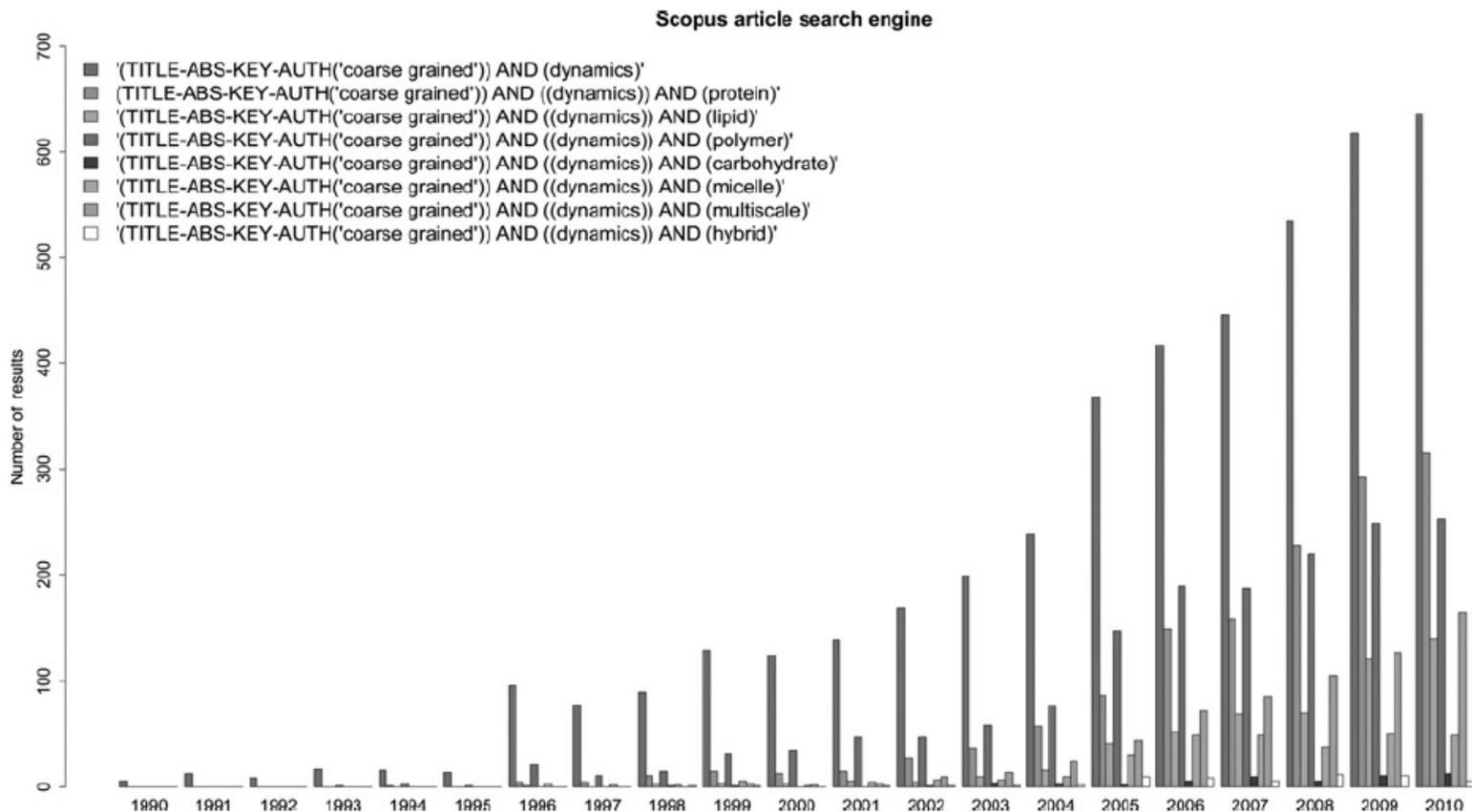


Мультимасштабное моделирование динамики и свойств наноструктур.

1. Гибридные модели

О.Е. Глухова,
Физический факультет,
НИУ Саратовский государственный университет
имени Н.Г. Чернышевского,
e-mail: glukhovaoe@info.sgu.ru

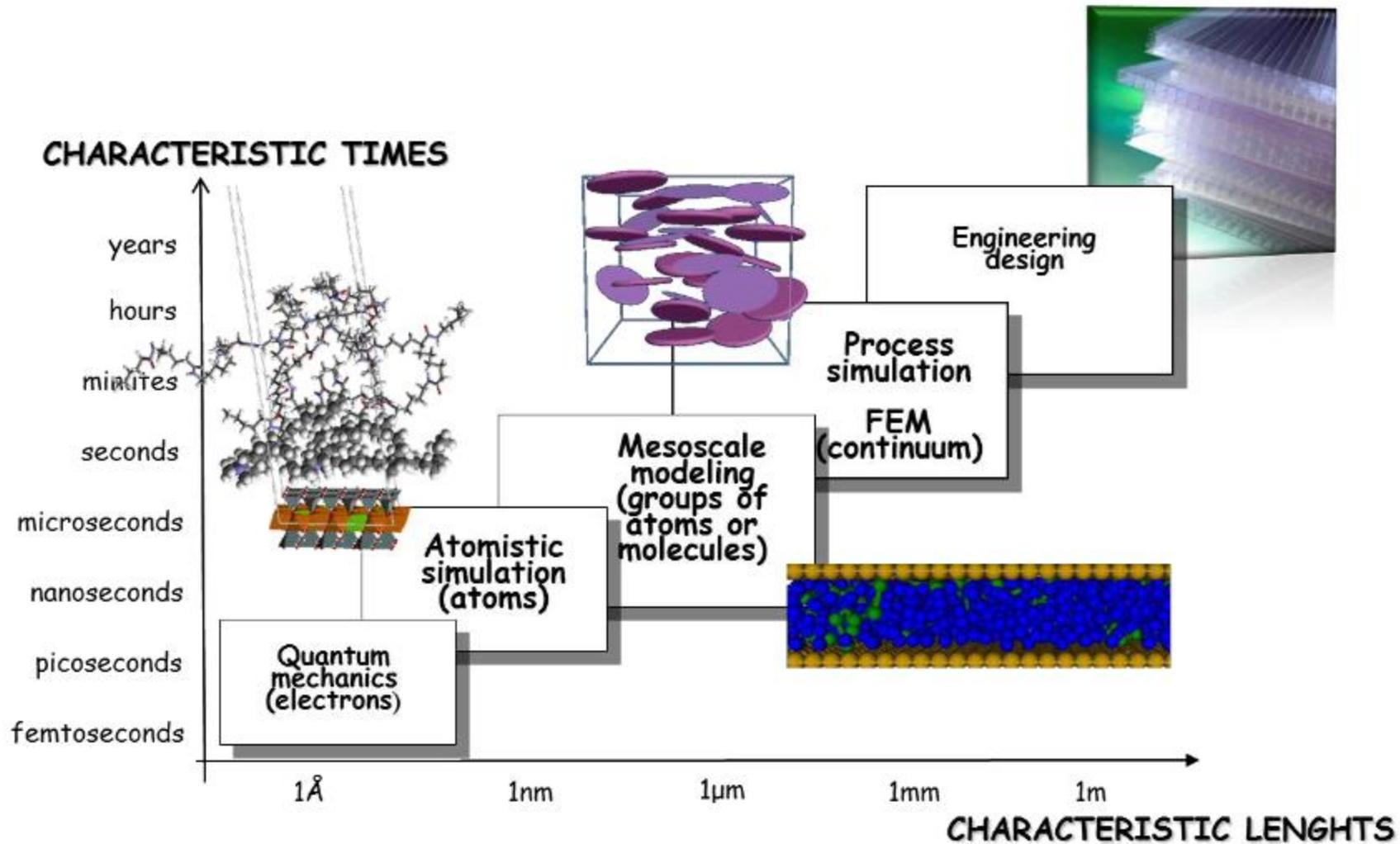


Results from Scopus[®] upon searching for various terms regarding CG molecular dynamics. Data represents the years 1990–2010. Preliminary results from 2011 are omitted.

Публикационная активность в области МД

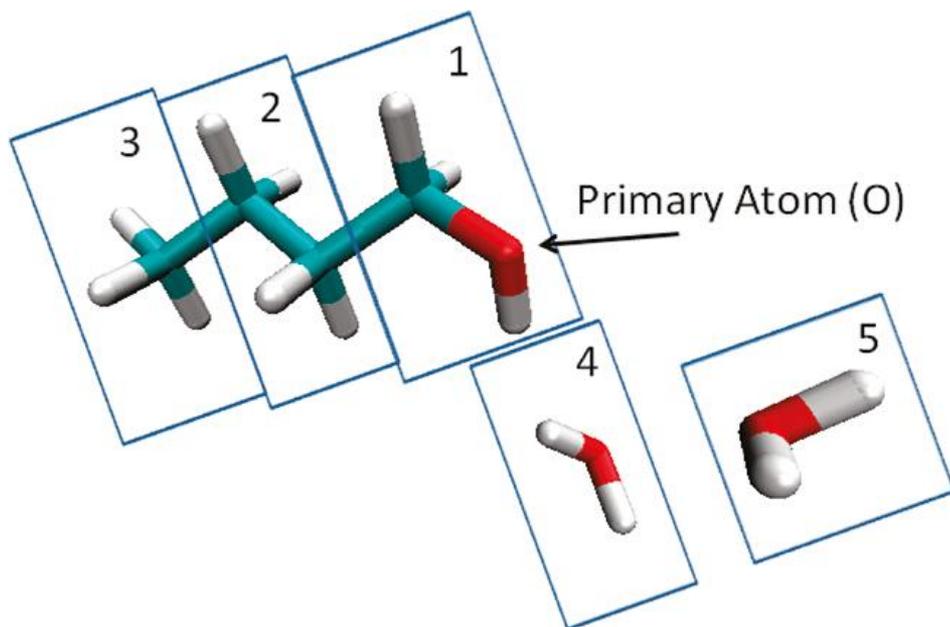
A Review of Coarse-Grained Molecular Dynamics Techniques to Access Extended Spatial and Temporal Scales in Biomolecular Simulations - Bonnie A. Merchant and Jeffry D. Madura
 (Annual Reports in Computational Chemistry, Volume 7
 ISSN: 1574-1400, DOI 10.1016/B978-0-444-53835-2.00003-1)

Концепция мультимасштабного моделирования

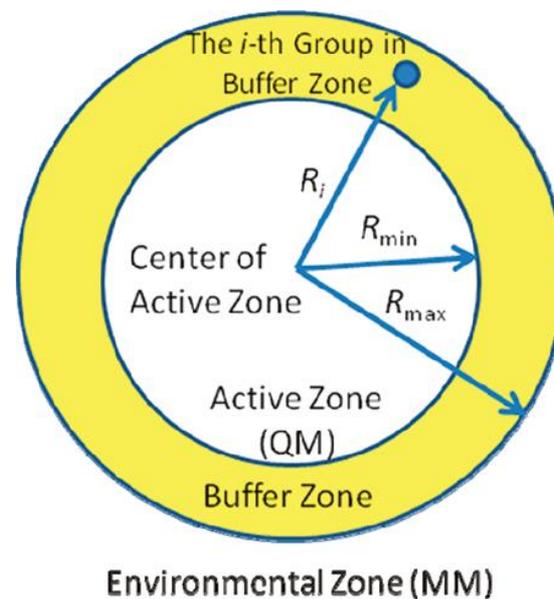


Fermeglia M, Prici S. *Prog Org Coat*; 5: 187–99 (2007)

Гибридный метод QM/MM



Группы в модели исследуемой системы бутанола в сочетании с двумя молекулами воды : группа 1 – фрагмент CH₂OH , группа 2 – фрагмент CH₂CH₂ , группа 3 – фрагмент CH₃, а группы 4 и 5 – две молекулы воды соответственно. Атом O в группе 1 – главный атом подсистемы QM, то есть он является центром активной зоны.

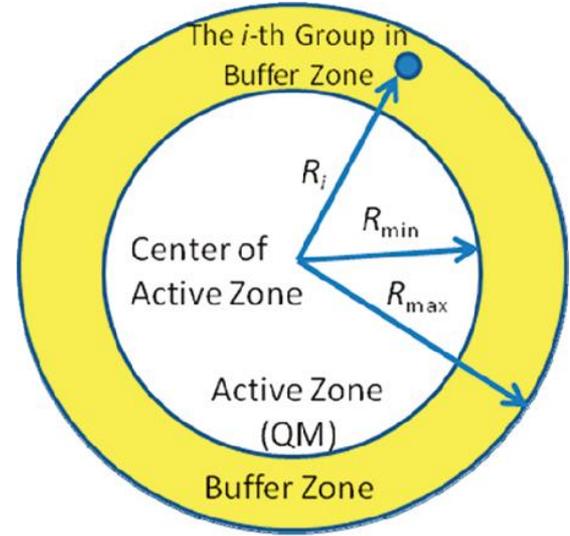


Изображение активной, буферной и окружающей зон.

$$P_i(\alpha_i) = -6\alpha_i^5 + 15\alpha_i^4 - 10\alpha_i^3 + 1$$
$$\alpha_i = \frac{R_i - R_{min}}{R_{max} - R_{min}} \quad \text{for } R_{min} < R_i < R_{max}$$

P_i – сглаживающая функция i -ой группы в буферной зоне в зависимости от безразмерной приведенной координаты α_i

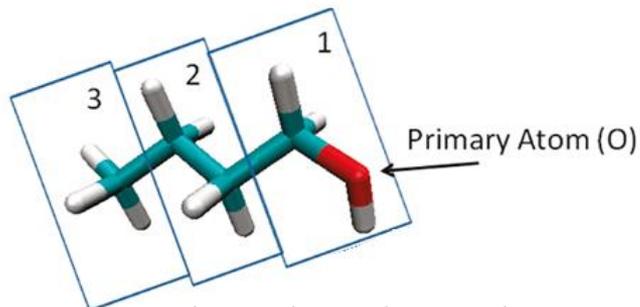
$$\begin{aligned}
V &= V^A + \sum_{i=1}^N P_i (V_i^A - V^A) \\
&+ \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N P_i P_j (V_{i,j}^A - [V^A + \sum_{r=i,j}^N (V_r^A - V^A)]) \\
&+ \sum_{i=1}^{N-2} \sum_{j=i+1}^{N-1} \sum_{k=j+1}^N P_i P_j P_k (V_{i,j,k}^A - (V^A + \sum_{r=i,j,k}^N (V_r^A - V^A))) \\
&+ \sum_{(p,q)=(i,j),(i,k),(j,k)}^{N-1,N} (V_{p,q}^A - (V^A + \sum_{r=i,j,k}^N (V_r^A - V^A))) \\
&+ \sum_{r=i,j}^N (V_r^A - V^A) + \dots
\end{aligned}$$



Environmental Zone (MM)

$$\begin{aligned}
V &= V^A \prod_{i=1}^N (1 - P_i) + \sum_{i=1}^N P_i V_i^A \prod_{j \neq i}^N (1 - P_j) + \dots \\
&+ \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N P_i P_j V_{i,j}^A \prod_{k \neq j \neq i}^N (1 - P_k) + \dots \\
&= \prod_{i=1}^N (1 - P_i) + \sum_{i=1}^N P_i \prod_{j \neq i}^N (1 - P_j) + \dots \\
&+ \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N P_i P_j \prod_{k \neq j \neq i}^N (1 - P_k) + \dots \\
&= \prod_{i=1}^N ((1 - P_i) + P_i) = 1
\end{aligned}$$

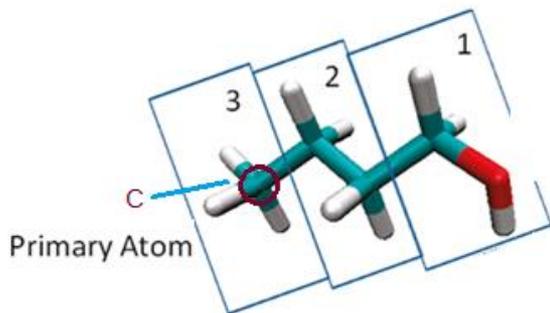
Энергии фрагментов групп



$$E_0(\text{group1}) = E(\text{CH}_2\text{OH})$$

$$E_0(\text{group2}) = E(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}) - E(\text{CH}_2\text{OH})$$

$$E_0(\text{group3}) = E(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}) - E(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$$

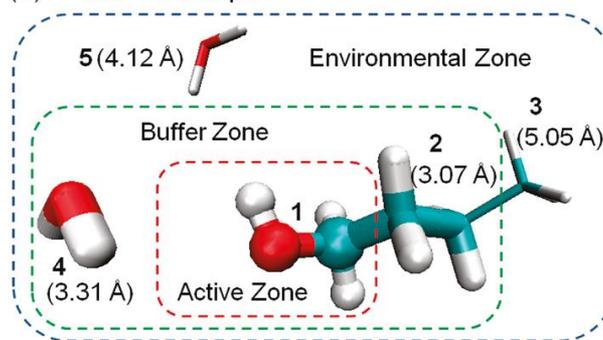


$$E_0(\text{group1}) = E(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}) - E(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)$$

$$E_0(\text{group2}) = E(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2) - E(\text{CH}_3)$$

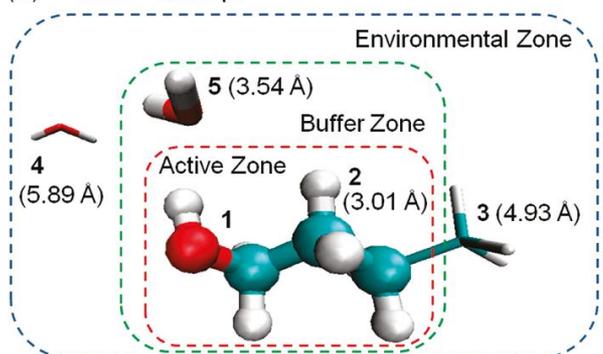
$$E_0(\text{group3}) = E(\text{CH}_3)$$

(a) Time = 0.050 ps

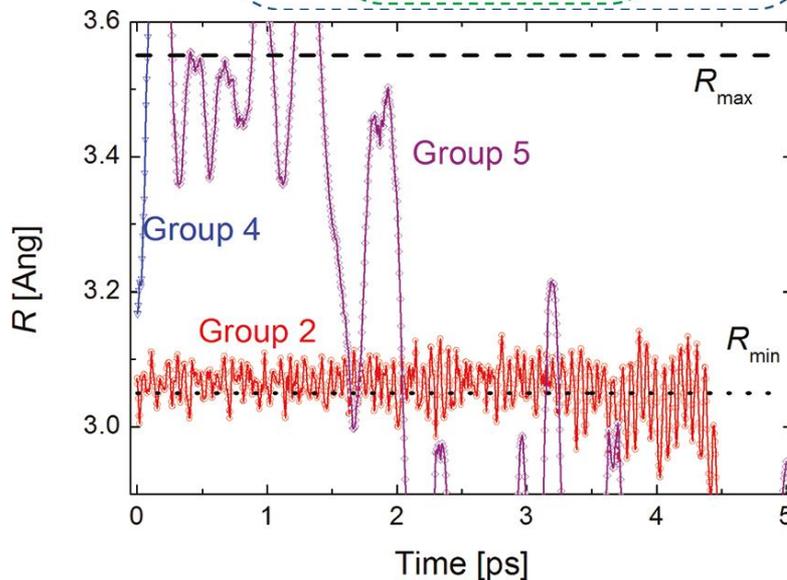


Соответствующие расстояния между центром активной зоны (O атом) и группами 2,4 и 5.

(b) Time = 0.400 ps



Область буферной зоны между штриховой ($R_{\min} = 3.05 \text{ \AA}$) и пунктирной ($R_{\max} = 3.55 \text{ \AA}$) линиями.



В ходе симулирования группа 1 всегда затянута внутрь активной зоны, а группа 3 располагается вне буферной зоны, поэтому они не нанесены на график.

Полная энергия системы

$$E = E^{QM} + E^{QM/MM} + E^{MM}$$

$$E^{QM/MM} = E_{el}^{QM/MM} + E_{vdW}^{QM/MM} + E_{val}^{QM/MM}$$

$$q^{MM} + q^{QM} = q^{total}$$

Данный потенциал имеет вид

$$U = U_0(r) + \sum_{l=1}^{\infty} [U_l(r) - U_0(r)] |lm\rangle \langle ml|$$

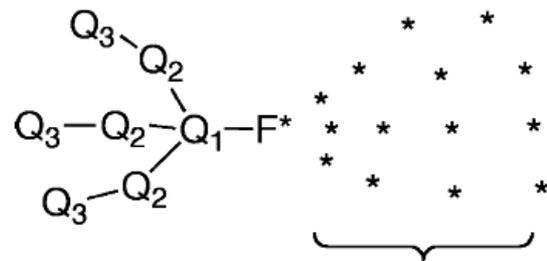
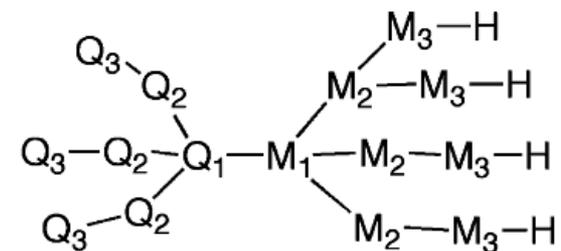
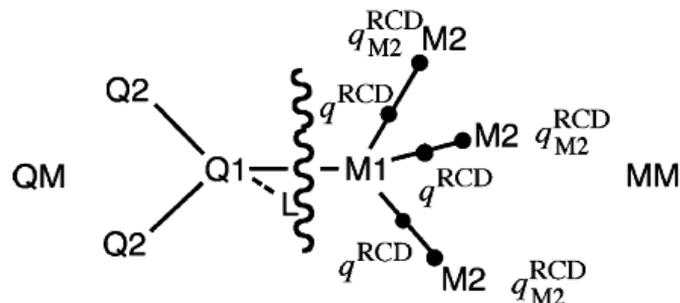
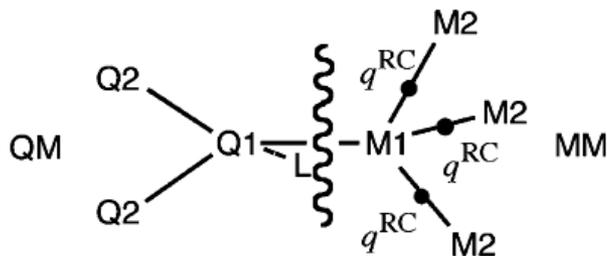
где $U_l(r) = r^{-2} \sum_j C_{lj} r^{n_{lj}} e^{-\alpha_{lj} r^2}$

r - расстояние от электрона до оболочки ядра,

$|lm\rangle$ - сферическая гармоническая функция.

$$U_0'(r) = C \exp[-(r/r_0)^2]$$

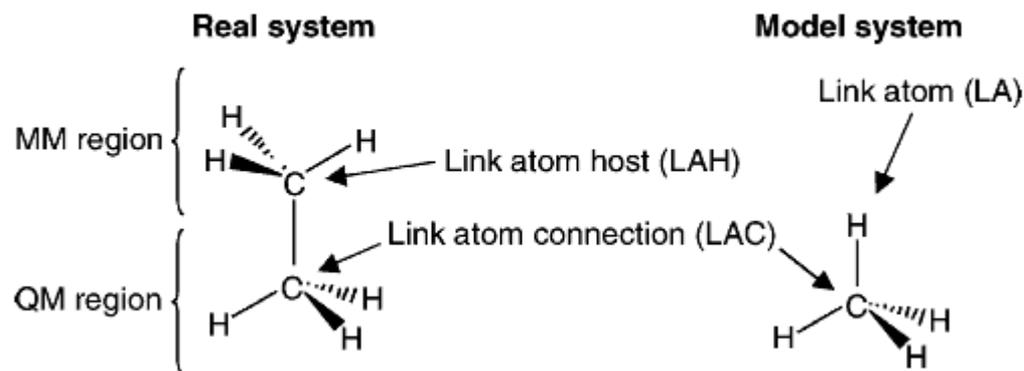
где C и r_0 - параметры. Основной набор параметров, используемый для перестраиваемого атома F тот же, что и для традиционного атома F. Например, если подсистема QM исследуется с мощностью 6-31G* базисного набора, то перестраиваемый атом F имеет базисный набор 6-31G* традиционного атома F. Для нахождения соответствующего псевдопотенциала мы задаем r_0 равным 1 борновскому радиусу и подбираем параметр C псевдопотенциала.



background charges

ONIOM (Own N-layer Integrated molecular Orbital molecular Mechanics) метод комбинации квантового и молекулярно-механического методов

J. Chem. Theory Comput. **2006**, 2, 815-826

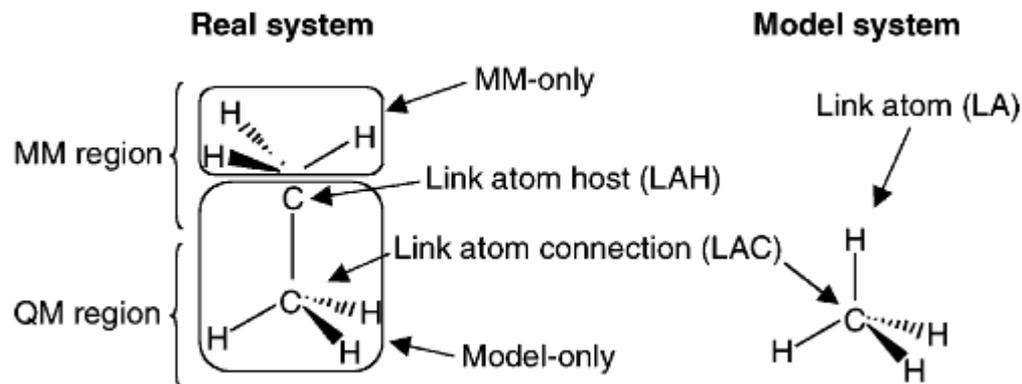


LAC-LA расстояние получается путем масштабирования оригинального LAC-LAH расстояния с постоянным коэффициентом, g , которое выбрано так, LAC-LAH расстояние обеспечивает соответствующее расстояние LAC-LA

$$q_{LA} = q_{LAC} + g(q_{LAH} - q_{LAC})$$

$$E^{\text{total}} = \sum_{\text{bonds}} K_r (r - r_{\text{eq}})^2 + \sum_{\text{angles}} K_\theta (\theta - \theta_{\text{eq}})^2 + \sum_{\text{dihedrals}} \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\phi - \gamma)] + \sum_{i < j} \left[s_{ij}^{\text{vdw}} \left(\frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right) + s_{ij}^q \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}} \right]$$

q – вектор в декартовой системе координат



Энергия гибридной системы

$$E^{\text{QM/MM}} = E^{\text{MM-only,MM}} + E^{\text{model,QM}} + E^{\text{MM-only*model-only,MM}}$$

$E^{\text{MM-only,MM}}$

MM-энергия части системы, включающей только MM-атомы

$E^{\text{MM-only*model-only,MM}}$

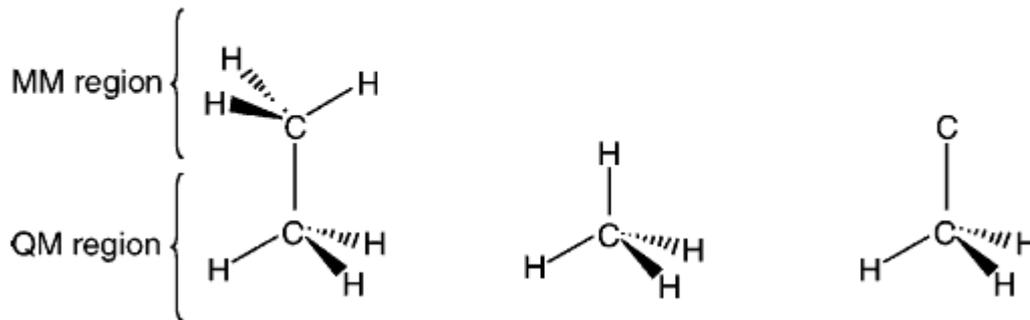
Описывает взаимодействие между регионом QM и MM содержит все MM термы, которые имеют по крайней мере один центр в MM-единственном регионе, и по крайней мере один центр в модельной области

$$\frac{E^{\text{ONIOM}}}{\partial \mathbf{q}} = \frac{E^{\text{real,MM}}}{\partial \mathbf{q}} + \frac{E^{\text{model,QM}}}{\partial \mathbf{q}_{\text{QM}}^{\text{M}}} \mathbf{J}_{\text{QM}} - \frac{E^{\text{model,MM}}}{\partial \mathbf{q}_{\text{MM}}^{\text{M}}} \mathbf{J}_{\text{MM}}$$

Real system

QM Model system

MM Model system

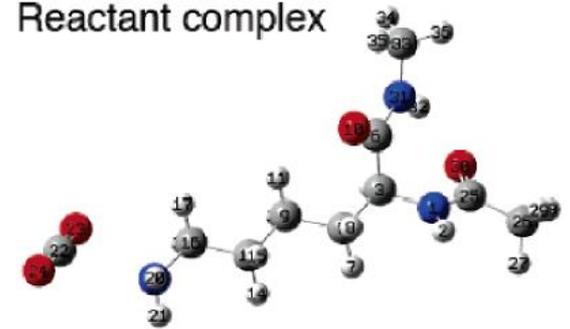
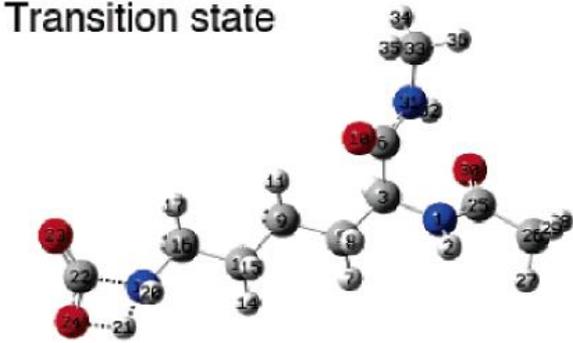


Карбоксилирование лизина

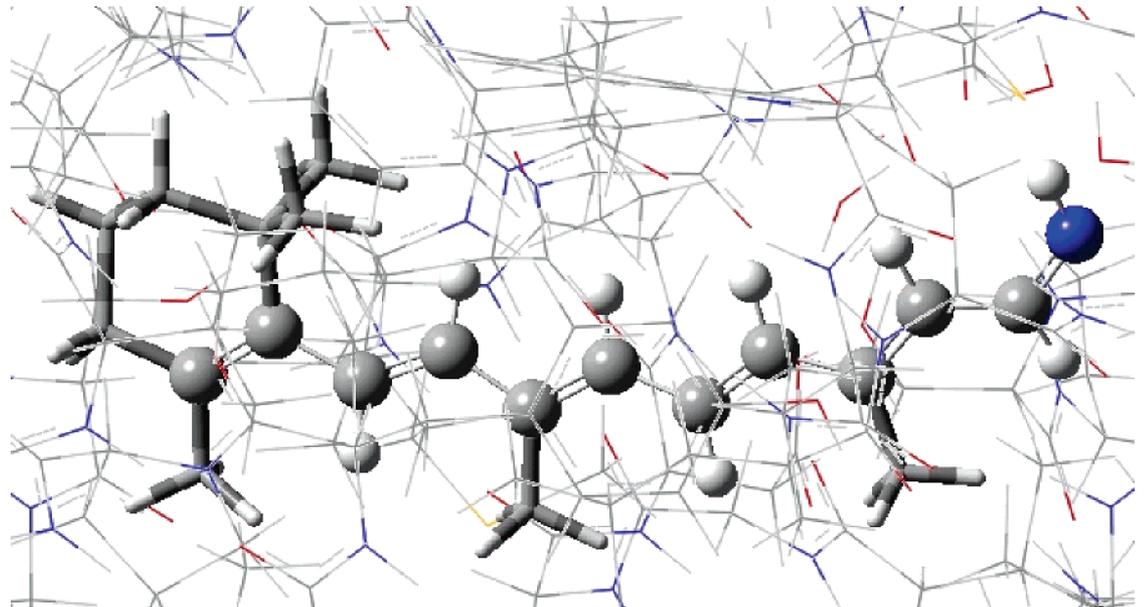
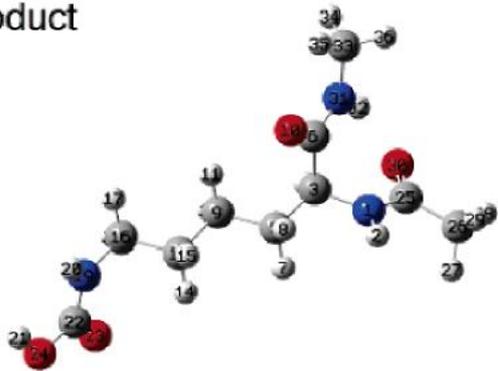
$$E^{\text{ONIOM3}} = E^{\text{real,MM}} + E^{\text{intermediate,QM-low}} - E^{\text{intermediate,MM}} + E^{\text{model,QM-high}} - E^{\text{model,QM-low}}$$

Reactant complex

Transition state



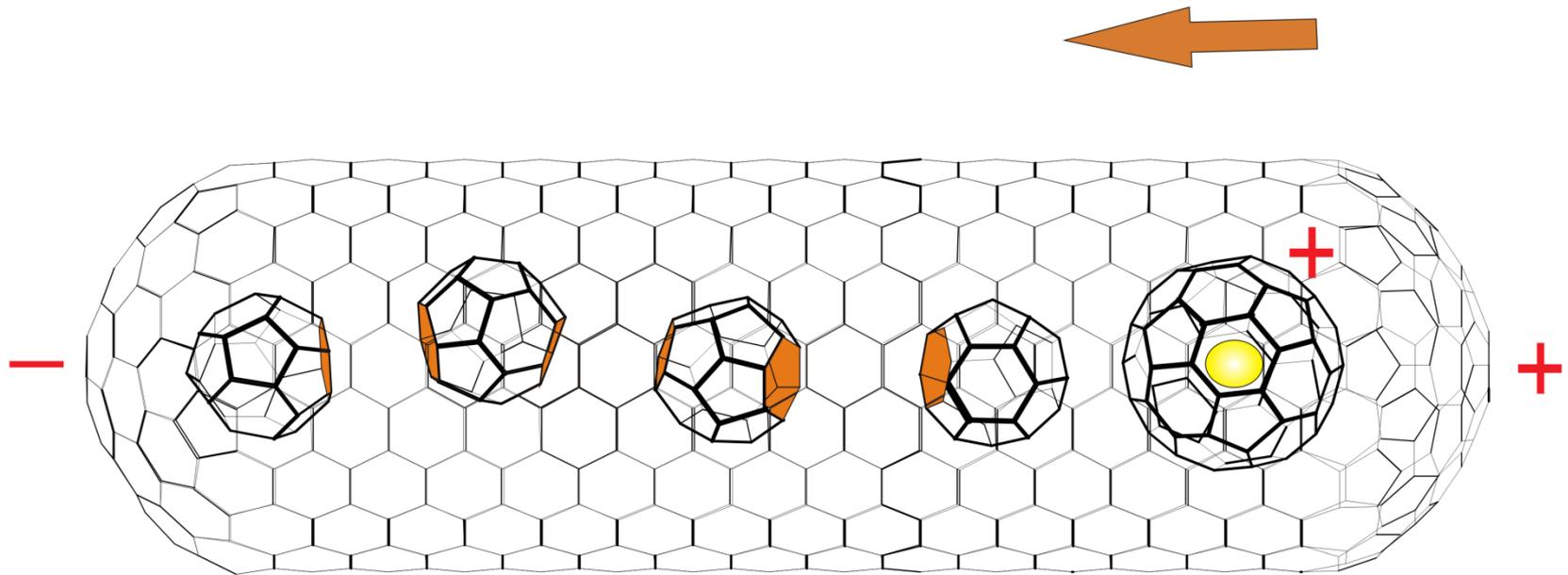
Product



Разбиение ONIOM3: веточки представляют B3LYP моделирование, трубки – модель Хартри-Фока, каркас – силовое поле Amber молекулярной механики.

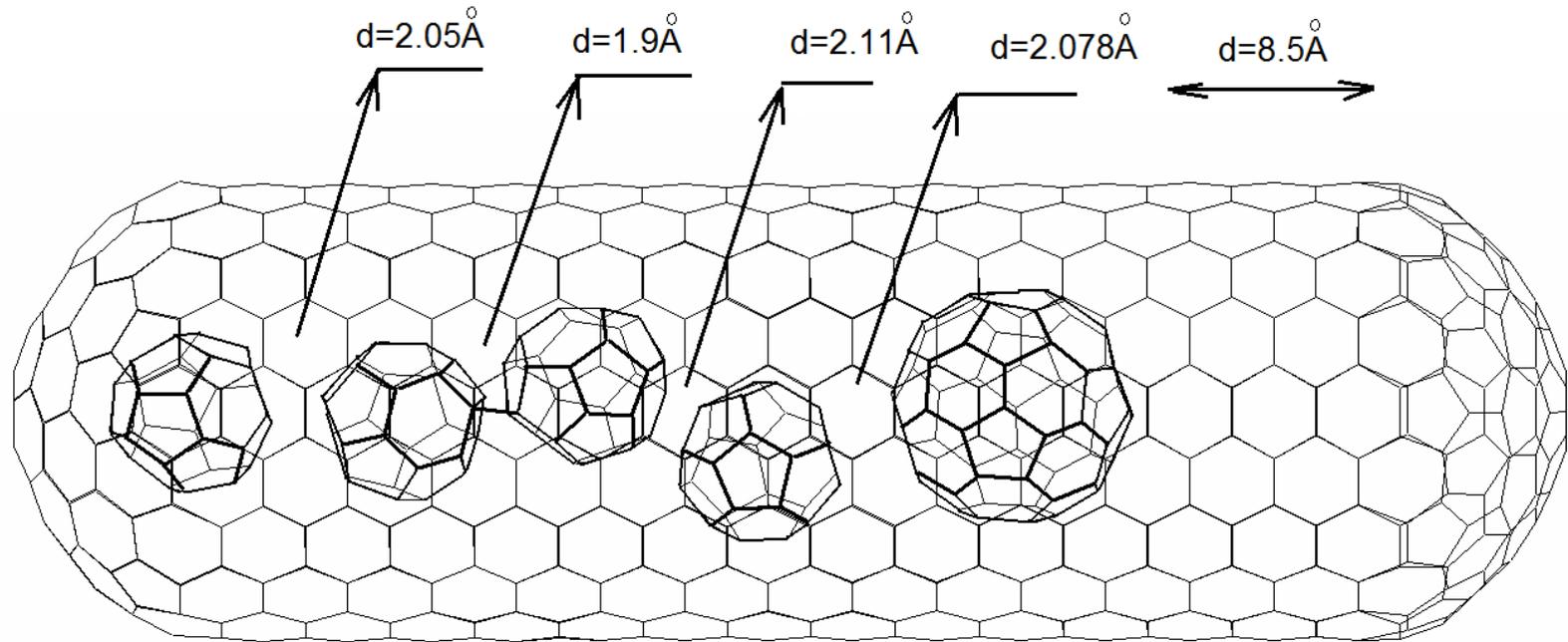
Полимеризация фуллеренов в нанотрубке

Симулирование процесса полимеризации четырех фуллеренов C_{28} в полости одностенной закрытой углеродной нанотрубки C_{740} осуществлялось с помощью разработанной модели устройства наноавтоклава.



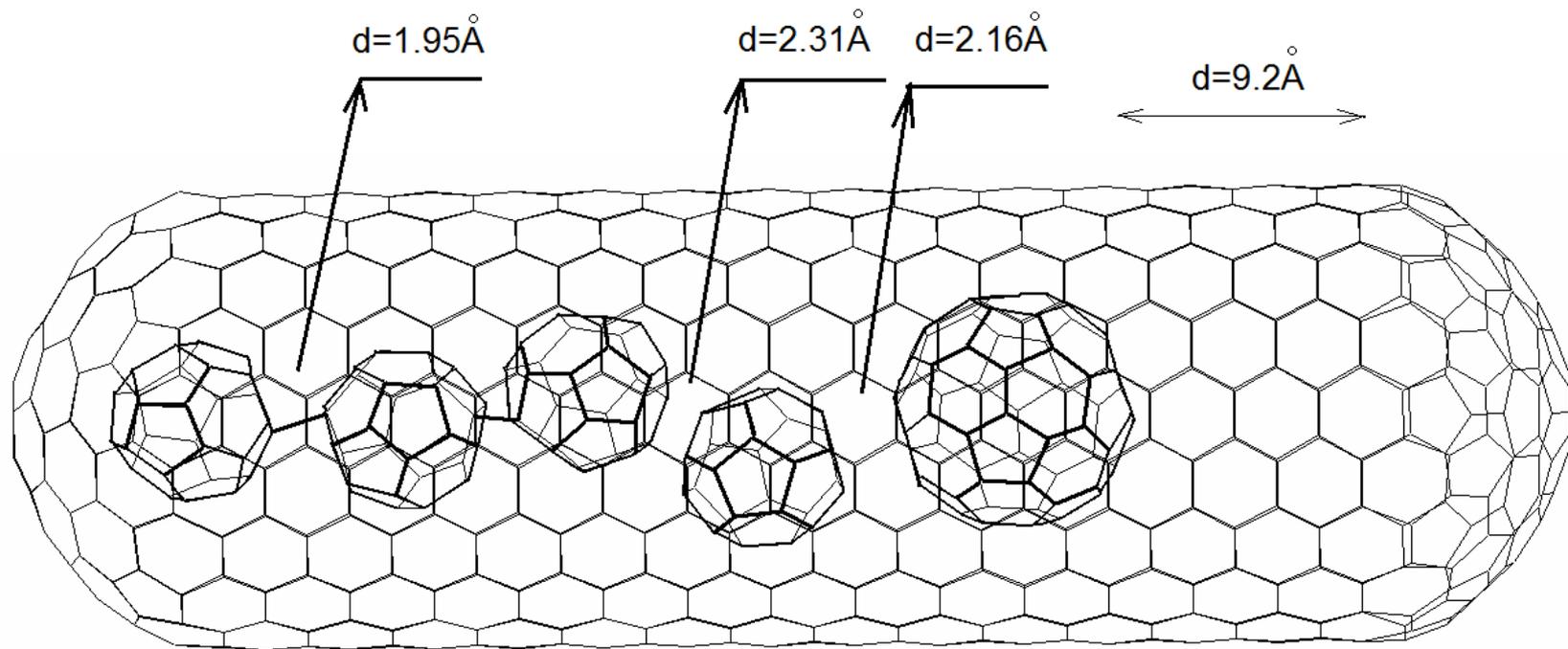
Модель наноавтоклава

Процесс образования димера из фуллеренов C_{28}
под действием давления, оказываемого
на них фуллереном C_{60}



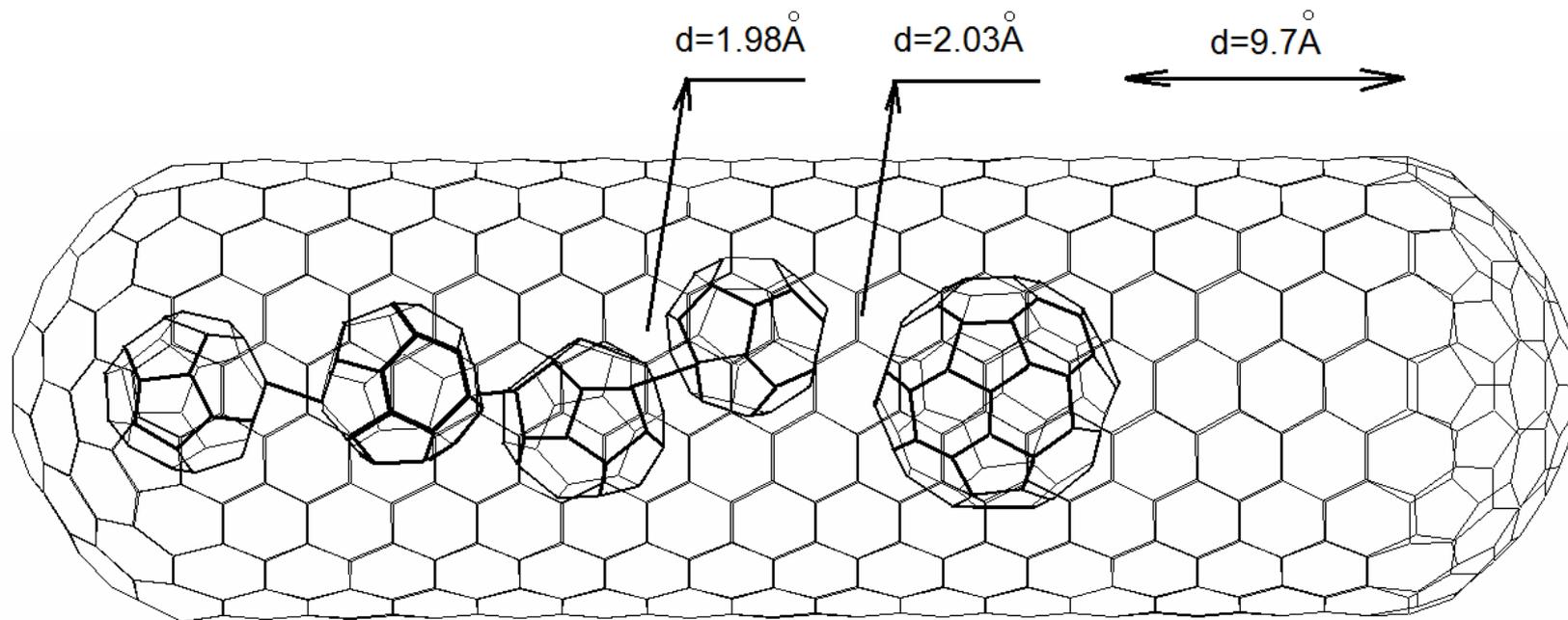
Давление, оказываемое на два центральных фуллерена C_{28} , необходимое для образования димера $P_{\text{димер}}=17.27\text{ГПа}$

Процесс образования тримера из фуллеренов C_{28} под действием давления, оказываемого на них фуллереном C_{60}



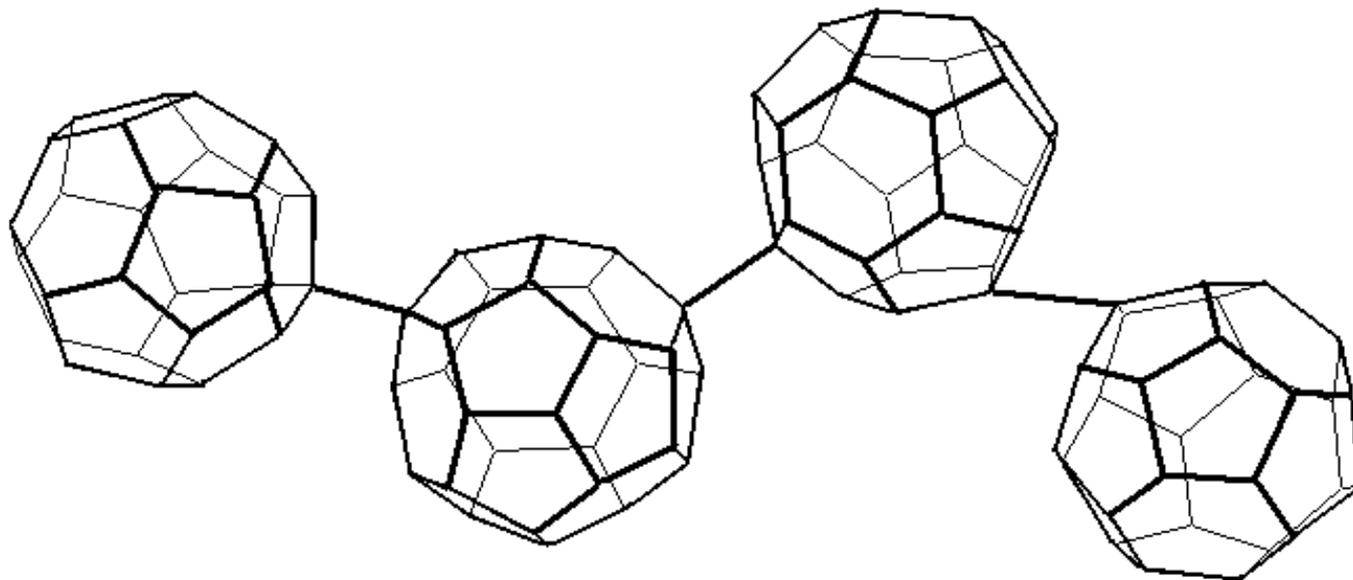
Давление, оказываемое на три фуллерена фуллерена C_{28} , необходимое для образования тримера, $P_{\text{тример}}=13.7\text{ГПа}$

Процесс образования олигомера из фуллеренов C_{28} под действием давления, оказываемого на них фуллереном C_{60}



Давление необходимое для образования олигомера
 $P_{\text{олигомер}} = 37.73 \text{ ГПа}$

Цепочка фуллеренов C_{28} , сформировавшаяся в результате процесса полимеризации.



Метод сильной связи

Метод сильной связи применяется для расчета энергии взаимодействия между связанными атомами в нанотрубке и фуллеренах.

$E_{tot} = E_{bond} + E_{rep} + E_{vdW}$ - полная энергия системы

E_{bond} - энергия химической связи

E_{rep} - феноменологическая энергия

E_{vdW} - энергия Ван-дер-Ваальсового взаимодействия

E_{bond} - энергия занятых электронных состояний находится в результате решения уравнения Шредингера

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = \varepsilon_n|\psi_n\rangle$$

\hat{H} - одноэлектронный гамильтониан, ε_n - энергия одноэлектронного состояния.

$$|\psi_n\rangle = \sum_{1\alpha} C_{1\alpha}^n |\phi_{1\alpha}\rangle \quad - \text{ волновая функция}$$

E_{rep} - энергия отталкивания, учитывающая межэлектронное и межъядерное взаимодействия, представляется суммой парных отталкивательных потенциалов

$$E_{rep} = \sum_{\alpha, \beta > \alpha} V_{rep}(r_{\alpha\beta})$$

$$V_{rep} = V_{ij\gamma}^0 \left(\frac{1.54}{r_{\alpha\beta}} \right)^{2.796} \exp \left\{ 2.796 \left[- \left(\frac{r_{\alpha\beta}}{2.32} \right)^{22} + \left(\frac{1.54}{2.32} \right)^{22} \right] \right\}$$

где V_{rep} - отталкивательный потенциал

$$V_{ss\sigma}^0 = -4.344 \quad V_{sp\sigma}^0 = 3.969 \quad V_{pp\sigma}^0 = 5.457 \quad V_{pp\pi}^0 = -1.938$$

E_{vdW} - энергия взаимодействия Ван-дер-Ваальса

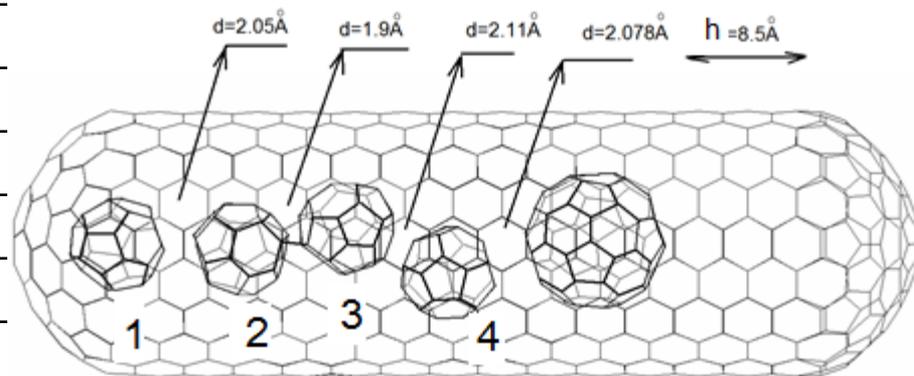
$$E_{vdW} = \sum_{\alpha, \beta > \alpha} \frac{A}{\sigma^6} \left(\frac{1}{2} y_0^6 \frac{1}{(r_{\alpha\beta} / \sigma)^{12}} - \frac{1}{(r_{\alpha\beta} / \sigma)^6} \right)$$

$\sigma = 1.42 \text{ \AA}$ - длина С-С связи

$y_0 = 2.7$, $A = 24.3 \cdot 10^{-79} \text{ J} \cdot \text{m}^6$ - эмпирические параметры

Феноменологическая энергия системы на различных стадиях полимеризации фуллеренов C_{28}

$h, \text{Å}$	$U_{\text{rep}}^1, \text{эВ}$	$U_{\text{rep}}^2, \text{эВ}$	$U_{\text{rep}}^3, \text{эВ}$	$U_{\text{rep}}^4, \text{эВ}$
До образования димера				
5,5	0	0	0	0
6	0	0	0	0
6,5	0	0,09	0,09	0
7	0	0,33	0,40	0,07
7,5	0,05	2,31	2,56	0,58
8	0,48	3,42	3,63	2,32
8,5	2,79	7,02	9,94	7,86
После образования димера				
8,8	3,27	3,41	0,30	
9	3,88	4,40	0,86	
9,2	6,21	7,06	1,78	
После образования тримера				
9,5	8,52	10,85	-	
9,7	12,11	16,39	-	



Прогнозирование дефектов: метод сильной связи и метод REBO. Локальные напряжения атомной сетки

$$w_i = \left(\sum_{j(\neq i)} (V_R(r_{ij}) - B_{ij}V_A(r_{ij})) + \sum_{j\neq i} \left(\sum_{k\neq i, j} \left(\sum_{l\neq i, j, k} V_{tors}(\omega_{ijkl}) \right) \right) + \sum_{j(\neq i)} V_{vdw}(r_{ij}) \right) / V_i ,$$

где $V_R(r_{ij})$ и $V_A(r_{ij})$ – парные потенциалы отталкивания и притяжения химически связанных атомов, определяемые типом атомов и расстоянием между ними; r_{ij} – расстояние между атомами i и j ; i и j – номера взаимодействующих атомов; B_{ij} – многочастичный терм, корректирующий энергию взаимодействия пары атомов $i - j$, учитывая специфику взаимодействия σ - и π - электронных облаков; $V_{tors}(\omega_{ijkl})$ – потенциал торсионного взаимодействия, являющийся функцией линейного двугранного угла ω_{ijkl} , построенного на базе атомов i, j, k, l с ребром на связи $i - j$ (k, l – атомы, образующие химические связи с атомами i, j); $V_{vdw}(r_{ij})$ – потенциал взаимодействия Ван-дер-Ваальса между химически несвязанными атомами; $V_i = \frac{4}{3}\pi r_0^3$ – объем, занимаемый атомом i ; r_0 – Ван-дер-ваальсовый радиус атома углерода, равный 1.7 Å.

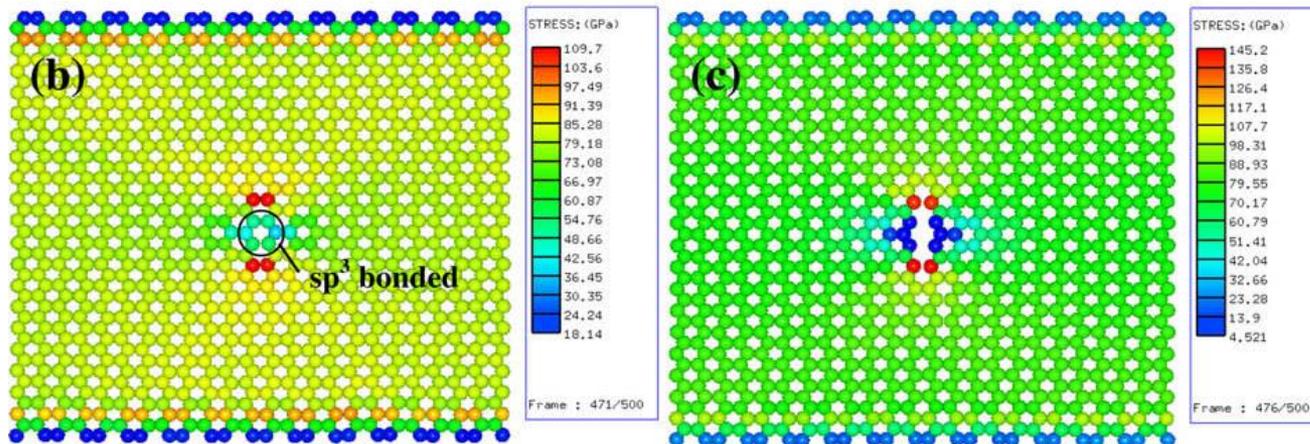
Напряжение атомного каркаса вблизи атома с номером i рассчитывалось по формуле:

$$\sigma_i = |w_i - w_i^0| ,$$

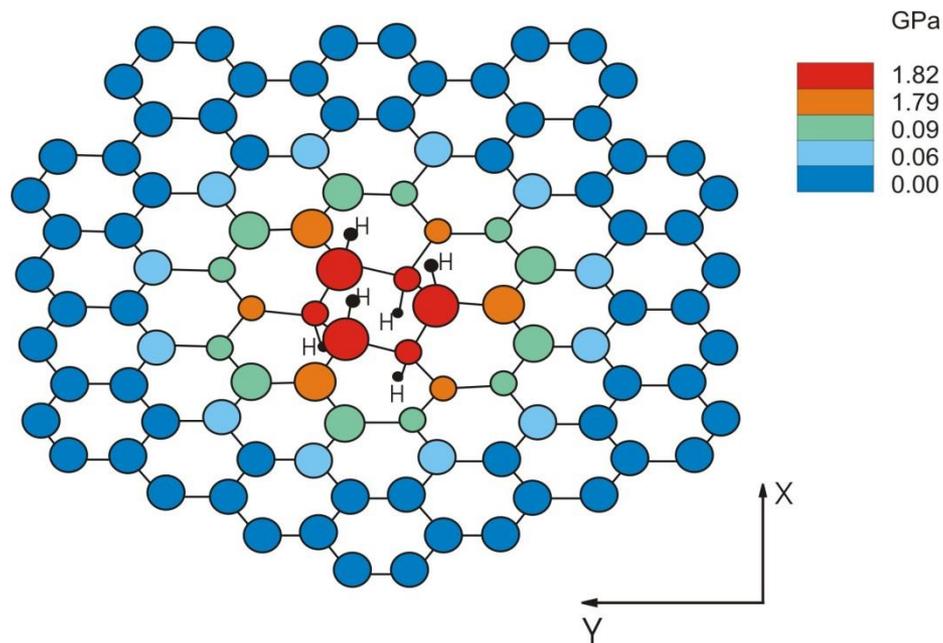
где w_i^0 – объемная плотность энергии атома графена, находящегося в равновесном состоянии; w_i – объемная плотность энергии атома графена, подвергнутого внешнему воздействию (деформации, появление дефектов и т.п.).

O.E. Glukhova, M.M. Slepchenkov. Influence of the curvature for the deformed graphene nanoribbon on the electronic and adsorptive properties: theoretical investigation based on the analysis of the local stress field for atomic grid // Nanoscale, 2012.

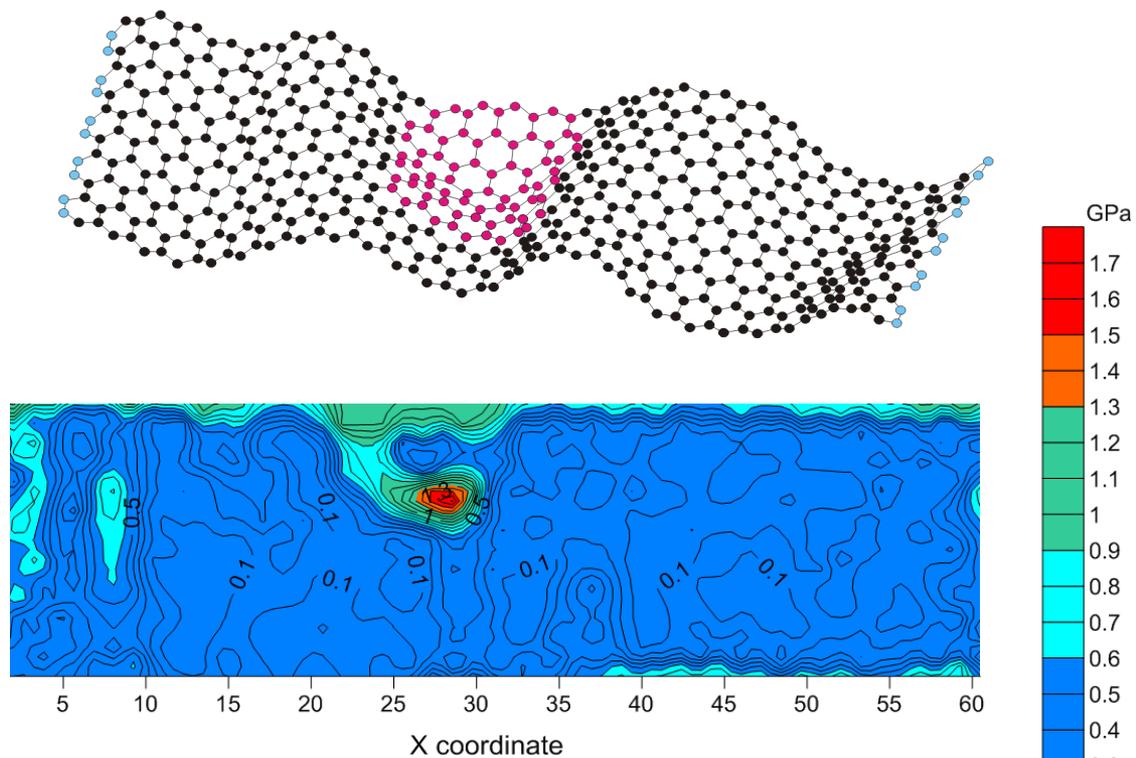
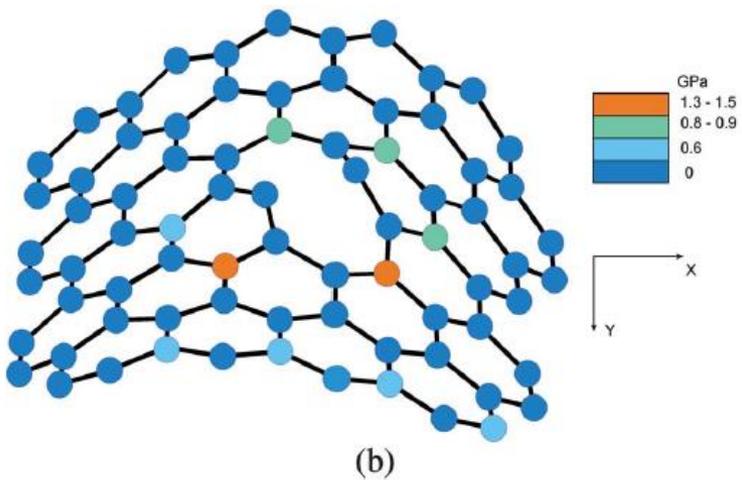
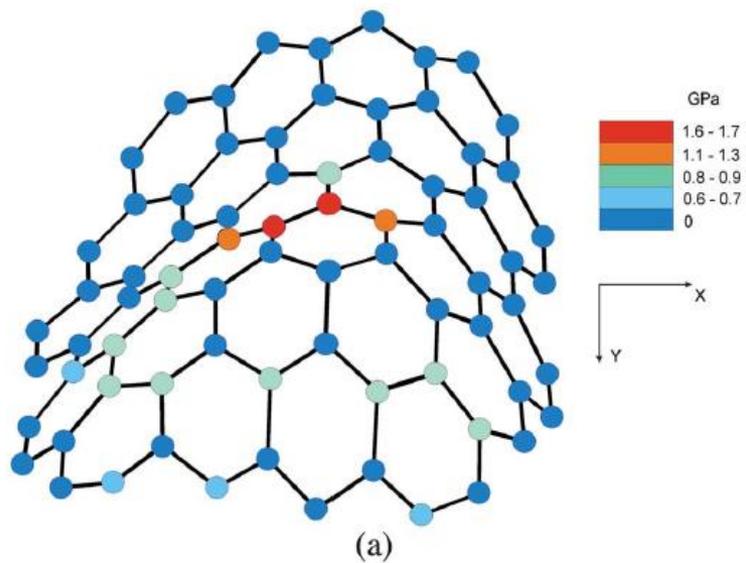
Q.X. Pei Y.W. Zhang,
V.B. Shenoy,
CARBON 48
(2010) 898–904



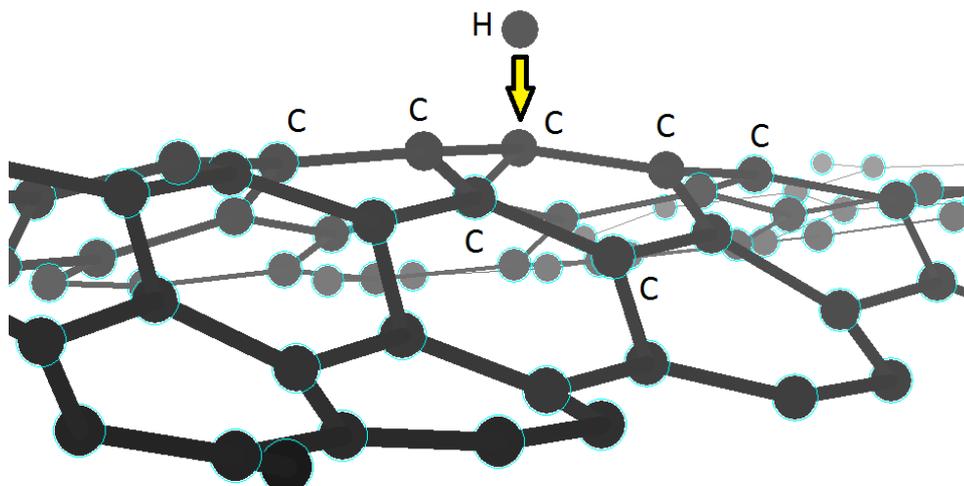
Апробация метода
(прогнозирование
разрушение графена
с дефектом гидрирования)



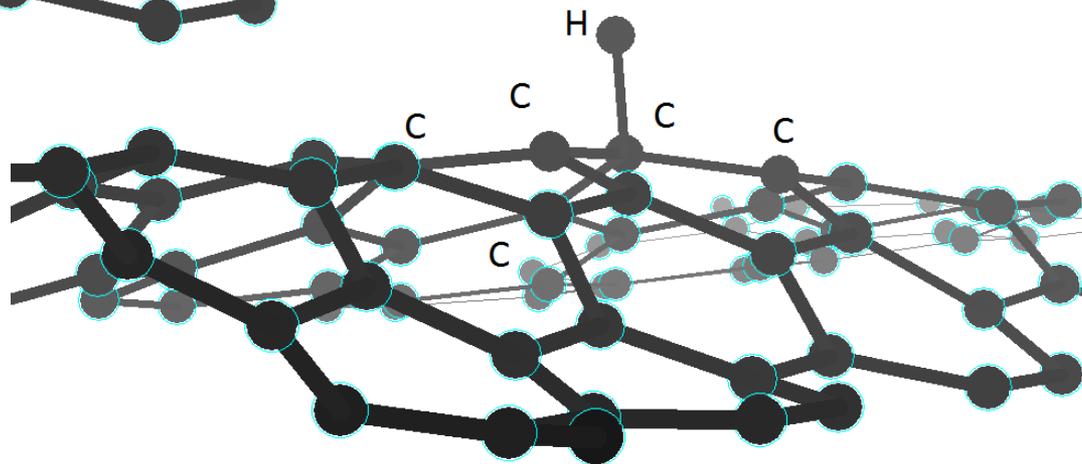
Prediction of the defects appearance



The influence of a curvature on the properties of nanostructures



The absorption of H-atom on the atomic network

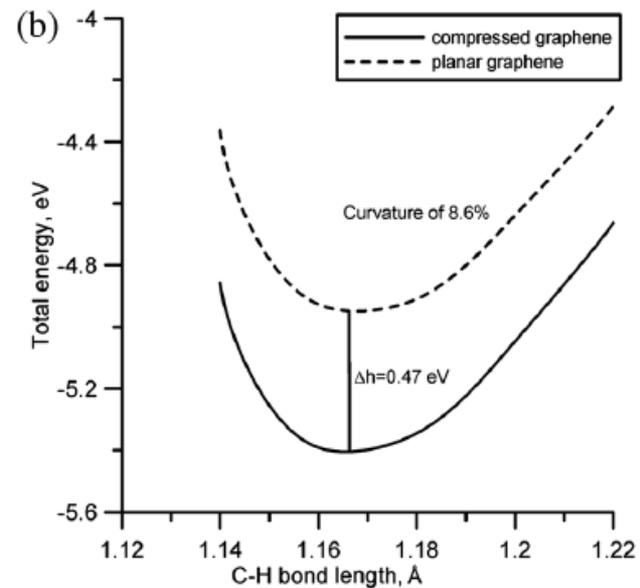
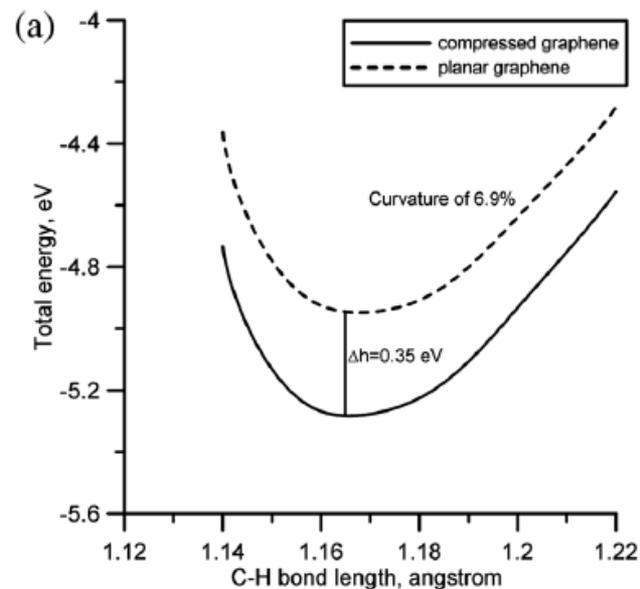
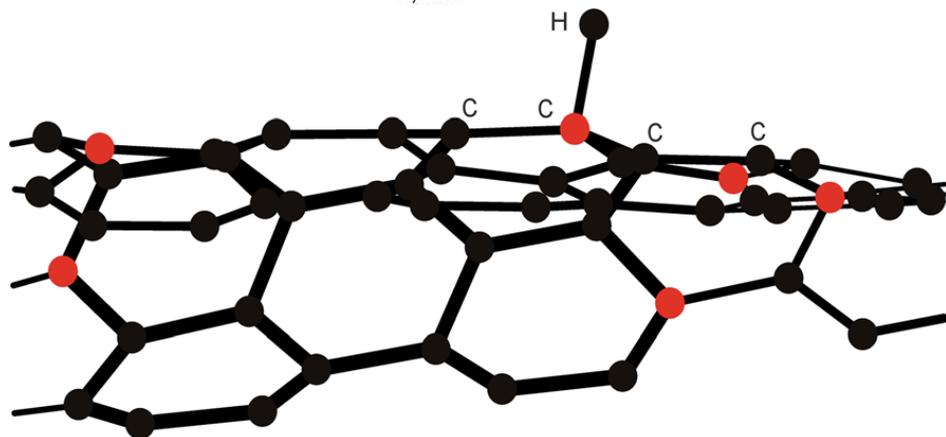
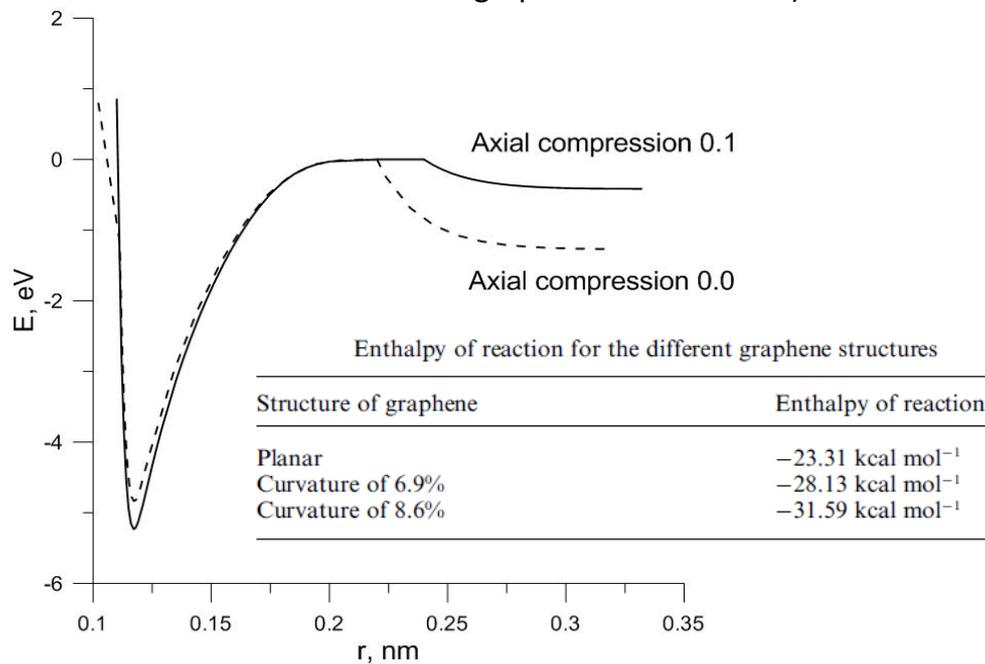


O.E. Glukhova, I.V. Kirillova, M.M. Slepchenkov The curvature influence of the graphene nanoribbon on its sensory properties // Proc. of SPIE. 2012. Vol. 8233. P. 82331B-1-82331B-6.

Olga E. Glukhova, Michael M. Slepchenkov Influence of the curvature of deformed graphene nanoribbons on their electronic and adsorptive properties: theoretical investigation based on the analysis of the local stress field for an atomic grid // Nanoscale 2012. Issue 11. Pages 3335-3344. DOI:10.1039/C2NR30477E.

The total energy of the structure depends on the distance between the hydrogen atom and the carbon atom.

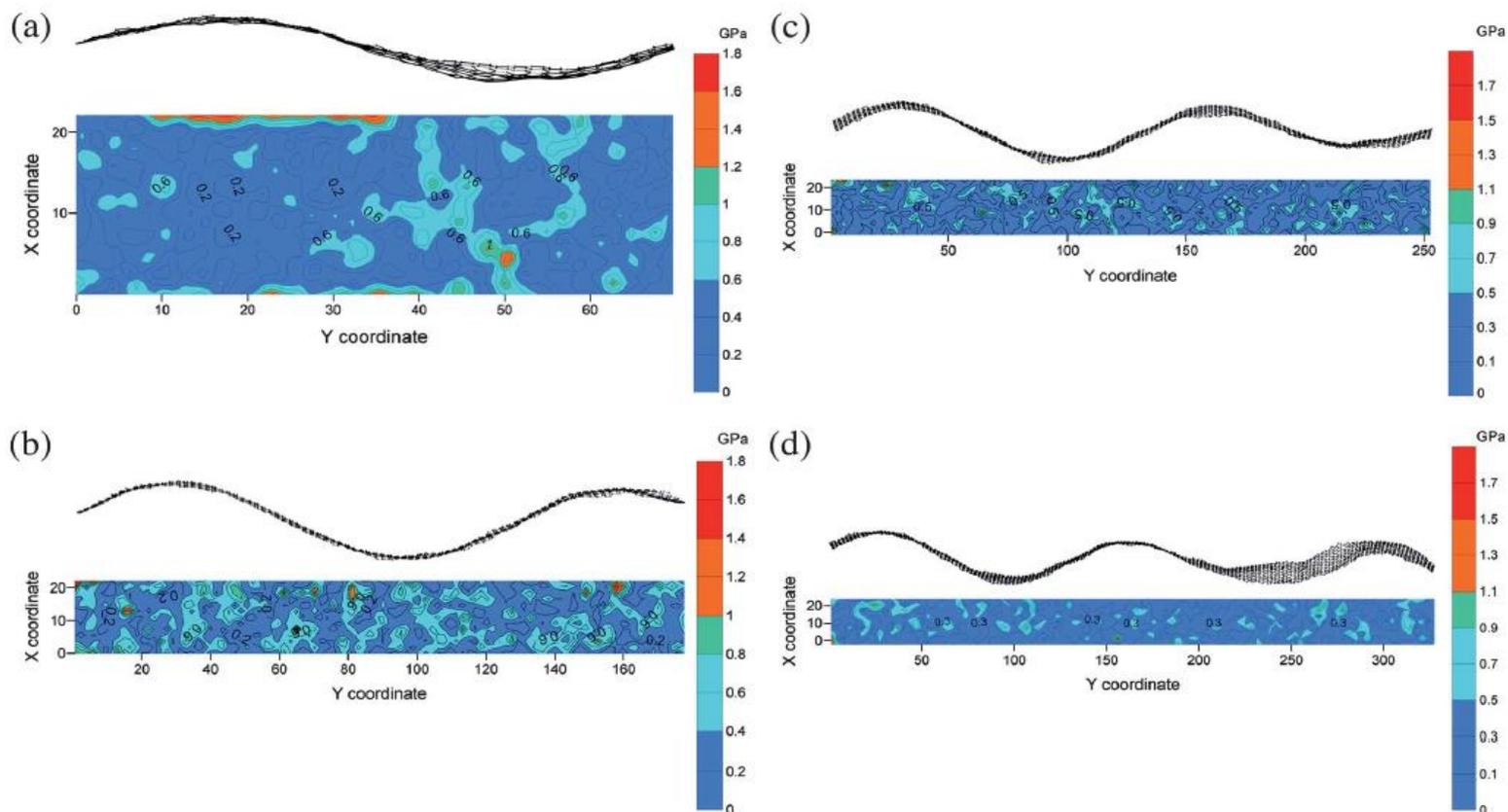
(The dashed line is the interaction of the hydrogen atom with planer graphene nanoribbon; the solid line is the interaction of the hydrogen atom from wave-like graphene nanoribbon)



The dependence of the chemical C–H interaction energy on the length of the C–H bond for the planar and compressed graphene nanoribbon: (a) with curvature of 6.9%; (b) with curvature of 8.6%.

Geometrical characteristics of the curved armchair graphene nanoribbons compressed up to 98% of initial length

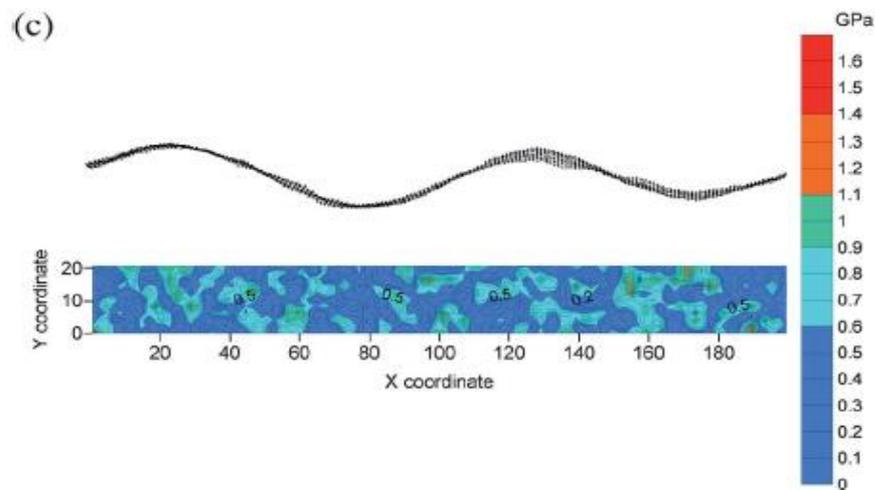
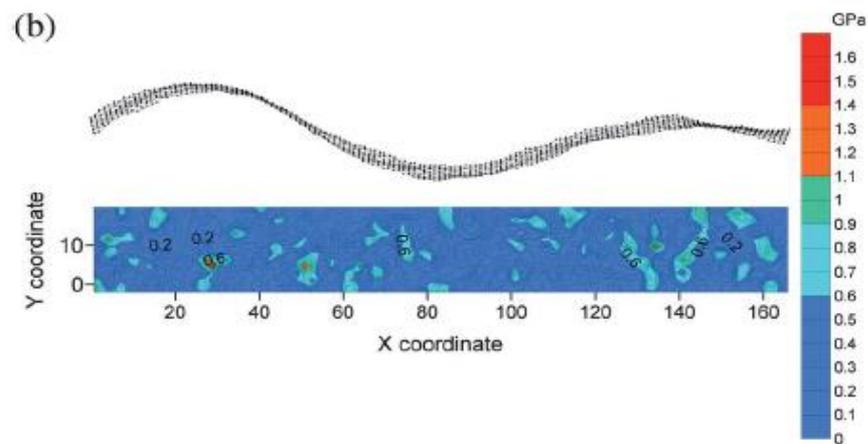
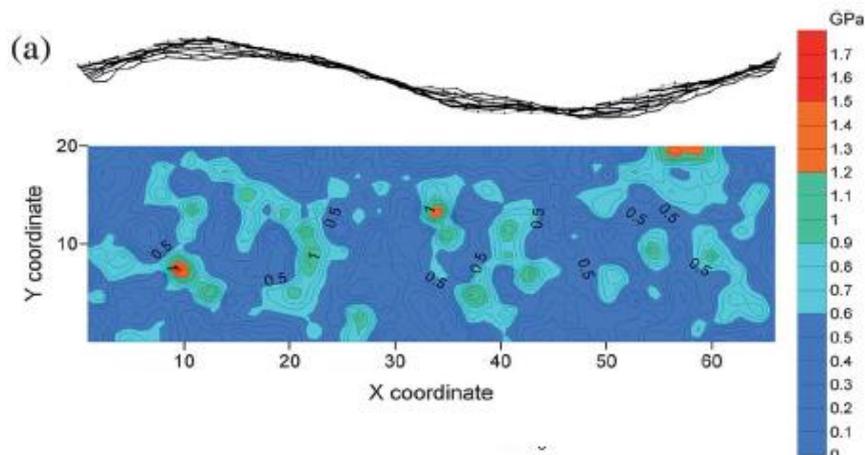
Number of half-waves	Number of atoms in structure	Length of nanoribbon/Å	Length of half-wave/Å	Amplitude of half-wave/Å	Number of hexagons in half-wave	Width of nanoribbon/Å
2	646	71.0	35.5	2.2	9	22.4
3	1634	181.7	60.5	5.3	14	22.4
4	2318	258.4	64.6	5.65	15	22.4
5	3002	335.12	66.2	5.4	15	22.4



Map of distribution of the local stress for the nanoribbon armchair: (a) in the case of two half-waves; (b) in the case of three half-waves; (c) in the case of four half-waves; (d) in the case of five half-waves.

Geometrical characteristics of the curved zigzag graphene nanoribbons compressed up to 98% of the initial length

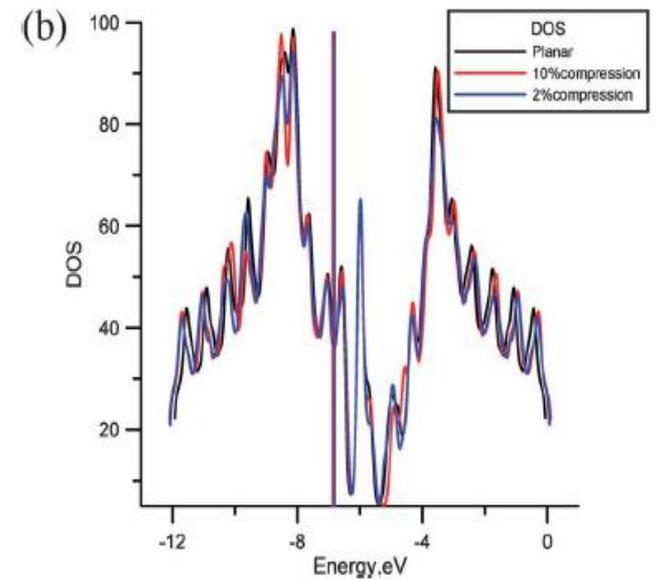
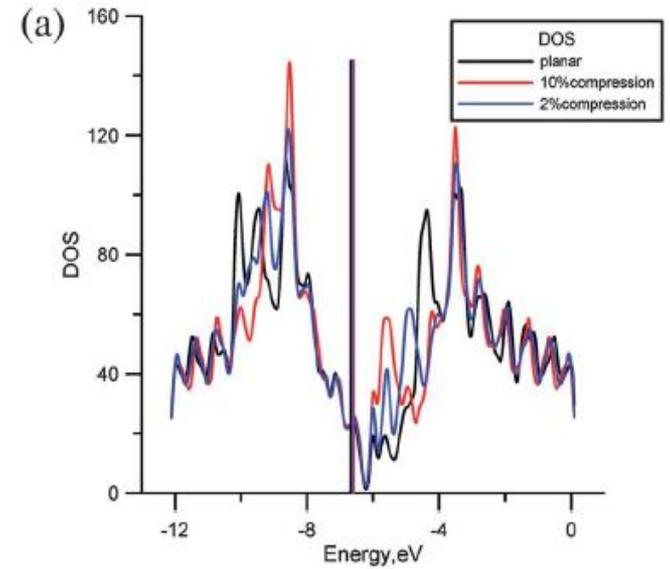
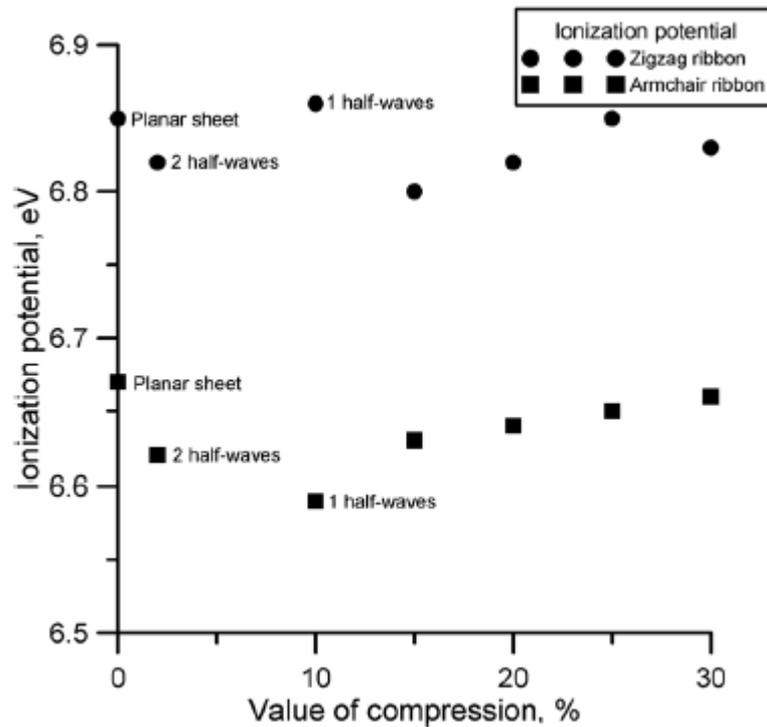
Number of half-waves	Number of atoms in structure	Length of nanoribbon/Å	Length of half-wave/Å	Amplitude of half-wave/Å	Number of hexagons in half-wave	Width of nanoribbon/Å
2	550	65	32.5	2.8	12	19.88
3	1390	165.18	55.06	5.4	20	
4	1670	198.7	49.6	5.6	20	



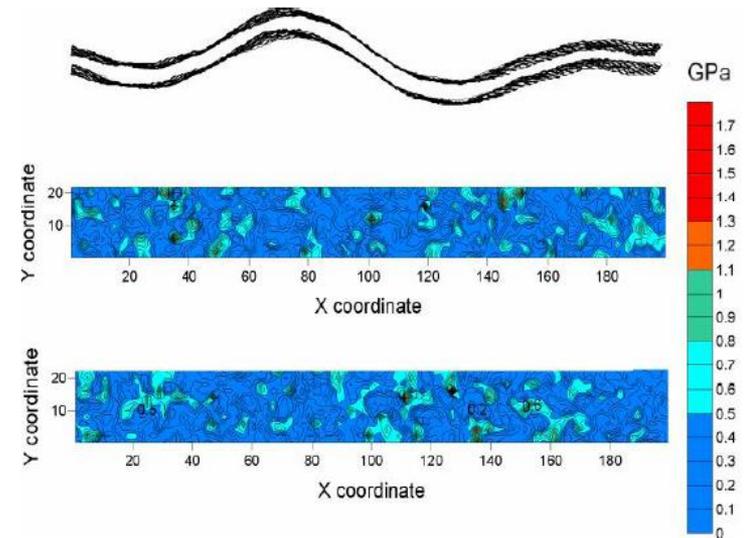
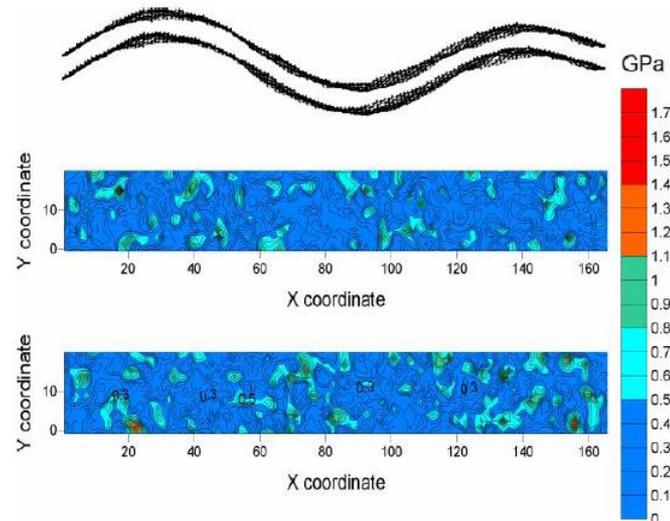
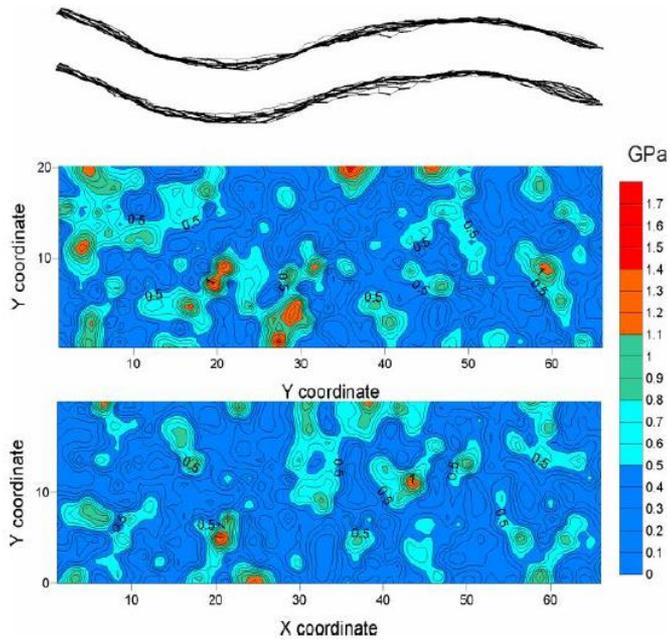
Map of distribution of the local stress for nanoribbon zigzag: (a) in the case of two half-waves; (b) in the case of three half-waves; (c) in the case of four half-waves.

Some parameters of the electronic structure of nanoribbons

Number of half-waves	Length of half-wave/ \AA	IP/eV	E_{gap}/eV
<i>Armchair ribbon of width 22.4 \AA</i>			
2	71.0	6.63 (6.65)	0.04 (0.03)
3	181.7	6.50 (6.53)	0.04 (0.03)
4	258.4	6.44 (6.47)	0.02 (0.01)
5	335.12	6.41 (6.44)	0.04 (0.02)
<i>Zigzag ribbon of width 19.88 \AA</i>			
2	65	6.82 (6.84)	0.04 (0.02)
3	165.18	6.79 (6.81)	0.01 (0.01)
4	198.7	6.80 (6.81)	0.01 (0.01)



The compression process of bi-layer graphene



Geometrical characteristics of the curved zigzag bi-layer graphene nanoribbons compressed up to 98% of the initial length

Num ber of half- wave s	Num- ber of atoms in struc- ture	Length of nanorib- bon, Å	Leng- th of half- wav- e, Å	Ampli- tude of half- wave, Å	Num- ber of hex- agons in half- wave	Width of nanorib- bon, Å
2	1100	65	32.3	3.1	13	
3	2780	165.18	55.4	5.48	20	19.88
4	3340	198.7	49.8	5.55	20	