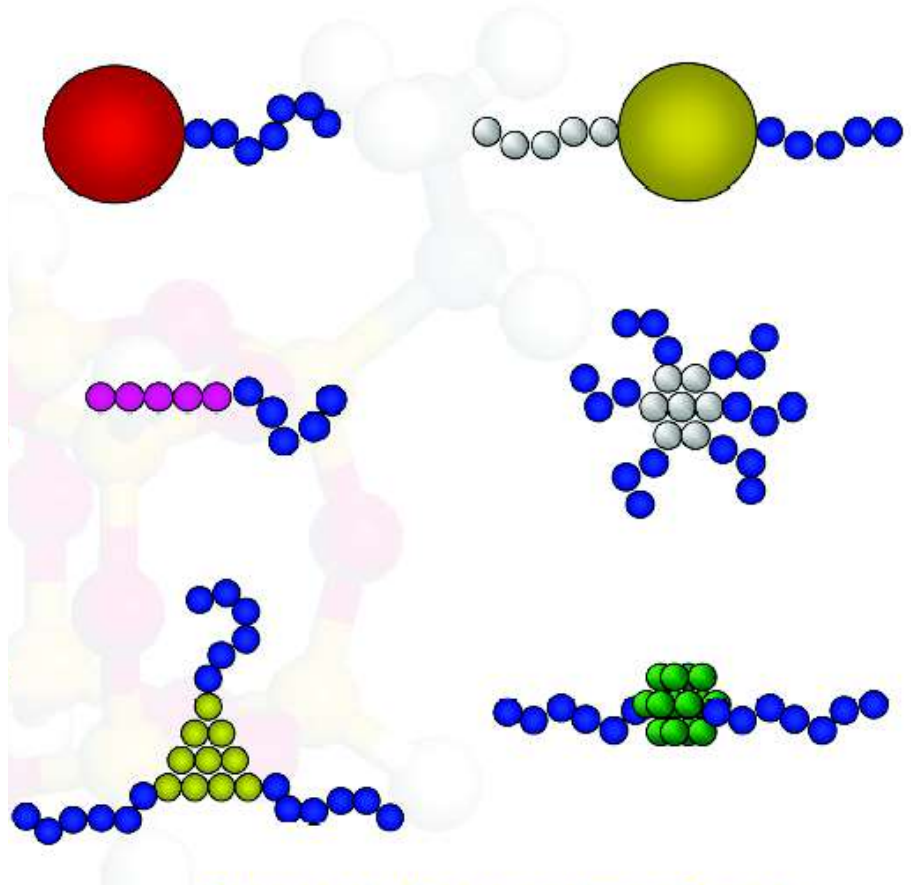
- зменшує час на сили
- зберігає нано-шорсткість

емпіричні парні потенціали між  
“частинками”

- ван дер Ваальс
- виключений об'єм

мінімалістична модель:

- термодинамічне  
незмішування,
- молекулярна  
архітектура

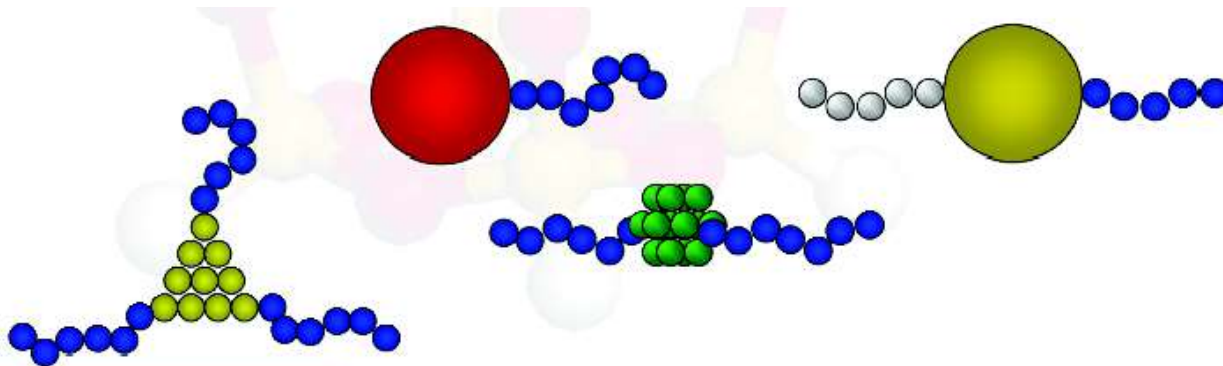


мета: знайти тенденції і сформулювати  
загальні стратегії хімічного дизайну

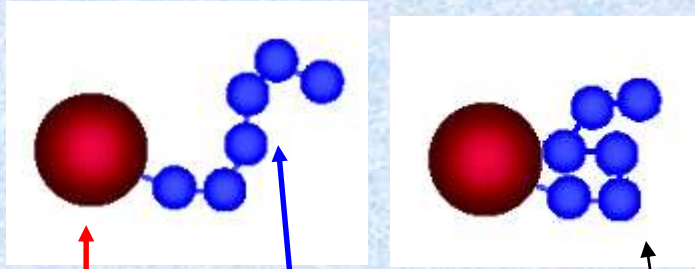


# Бравнова динаміка (застосування)

- Сферичні наночастинки → сфери,  
несферичні наночастинки → кластери склеєних  
менших сфер
- полімерні хвости → ланцюжки сфер із гармонічними  
зв'язками
- полімерні хвости приєднані до певних “частинок”  
гармонічними зв'язками

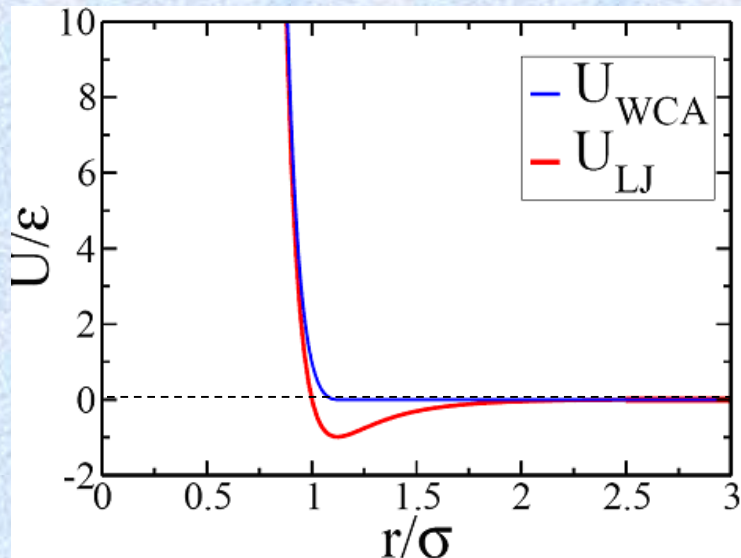


# Бравнова динаміка (застосування)



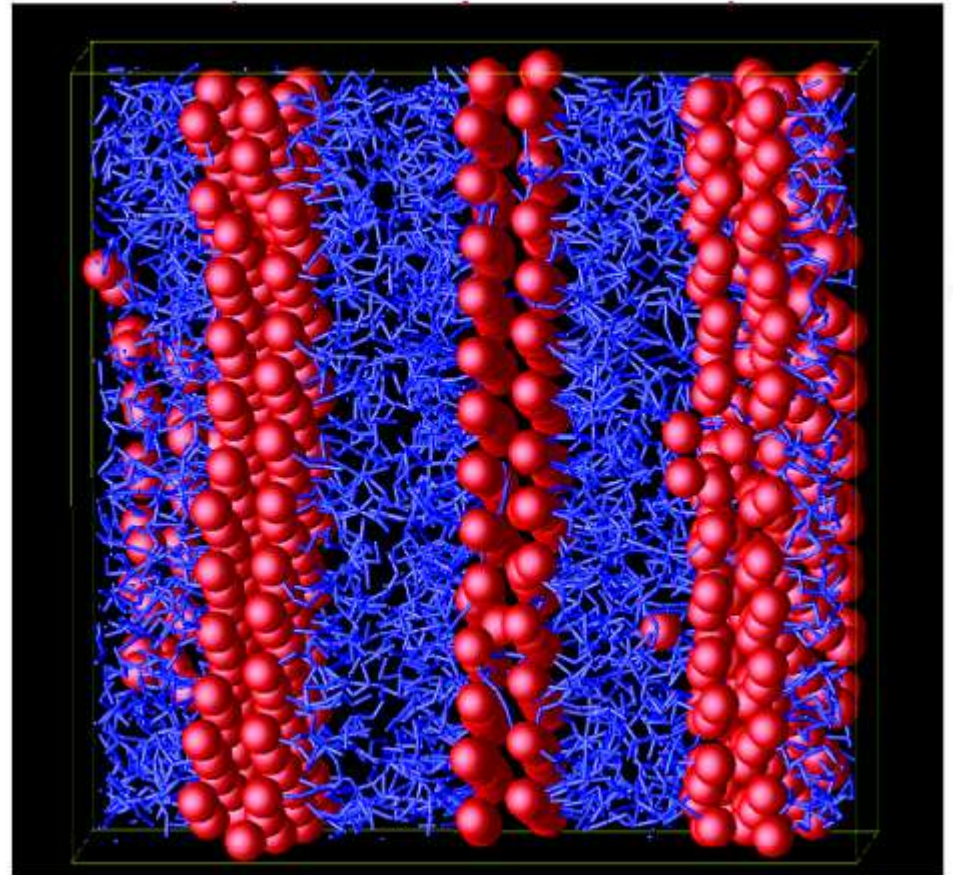
наночастинка (напр. золото)  
добре розчинний полімерний  
фрагмент

моделювання впливу розчинника  
сили збіднення  $\rightarrow$  ефект. притягання



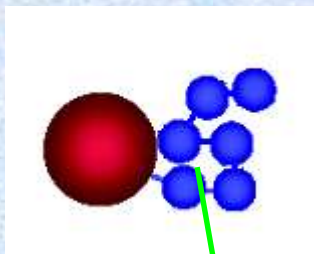
ламеларні структури із наночастинок  
із приєднаними полімерними фрагментами  
в функціональному розчиннику

<http://www.engin.umich.edu/dept/che/research/glotzer/>

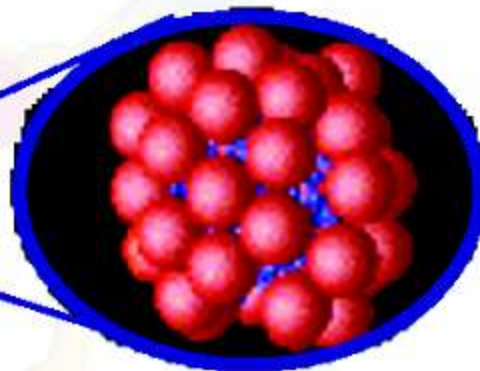
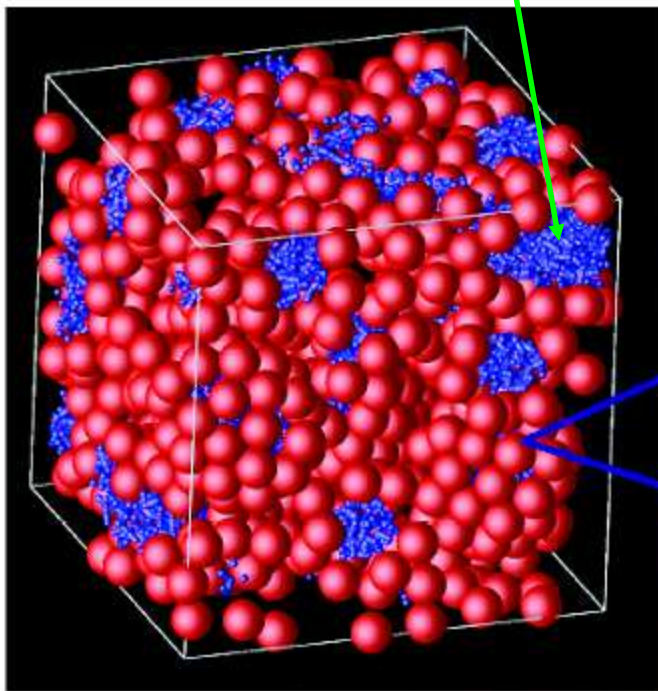




# Бравнова динаміка (застосування)

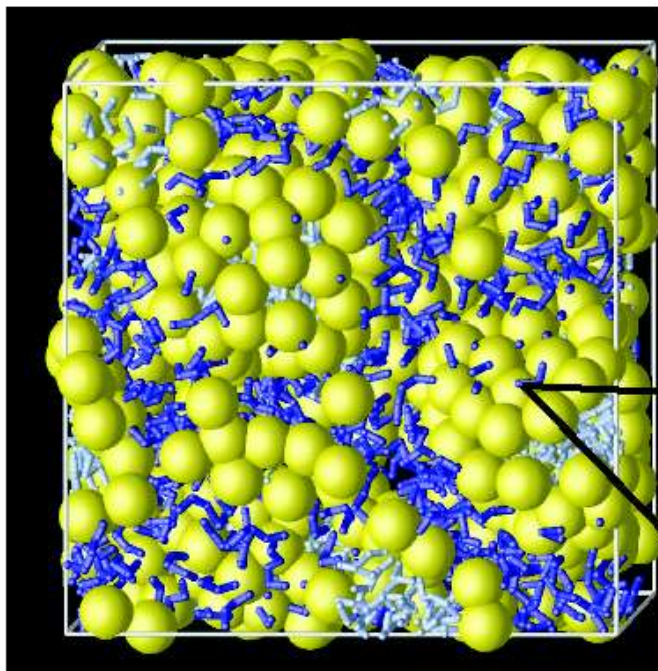


розчинник із зворотнім ефектом:  
добрий для наночастинок, поганий для полімера

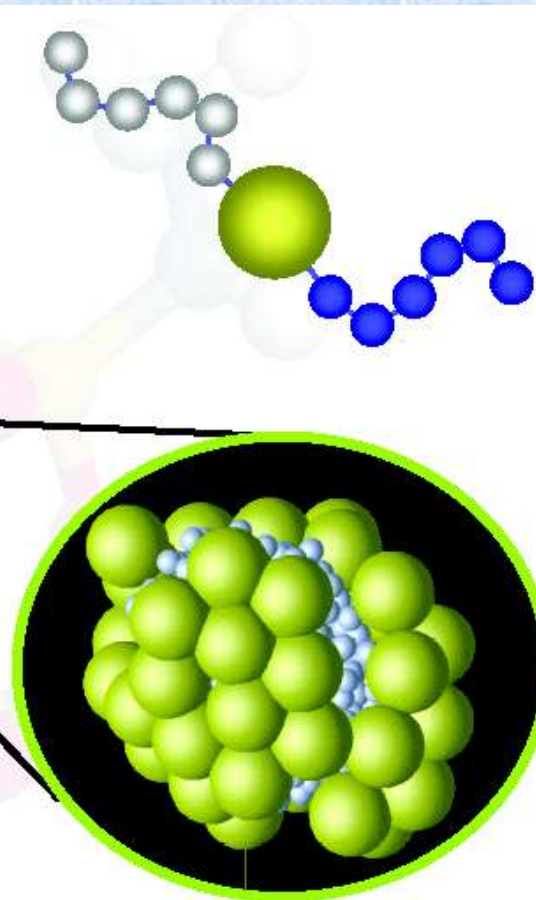




# Бравнова динаміка (застосування)



розчинник добрий для білого полімера і наночастинки, поганий для синього полімера



# Бравнова динаміка (застосування)

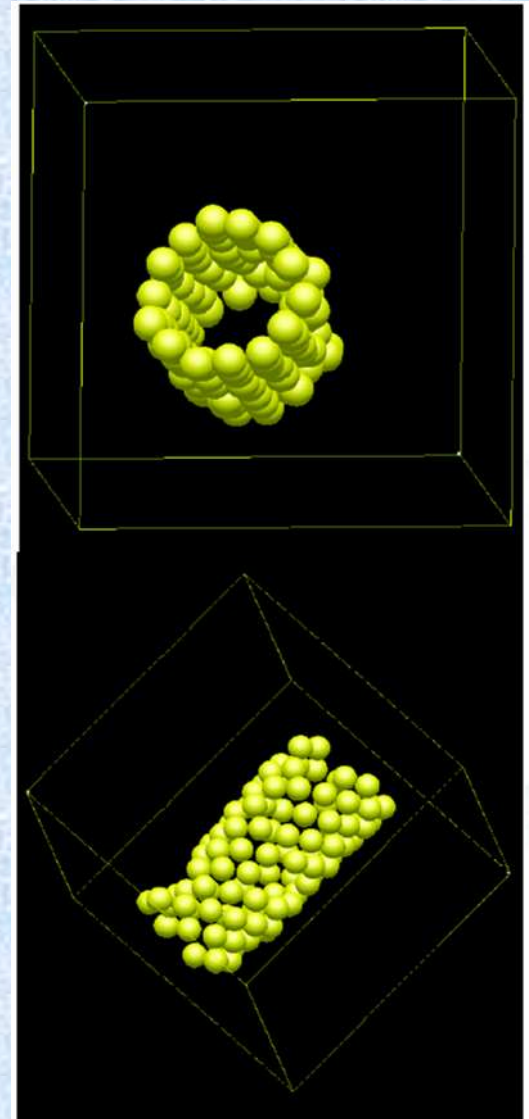
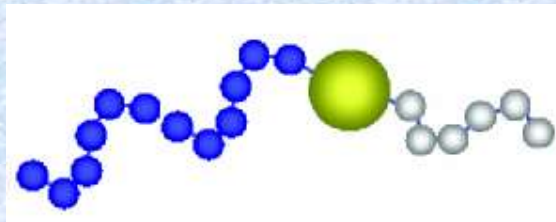
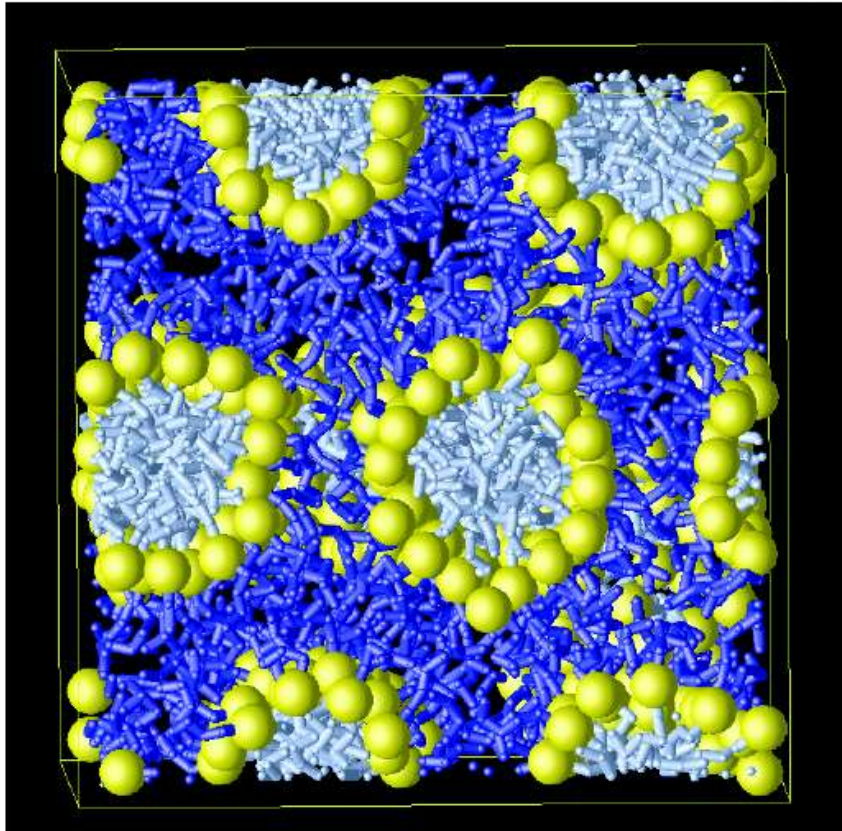
розчинник  
добрий для  
білого  
полімера і  
наночастинки,

поганий для  
синього  
полімера,

синій має  
довший хвіст



гексагональна  
циліндрична  
фаза

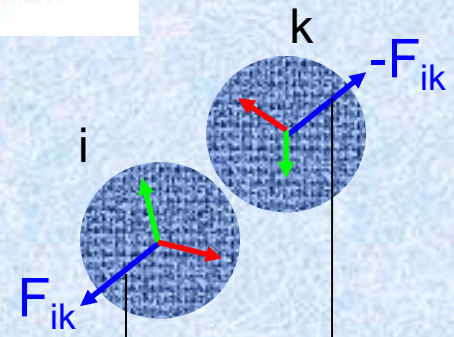
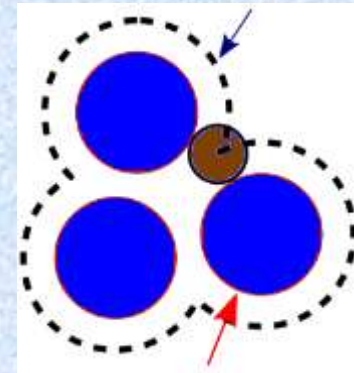
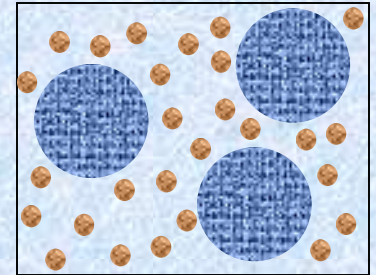




# Бравнова динаміка

## Недоліки БД

- випадкова сила не відображає жодної структури системи
- масштаби повинні бути сильно розділені  
– розчинник значно дрібніший за дисперговані частинки (колоїди)
- вплив розчинника мусить бути врахований ефективно, через збільшення ефективного об'єму
- не зберігає третій закон Ньютона → не відображає гідродинамічну (континуальну) границю на великих відстанях і часах

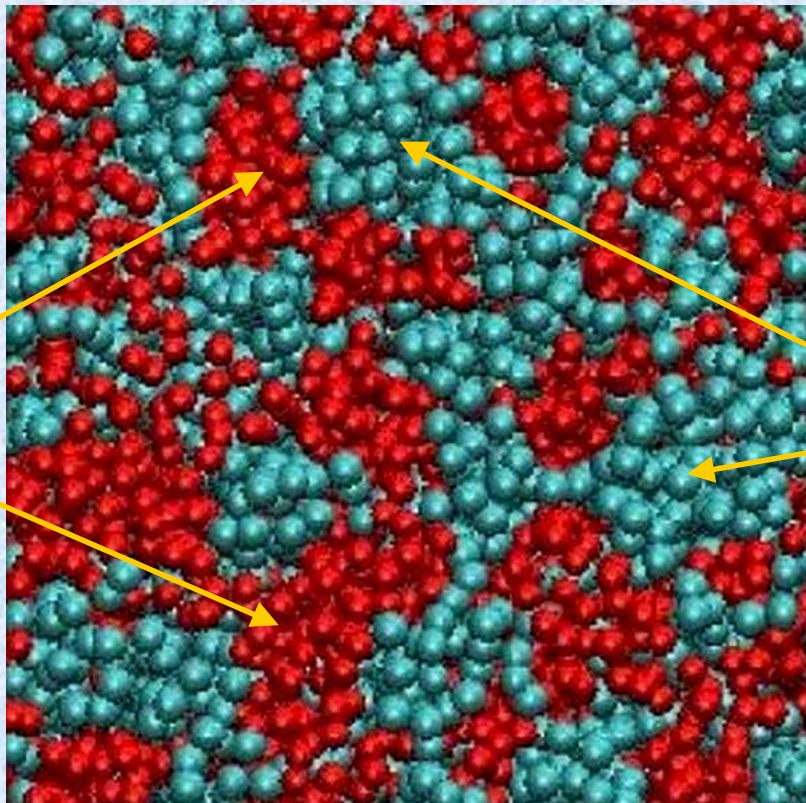




# Дисипативна динаміка

ідея

полімер

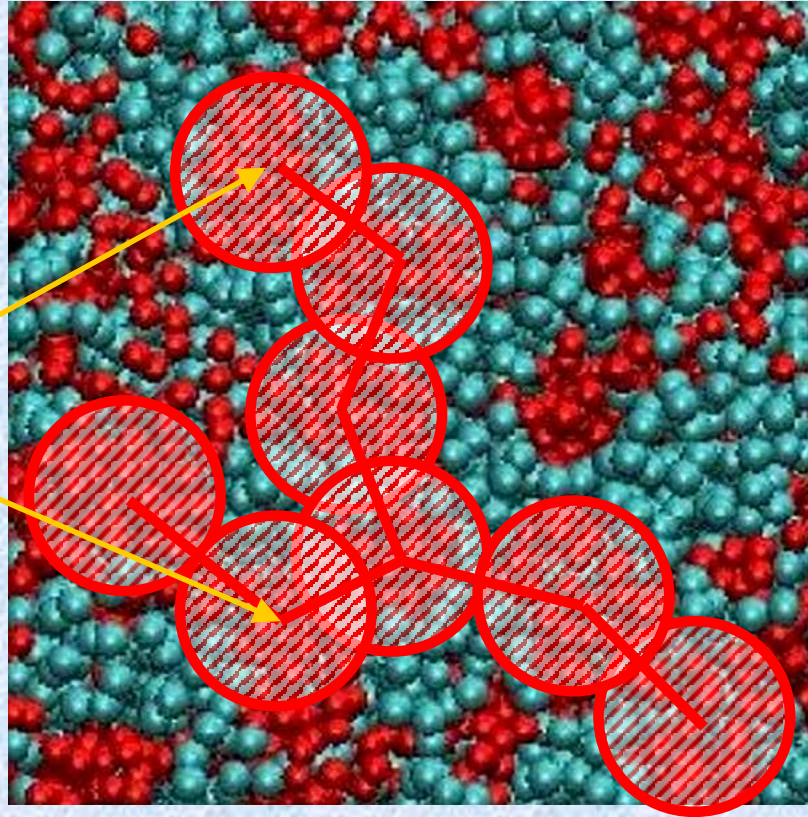


розчинник

# Дисипативна динаміка

ідея

полімер

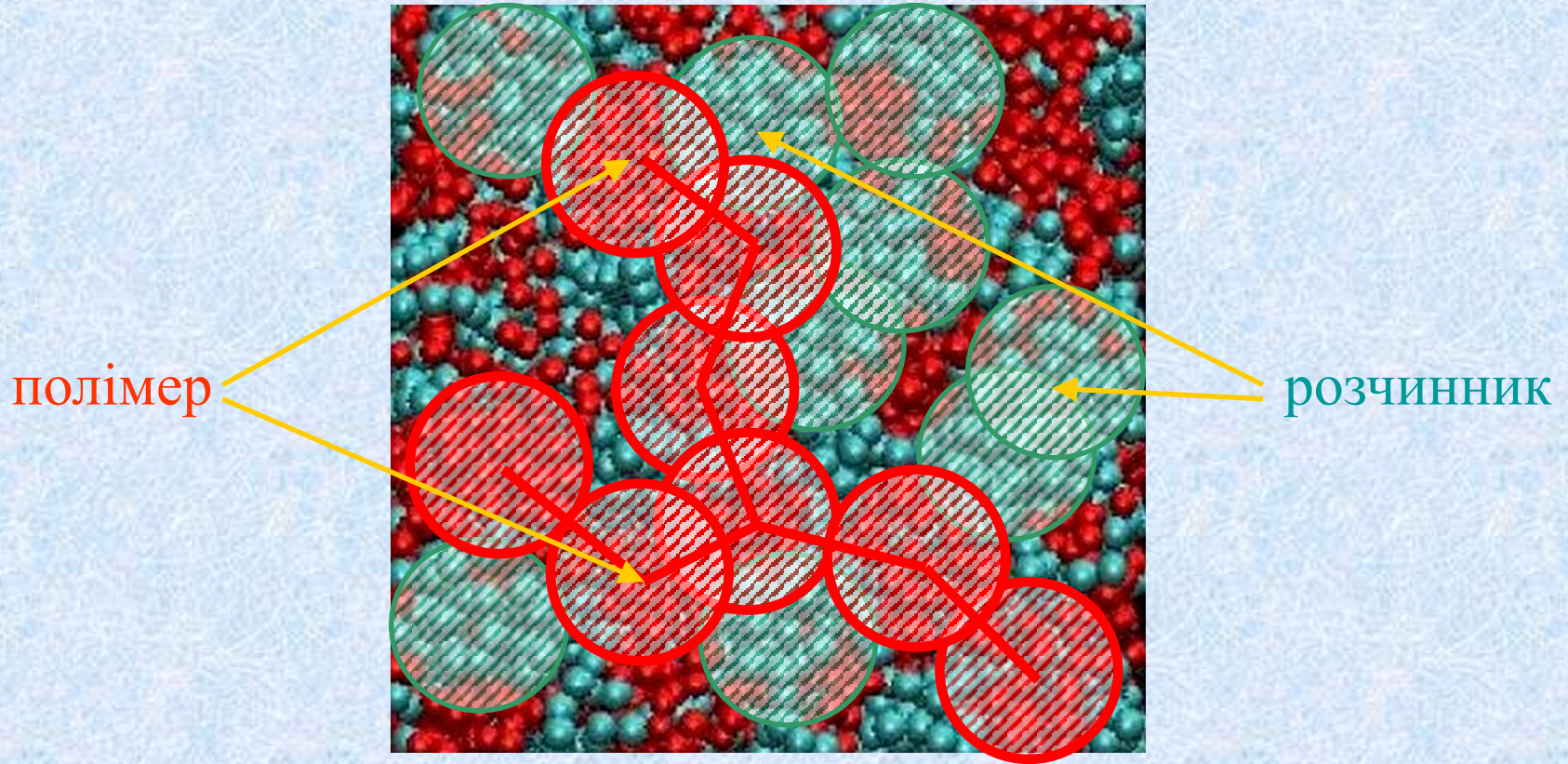


подібно до колоїдів у Бравновій динаміці



# Дисипативна динаміка

ідея

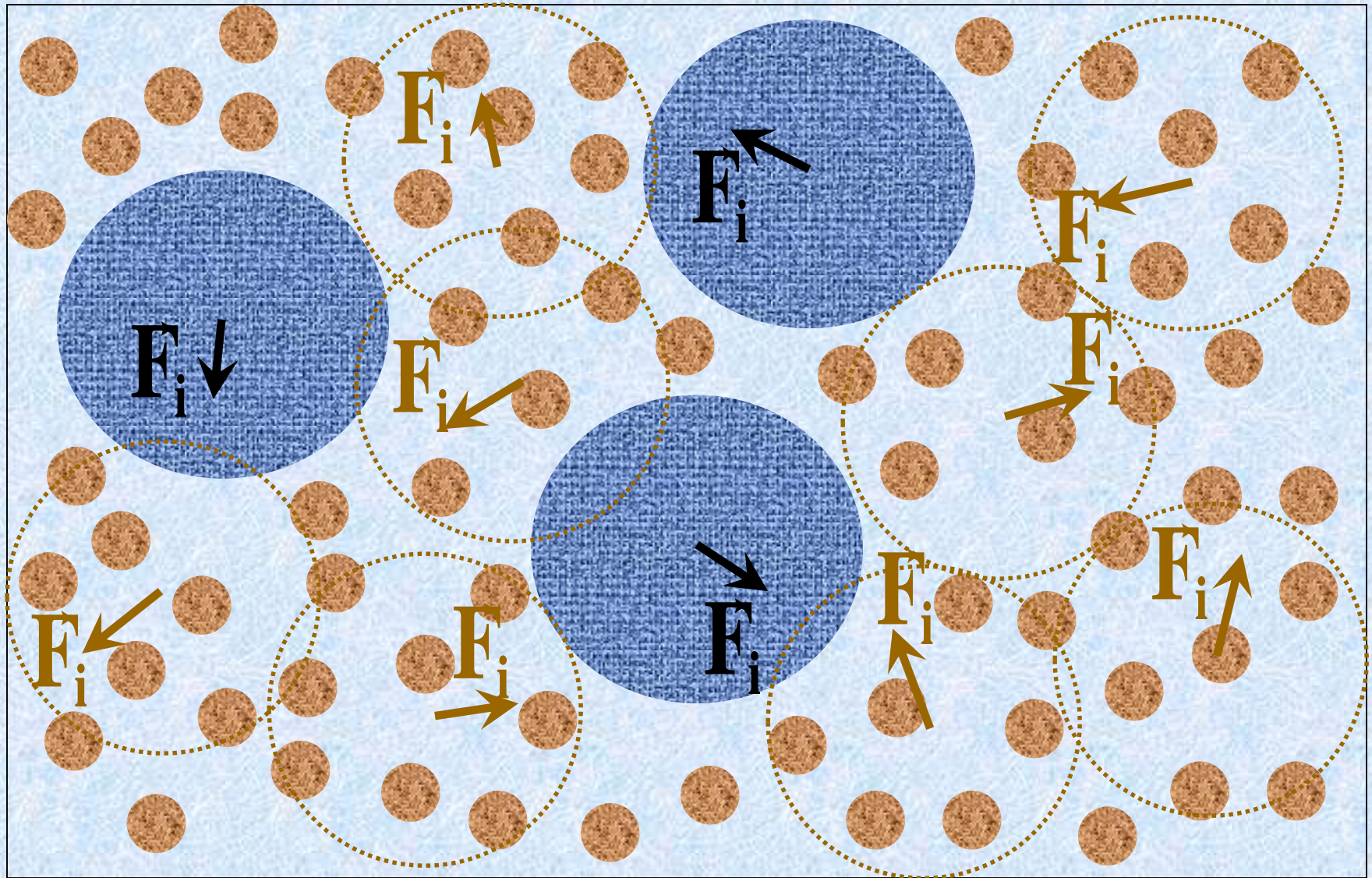


розчинник огрублюється до того ж рівня що і полімер



# Дисипативна динаміка

вирівнювання масштабів



# Дисипативна динаміка

сила тертя, що діє на  
сферичний колоїд

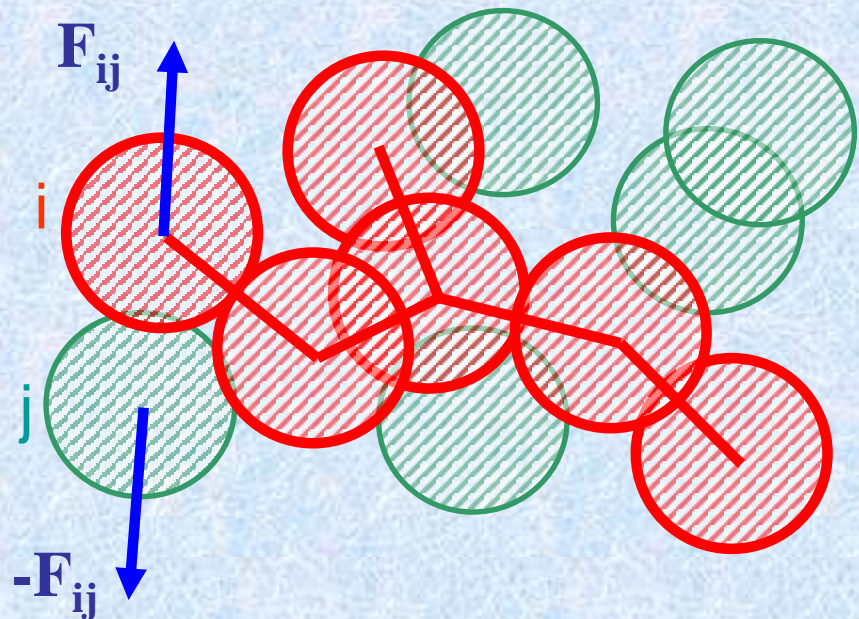
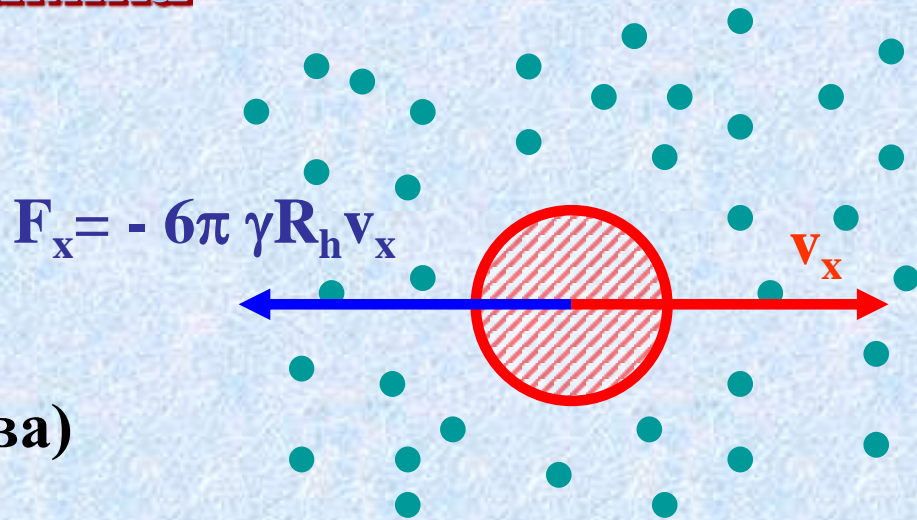
*G.G.Stokes, 1851*

тертя+випадкова сила →  
**Ланжевенів (і Бравнів)  
динаміка**

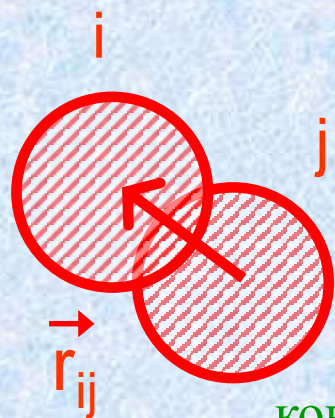
всі сили попарні:  
попарне тертя+попарні  
випадкові сили →  
**дисипативна динаміка**

*G.M.V.A.Koelman, P.G.Hoogerbrugge,  
Europhys.Let. 21, 363 (1993)*

$$\vec{F}_{ij}^D = -\gamma w^D(r_{ij})(\hat{r}_{ij} \cdot \vec{v}_{ij})\hat{r}_{ij}$$



# Дисипативна динаміка



$$\vec{F}_{ij} = \vec{F}_{ij}^C + \vec{F}_{ij}^D + \vec{F}_{ij}^R + \vec{F}_{ij}^B$$

консервативна, м'яке  
відштовхування

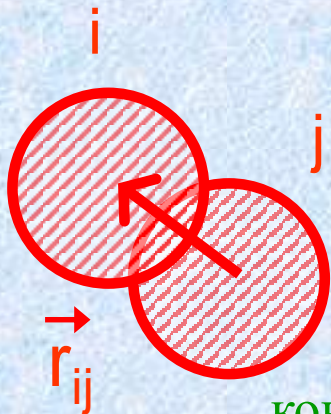
гармонічні  
зв'язки

дисипативна, тертя



# Дисипативна динаміка

$$\vec{F}_{ij} = \vec{F}_{ij}^C + \vec{F}_{ij}^D + \vec{F}_{ij}^R + \vec{F}_{ij}^B$$



консервативна, м'яке  
відштовхування

$a(1-r_{ij})$

$a$

$$\vec{F}_{ij}^C = \begin{cases} a(1-r_{ij})\hat{r}_{ij}, & r_{ij} < 1, \\ 0, & r_{ij} \geq 1, \end{cases}$$

1  $r_{ij}$

дисипативна, тертя

$$\vec{F}_{ij}^D = -\gamma w^D(r_{ij})(\hat{r}_{ij} \cdot \vec{v}_{ij})\hat{r}_{ij}$$

випадкова, термостат

$$\vec{F}_{ij}^R = \sigma w^R(r_{ij})\theta_{ij}\Delta t^{-1/2}\hat{r}_{ij}$$

гармонічні  
зв'язки

$$\vec{F}_{ij}^B = -kr_{ij}\hat{r}_{ij}$$

# Дисипативна динаміка

## Переваги над БД

- **сила тертя** спричиняє вплив на сусідні частинки (медійований розчинником), а не лише відображає тертя в розчиннику, як в БД
- всі сили попарні → виконується 3 закон Ньютона → **зберігається сумарний імпульс**
- збереження маси і імпульсу → **коректна макроскопічна границя** (рівняння гідродинаміки Нав'є-Стокса)
- **розчинник враховано явно**, він може мати свою структуру і брати участь у формуванні фаз разом із колоїдами, полімером, тощо

# Дисипативна динаміка

Оцінка амплітуди відштовхування  $a$

*R.D.Groot, P.B.Warren, J.Chem.Phys 107, 4423 (1997)*

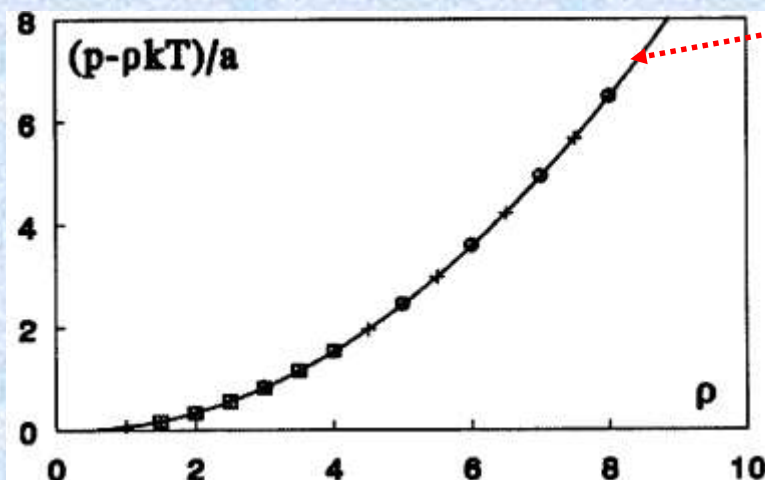
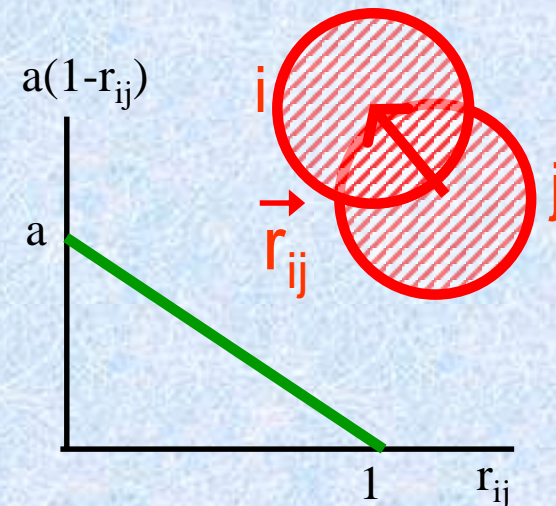
*A.P.Lyubartsev et al., Soft Matt. 1, 121 (2003)*

обернена стисливість:

$$\kappa^{-1} = \frac{1}{kT} \left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T$$

обчислення тиску з віріалу:

$$p = \rho kT + \frac{1}{3V} \sum_{j>i} r_{ij} f_{ij} = \rho kT + \frac{a}{6V} \rho^2 \int_0^1 4\pi r^2 dr [g(r)r(1-r)] = \rho kT + \underline{a\alpha\rho^2}$$



$$\kappa^{-1} \approx 1 + 0.2a \frac{\rho}{kT} \rightarrow a \approx \frac{75kT}{\rho} \Big|_{\kappa_{H_2O}^{-1}=16}$$

альтернатива:  $\kappa^{-1}$  з атомістичних МД симуляцій:

*E.E.Keaveny et al., J.Chem.Phys. 123, 104107 (2005)*



# Дисипативна динаміка

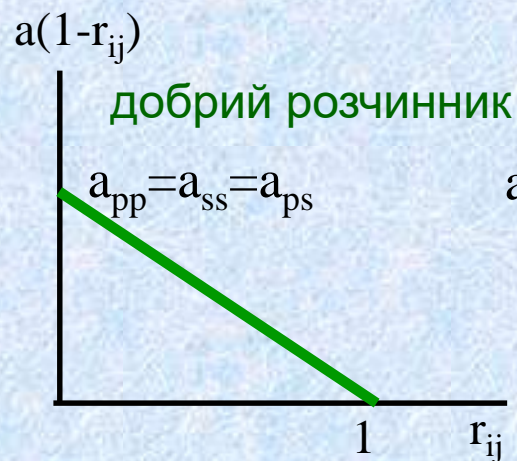
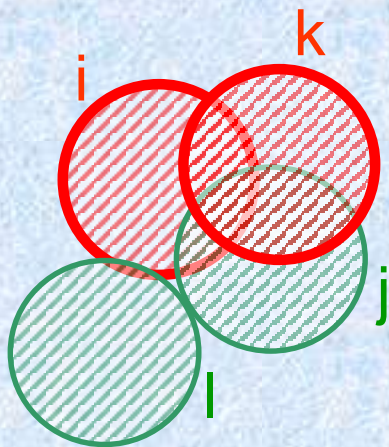
двокомпонентний випадок, зв'язок із теорією Флорі-Гаггінса

$$\frac{F}{k_B T} = \frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B + \chi \phi_A \phi_B$$

*R.D.Groot, P.B.Warren, J.Chem.Phys 107, 4423 (1997)*

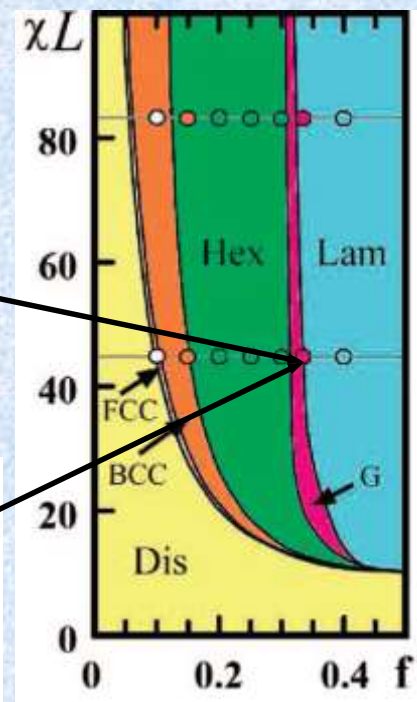
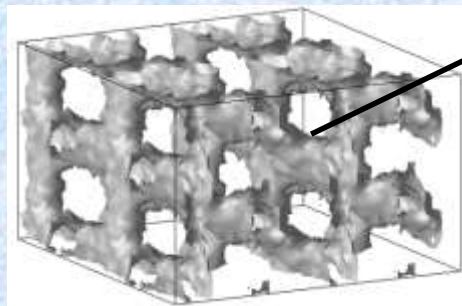
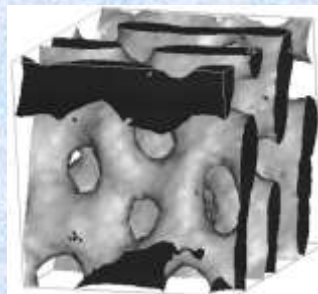
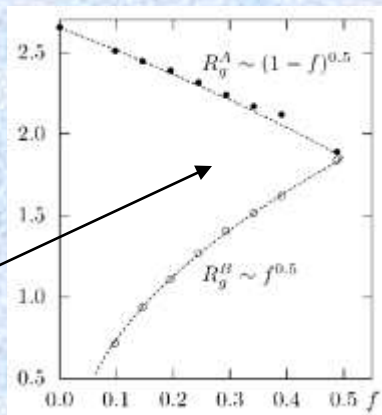
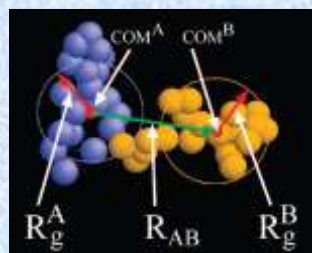
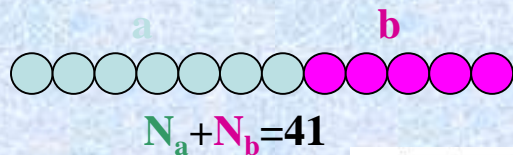
$a_{pp}=a_{ss}=75k_B T$ , із стисливості води

$a_{ps} \cong a_{pp} + 3.27\chi_{ps}$ , із змішуваності  $\chi$

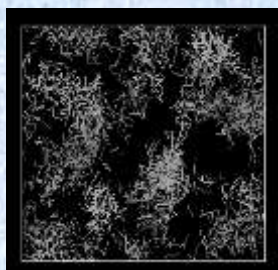


# Дисипативна динаміка

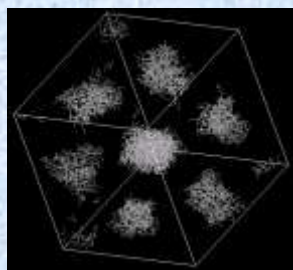
Ilnytskyi, T.Patsahan, Holovko,  
Macromolecules, 2008



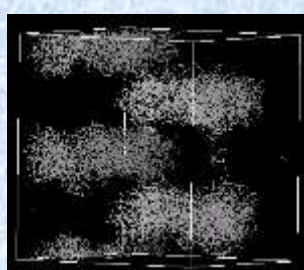
існування гірїдної фази  
тестування NRxxPyPzzT ансамблю  
еталонна фазова діаграма для зірок ...



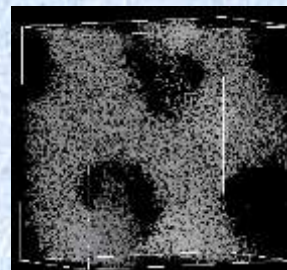
90:10  
random



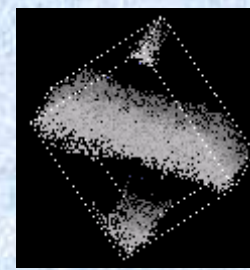
85:15  
spheres



80:20  
hex-cylinders



66:33  
gyroid



60:40-50:50  
lamellar

# Література до цього сегменту курсу

- M.Allen, D.Tildesley, Computer Simulations of Liquids, Clarendon Press, Oxford, 1986, 1991
- D.Frenkel, B.Smit, Understanding Molecular Simulation (From Algorithms to Applications), Academic Press, 1996, 2002
- D.W.Heermann, Computer Simulation Methods in Theoretical Physics, Springer Verlag, 1986, 1990
- Х. Гулд, Я. Тобочник. Компьютерное моделирование в физике. Часть 2. – М.: Мир, 1990, – 400 с.
- A.R. Leach. Molecular Modelling: Principles and applications, 2nd edition. – Prentice Hall, 2001, – 784 pp



# Лабораторна робота

Вивчення морфологій лінійних діблок-кополімерів за допомогою методу дисипативної динаміки

об'єкт дослідження: 

$$f_A = \frac{n_A}{n}, \quad f_B = \frac{n_B}{n}, \quad n = n_A + n_B = 10$$

метод дослідження: дисипативна динаміка

Наявні програмні засоби:

**gfortran** – компілятор Fortran 90/95, компіляція програм:

```
gfortran -O3 -o dpd_init dpd_init.f90
```

```
gfortran -O3 -o dpd_2_4 dpd_2_4.f90
```

```
gfortran -O3 -o crd2pdb crd2pdb.f90
```

**dpd\_init** - формування початкового розплаву діблок-кополімерів із часткою А-частинок  $f_A$ :

```
dpd_init fA //fA-параметер = 0.1, 0.2, ... 0.5
```

**dpd\_2\_4** – програма дисипативної динаміки, старт (без параметрів, але потребує **dpd.inp**):

```
dpd_2_4
```

**crd2pdb** – створення файлу у форматі pdb для візуалізатора:

```
Cr2pdb 00500000_diblock_fA=0.1.coord 00500000_diblock_fA=0.1.pdb
```

# Лабораторна робота

Формат файлу параметрів симуляції:

"diblock copolymer"	<назва>
"NEW" "TDPD" "NONE" 100000	<"NEW", "CNT"> <> <> <к-сть кроків>
1.0 4.5 0.3	
000000000_diblock_fA=0.50.top	<файл топології: звідки читати>
000000000_diblock_fA=0.50.coord	<файл координат: звідки читати>
diblock_fA=0.50.top	<файл топології: куди записувати>
diblock_fA=0.50.coord	<файл координат: куди записувати>
1 1 1	
100 5000	<запис ТД стану> <запис координат>
0.04 1.0	
25. 40. 0.	<a_AA> <A_AB> <>
40. 25. 0.	<a_BA> <a_BB> <>
0. 0. 0.	<> <> <>
25. 25. 0.	
0.25 2.0	
0. 0. 0.	
0. 0. 0.	
0. 0. 0.	
0. 0. 0.	
"NON" "NON"	
"NON" "NON" "NON"	

# Лабораторна робота

Формат файлу координат:

```
0      5180      0
0.12000000E+02  0.12000000E+02  0.12000000E+02
      1      1
0.64070862E+01  0.38761056E+01  0.48132477E+01
0.40961301E+00  0.16812075E+01  0.75884946E-01
      2      1
0.63228089E+01  0.36491133E+01  0.56800648E+01
0.27975861E+00 -0.99469781E+00 -0.13900760E+01
.....
5180      2
0.91651180E+01  0.11680859E+02  0.11310840E+02
-0.16870924E+01 -0.76783011E-01 -0.38447857E+00
12.0000      12.0000      12.0000
0.00000      0.00000      0.00000
0.00000      0.00000      0.00000
```

<крок> <N частинок>

<Lx> <Ly> <Lz>

<i> <тип>

<x> <y> <z>

<vx> <vy> <vz>



# Лабораторна робота

Візуалізатор RasMol:

Часто-вживані команди:

**В МЕНЮ:**

**Display/Spacefill**

**В командній стрічці:**

```
set background white
set bounding on
color bounding black
spacefill 400
select 1
select 2
select all
restrict 1
```

# Лабораторна робота

## Workflow:

- Компіляція Fortran-програм
- Створення папок для кожного значення  $f_A$ , копіювання в кожну скомпільованих програм і файлу параметрів dpd.inp.
- Генерування програмою dpd\_init у кожній папці початкових файлів молекулярної топології \*.top і координат \*.coord, редагування файлу параметрів dpd.inp.
- Запуск симуляції у кожній папці.
- По закінченні – генерування \*.pdb файлу із остаточного координатного файлу та його візуалізація Rasmol або візуалізація координатного файлу своєю утилітою.
- Систематизація візуалізованих морфологій у Word файл.