

УДК 678.07:004.94-026.5(048.83)

**КАРВАЦЬКИЙ А.Я., д.т.н., проф., с.н.с.; ОМЕЛЬЧУК І.В.;
МІКУЛЬОНОК І.О., д.т.н., проф., с.н.с.; ВИТВИЦЬКИЙ В.М.**

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРІВ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ДИНАМІКИ З ВИКОРИСТАННЯМ LAMMPS (Огляд)

Проаналізовано особливості методів комп'ютерного моделювання фізичних властивостей полімерів із застосуванням вільно відкритого програмного коду LAMMPS, в якому реалізовано методи молекулярної динаміки, що лежать в основі моделювання еволюції фізичних систем атомного масштабу. З використанням LAMMPS проведено тестові розрахунки густини поліетилену й технічних пружних констант вуглецевої одношарової нанотрубки. Наразі, незважаючи на поширеність експериментальних методів дослідження полімерів, що потребують значних матеріальних ресурсів, застосування методів комп'ютерного моделювання до таких досліджень робить їх важливим інструментом у сучасних наукових дослідженнях.

Ключові слова: комп'ютерне моделювання, полімер, фізичні властивості, молекулярна динаміка, LAMMPS.

DOI: 10.20535/2617-9741.4.2020.219780

© Карвацький А.Я., Омельчук І.В., Мікульонок І.О., Витвицький В.М., 2020.

Постановка проблеми. Важливість полімерних матеріалів та їх застосування в усіх сферах життя людини обумовлюють необхідність розробки нових, більш досконалих за своїми властивостями полімерів. Створення матеріалів зі складною хімічною структурою є непростим і трудомістким процесом та потребує значних затрат матеріальних та часових ресурсів і не лише на розробку безпосередньо матеріалу, але й на конструювання або вдосконалення обладнання для досліджень його фізичних властивостей. Проте навіть наявність необхідного обладнання не гарантує швидкого створення матеріалу з потрібними властивостями.

Незважаючи на життєву необхідність полімерів в економіці, енергетиці, транспорті, оборонній промисловості, медицині та інших сферах життєдіяльності людини, конкуренція між виробниками призводить до зменшення фінансування проєктів і надання переваги швидким результатам перед довгостроковими дослідженнями. Іншою стороною проблеми є обмеженість природних ресурсів [1, 2].

Аналіз попередніх досліджень. Таким чином, загальною науковою проблемою є велика вартість експериментальних досліджень фізичних властивостей полімерів. Методи квантової хімії дають змогу розрахувати багато властивостей молекул з будь-якою точністю. Проте, для визначення температури плавлення чи склування речовини, густини, дифузійних характеристик потрібен аналіз поведінки не окремих молекул, а молекулярних ансамблів, що містять від декількох десятків структурованих молекул до кількості, що дорівнює числу Avogadro [3]. Одним з альтернативних способів дослідження є комп'ютерне моделювання процесів та явищ у цих матеріалах. Це стало можливим завдяки стрімкому розвитку обчислювальної техніки протягом останніх десятиліть, що збільшило ефективність використання методів класичної й молекулярної динаміки (МД), або альтернативних підходів, наприклад, методу Monte Carlo. Процес комп'ютерного моделювання дає унікальну можливість зімітувати та прослідкувати за складними процесами, що проходять у мікроскопічних об'ємах протягом коротких проміжків часу [3, 4].

Дослідженням методами комп'ютерного моделювання молекулярних систем з різною кількістю ступенів свободи присвячено значну кількість праць [5]–[9]. Можливість комп'ютерного моделювання складних фізичних і хімічних систем і процесів дало змогу досліджувати властивості об'єктів навіть тоді, коли це неможливо зробити експериментально або за допомогою традиційних аналітичних методів.

Комп'ютерне моделювання систем на молекулярному рівні знаходить все більше застосування для вивчення будови та властивостей матеріалів і зокрема полімерів. Важливим проривом у моделюванні молекулярних систем стала можливість поєднання методів квантової та класичної молекулярної динаміки,

що значно розширило сферу використання комп'ютерного моделювання середовищ, давши змогу моделювати фізичні й біохімічні процеси, в яких одночасно змінюється положення та енергія молекулярної системи. За це відкриття у 2013 році Martin Karplus, Michael Levitt та Arieh Warshel було присуджено Нобелівську премію з хімії [10].

Існує безліч методів дослідження складних систем шляхом їх комп'ютерного моделювання [11, 12]. Залежно від просторових і часових границь досліджуваної системи їх поділяють на мікроскопічні, мезоскопічні й макроскопічні методи. Їх використання залежить від властивостей модельованої системи (рідина, газ, тверде тіло) і масштабу системи (кілька частинок чи мільярди атомів). Обмеження накладаються лише програмним середовищем, в якому виконується моделювання, та доступними обчислювальними ресурсами, що використовується для дослідження. У цілому в методах моделювання систем вдаються до двох підходів, у першому з яких тіло розглядається як суцільне середовище (у цьому разі виникає проблема правильного опису стану такого тіла), а другий передбачає застосування методу молекулярної динаміки (сукупність способів моделювання руху атомів, молекул, колоїдних та інших частинок, що складають досліджувану систему).

Метою статті є аналіз процесу комп'ютерного моделювання фізичних властивостей полімерів методом молекулярної динаміки.

Виклад основного матеріалу. Одним з відомих пакетів прикладних програм, що реалізують метод МД є LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [13]. Це некомерційний пакет, розроблений групою вчених Сандійських національних лабораторій (США) для моделювання систем, які містять від кількох частинок до мільярдів атомів.

Метод МД – це метод моделювання еволюції системи взаємопов'язаних частинок (атомів або молекул) шляхом інтегрування рівнянь їх руху [14]. Класичний МД розглядає атоми й молекули як тверді тіла та описує динаміку їх взаємодії згідно з системою рівнянь другого закону Newton's

$$m_i \vec{a}_i = \vec{F}_i, \quad (1)$$

де m_i – маса частинки; \vec{a}_i – прискорення частинки; \vec{F}_i – сила, що діє на частинку.

У фізичних системах атоми тримаються разом різними видами сил взаємодії, а саме силами Coulomb's, van der Waals і міжатомною взаємодією електронів у хмарах, що характеризуються потенціалом взаємодії [15]. За умови, якщо відомі початкові координати та швидкості частинок, можна описати зміну системи протягом будь-якого проміжку часу. Натепер добре відомі потенціали міжатомної взаємодії для багатьох матеріалів, що дає змогу моделювати динаміку молекулярних сполук з високою точністю.

Як дискретний метод, метод МД не має недоліків континуальних моделей, які проявляються в разі порушення цілісності речовини або дискретності її внутрішньої структури. За наявності потужних обчислювальних ресурсів метод МД дає змогу моделювати матеріали об'ємом до 1 мкм³, що може вміщати до мільярда частинок [16].

Важливою перевагою МД над методами, що засновані на концепції суцільного середовища є значно менша кількість припущень щодо властивостей матеріалів. У найпростішому випадку для моделювання методом МД може бути використаний потенціал Lennard-Jones [17], який описує залежність енергії взаємодії атомів на певній відстані між ними. На значній відстані атоми притягаються силами van der Waals, які виникають внаслідок взаємної поляризації електронних оболонок. На малих відстанях атоми, які утворюють між собою хімічних сполук, відштовхуються за принципом Pauli. Цей закон у загальному випадку невідомий і описується наближеними формулами, одна з яких – потенціал Lennard-Jones [17].

У МД для моделювання взаємодія атомів з атомами інших молекул описується саме потенціалом Lennard-Jones. При цьому взаємодія між атомами однієї молекули та електростатична взаємодія між зарядами та диполями молекул розглядається окремо.

Потенціал Lennard-Jones має два параметри, які підбираються таким чином, щоб якнайкраще відтворити експериментально визначену криву міжатомної взаємодії для конкретних атомів [11, 17] (рис. 1).

Форма запису потенціалу Lennard-Jones має вигляд [15, 18]

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (2)$$

де ε – глибина потенціальної ями; r – відстань між центрами частинок; σ – відстань, на якій енергія

взаємодії дорівнює нулю; $r_{\min} = \sigma\sqrt{2}$ – радіус мінімуму потенціалу.

Використання лише потенціалу взаємодії дає змогу моделювати такі ефекти як пластичність, утворення тріщин, руйнування, зміну властивостей матеріалу під впливом температури, фазові переходи.

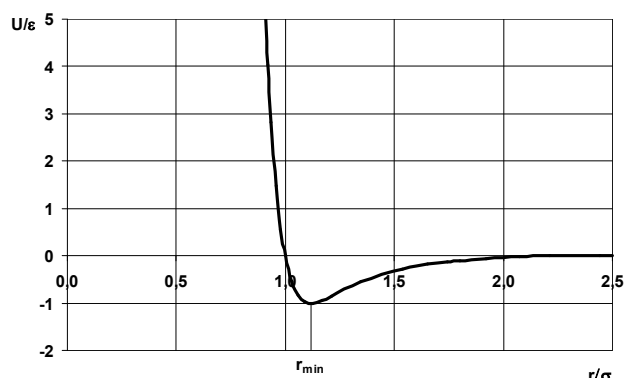


Рис. 1 – Залежність енергії взаємодії від відстані між атомами

У той самий час МД як метод статичної фізики дає змогу розраховувати траєкторію системи в $6N$ -мірному фазовому просторі ($3N$ – координат, $3N$ – імпульсів) [14]. Ця траєкторія дає сукупність конфігурацій, розподілених за певними законами розподілу. Таким чином, визначення будь-якої фізичної величини шляхом моделювання зводиться до усереднення різних миттєвих значень, прийнятих цією величиною в різні послідовні моменти часу.

Статична фізика сполучає мікроскопічну поведінку системи й термодинаміку, оскільки на практиці моделювання за допомогою методу МД проводиться в обмежений проміжок часу. Тому результат розрахунків має бути уважно проаналізований стосовно досягнення рівноважного стану системи [13].

З математичної точки зору моделювання методом МД – це розв’язання задачі Cauchy для рівняння (1) [17]. Початкові умови залежать від будови речовини, положення частинок, їхньої швидкості, макро- та мікропараметрів тощо, і все це суттєво впливає на властивості матеріалу й результати розрахунків.

Рух атомів у МД можна описати рівнянням, що випливає з (1), яке враховує траєкторії руху атомів у силовому полі охарактеризованому потенціалом взаємодії частинок [19]

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i(t)}{dt^2} = \vec{F}_i(\vec{r}), \quad (3)$$

де \vec{r}_i – радіус-вектор i -го атома; m_i – маса i -го атома; $\vec{F}_i(\vec{r}) = -\frac{\partial U(\vec{r})}{\partial \vec{r}_i}$ – результуюча сила, що діє на i -й атом зі сторони інших частинок; $U(\vec{r})$ – потенціальна енергія, яка залежить від взаємного розміщення всіх атомів системи.

У МД для розв’язання рівнянь руху Newton's типу (1), (3) застосовується алгоритм Verlet. За допомогою методу Störmer–Verlet (в МД – метод Verlet) можна знайти траєкторію матеріальної точки, що рухається за законом [15, 20]

$$\vec{x} = \vec{a}(\vec{x}, t), \quad (4)$$

де \vec{x} – вектор координат точки; \vec{a} – вектор прискорення; t – час.

Алгоритм Verlet застосовують для знаходження наступного положення точки через її поточний і попередній стани без використання швидкості. Це можливо за допомогою розкладання вектора $\vec{x}(t)$ в ряд Taylor відносно положення точки в моменти часу $(t + \Delta t)$ і $(t - \Delta t)$ з четвертим порядком апроксимації за часом. Після складання виразів отриманих для $\vec{x}(t + \Delta t)$ і $\vec{x}(t - \Delta t)$ одержують формулу алгоритму Verlet

$$\vec{x}(t + \Delta t) = 2\vec{x}(t) - \vec{x}(t - \Delta t) + \vec{a}(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4), \quad (5)$$

де Δt – крок інтегрування за часом.

Моделювання полімерного ланцюга в LAMMPS

Полімери – клас складних речовин, що демонструють унікальні, цікаві та важливі явища як у мономерах так і в молекулах, що складаються з 1000 і більше атомних груп [21]. Часова шкала процесів, які просять у полімерах, може мати поділ як на фемтосекунди, так і хвилини чи роки.

Перед побудовою моделі полімеру важливо чітко сформулювати мету та цілі дослідження, адже алгоритм розрахунку залежить від досліджуваних процесів і систем.

Загалом, більшість моделей полімерів, що базуються на класичному підході до молекулярного моделювання, належать до двох класів: атомістичного (Atomistic Models) та грубозернистого (Coarse-Grained (CG) Models) [15, 20, 22–24].

Атомістичні моделі застосовуються для тих проблем, які вимагають розгляду локальної структури матеріалу на рівні мономера, визначення коливань або взаємодій у межах неупорядкованої полімерної системи. Наприклад, вивчення взаємодії мономер-мономер всередині системи блок-сополімерів, які знаходяться в різних фазах; або модель розташування мономерів і сегментів полімерів поблизу певної поверхні наночастинок у полімерному нанокompозиті. Атомістична симуляція дає можливість вивчати розчинність, поглинання, дифузю малих молекул полімерів [22].

Проте такі моделі зазвичай обмежуються масштабами довжини 1–100 Å та масштабами часу 1 фс – 100 нс [22]. За допомогою цих моделей не можна досліджувати явища, пов'язані з перестановкою на рівні полімерних ланцюгів у великих масштабах довжини й часу. Точність атомістичних моделей залежить від правильності задання усіх силових полів (потенціалів взаємодії) між усіма атомами системи. Незважаючи на невеликі масштаби, такі дослідження потребують багато часу та потужних обчислювальних систем.

Другий клас містить або загальні, або параметризовані моделі для конкретної системи. Він прийнятний для прогнозування структури полімерних систем у широкому діапазоні умов або параметрів конструкції полімерів, деякі з яких можуть бути перевірені без точно відомих силових полів. Такий підхід можливий завдяки широкому поділу шкал довжини й часу, властивих полімерним системам – у багатьох синтетичних полімерах структура й динаміка у великих масштабах наближаються до розміру ланцюга, тому вони майже не впливають на локальну структуру мономерів та/або високочастотні рухи окремих атомів [22].

Наскільки «тонкою» чи «грубою» має бути модель для розрахунків, залежить від досліджуваної системи та поставленого завдання. Зменшуючи ступінь свободи та усуваючи швидкі рухи атомів у макромолекулі, можна збільшити крок інтегрування за часом порівняно з атомістичною моделлю. Це відбувається через швидше врівноваження системи полімеру, що необхідно для дослідження макромолекулярних явищ, таких як релаксація полімерних ланцюгів, структурна перебудова, дисперсія частинок [22].

CG моделі полімерних ланцюгів складаються з «намистин», які в реальній фізичній системі можуть позначати не тільки атом, але й сукупність молекул (рис. 2).

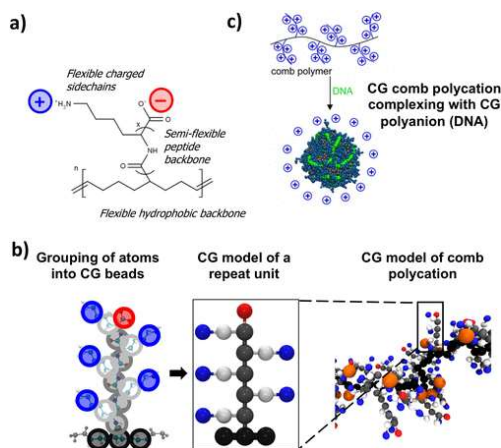


Рис. 2 – Грубозерниста модель комбінованого полімеру [22]

Рівень масштабування між повною атомістичною деталлю й бісером CG може істотно відрізнятись, і ця різниця є одним з ключових варіантів вибору/розробки відповідної моделі CG. Кульки CG можуть

представляти певну групу атомів у мономері («проміжна роздільна здатність»), цілий мономер («CG мономер»), групу мономерів за шкалою довжини сегмента Kuhn, групу сегментів Kuhn або навіть цілого ланцюга («мезомасштабні»).

Після того, як обрано відповідне просторове зображення, взаємодії між намистинами CG (наприклад, мономер-мономер, виключений об'єм, жорсткість ланцюга, електростатичні взаємодії тощо) також мають бути визначені характеристики для відтворення ключових структурних або термодинамічних властивостей.

Після завершення моделювання та отримання «траєкторії» руху системи, настає черга аналізу отриманих даних. Однією з головних переваг молекулярного моделювання є можливість візуалізації розташування макромолекул у реальному просторі на масштабах довжини, недоступних експериментальним методам мікроскопії. Часто статичне зображення або відео, створені за допомогою траєкторій імітації, є першою перевіркою того, що моделювання відбувається за призначенням, і після перевірки допомагають інтуїтивно формувати висновки щодо фізичних процесів, що проходять під час складання, конформаційних або фазових переходів, або розвитку впорядкованих структур.

Крім якісного візуального аналізу потрібно розраховувати структурні показники, такі як розміри молекул, розподіл розміру кластера (для кількісної оцінки дисперсності) та анізотропію відносної форми (для форми), щоб зробити кількісний висновок про структурні впливи зміни характеристик блок-полімерів.

Найкращою практикою є вибір таких методів аналізу, які дають змогу паралельно проводити експериментальні вимірювання, щоб полегшити перевірку моделювання шляхом прямого порівняння з експериментами; таким чином можна визначити як модель і моделювання, наприклад з використанням LAMMPS, можуть якісно/напівкількісно/кількісно відтворити експериментальну поведінку.

Кожен код LAMMPS повинен мати чітку структуру [13, 15, 20]:

I. Ініціалізація.

Тут вказуються параметри, які необхідні для визначення атомів або молекул. До них належать розмірність задачі, що розв'язується, розмірні одиниці, значення потенціалів тощо. Перший розділ ініціалізації включає визначення кількості атомів, зв'язків, кутів і дієдралів, типу й розмірів коробки-решітки.

Далі йдуть розділи, які характеризують властивості атомів та параметри їх розміщення в решітці. Крім довжини зв'язку (відстані між атомами) для опису молекули в одному вимірі, для опису положення атома у двох вимірах необхідні кути. Для визначення остаточного положення частинки в просторі та опису повної геометрії молекули використовуються дієдрали – двогранні кути [25].

Відомо, що двогранний кут – це кут між двома площинами. Якщо для двох площин визначено вектори нормалей n_1 і n_2 , то двогранний кут між ними дається співвідношенням вигляду

$$\cos(\varphi_{12}) = \vec{n}_1 \cdot \vec{n}_2. \quad (6)$$

Двогранний кут вимірюється між чотирма послідовно зв'язаними молекулами шляхом визначення перших трьох молекул для створення площини та останніх трьох для створення іншої площини й виміру кута між ними. На практиці для визначення дієдралів застосовують інформацію про положення кожної з цих чотирьох молекул.

II. Визначення характеристик частинок (атомів, молекул):

будову решітки матеріалу і створення атомів можливо виконати трьома способами:

- за допомогою команд LAMMPS (lattice command);
- прочитати дані з файлу, якщо він був створений в іншій програмі (data file);
- дублювати атоми, які вже задані, якщо необхідно розширити область симуляції (read_restart command).

III. Налаштування включає:

основну частину програми, що контролює вихідний файл для симуляції та включає установку параметрів, які потрібні для запуску розрахунку:

- параметри потенціалів;
- тип вихідних даних;
- граничні умови;
- змінні тощо.

IV. Симуляція:

– запуск програми на виконання розрахунків. За допомогою команд LAMMPS можна виконати розрахунки молекулярної динаміки (run command) і молекулярної статички (minimized command). LAMMPS запускається з командного рядка в каталозі, де знаходиться вихідний файл (туди ж виводяться й файли результатів). Рекомендованою для запуску є команда типу: *lmp_serial.exe -in in.file*.

Після основних етапів розрахунку відбувається аналіз отриманих результатів (Postsimulation processing). Стандартний вихідний файл результатів після виконання симуляції в LAMMPS має три основні частини:

- результат перебігу симуляції;
- термодинамічний стан системи. Під час симуляції інформація про термодинамічний стан виводиться поступово через кожні кілька кроків. Коли розрахунок закінчується, LAMMPS виводить на екран остаточний термодинамічний стан системи та загальний час моделювання;
- характеристики використання процесора. Необхідно приблизно 100 % для забезпечення ефективного розрахунку. Менші значення відповідають затримкам під час вводу/виводу файлів або недостатньому використанню потоку при багатопотоковому розрахунку (використання функції MPI).

У розділі завдання MPI показано розподіл часу виконання розрахунків.

Одним із важливих практичних застосувань МД і, зокрема LAMMPS, є прогнозування механічних і теплофізичних властивостей матеріалів. Після побудови структури матеріалу (полімеру) можна переходити до обчислення його фізичних властивостей. При цьому особливий інтерес представляють дослідження фізичних величин, що характеризують пружні властивості матеріалу: модуль пружності, модуль зсуву, модуль об'ємної пружності й коефіцієнт Poisson's.

В основу методики МД для визначення механічних властивостей матеріалів покладено закон Hooke's, який встановлює лінійну залежність між напруженнями і деформаціями [13, 26, 27]

$$\tau_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl}, \quad (6)$$

де $\tau_{ij} = \sigma_{ij} - \rho_0 c_\varepsilon T \gamma_{ij}$ – компоненти тензора напруження другого рангу; C_{ijkl} – компоненти тензора пружних констант матеріалу четвертого рангу; ε_{kl} – компоненти тензора малих деформацій другого рангу; σ_{ij} – компоненти тензора внутрішнього напруження другого рангу; ρ_0 – початкова густина; c_ε – теплоємність за сталої деформації; T – абсолютна температура; γ_{ij} – компоненти тензора Grüneisen другого рангу.

За відомих із розрахунків МД значень компонент тензорів τ_{ij} і ε_{kl} визначаються компоненти тензора пружних констант матеріалу C_{ijkl} за сталої температури з використанням частинних похідних тензора напруження за тензором деформації вигляду [13, 26, 27]

$$C_{ijkl} = \left. \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial \varepsilon_{kl}} \right|_T. \quad (7)$$

З використанням переходу на шестивимірний простір та врахуванням співвідношень симетрії Voigt тензор четвертого рангу C_{ijkl} перетворюється на тензор другого рангу розмірністю 6×6 вигляду [27]

$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} 2\mu + \lambda & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & 2\mu + \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda & 2\mu + \lambda & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu \end{bmatrix}, \quad (8)$$

де λ і μ – константи Lamé 1-го і 2-го родів, відповідно.

Зв'язок між модулем пружності E , модулем зсуву G , модулем об'ємної пружності K , коефіцієнтом Poisson's ν (або технічними пружними константами) і константами Lamé λ , μ встановлюється такими відомими співвідношеннями:

$$E = \mu \frac{3\lambda + 2\mu}{\lambda + \mu} \text{ або } E = 2G(1 + \nu), \quad G = \mu, \quad (9)$$

$$K = \lambda + \frac{2}{3}\mu, \quad \nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)}.$$

Співвідношення для визначення технічних пружних констант (9) через компоненти тензора пружних констант матеріалу \mathbf{C} (9) у зручному для програмування вигляді наведено в (10):

$$E = 2\bar{C}_{44} \left(1 + \frac{1}{1 + \bar{C}_{11}/\bar{C}_{12}} \right), \quad G = \bar{C}_{44}, \quad (10)$$

$$K = \frac{\bar{C}_{11} + 2\bar{C}_{12}}{3}, \quad \nu = \frac{1}{1 + \bar{C}_{11}/\bar{C}_{12}}.$$

де $\bar{C}_{11} = (C_{11} + C_{22} + C_{33})/3$; $\bar{C}_{12} = (C_{12} + C_{13} + C_{23})/3$; $\bar{C}_{44} = (C_{44} + C_{55} + C_{66})/3$.

Тепер, коли відомо за якими співвідношеннями визначаються технічні пружні константи (7)–(10), що є останнім кроком визначення механічних властивостей матеріалів методами МД, треба з'ясувати яким чином отримуються тензори деформації ε_{kl} і напруження τ_{ij} цими ж методами.

Для визначення пружних констант за допомогою методів МД спочатку обчислюється енергія деформації, яка виникає безпосередньо в разі зміщення модельованої системи. При цьому приймається, що деформація еквівалентна різниці внутрішньої (або потенційної U^{pot}) енергії в напруженому та ненапруженому станах системи.

Під час моделювання деформації атомістичної системи приймаються певні припущення, наприклад такі [27]:

- модель статична, тобто не враховується тепловий рух; температура використовується тільки для визначення густини системи в недеформованому стані;
- довжини зв'язків та кути між ними залишаються фіксованими; молекулярне перегрупування під час деформації відбувається виключно через обертання навколо «скелетних» зв'язків системи;
- ентропійні внески в коефіцієнти пружності ігноруються, розглядаються тільки потенційні енергетичні ефекти;
- високоеластичні явища, зв'язані з релаксацією не розглядаються; таким чином, кожний деформований мікростан системи структурно аналогічний недеформованому стану, з якого його було отримано.

Згідно [13, 27] моделювання малих деформацій системи може включати такі етапи.

1. Створення недеформованої системи, яка знаходиться в рівновазі. Система в початковому недеформованому стані повинна задовольняти умові мінімуму потенційної енергії

$$U^{\text{pot}}(\psi_0, \varphi_0, \mathbf{e}_1^0, \mathbf{e}_2^0, \mathbf{e}_3^0) = \min, \quad (11)$$

де U^{pot} – потенціальна енергія системи; ψ_0 – вектор кутів Euler, що визначають загальну орієнтацію ланцюга полімеру відносно фіксованої системи відліку; φ_0 – вектор кутів повороту всіх зв'язків ланцюга, крім першого і останнього; $\mathbf{e}_1^0, \mathbf{e}_2^0, \mathbf{e}_3^0$ – векторний базис початкового стану системи, що в недеформованому стані є ортогональним і одиничним.

2. Вибір типу деформації (рівномірне всебічне стискання, чистий зсув або одновісний розтяг), що накладається на систему з обмеженням $|\varepsilon| \ll 1$.

3. Система піддається обраному типу деформації, що спричинює зміну її векторного базису з ортогонального на афінний $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$.

4. Деформована система піддається врівноваженню шляхом мінімізації її потенціальної енергії, оскільки задача мінімізації ідентична задачі релаксації системи

$$U^{\text{pot}}(\psi, \varphi, \mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3) = \min. \quad (12)$$

5. Для дослідження різних значень деформації виконується перехід до етапу 3.

Виконання циклічних розрахунків по етапах 3–5 послідовно з різними ступенями деформації дає послідовність деформованих структур системи, що дає можливість обчислити компоненти тензора пружних констант матеріалу четвертого рангу матеріалу (7).

Для визначення компонент тензора напружень системи, що входить у рівняння (8), можуть бути застосовані два підходи [13, 27]: енергетичний і силовий. За енергетичним підходом компоненти тензора напруження можна отримати диференціюючи вирази для внутрішньої енергії U (або потенційної U^{pot}) за сталої ентропії S

$$\tau_{ij} = \frac{1}{V_0} \left. \frac{\partial U^{\text{pot}}}{\partial \varepsilon_{ij}} \right|_S, \quad (13)$$

де V_0 – об'єм системи в початковому стані.

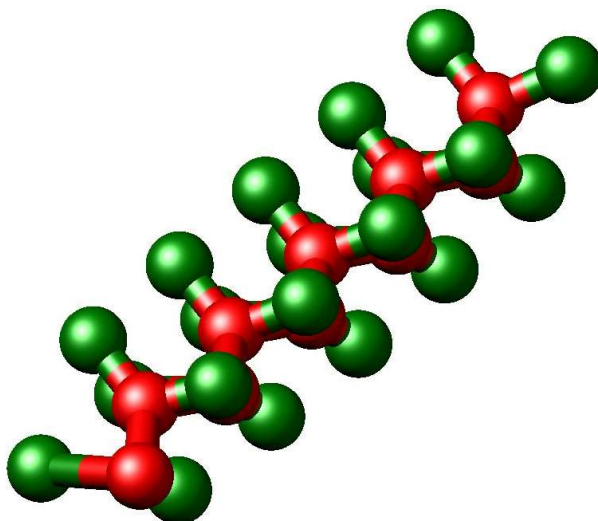
Силовий підхід [27] зводиться до розв'язання рівнянь балансу сил та крутних моментів для всіх атомів і зв'язків кожної структури. При цьому зв'язки приймаються жорсткими й діють на прикріплені до них атоми: сили не обмежені за величиною і напрямком; крутні моменти теж не обмежуються за величиною і напрямком, перпендикулярним їх осям; крутні моменти вздовж їх осей визначаються внутрішньою потенціальною функцією кручення. Згідно силового підходу тензор внутрішніх напружень σ пов'язаний з силами \mathbf{F}_f на гранях системи об'ємом V рівнянням вигляду

$$\mathbf{F}_f = \sigma^T \cdot \mathbf{n}_f S_f, \quad (14)$$

де \mathbf{n}_f – вектор зовнішньої нормалі до грані f ; S_f – площа грані f .

Розв'язок системи з шести незалежних рівнянь (14) для шести компонентів σ_{ij} дає тензор напружень, який є симетричним. На цьому розгляд методики застосування МД для визначення механічних властивостей твердих матеріалів можна вважати закінченим.

Для відпрацювання методик МД для визначення фізичних властивостей матеріалів з використанням LAMMPS [13] були проведені тестові розрахунки густини поліетилену (рис. 3) і технічних пружних констант вуглецевої одношарової нанотрубки (ОВНТ) [28] (рис. 4).

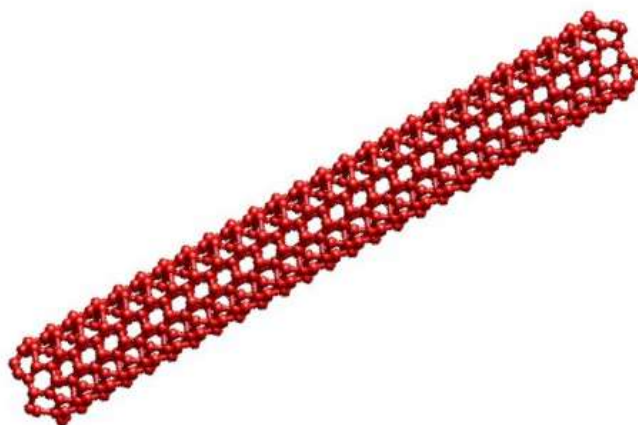


довжина ковалентних зв'язків С-С – 0.154 нм, С-Н – 0.12 нм

Рис. 3 – Комп'ютерна модель ланцюга молекули поліетилену (10 атомів С і 20 атомів Н)

Програмний код для визначення густини поліетилену був розроблений з використанням manual та скриптів LAMMPS [13]. У результаті проведених розрахунків було отримано значення $\rho = 0.97 \text{ кг/м}^3$, що збігається з довідковими даними [29].

В основу програмного коду для визначення технічних пружних констант ОВНТ покладено приклад скрипта LAMMPS [13] *ELASTIC*, який було модифіковано для розрахунків ОВНТ. Результати прогнозування технічних пружних констант ОВНТ дали такі значення модуля пружності й модуля зсуву: $E = 999.46 \text{ ГПа}$ і $G = 352.49 \text{ ГПа}$. Отримані значення технічних пружних констант ОВНТ відрізняються від довідкових даних E, G [30, 31] у межах 1.8–3 %.



довжина ковалентного зв'язку C-C – 0,1421 нм

Рис. 4 – Комп'ютерна модель вуглецевої одношарової нанотрубки типу Armchair з індексами хіральності ($n = m = 5$), діаметром $D = 0.678$ нм і довжиною $L = 6.276$ нм

Висновки. Метод МД дає змогу ефективно досліджувати властивості різних матеріалів, в тому числі полімерів і композитів на їх основі, на атомному рівні.

Технології LAMMPS, що наявні у вільному доступі, надають нових можливостей для дослідження полімерних матеріалів. LAMMPS дає змогу вивчати поведінку матеріалу під час процесів руйнування, деформації, зміну молекулярної будови з плином часу. Результати таких досліджень, підкріплені реальним експериментом, дають багато можливостей для розвитку матеріалознавства та нових технологій.

Перспективи подальших досліджень. Планується продовжити дослідження фізичних властивостей наноструктурних матеріалів методами МД, започатковані авторами в статті [32] з використанням методів структурної механіки.

Список використаної літератури

1. Polymer Science and Engineering: The Shifting Research Frontiers (Report). Washington : The National Academies Press, 1994. 192 p. DOI: <https://doi.org/10.17226/2307>.
2. Мікульонюк І. О. Технологічні основи перероблення полімерних матеріалів. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020. 292 с. URL: <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/35084> (дата звернення: 27.11.2020).
3. Халатур П. Г., Хохлов А. Р. Компьютерное моделирование полимеров // Соросовский образовательный журнал. 2001. Т. 7, № 8. С. 37–43.
4. Методы компьютерного моделирования для исследования полимеров и биополимеров / отв. ред. В. А. Иванов, А. Л. Рабинович, А. Р. Хохлов. Москва : Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2009. 696 с.
5. Методы исследования современных полимерных материалов / сост. О. Г. Замышляева. Нижний Новгород : Нижегородский госуниверситет, 2012. 90 с. URL: <http://www.lib.unn.ru/students/src/Zamyshlyayeva2.pdf> (дата звернення: 27.09.2020).
6. Ramos J., Vega J.F., Martínez-Salazar J. Predicting Experimental Results for Polyethylene by Computer Simulation // European Polymer Journal. 2018. Vol. 99, P. 298–331. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.12.027>.
7. Методы исследования полимерных систем / С. А. Вшивков, А. П. Сафронов, Е. В. Русинова и др. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та. 2016. 232 с. URL: <https://elar.urfu.ru/handle/10995/40652> (дата звернення: 27.09.2020).
8. Николаев А. Ф. Технология пластических масс. Ленинград : Химия, 1977. 368 с.
9. Тадмор З., Гогос К. Теоретические основы переработки полимеров / пер. с англ. под ред. Р. В. Торнера. Москва : Химия, 1984. 632 с.
10. The Nobel Prize in Chemistry 2013 / The Nobel Prize. URL: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2013/summary/> (дата звернення: 27.09.2020).

11. Allen M. P., Tildesley A. K. *Computer Simulation of Liquids*. 2d ed. Oxford : Oxford University Press, 2017. 640 p. DOI:10.1093/oso/9780198803195.001.0001.
12. Кривцов А. М. К теории сред с микроструктурой // Тр. СПбГТУ. 1992. № 443. С. 9–17. URL: http://www.ipme.ru/ipme/labs/msm/Pub/Krivtsov_1992_SPbGTU.pdf (дата звернення: 27.09.2020).
13. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator: LAMMPS Documentation. URL: <https://lammps.sandia.gov> (дата звернення: 27.09.2020).
14. Валуев А. А. Норман Г. Э., Подлипчук В. Ю. *Метод молекулярной динамики: теория и приложения / А.А. Валуев, // Математическое моделирование. Физико-химические свойства вещества. Москва : Наука, 1989. С. 5–40.*
15. Sharma S. *Molecular Dynamics Simulation of Nanocomposites Using BIOVIA Materials Studio, Lammmps and Gromacs*. San Diego : Elsevier Science Publishing Co Inc., 2019. 365 p.
16. Рапапорт Д. К. *Искусство молекулярной динамики*. Ижевск : ИКИ, 2012. 632 с.
17. Каплан И. Г. *Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий*. Млсква : Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1982. 312 с.
18. Норман Г. Э., Стегайлов В. В. *Метод классической молекулярной динамики: вклад в основания статистической физики // Вестник ХНУ. Химия. 2009. № 870. Вып. 17(40). 41 с. URL: <http://chembull.univer.kharkov.ua/archiv/2009/01.pdf> (дата звернення: 27.09.2020).*
19. McCammon J. A., Harvey S. C. *Dynamics of proteins and nucleic acids*. New York : Cambridge University Press, 1987. 234 p. DOI: [https://doi.org/10.1016/0307-4412\(89\)90164-7](https://doi.org/10.1016/0307-4412(89)90164-7).
20. Lee J. G. *Computational Materials Science. An introduction*. 2d ed. Boca Raton : CRC Press Taylor and Francis Group, 2017. 375 p.
21. Опейда Й., Швайка О. *Глосарій термінів з хімії*. Донецьк : ДонНУ, 2008. 738 с.
22. Gartner T. E. III, Jayaraman A. *Modeling and Simulations of Polymers: A Roadmap // Macromolecules*. 2019. Vol. 52, N 3. P. 755–786. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01836>.
23. Гулд Х., Тобочник Я. *Компьютерное моделирование в физике. Части 1, 2*. Москва : Мир, 1990. 350+400 с.
24. Plimpton S. *LAMMPS Users and Developers Workshop*. Trieste : International Centre for Theoretical Physics, March 2014. URL: https://lammps.sandia.gov/tutorials/italy14/italy_overview_Mar14.pdf (дата звернення: 28.09.2020).
25. Schelstraete S., Schepens W., Verschelde H. *Theoretical and Computational Chemistry*, Amsterdam : Elsevier Science B.V., 1999. 946 p.
26. *Computational materials Multi-scale modeling and simulation of nanostructured materials / T. S. Gates, G. M. Odegard, S. J. V. Frankland, T. C. Clancy // Composites Science and Technology*. 2005. Vol. 65, N 15–16. P. 2416–2434. DOI: 10.1016/j.compscitech.2005.06.009.
27. Theodorov D. N., Suter U. W. *Atomistic modeling of mechanical properties of polymeric glasses // Macromolecules*. 1986. Vol. 19, N 1. P. 139–154. DOI: <https://doi.org/10.1021/ma00155a022>.
28. Омельчук І. В., Карвацький А. Я. *Визначення густини поліетилену методами молекулярної динаміки з використанням LAMMPS // XII Всеукр. наук.-практ. конф. «Ефективні процеси та обладнання хімічних виробництв та пакувальної техніки» (10–11.12.2020): Зб. доп. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020. С. 27.*
29. Polyethylene. URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene> (дата звернення: 27.09.2020).
30. Tserpes K. I., Papanikos P. *Finite element modeling of single-walled carbon nanotubes // Composites. Part B: Engineering*. 2005. Vol. 36. N 5. P. 468–477. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2004.10.003>.
31. Li Ch., Chou T.-W. *A structural mechanics approach for the analysis of carbon nanotubes // International Journal of Solids and Structures*. 2003. Vol. 40, N 10. P. 2487–2499. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0020-7683\(03\)00056-8](https://doi.org/10.1016/S0020-7683(03)00056-8).
32. *Про визначення модуля пружності одношарових вуглецевих нанотрубок методами структурної механіки / А. Я. Карвацький, І. О. Мікульонок, Т. В. Лазарев, К. М. Короленко // Mechanics and Advanced Technologies*. 2019. Vol. 85, N 1. P. 13–25. DOI: <https://doi.org/10.20535/2521-1943.2019.85.153877>.

Надійшла до редакції 11.10.2020

Karvatskii A. Ya., Omelchuk I. V., Mikulionok I. O., Vytvytskyi V. M.

INVESTIGATION OF THE PHYSICAL PROPERTIES OF POLYMERS BY MOLECULAR DYNAMICS AND USING LAMMPS (Review)

The presence of polymers in all areas of human life has led to the need to create new polymers that meet new needs. There is a problem of limited resources in modern economics and ecology, so computer modeling methods become an alternative to experimental research of polymers.

The LAMMPS software package allows to model physical systems of different complexity of the structure and the number of its constituent particles. He implements the molecular dynamics method for modeling the evolution of the system over time by integrating particle motion equations according to Newton's second law. The calculation of the physical properties of materials is based on the Lennard-Jones potential, which determines the nature of the interaction of particles of the system.

Computer modeling of polymers has to begin with an accurate formulation of a research objective as the settlement model depends on the studied processes change of structure of a crystal lattice. Depending on the scale of the modelled system allocate two classes of polymeric models: atomistic and coarse-grained. The atomistic model allows to consider structure of material at the level of monomers, to study vibration and interaction of an unstructured polymeric system. They are limited in time and demand the powerful equipment. The coarse-grained model allows to investigate the generalized polymeric models for forecasting of structure of a polymeric system in the wide range of criteria and parameters. Properties of the analyzed system define in the accurate sequence: initialization of particle's parameters, determination of lattice structure, adjustment of interaction parameters of particles, boundary conditions and variables, calculation modeling. After calculation the obtained data are analyzed to determination of the studied physical properties of polymers.

Computer modeling is an effective way to investigate the physical properties of polymers, giving many opportunities for the development of materials science and new technologies.

Keywords: modeling, polymer, properties, dynamic, LAMMPS

References

1. Polymer Science and Engineering: The Shifting Research Frontiers (Report) (1994), The National Academies Press, Washington. DOI: <https://doi.org/10.17226/2307>.
2. Mikulionok, I. O., (2020). "Tekhnologichni osnovy pereroblennia polimernykh materialiv" [Technological bases of processing of polymeric materials], Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, Kyiv. URL: <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/35084> (Accessed November 27, 2020).
3. Khalatur, P. G., Khokhlov, A. R. (2001). "Computer Modeling of Polymers", *Sorosovskiy Obrazovatelnyy Zhurnal*, vol. 7, no 8, pp. 37–43.
4. "Metody kompyuternogo modelirovaniya dlya issledovaniya polimerov i biopolimerov" [Computer modeling methods for the study of polymers and biopolymers] (2009). [Res. ed. Ivanov, V. A., Rabinovich, A. L., Khokhlov, A. R.], Knizhnyy dom "Librokom", Moscow, URSS.
5. Zamyshlyayeva, O. G. (2012). "Metody issledovaniya sovremennykh polimernykh materialov" [Research methods of modern polymeric material], Nizhegorodskiy gosuniversitet, Nizhniy Novgorod. URL: <http://www.lib.unn.ru/students/src/Zamyshlyayeva2.pdf> (дата звернення: 27.09.2020).
6. Ramos, J., Vega, J.F., Martínez-Salazar, J. (2018). "Predicting Experimental Results for Polyethylene by Computer Simulation", *European Polymer Journal*, vol. 99, pp. 298–331. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.12.027>.
7. Vshivkov, S. A., Safronov, A. P., Rusinova, Ye. V., Adamova, L. V., Nadolsky, A. L., Tyukova, I. S., Terziyan, T. V., Galyas, A. S. (2016). "Metody issledovaniya polimernykh sistem" [Research methods of polymer systems], Izd-vo Ural. Un-ta, Yekaterinburg, Russia. URL: <https://elar.urfu.ru/handle/10995/40652> (Accessed September 27, 2020).
8. Nikolayev, A. F. (1977), "Technology of plastics", Khimiya, Leningrad, URSS.
9. Tadmor, Z., Gogos, K. (1984). "Teoreticheskiye osnovy pererabotki polimerov" [Theoretical foundations of polymer processing], Khimiya, Moscow, URSS.
10. The Nobel Prize in Chemistry 2013 / The Nobel Prize. URL: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2013/summary/> (Accessed September 27, 2020).

11. Allen, M. P., Tildesley, A. K. (1987). “*Computer Simulation of Liquids*”, 2d ed., Oxford University Press, Oxford. DOI:10.1093/oso/9780198803195.001.0001.
12. Krivtsov, A. M. (1992). “To the theory of media with microstructure”, *Trudy Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo universiteta*, no 443, pp. 9–17. URL: http://www.ipme.ru/ipme/labs/msm/Pub/Krivtsov_1992_SPbGTU.pdf (Accessed September 27, 2020).
13. LAMMPS Documentation. URL: <https://lammps.sandia.gov> (Accessed September 27, 2020).
14. Valuyev, A. A., Norman, G. E., Podlipchuk, V. Yu. (1989). “Method of molecular dynamics: theory and applications”, In *Matematicheskoye modelirovaniye. Fiziko-khimicheskiye svoystva veshchestva*, Nauka, Moscow, USSR, pp. 5–40.
15. Sharma, S. (2019). “*Molecular Dynamics Simulation of Nanocomposites Using BIOVIA Materials Studio, Lammpro and Gromacs*”, Elsevier Science Publishing Co Inc., San Diego.
16. Rapaport, D. K. (2012). “*Iskusstvo molekulyarnoy dinamiki*” [Art of molecular dynamics], IKI, Izhevsk, Russia.
17. Kaplan, I. G. (1982), “*Vvedeniye v teoriyu mezhmolekulyarnykh czaimodeystviy*” [Introduction to the theory of intermolecular interactions], Nauka, Moscow, USSR.
18. Norman, G. E., Stegaylov, V. V., (2009). “Metod The classical molecular dynamics method: a contribution to the foundations of statistical physics”, *Vrstownok KhNU. Kimiya*, vol. 870, no 17(40). URL: <http://chembull.univer.kharkov.ua/archiv/2009/01.pdf> (Accessed September 27, 2020).
19. McCammon, J. A., Harvey, S. C. (1987), “*Dynamics of proteins and nucleic acids*”, Cambridge University Press, New York. DOI: [https://doi.org/10.1016/0307-4412\(89\)90164-7](https://doi.org/10.1016/0307-4412(89)90164-7).
20. Lee, J. G. (2017). “*Computational Materials Science. An introduction*”, 2d ed., CRC Press Taylor and Francis Group, Boca Raton.
21. Opeida, J., Shvaika, O. (2008), “*Glossarii terminiv z khimii*” [Glossary of terms from chemistry], DonNU, Donrsk, Ukraine.
22. Gartner, T. E. III, Jayaraman, A. (2019). “Modeling and Simulations of Polymers: A Roadmap”, *Macromolecules*, vol. 52, no 3, pp. 755–786. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01836>.
23. Gould, Kh., Tobochnik, Ya. (1990), “*Kompyuternoye modeliyvaniye v fizike*” [Computer modeling in physics], parts 1, 2, Mir, Moscow, USSR.
24. Plimpton, S. (2014). “*LAMMPS Users and Developers Workshop*”, International Centre for Theoretical Physics, Trieste. URL: https://lammps.sandia.gov/tutorials/italy14/italy_overview_Mar14.pdf (Accessed September 27, 2020).
25. Schelstraete, S., Schepens, W., Verschelde, H. (1999). “*Theoretical and Computational Chemistry*”, Elsevier Science B.V., Amsterdam.
26. Gates, T. S., Odegard, G. M., Frankland, S. J. V., Clancy, T. C. (2005). “Computational materials Multi-scale modeling and simulation of nanostructured materials”, *Composites Science and Technology*. vol. 65, no 15–16. pp. 2416–2434. DOI: 10.1016/j.compscitech.2005.06.009.
27. Theodorov, D. N., Suter, U. W. (1986). “Atomistic modeling of mechanical properties of polymeric glasses”, *Macromolecules*, vol. 19, no 1. pp. 139–154. DOI: <https://doi.org/10.1021/ma00155a022>.
28. Omelchuk, I. V., Karcatskii, A. Ya. (2020). “Determination of polyethylene density by molecular dynamics using LAMMPS”, *XII Vseukr. nauk.-prakt. konf. “Efektivni protsessy ta oblafnannia khimichnykh vyrobnytsyv ta pakovalnoi tekhniki*” (Devember 10–11, 2020), p. 27.
29. Polyethylene. URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene> (Accessed September 27, 2020).
30. Tserpes, K. I., Papanikos, P. (2005). “Finite element modeling of single-walled carbon nanotubes”, *Composites. Part B: Engineering*, vol. 36, no 5, pp. 468–477. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2004.10.003>.
31. Li, Ch., Chou, T.-W. (2003). “A structural mechanics approach for the analysis of carbon nanotubes”, *International Journal of Solids and Structures*, vol. 40, no 10, pp. 2487–2499. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0020-7683\(03\)00056-8](https://doi.org/10.1016/S0020-7683(03)00056-8).
32. Karvatskii, A. Ya., Mikulionok, I. O., Lazarev, T. V., Korolenko, K. M. (2019). “About definition of the elasticity module of single-walled carbon nanotubes by methods of structural mechanics”, *Mechanics and Advanced Technologies*, vol. 85, no 1, pp. 13–25. DOI: <https://doi.org/10.20535/2521-1943.2019.85.153877>.