

### 3. Forcite Plus 和 Mesocite 模块的使用

#### 3.1 气体在聚合物中扩散的测量

本节介绍如何使用力场方法来计算气体在材料中的扩散系数。在这个例子中，涉及的模块有 Materials Visualizer, Forcite Plus, Amorphous Cell, COMPASS。相关背景如下：

气体在有机溶剂、聚合物或沸石中的扩散率可以通过分子动力学模拟计算气体在材料中的均方位移得到，进而得到气体的自扩散系数。当进行分子动力学计算的时候，可以分析温度、压力、密度、渗透尺度和结构对扩散的影响。在本教程中，通过构建一个包括甲烷和 poly(cis-1,4-butadiene) (PBD) 的无定形晶胞来计算甲烷在 PBD 中的扩散系数。当构建了晶胞以后，将进行分子动力学模拟并计算甲烷分子的均方位移。本教程基于 Meunier(1998)年发表的一篇研究气体在二烯烃聚合物中扩散的文章。

##### a) 开始

打开 New Project 对话框，输 gas\_polymer 作为 project 的名称，然后点击 OK 按钮。一个新的名为 gas\_polymer 的任务将会显示在任务工具栏中，下面输入需要的结构。

##### b) 构建初始结构

首先建立并优化一个甲烷分子和 PBD 聚合物。

采用 Homopolymer building 工具从 dienes 库中建立含 20 个重复单元的 c butadiene，设定 Random 扭矩。创建一个新的 3D Atomistic 文档，画一个甲烷分子，并重命名为 methane.xsd。

注意：本教程中可以采用 charge groups，在没有损失精度的同时，来提高计算速度。

聚合物的 Charge groups 可自动计算并可通过 Display Style 对话框进行显示。

确定 Polyc\_butadiene.xsd 为活性文件，右击 3D Viewer 选择 Display Style 打开 Display Style 对话框。将 Color by 为 Charge Group，然后关闭对话框。设定 methane.xsd 为活性文件，选择 Modify|Charges 打开 Charges 对话框，在 Charge Groups 栏点击 Calculate 按钮关闭对话框。

状态栏的信息表明 charge groups 已经被成功的设定。

在继续几何优化上述两种结构前，需要设定 Forcite 来用 charge groups 代替默认的 options 进行非键截断计算。

选择 Modules | Forcite | Calculation 打开 Forcite Calculation 对话框。在 Task 中选择 Geometry Optimization。在 Energy 栏选择 COMPASS 力场，对于 Electrostatic 和 van der Waals 加和方法均选为 Group based。设置 methane.xsd 为活性文件点击 Run。

新的名为 methane Forcite GeomOpt 将会产生，且当计算结束后，优化好的结构保存在此文件夹中。

设定 Polyc\_butadiene.xsd 为活性文件，点击 Run，关闭 Forcite Calculation 对话框。同样将会产生 Polyc\_butadiene Forcite GeomOpt/Polyc\_butadiene.xsd。选择 File | Save Project，然

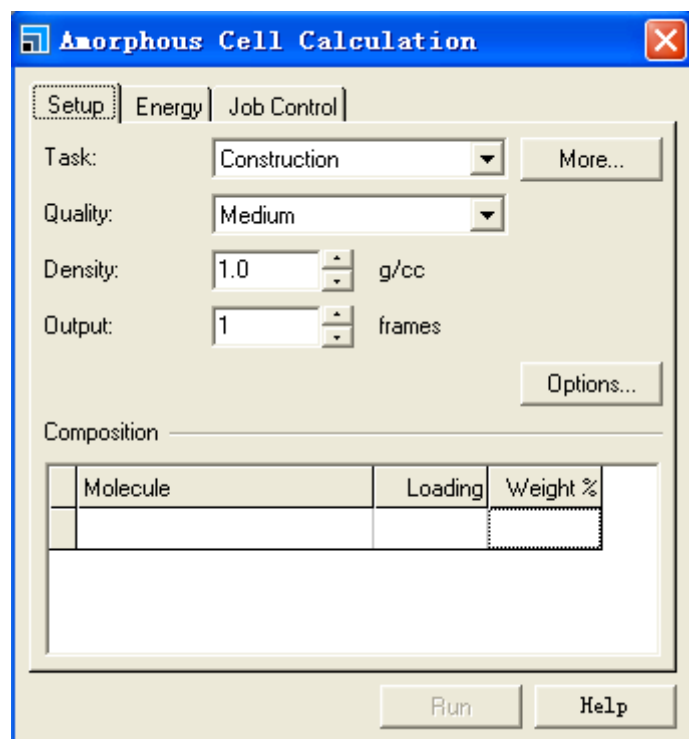
后选择 **Window | Close All**。

打开优化好的 methane Forcite GeomOpt/methane.xsd 和 Polyc\_butadiene Forcite GeomOpt/Polyc\_butadiene.xsd。

### c) 建立无定型单胞

采用 Amorphous Cell 模块构建上述两种分子的无定形模型。

点击 **Modules/Amorphous Cell/Calculation**。打开 Amorphous Cell Calculation 对话框。



首先需要定义分子的组成和特征, 设定包含 4 分子的甲烷和 10 分子的 PBD, 设置 Density 为 0.95 g/cc。

如果希望同时获得多种构象, 可以采用 Refine configurations following construct 选框来进行一个能量优化和一个 MD 模拟。

点击 Options... 按钮, 打开 Amorphous Cell Options 对话框。取消选择 Optimize geometry, 设置温度为 300 K。选择 Check close contacts, 并将 Scaled sum of vdW radii 设置为 0.1 关闭对话框。

在 Amorphous Cell Calculation 对话框的 Energy 栏中选择 COMPASS 力场。

无定形单胞建立时, 默认名字为第一个构建的分子的名字, 在这, 将名字改为 cell。在 Job Control 栏取消选择 Automatic, 键入 cell 为文件名, 点击 Run 关闭对话框。名为 AC Construct 将会产生。计算结束后, 轨迹文件 cell.xtd 将会产生。

**注意:** 如果获得多重构象, 均保存在 .xtd 文件中, 可采用 Animation toolbar 来放映观察。

双击 cell.xtd。包含 10 个 PBD 分子的低聚物和 4 个甲烷分子的无定形单胞将会产生。选择 **File | Save** 然后 **Window | Close All**。

#### d) 松弛单胞

构建好无定形单胞后，需要对其进行分子力学和分子动力学优化，来得到最优的构象，这个过程称之为松弛。

双击 cell.xtd 选择 File | New..., 选择 3D Atomistic document 重新命名为 cell.xsd。设定 cell.xtd 为活性文件点击 Ctrl + A 然后点击 Ctrl + C 选择复制。在 cell.xsd 右击选择 Paste。

产生一个新的 3D Atomistic 文件，其非键设置为默认值。cell.xsd 在模拟前需要重新配置。

打开 Forcite Calculation/ Energy 栏，将 Electrostatic 和 van der Waals 加和方法设定为 Group Based。点击 Run。

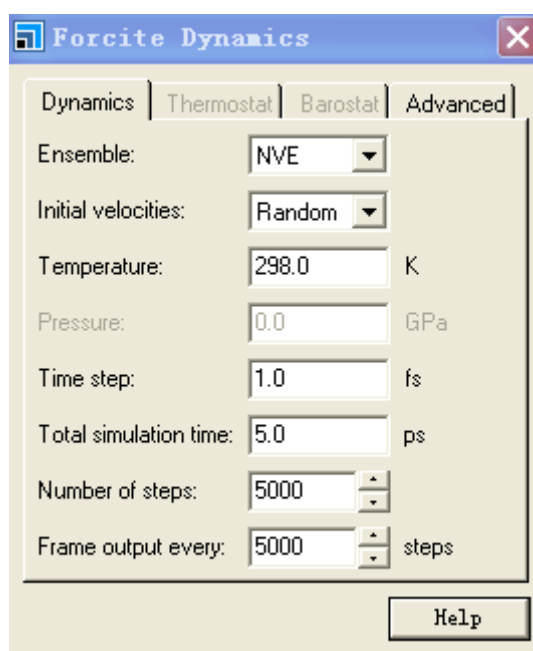
**注意：**对于轨迹的 geometry optimization 最小化计算优化的是所有构象。

工作结束后，最终的结构被保存在 Forcite GeomOpt。现在需要对结构进行 anneal 来为 MD 模拟做准备。

在 Setup 中选择 Anneal 任务，点击 More...按钮，打开 Forcite Anneal Dynamics 对话框。设置 Annealing cycles 为 1，初始温度 300 K，中间循环温度为 500 K。关闭对话框。点击 Run。

下面进行分子动力学模拟。在此目录下重新产生名为 cell Forcite Anneal 的文件夹。

打开 Relaxation folder 中的 cell.xtd，在 Forcite Calculation/ Setup 栏选择 Dynamics 任务点击 More...按钮打开 Forcite Dynamics 对话框。



存在不同的动力学模拟类型 NVE, NVT, NPT 和 NPH. 字母含义如下：

N = 固定分子数；V = 固定体积；E = 固定能量

T = 定温；P = 定压；H = 定焓

**注意：**NPT 用来研究平衡过程中体系的密度变化；如果体系以正确的密度构建，NVT 将会被选择。

为了平衡用于扩散计算的一个单胞，最好采用 NPT。然而，对于本教程采用 NVT 来节省时间。

选择 NVT，并将温度设置为 300。默认 5000 步耗时较长，在本教程中将其改为 2000。然后点击 Run。

注意：在实际的模拟过程中，需要采用最少 50 ps 来平衡单胞，这也依赖于体系的尺寸，对于较大的体系，需要更长的时间。对于 NVT 系统，当能量保持恒定时体系达到平衡，在平衡过程中也可以选择 velocity-scale thermostat。

选择 File | Save Project 然后 Window | Close All。双击 Forcite Dynamics 文件夹中的 cell.xtd。

### e) 执行分子动力学计算并分析结果

当体系平衡后，我们仅对最终结构感兴趣。然而为了计算甲烷分子在单胞内的均方位移，需要许多构象来分析甲烷分子在哪运动。可以采用 MD 模拟来获得一个轨迹文件，采用 Forcite Analysis 工具。

之前,选择 NVT 系统，但是，对于平衡计算最好选择 NVE 系统。这是因为 NVE 动力学没有人为干扰体系热力学作用，因为其不存在恒温器。



在 Forcite Dynamics 中选择 NVE。

需要增加平衡步数。

提示：对于真实的模拟过程需要增加平衡步数，时间最少为 50 ps。

将步数变为 5000 且每 250 输出一次，关闭对话框，点击 run。

计算中生成两个图表文件。一个是关于非键能和势能与时间关系的，另一个是关于温度的。因为是 NVE 计算。因此，能量保持恒定，但是温度在目标温度上下浮动。计算结束可以分析结果。

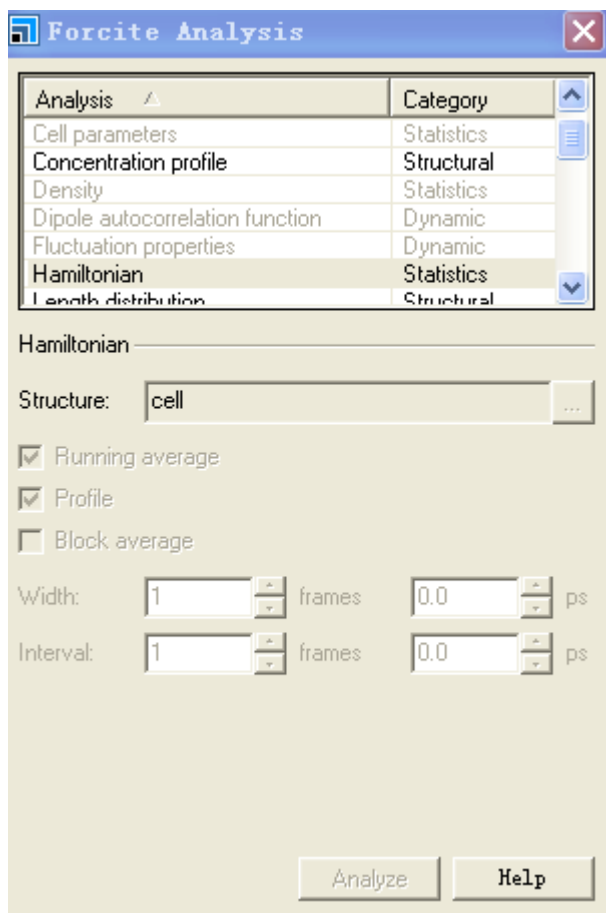
设定 cell.xtd 为活性文件，点击 Animation/Play 按钮 。可预览动力学过程。结束观察点击 Stop 按钮 。

为了计算甲烷分子的均方位移，首先需要将其从聚合物中区别出来，通过定义它们为一个 set。

打开 Display Style 将 Color by 设定为 Linear Chain，仅仅甲烷分子以元素颜色标定。选择所有的甲烷分子（ALT 键+ 双击任一分子）。

选择 Edit | Edit Sets 打开 Edit Sets 对话框,选择 New... 按钮,键入 methane, 点击 OK, 关闭对话框。点击轨迹文档任意地方取消选择, 在 Display Style 中将 coloring method 改回 Element 关闭对话框。

现在将所有甲烷定义为了一个 set。点击 Modules/ Forcite/Analysis 打开 Forcite Analysis 对话框。



可以计算很多特征，共分为三大类：结构，统计和动力学。均方位移属于动力学部分。选择 Mean squared displacement 设置 Length 为 21。计算前最后一步是选择所用 set。在 Forcite Analysis 对话框，在 Sets 栏选择 methane 点击 Analyze 按钮，关闭对话框。

Forcite Analysis 计算均方位移将会产生一个图表文件 Forcite MSD.xcd 包含甲烷分子的均方位移与时间的关系。一个 study table, cell Forcite MSD.std 也将产生。在给定时间的均方位移是对所有相同长度的时间段和那个组里的所有原子作平均得到的。

#### f) 输出数据并计算扩散率

本教程的最后一部分包括一种电子表格或画图软件的使用。你可以用它来检验均方位移的计算是否正确，在此基础上再来计算扩散系数。

复制并粘贴图表文档到你的电子表格中。

右键点击 plot，并从 context menu 中选取 Copy。打开新的电子表格，右键点击它并选择 Paste。

在你的电子表格中有两列数。第一列是时间，第二列是总的均方位移。

注意：在实际计算中，你要检查计算结果是否可靠。你可以画出  $\log(\text{MSD})$  对  $\log(\text{time})$  的曲线。如果你的计算收敛了，那么你将得到一条直线。不然，你就要重新计算了。

计算甲烷在 PBD 中的扩散率，你要画出 MSD 对时间的曲线，拟合后计算斜率。画出 MSD 对时间的曲线。线性拟合成直线  $y=ax+b$ ，记下斜率  $a$ 。扩散系数由下面式子给出：

$$D_{\alpha} = \frac{1}{6N_{\alpha}} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^{N_{\alpha}} \left\langle \left[ r_i(t) - r_i(0) \right]^2 \right\rangle$$

其中  $N$  是系统中扩散原子的数目。上式中的微分近似用 MSD 对时间微分的比率来代替，也就是曲线的斜率  $a$ 。由于 MSD 的值已经对扩散原子数  $N$  作了平均，所以公式可以简化为：

$$D = a/6$$

甲烷扩散到 PBD 中的扩散系数的计算值在  $2.25 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  到  $7.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  范围内 (Meunier, 2005), 这是通过 4 个甲烷分子和 10 条 30 重复单元的 PBD 聚合物链的无定形单胞采用温度循环法平衡得到的, NPT 退火循环再 400-250K (25K 一步), 大于 5-10ps。然后 NVT 模拟 250-400K (25K 一步) 大于 3ns。时间步长为 3fs 温度和压力采用 Berendsen's 方法控制。

计算结果很可能和这个有很大差别, 因为你取的聚合体太短, 晶格尺度太小, 运算时间太短以至于 Einstein 扩散没有时间发生。本教程结束。

### 3.2 计算两个聚合物之间的可溶性

本节介绍如何采用无定形模块和 MD 来计算聚合物特征。在这个例子中, 涉及的模块有 Materials Visualizer, Forcite Plus, Amorphous Cell。相关背景如下:

在聚合物科学中采用模拟工具可以预测聚合物的溶解性。聚合物共混更容易制备新型聚合物并试图克服本身存在的缺陷。聚合物共混以希望得到优于聚合物本身任意组分的特征。MS 软件可以用来确定许多聚合物的溶解度参数、内聚能密度、Flory-Huggins 相互作用参数。本教程采用聚合物建模工具来构建两个聚合物, 然后采用 AC 和 Forcite Plus 模块来创建无定形共混单胞。最后, 采用 MD 模拟计算并分析内聚能密度。

#### a) 开始

打开 New Project 对话框, 输 miscibility 作为 project 的名称, 然后点击 OK 按钮。一个新的名为 miscibility 的任务将会显示在任务工具栏中, 下面输入需要的结构。

#### b) 构造两个无规共聚物

第一步是采用聚合物建模工具构建两个聚合物聚苯乙烯和聚丙烯。

选择 Build | Build Polymers | Homopolymer 打开 Homopolymer 对话框。