

# 12月4日上机实习安排

使用MS软件Forcite模块完成气体 $\text{CH}_4$ 在聚合物  
 $\text{poly}(\text{cis-1,4-butadiene})$  (PBD)中的扩散研究

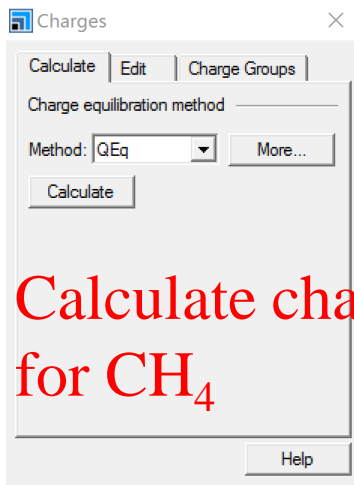
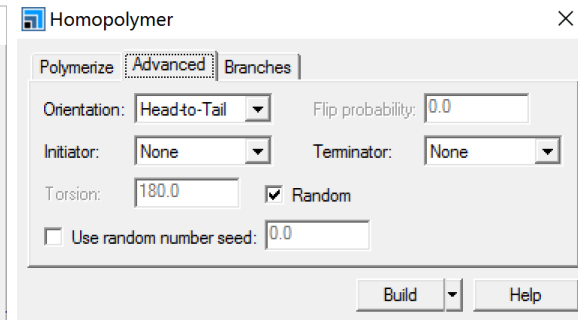
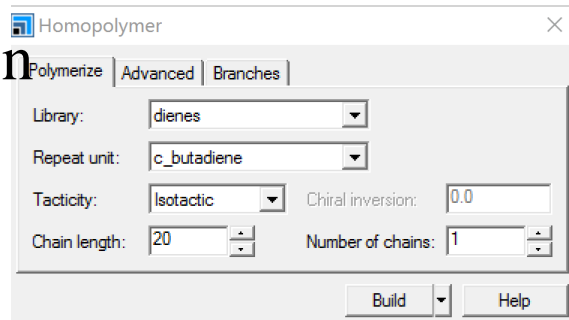
PPT展示:

毛承晖(+10): thermal-statistical estimation of mean  
square displacement (MSD)

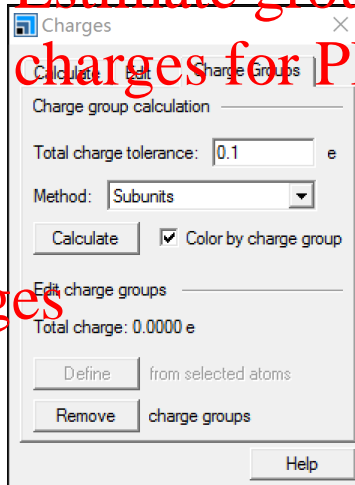
# CH<sub>4</sub> (PBD)中的扩散研究

## 1. Model building

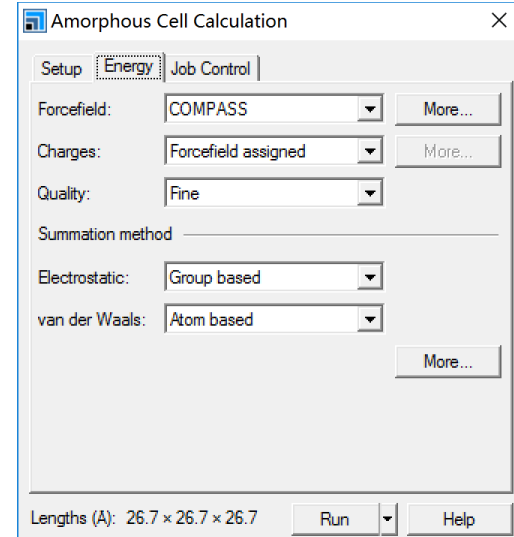
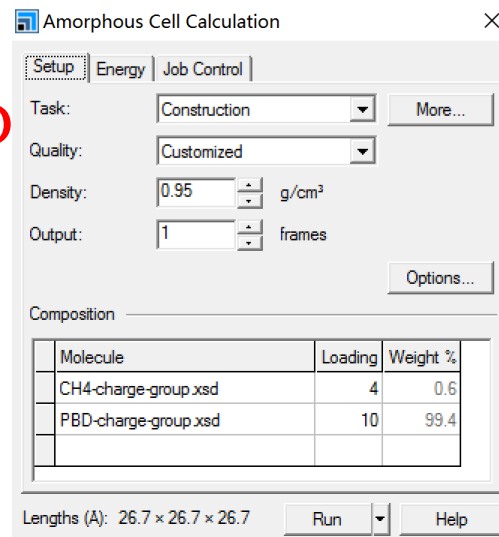
- PBD chain generation
- CH<sub>4</sub> molecule
- Modify → Charges
- Generate amorphous cell



Estimate group charges for PBD



Calculate charges for CH<sub>4</sub>



# CH<sub>4</sub> (PBD)中的扩散研究

## 2. Geometry optimization by Forcite module

➤ FF: compass

➤ Electrostatics & vdW: group based

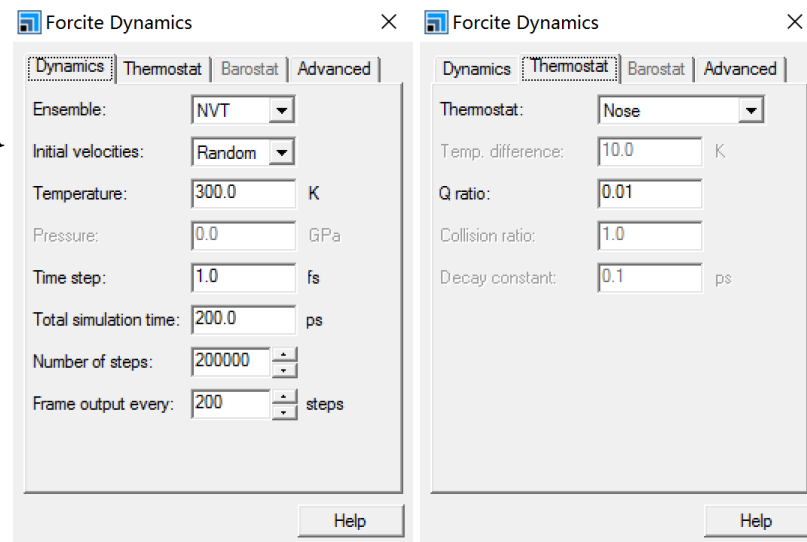
## 3. NVT ensemble:

➤ Quality: Medium

➤ 100 ps

## 4. NVE ensemble

➤ 200 ps



# CH<sub>4</sub> (PBD)中的扩散研究

## 4. MSD estimation by Forcite Analysis

- Edit Sets → set 4 methanes as a set
- Forcite Analysis for MSD
- Export data
- Estimate the slope of MSD- $t$  curve to calculate self-diffusion coefficients ( $D_s$ )

# Mean Square Displacement（均方位移）

MD计算系统中的原子由起始位置不停移动，每一瞬间各原子的位置皆不相同。以 $\vec{r}(t)$ 表示时间t时粒子的位置，则粒子位移平方的平均值成为均方位移即

$$\text{MSD} = R(t) = \left\langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \right\rangle$$

式中括号表示平均值。

依据统计原理，只要粒子数目足够多，计算时间足够长，系统的任一瞬间均可当作时间的零点，所计算的平均值应相同。

因此，由储存的轨迹计算均方位移应将各轨迹点视为零点。

# Mean Square Displacement（均方位移）

设MD计算共收集了 $n$ 步轨迹，各部的位置向量分别为 $\vec{r}(1), \vec{r}(2), \dots, \vec{r}(n)$ ，通常将此轨迹分为相等数目的两部分，计算均方位移时，每次计算 $R(t)$ 皆取 $n/2$ 组数据的平均。将轨迹分为：

$\vec{r}(1), \vec{r}(2), \dots, \vec{r}(n/2)$ 和 $\vec{r}(n/2+1), \vec{r}(n/2+2), \dots, \vec{r}(n)$

设步数的时间间隔为 $\delta t$ ，因此任一瞬间均可视为零点，故均方位移为：

$$R(\delta t) = \frac{|\vec{r}(2) - \vec{r}(1)|^2 + |\vec{r}(3) - \vec{r}(2)|^2 + \dots + |\vec{r}(n/2+1) - \vec{r}(n/2)|^2}{n/2}$$

$$R(2\delta t) = \frac{|\vec{r}(3) - \vec{r}(1)|^2 + |\vec{r}(4) - \vec{r}(2)|^2 + \dots + |\vec{r}(n/2+2) - \vec{r}(n/2)|^2}{n/2}$$

# Mean Square Displacement (均方位移)

...

$$R(m\delta t) = \frac{|\bar{r}(1+m) - \bar{r}(1)|^2 + |\bar{r}(2+m) - \bar{r}(2)|^2 + \cdots + |\bar{r}(n/2+m) - \bar{r}(n/2)|^2}{n/2}$$

...

$$R(n\delta t/2) = \frac{|\bar{r}(1+n/2) - \bar{r}(1)|^2 + |\bar{r}(2+n/2) - \bar{r}(2)|^2 + \cdots + |\bar{r}(n/2+n/2) - \bar{r}(n/2)|^2}{n/2}$$

上式均为计算某一个粒子的均方位移，如计算系统中所有粒子的均方位移则需对粒子数再平均。

得到MSD- $t$ 曲线后，如果二者关系随着 $t$ 的增大呈线性，可根据Einstein扩散定律，求粒子的自扩散系数：

$$D = \frac{1}{2d} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |r(t+t_0) - r(t_0)|^2 \rangle}{t}$$