

Material Studio Tutorial

Polymer research: 计算两种聚合物的混溶性

HU ZHENG

Chemical Engineering Academy

Tianjin University

February 26, 2020

Content

1 Amorphous Cell Introduction

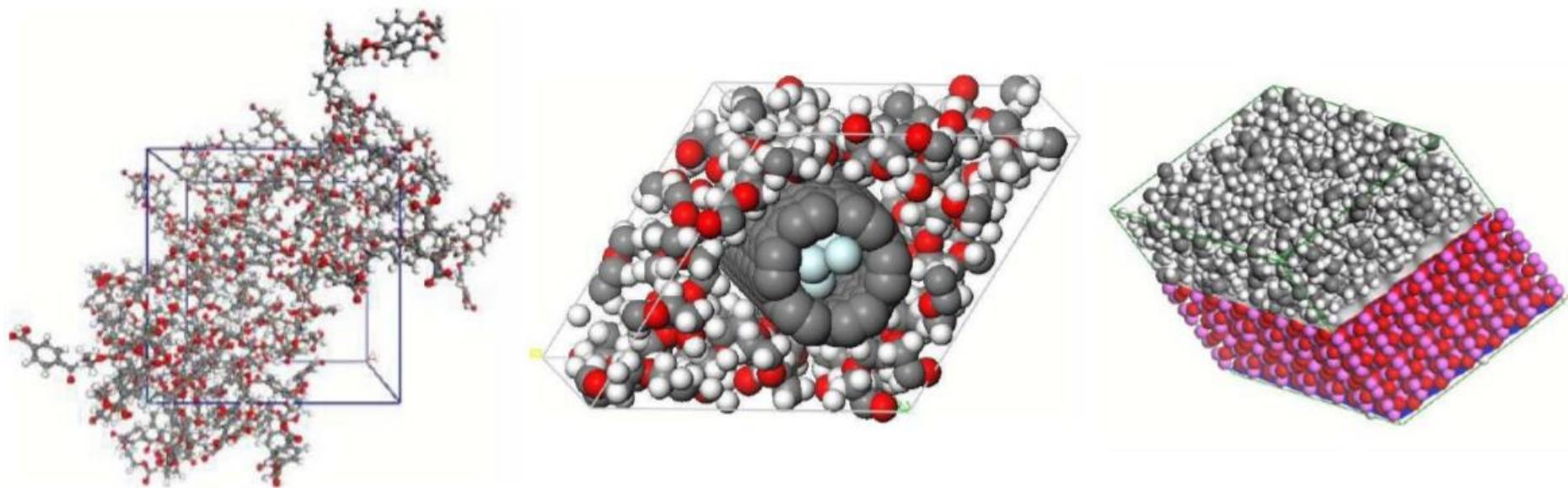
2 Force Field Introduction

3 Calculation Details

Introduction

Task: Construction of Amorphous Structures

- ✓ Support many forcefields
- ✓ Study mixing ratio and solvent influence
- ✓ Based on Monte Carlo Method
- ✓ Usually used with Forceite Plus



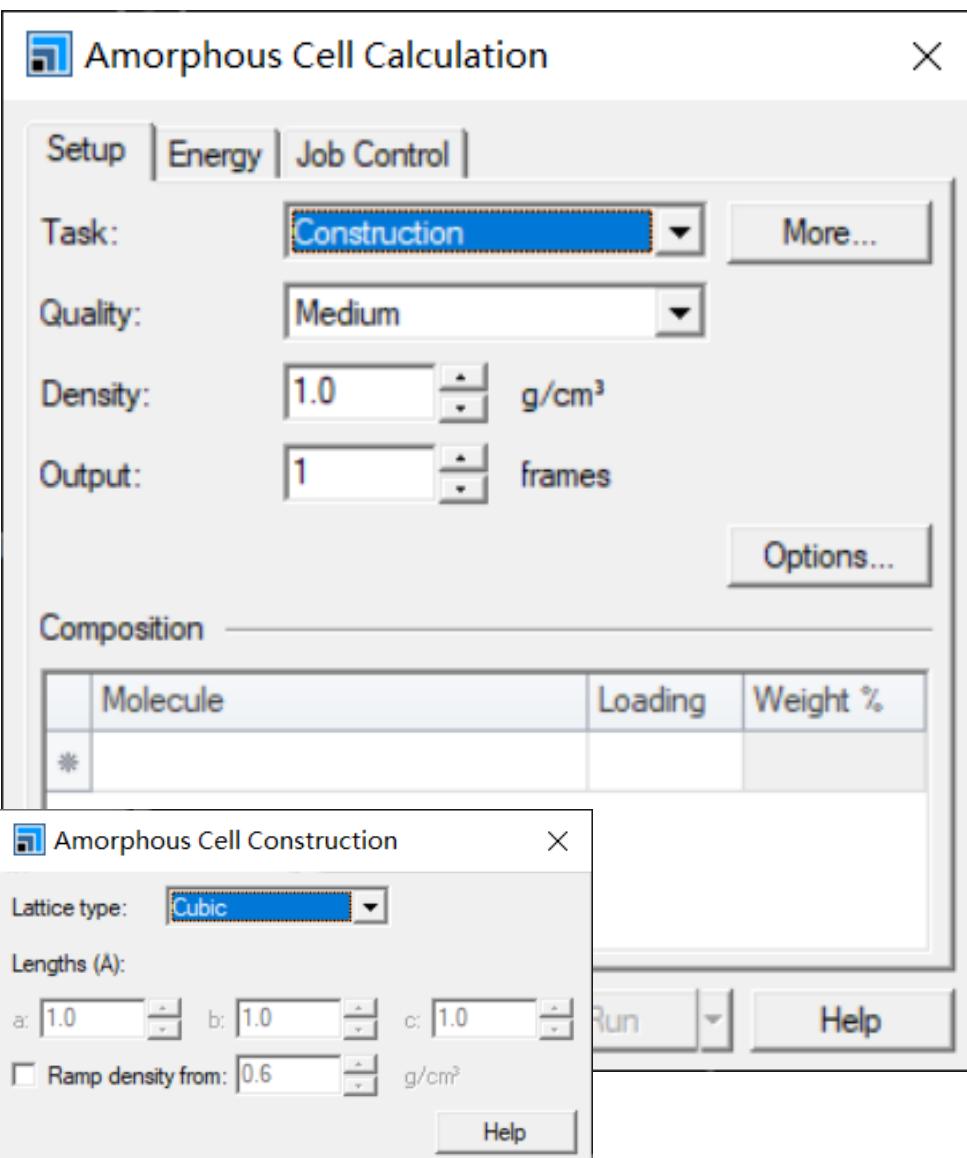
Monte Carlo Method

蒙特卡洛方法，或称计算机随机模拟方法，是一种基于“随机数”的计算方法。在高分子科学中，高分子体系中存在大量的不确定问题：重复单元的分布、构象分布等。因此，在进行模型搭建时使用了Monte Carlo随机抽样方法。

模拟步骤：

- ★ 使用随机数发生器产生一个随机的分子构型。
- ★ 对此分子构型的其中粒子坐标做无规则的改变，产生一个新的分子构型。
- ★ 计算新的分子构型的能量。
- ★ 比较新的分子构型于改变前的分子构型的能量变化，判断是否接受该构型。
- ★ 若新的分子构型能量低于原分子构型的能量，则接受新的构型，使用这个构型重复再做下一次迭代。
 - ★ 若新的分子构型能量高于原分子构型的能量，则计算玻尔兹曼常数，同时产生一个随机数。
 - ★ 若这个随机数大于所计算出的玻尔兹曼因子，则放弃这个构型，重新计算。
 - ★ 若这个随机数小于所计算出的玻尔兹曼因子，则接受这个构型，使用这个构型重复再做下一次迭代。
- ★ 如此进行迭代计算，直至最后搜索出低于所给能量条件的分子构型结束。

Calculaiton-Setup



✓ Task

- Construction
- Packing
- Confined Layer
- More
 - 初始密度
 - Length
 - Lattice Type
 - Cubic
 - Tetragonal
 - Orthorhombic

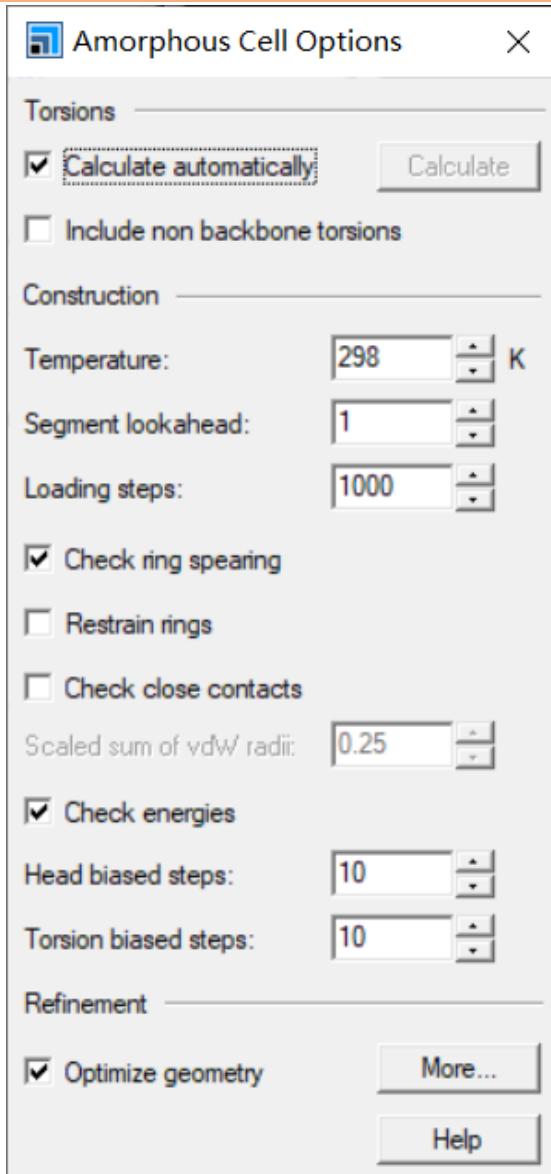
✓ Quality

- Coarse
- Medium
- Fine
- Ultra-fine

✓ Density

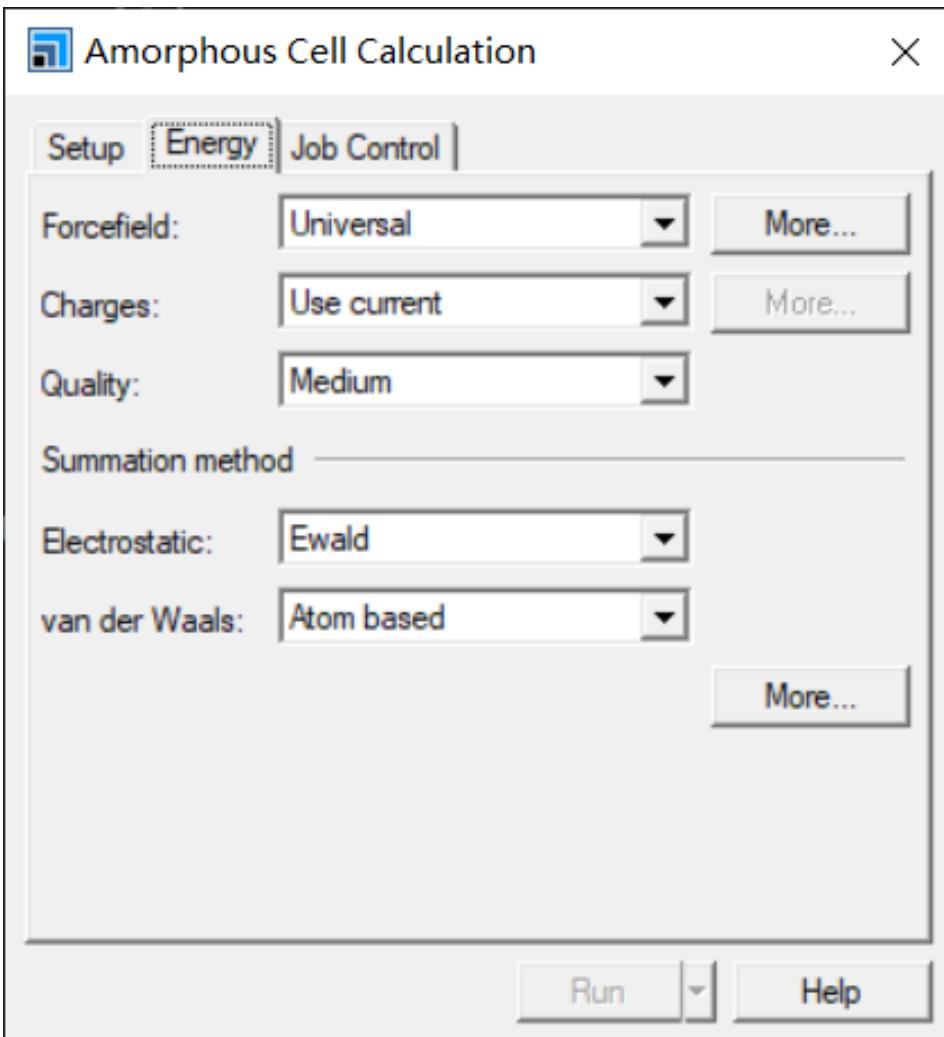
✓ Output

Calculaiton-Setup-Options



- 扭矩 (Torsions)
选择后，计算分子骨架扭曲自由度；不选，当成刚性球处理
- 包括非骨架扭矩 (include non backbone torsions)
- 温度 (Temperature)
- 分隔段数 (Segment Lookahead) 默认1
- 最大步数 (Loading steps)
- 检查穿过链环情况 (Check ring spearing)
- 检查密切接触程度 (Check close contacts)
- 评估能量 (Check energies)
- 每个分子位置和取向的取样次数 (head biased steps)
- 每个分子扭矩的取样次数 (Torsions biased steps)
- 几何优化 (Optimize geometry)

Calculaiton-Setup



- ✓ Forcefield
 - Universal
 - Etc. (参见后面的介绍)
- ✓ Charge
 - Use current
 - Charge Using QEq
 - Charge Using Gastegier
- ✓ Quality
 - Coarse
 - Medium
 - Fine
 - Ultra-fine
- ✓ Electrostatic
 - Atom based
 - Group based
- ✓ Van der Waals
 - Atom based
 - Group based

Amorphous Cell Introduction

Construction

Construct | Liquid Crystal | Preferences | Setup |

Constituent molecules

Number	Molecule

Add

Delete

Temperature (K) Cell type Number of configurations
 Periodic cell

Density

Target density of the final configurations: g/cm³

Ramp density from an initial value of: g/cm³

Cell parameters (Angstrom)

a:	b:	c:
<input type="button" value="Specify a, b"/>	<input type="text" value=".00"/>	<input type="text" value=".00"/>

Geometry optimize configurations following construction

Refine configurations following construction

Build a nematic liquid crystalline phase

Construct Files... Help

Construct | **Liquid Crystal** | **Preferences** | **Setup**

Construction algorithm

Maximum lookahead bonds:

Maximum lookahead configurations:

Number of bonds to be added per step:

Number of substates per state:

Substate width:

Random number seed:

Check for ring catenations

Refinement options

Dynamics steps:

Minimization steps:

Minimization convergence criterion:

Others

- ✓ 如何构建复杂的比如
纳米管外的填充分子
参见教程2

Content

1 Amorphous Introduction

2 Force Introduction

3 Calculation Details

Molecular Dynamics Introduction

Overview:

分子力学的本质

分子力学本质上是能量最小化方法。

分子力学从几个主要的典型结构参数和作用力出发来讨论描述结构，即用势能函数来表示当键长、键角、二面角等结构参数以及非键作用等偏离“理想”值时分子能量的变化。采用优化的方法，**寻找分子能量处于极小值状态时分子的构型。**

Molecular Dynamics Introduction

力场 (Force Field)

$$E_{\text{total}} = E_{\text{valence}} + E_{\text{crossover}} + E_{\text{non-bond}}$$

$$E_{\text{valence}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{angle}} + E_{\text{torsion}} + E_{\text{oop}} + E_{\text{UB}}$$

E_{bond} 键伸缩能



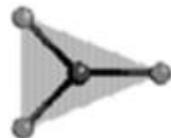
E_{angle} 键角弯曲能



E_{torsion} 二面角扭转能



E_{oop} 离平面相互作用项



E_{UB} Urey-Bradley 项



Molecular Dynamics Introduction

力场 (Force Field)

$$E_{\text{total}} = E_{\text{valence}} + E_{\text{crossover}} + E_{\text{non-bond}}$$

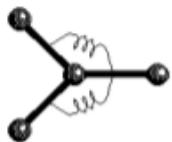
$E_{\text{crossover}}$ 共价交叉项

缘于两个或多个“弹簧”之间的耦合，是对独立“弹簧”模型的校正



二代力场中引入共价交叉项，实现更高的精度。

一般包括：stretch-stretch、stretch-bend-stretch、bend-bend、



torsion-stretch、torsion-bend-bend、bend-torsion-bend、
stretch-torsion-stretch



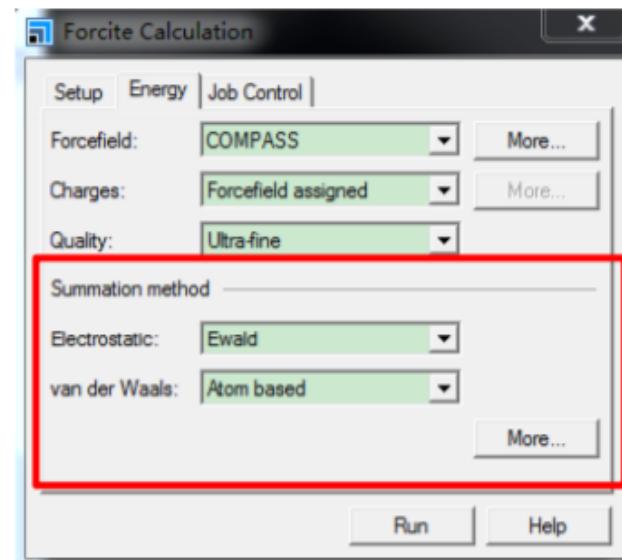
Molecular Dynamics Introduction

力场 (Force Field)

$$E_{\text{total}} = E_{\text{valence}} + E_{\text{crossterm}} + E_{\text{non-bond}}$$

$$E_{\text{non-bond}} = E_{\text{vdW}} + E_{\text{Coulomb}} + E_{\text{hbond}}$$

- E_{vdW} van der Waals 能
- E_{coulomb} 静电 (库仑) 相互作用能
- E_{hbond} 氢键作用能



Molecular Dynamics Introduction

MS中的力场 (Forcite Plus)

Consistent Forcefields (一致性力场)

所有的一致性力场均含有相同的函数形式，

差别在于参数化的适用范围略有不同，即：

参数值上有微小差别。

- COMPASS
- pcff

$$\begin{aligned}
 E_{pot} = & \sum_b [K_2(b - b_0)^2 + K_3(b - b_0)^3 + K_4(b - b_0)^4] \quad 1 \\
 & + \sum_\theta [H_2(\theta - \theta_0)^2 + H_3(\theta - \theta_0)^3 + H_4(\theta - \theta_0)^4] \quad 2 \\
 & + \sum_\phi [V_1[1 - \cos(\phi)] + V_2[1 - \cos(2\phi)] + V_3[1 - \cos(3\phi)]] + \sum_x K_x x^2 \quad 3 \quad 4 \\
 & + \sum_s \sum_{s'} F_{ss'} (b - b_0)(b' - b'_0) + \sum_{s'} \sum_{s''} F_{ss''} (\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) \quad 5 \quad 6 \\
 & + \sum_s \sum_{s''} F_{s\bar{s}} (b - b_0)(\theta - \theta_0) + \sum_s \sum_{\phi} (b - b_0)(V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi) \quad 7 \quad 8 \\
 & + \sum_{s'} \sum_{\phi} (b' - b'_0)(V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi) \quad 9 \\
 & + \sum_{s'} \sum_{\phi} (\theta - \theta_0)(V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi) \quad 10 \\
 & + \sum_\theta \sum_{s'} \sum_{s''} K_{\phi\theta\theta'} \cos \phi (\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) + \sum_{\langle ij \rangle} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum_{\langle ij \rangle} \left[\frac{A_{ij}}{r_{ij}^6} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^{12}} \right] \quad 11 \quad 12 \quad 13 \\
 & + \sum_{i,j} \left\{ D_k \left[\left\{ \exp \left(-\left(\frac{V}{2}\right) \left(\frac{r_{ij}}{R_0} - 1 \right) \right) \right]^2 - 2 \exp \left(-\left(\frac{V}{2}\right) \left(\frac{r_{ij}}{R_0} - 1 \right) \right) \right] f_r - (1 - f_r) \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \right\} \quad 14
 \end{aligned}$$

Molecular Dynamics Introduction

MS中的力场 (Forcite Plus)

COMPASS

Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies

*ab initio*力场，大多数参数来自于*ab initio*计算。

COMPASS力场适合于共价分子体系，包括大多数常见有机物、无机物和聚合物、金属、金属氧化物和金属卤化物。

- **Group A** 共价模型，有机物、聚合物和气体分子
- **Group B** 离子模型，金属、金属氧化物、金属卤化物、沸石 (0 K)

COMPASS26 增加二苯醚、苯腈、叠氮化物、醇类新参数，改进甲烷的参数

COMPASS27 加入二硫键基团的参数

COMPASS 加入硫酸根、碘酸根基团的参数



Molecular Dynamics Introduction

MS中的力场 (Forcite Plus)

pcff polymer consistent forcefield

基于CFF91力场发展而来，适用于聚合物及有机物。

Pcff力场可用于聚碳酸酯类、多糖类等聚合物、无机和有机材料，包括约20种金属 (Li, K, Cr, Mo, W, Fe, Na, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Al, Sn, Pb) 、糖类、脂类和核酸，以及惰性气体 (He, Ne, Kr, Xe) 。

pcff力场会有所更新，最新的版本始终命名为pcff。于此同时，较早的一个版本也会保留下来，用于验证和已有工作的继续，例如pcff30。

Molecular Dynamics Introduction

MS中的力场（Forcite Plus）

`cvff` consistent-valence forcefield

一致性价力场，最初以生化分子为主，后经不断强化，适用于各种多肽、蛋白质与大量的有机分子体系。

`cvff`

`cvff_nocross_nomorse` 当体系能量较高时，Morse函数会允许成键原子分离至不合理的距离。

当体系结构远离平衡时，交叉项可能是不稳定的。

Molecular Dynamics Introduction

MS中的力场 (Forcite Plus)

普适力场 适度的准确预测

Universal 元素周期表的完整覆盖。适用于计算有机、主族无机分子和金属络合物的几何结构、构象能量差异。对于有机金属体系或其他力场不包含相关参数的体系，推荐使用该力场。

Dreiding 基于杂化规则的力常数和几何结构参数。适用于计算有机、生物和主族无机分子的几何结构、构象能、分子间结合能和晶体堆积。

Molecular Dynamics Introduction

力场类型 (forcefield type)

又称势能类型，力场原子类型，或原子类型

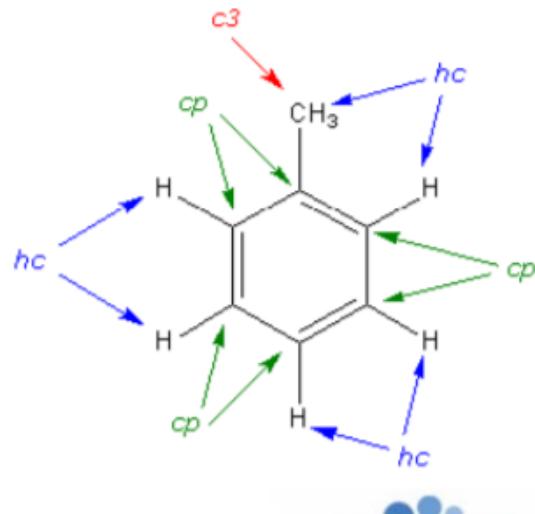
力场类型给出了原子的局域微观化学环境本质。

通常会涉及到：

- 元素
- 成键数目
- 键合原子数目、类型
- 杂化态
- 形式电荷

例如右图中，pcff力场下甲苯分子各原子的力场类型

Forcefield types	
Name	Description
Al_3	aluminium
As_3	arsenic
B_2	boron, sp ²
B_3	boron, sp ³
Br	bromine
C_1	carbon, sp ¹



Molecular Dynamics Introduction

系综

系综 (ensemble) : 一大群相类似的体系的集合。

为什么要采用系综 ?

对一类相同性质的体系 , 其微观状态 (比如粒子的位置和速度) 仍然可以大不相同。 (实际上对于一个宏观体系 , 所有可能的微观状态数是天文数字) 统计物理的一个基本假设 (各态历经假设) 是 : 对于一个处于平衡态的体系 , 物理量的时间平均 , 等于对对应系综里所有体系进行平均的结果。体系的平衡态的物理性质可以对不同的微观状态求和来得到。

微正则系综(NVE)、等焓等压系综(NPH)、

正则系综(NVT)、等温等压系综(NPT)

Molecular Dynamics Introduction

非键截断

非键截断：计算范德华和静电作用能时

考虑体系中所有原子相互作用计算量庞大
原子间距增加范德华和静电作用能减小很多

提高计算效率

非键截断函数：

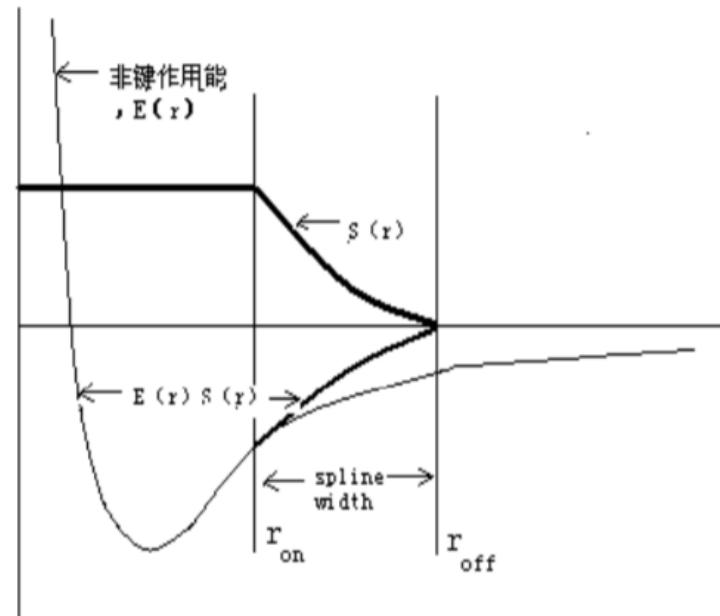
$$E_{elec} = \sum_r E_{elec}(r) S(r_{on}, r_{off})$$

$$E_{vdw} = \sum_r E_{vdw}(r) S(r_{on}, r_{off})$$

$r \leq r_{on}$ 时, $S=1$

$r_{on} \leq r \leq r_{off}$ 时, E 逐渐平滑下降到 0

$r \geq r_{off}$ 时, $S=0$



非键作用能截断函数

Molecular Dynamics Introduction

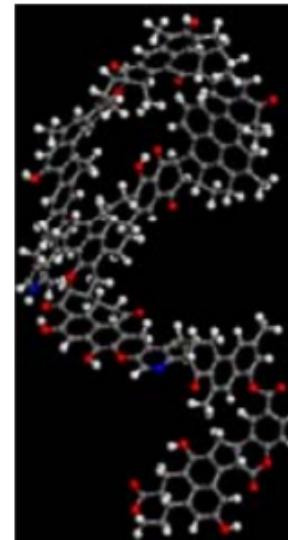
Forcite Plus是先进的分子力学和分子动力学模拟程序

- 支持多种分子力场
- 对各种体系均适用
- 随着计算机软硬件的发展，近年来备受重视

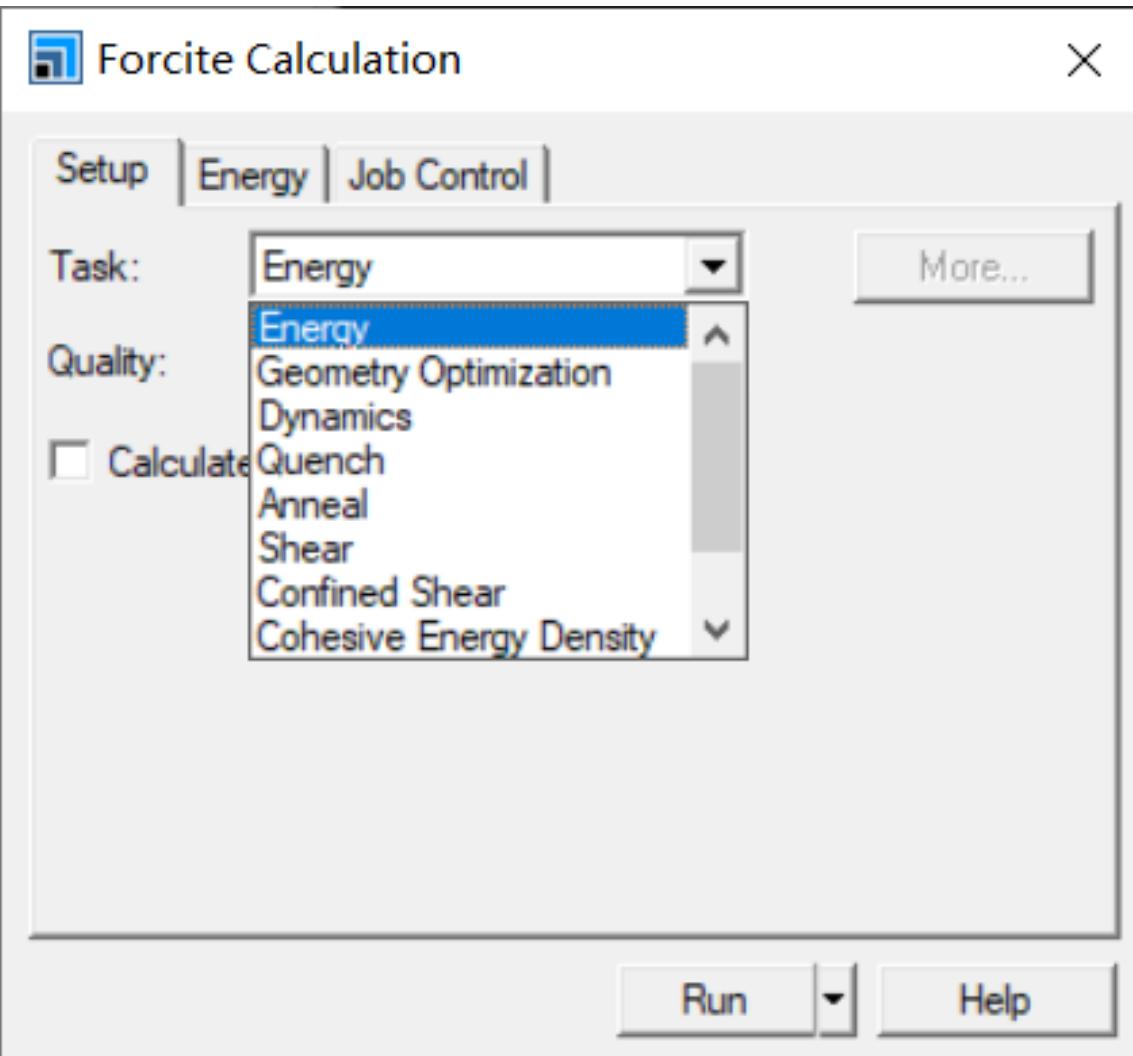
其研究领域包括：

- 计算径向分布函数，取向关联函数和散射曲线
- 测量距离、角度和旋转半径的分布
- 给出特定成分的浓度曲线
- 绘制温度、压力、体积、应力以及单胞参数
- 给出分子力学和分子动力学模拟的势能及其组成项、动能和总能量值
- 材料力学性质研究
- 计算偶极相关函数
- 大量分子体系的内聚能密度和溶解性参数
- 对于估算自扩散系数的均方位移和速度相关函数
- 在学习表中观察并绘制轨迹数据

按任意性质排序，如，按能量排序，找到最低 能量构型



Forcite Task



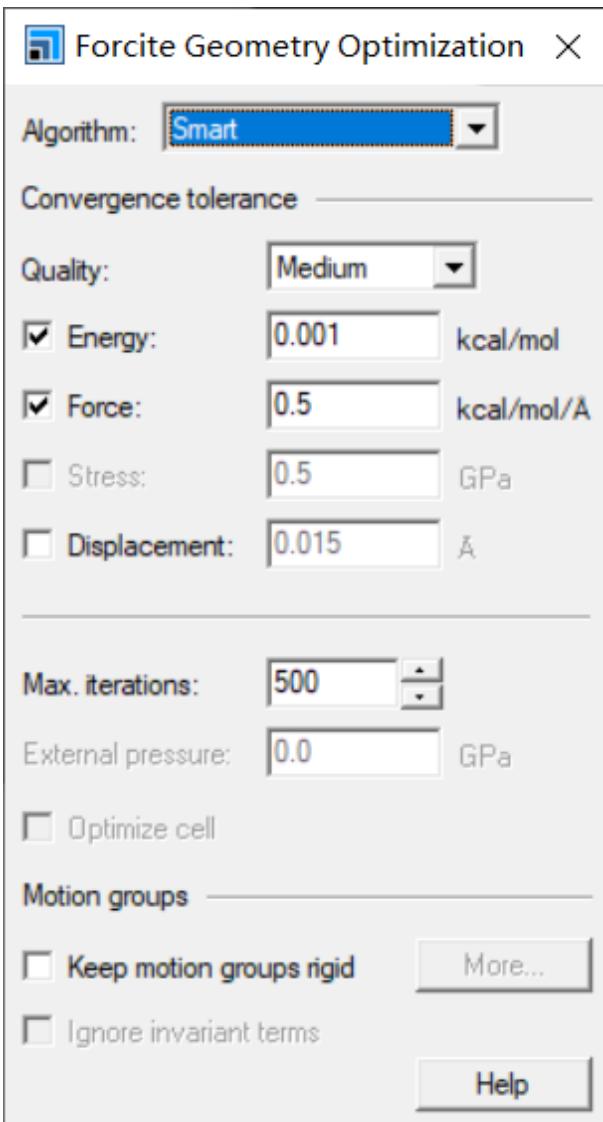
✓ Task

- Energy 单点能计算
- Geo. Opt. 几何优化
- Dynamics 动力学计算
- Quench 淬火模拟
- Anneal 退火模拟
- Confined Shear 力学特性计算
- Cohesive Energy Density 内聚能计算

✓ Quality

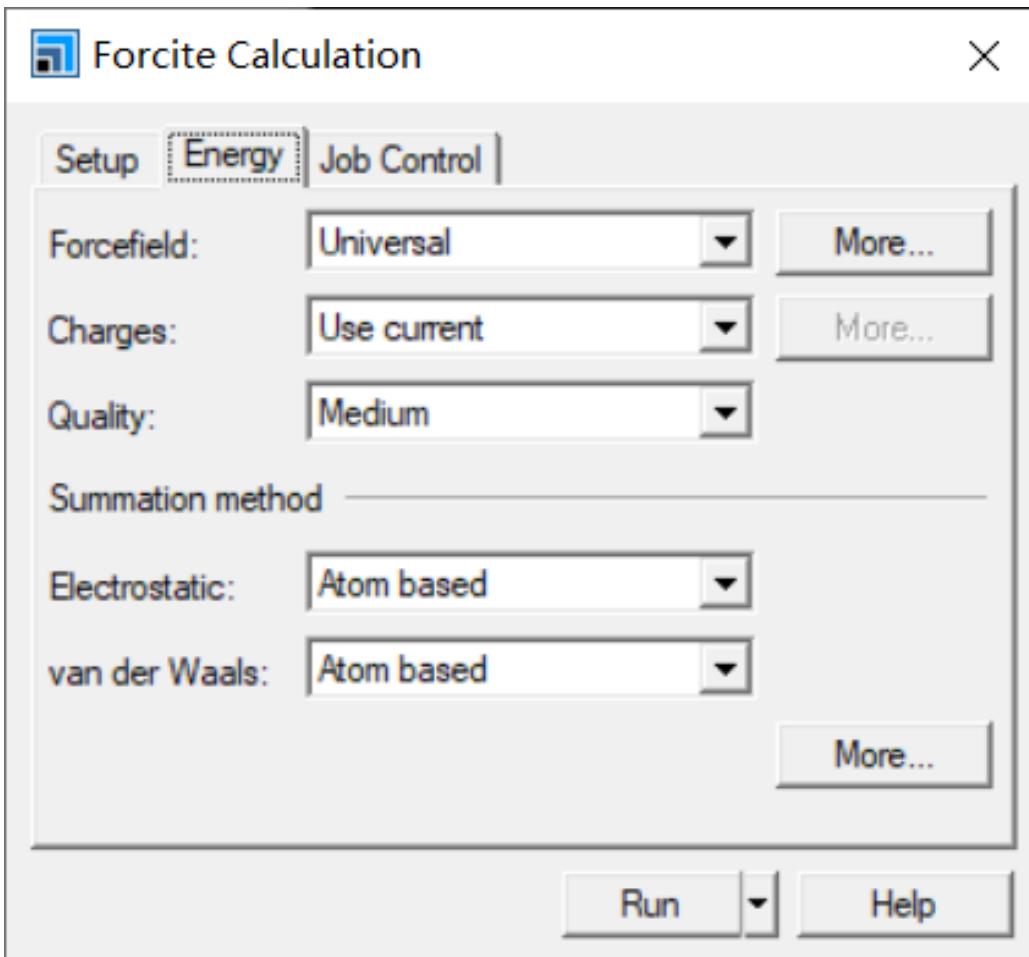
- Coarse
- Medium
- Fine
- Ultra-fine

Forcite “more” option



- ✓ Algorithm
 - Smart 智能优化
 - Steepest descent 最速下降法
 - Conjugate gradient 共轭梯度法
 - Quasi-Newton 准牛顿法
 - ABNR the adopted basis Newton Raphson method 自适应牛顿拉弗森法
- ✓ Quality
 - Coarse
 - Medium
 - Fine
 - Ultra-fine
- ✓ Energy 收敛能量判据
- ✓ Force 收敛受力判据
- ✓ Max. iterations

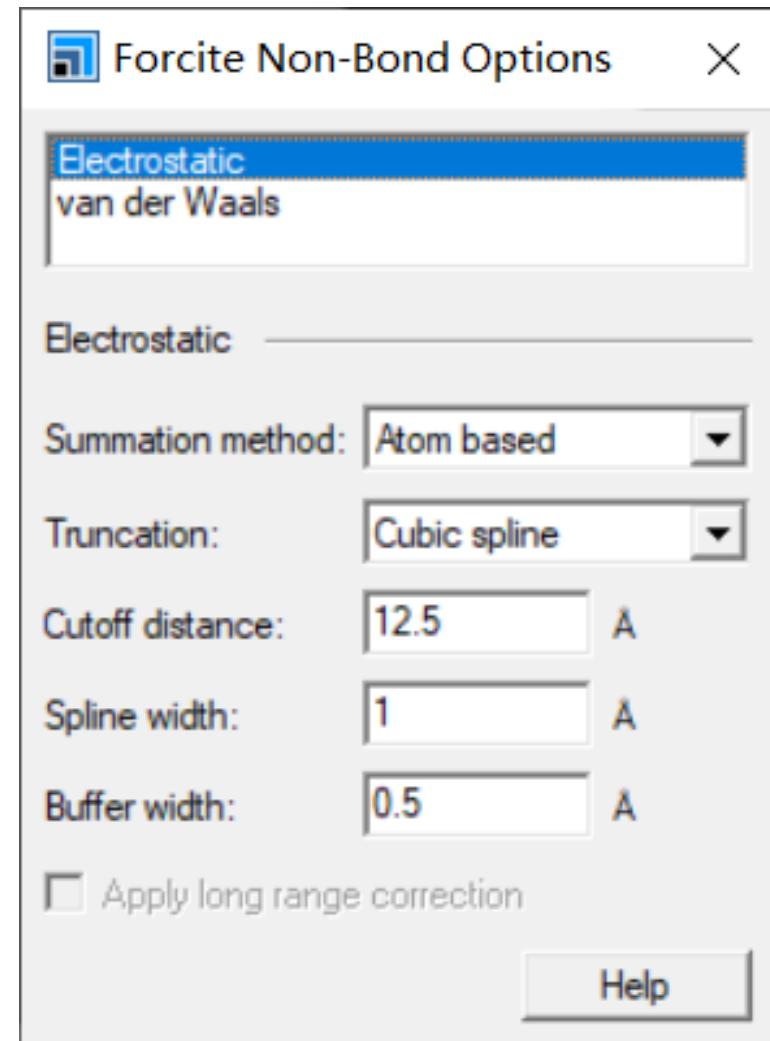
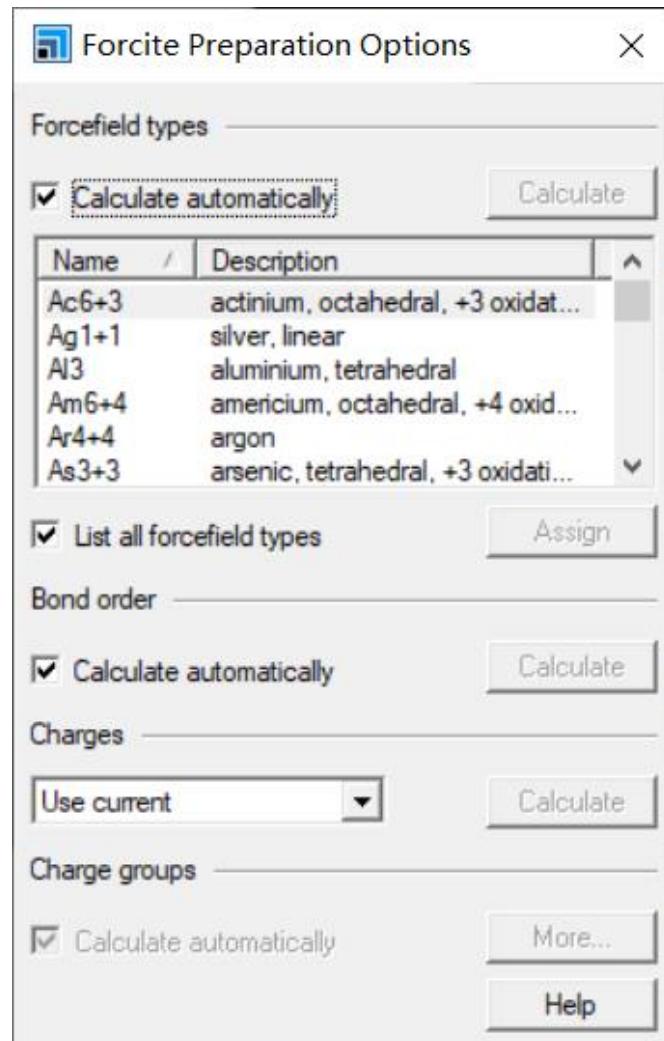
Forcite Energy option



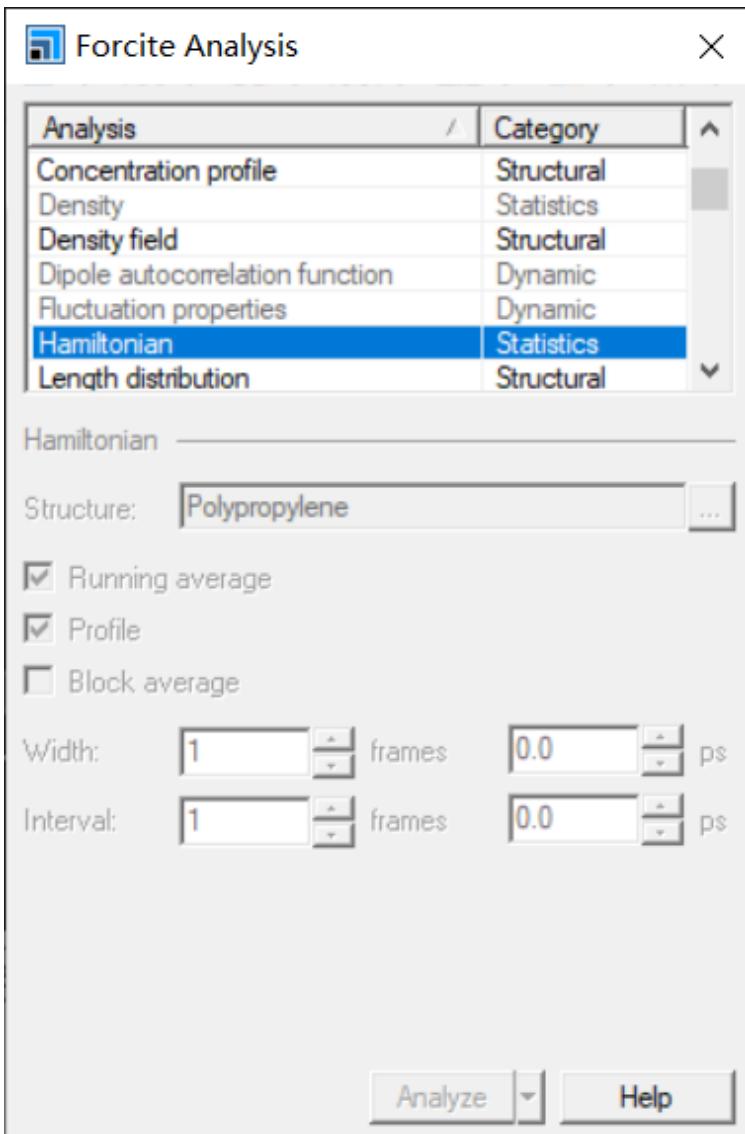
- ✓ Forcefield
 - Universal
 - Etc. (参见前面的介绍)
- ✓ Charge
 - Use current
 - Charge Using QEq
 - Charge Using Gastegier
- ✓ Quality
 - Coarse
 - Medium
 - Fine
 - Ultra-fine
- ✓ Electrostatic
 - Atom based
 - Group based
- ✓ Van der Waals
 - Atom based
 - Group based

Forcite Introduction

Forcite Forcefield-More...



Forcite “more” option

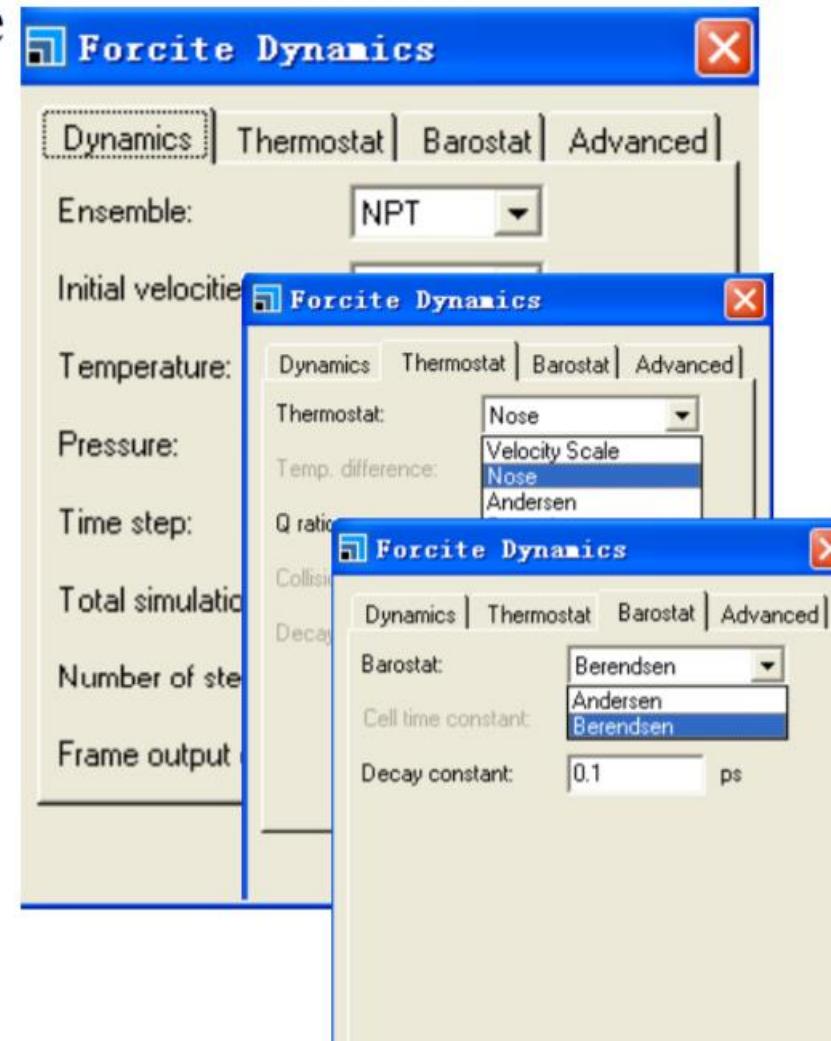


- 学习表中观察并绘制轨迹数据
- 速度相关函数
- 总动能
- 距离、角度和旋转半径分布
- 温度、压力
- 应力相关函数
- 取向关联函数
- 散射曲线
- 径向分布函数
- 势能项组成
- 均方位移
- 焓变
- 动态波动特征
- 偶极相关函数
- 密度、单胞参数
- 浓度分布曲线

Forcite Plus

Setup菜单-----Dynamics/More

- 系统(Ensemble)
NVT, NPH, NVE, NPT
- 初始速度(Initial velocities)
任意的(Random); 当前的(current)
- 温度(Temperature)以及控温方法
速率法; Nose法; Andersen法;
Berendsen法
- 压力(pressure)以及控压方法
Andersen法; Berendsen法
- 时间步长(Time step)
- 总模拟时间(Total simulation time)
- 模拟步数(Number of steps)
- 每多少步输出运动单元(Motion groups)



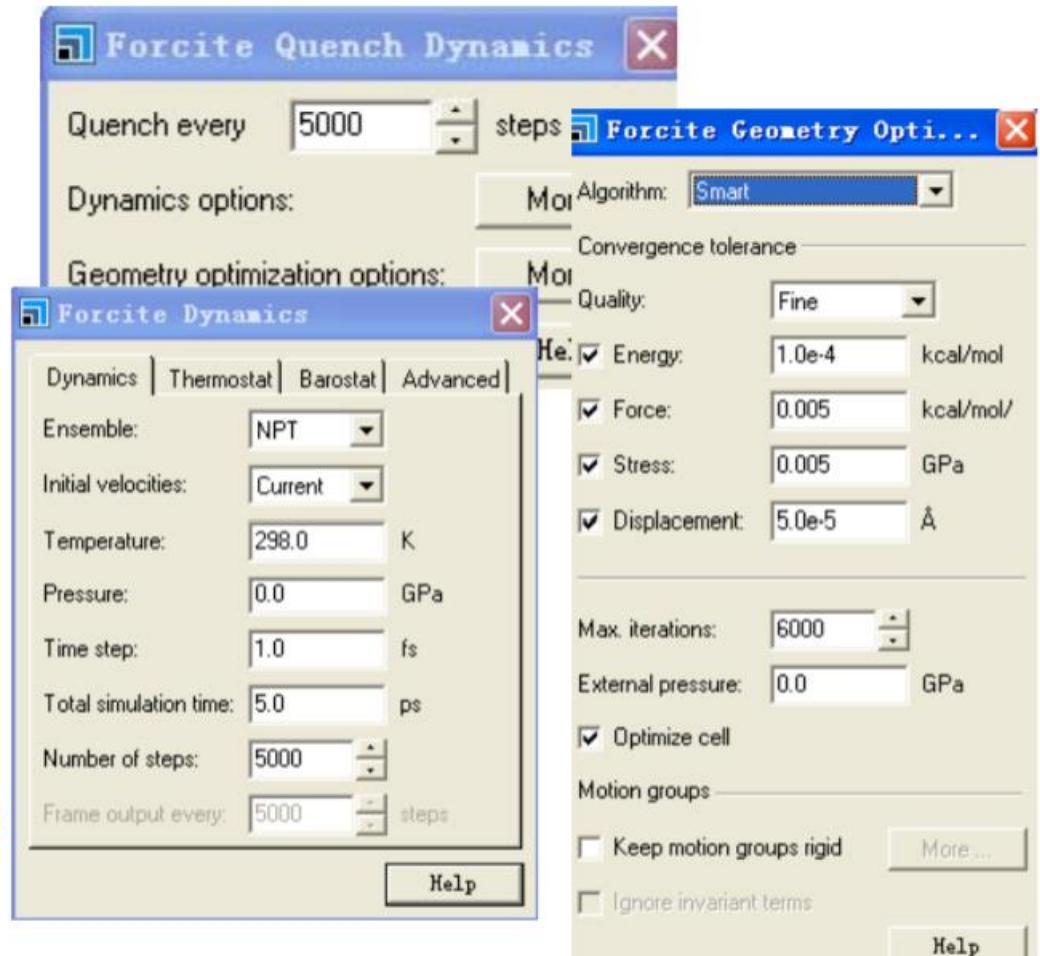
Forcite Plus

Setup菜单-----Quench /More

- 淬火步数(Algorithm)
控制了MD中输出构象的步数
- 动力学选项
- 几何优化选项

淬火模拟指的是每进行一次MD，则进行一次几何优化

灰色

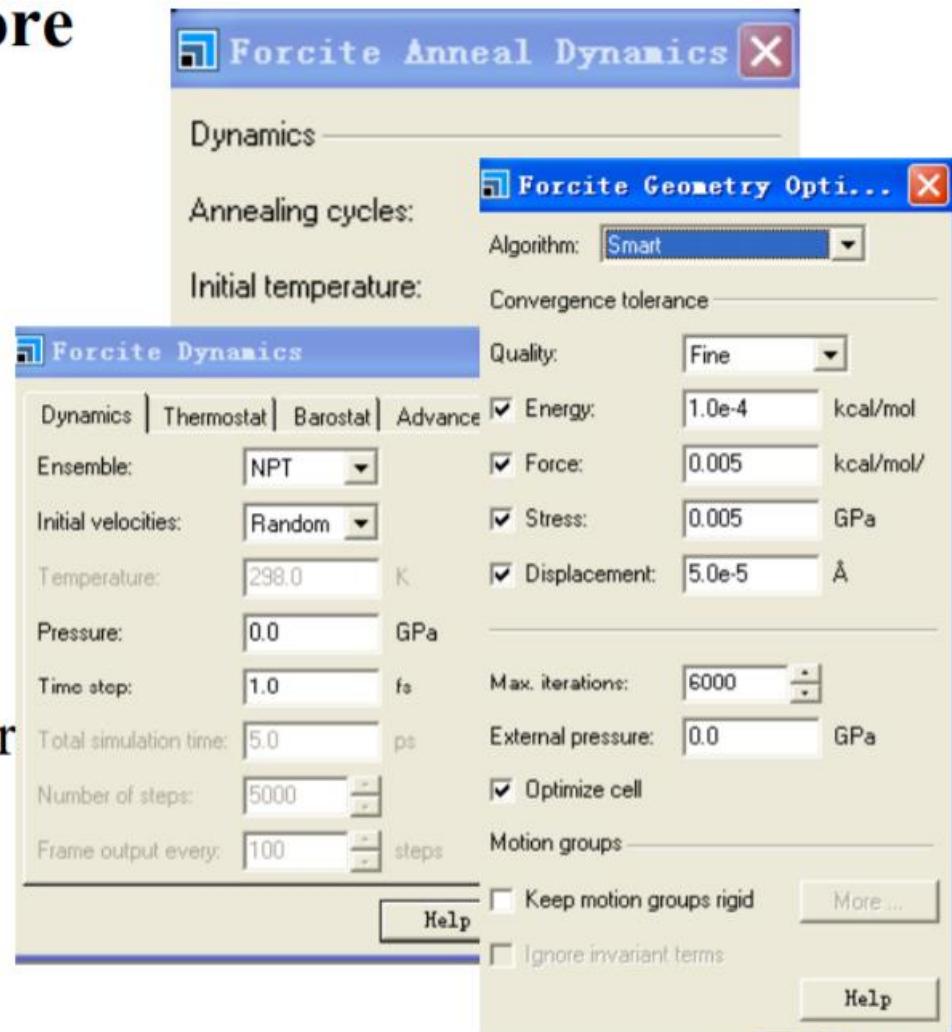


Forcite Plus

Setup菜单-----Anneal /More

- 退火循环数(Algorithm)
- 初始温度(Initial temperature)
- 中间循环温度(Mid-cycle temperature)
- 初始温度与中间循环温度之间取得温度点个数
- 每个温度点动力学模拟步数
- 总的模拟步数 (Total number of steps)
- 几何优化

灰色



Forcite Plus

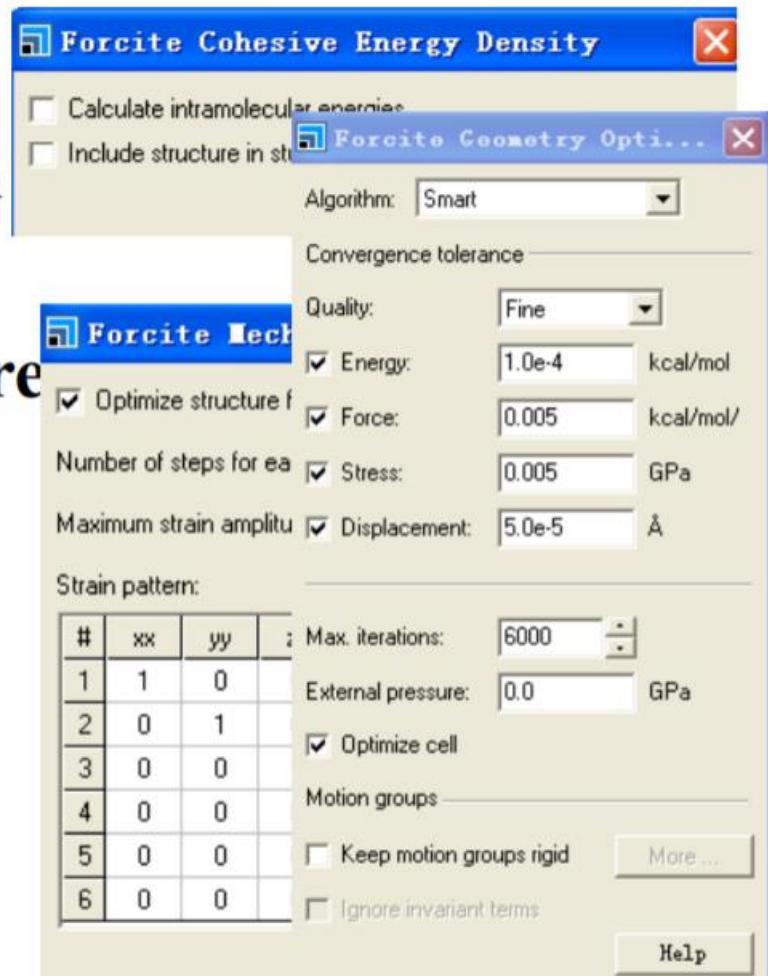
Setup菜单-----Cohesive Energy Density/More

- 计算分子内相互作用
输出Study Table文件
- Study table中包括输入的结构文件

Setup菜单-----

Cohesive Energy Density/More

- 优化结构
- 明确应变模式中产生的应变数目
推荐使用偶数值 (2-100)
- 指出结构最大的形变
值在0.001-0.1之间较为合理
- 应变模式(Strain Pattern)
应变张量矩阵，由结构对称性决定



Content

1 Amorphous Introduction

2 ForceField Introduction

3 Calculation Details

Calculation Details

Build Polymer

✓ Library
➤ olefins

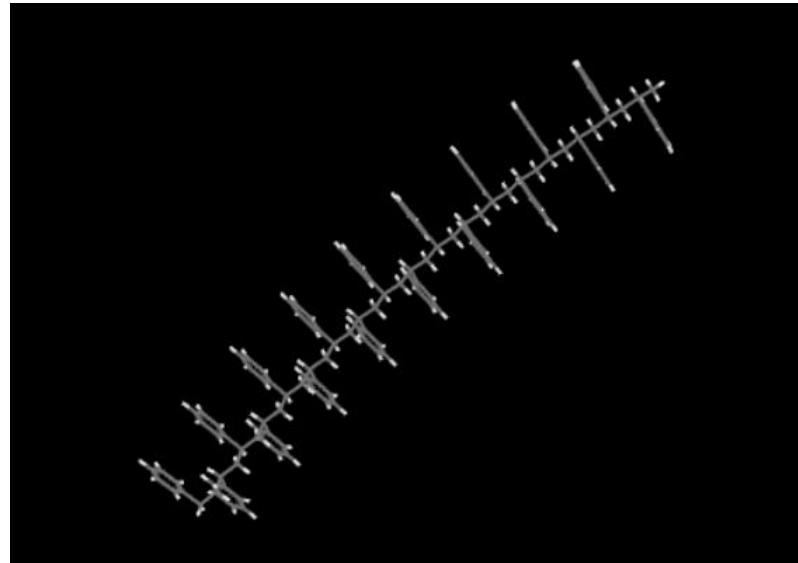
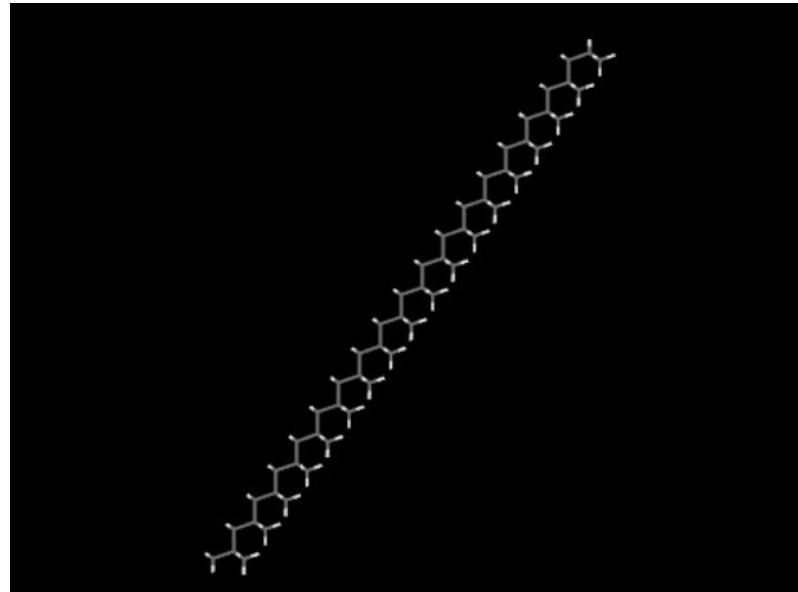
✓ Repeat unit
➤ propylene

✓ Chain length
➤ 18

✓ Tacticity
➤ Syndiotactic

Build Polymer

- ✓ Library
 - olefins
- ✓ Repeat unit
 - propylene
- ✓ Chain length
 - 18
- ✓ Tacticity
 - Syndiotactic



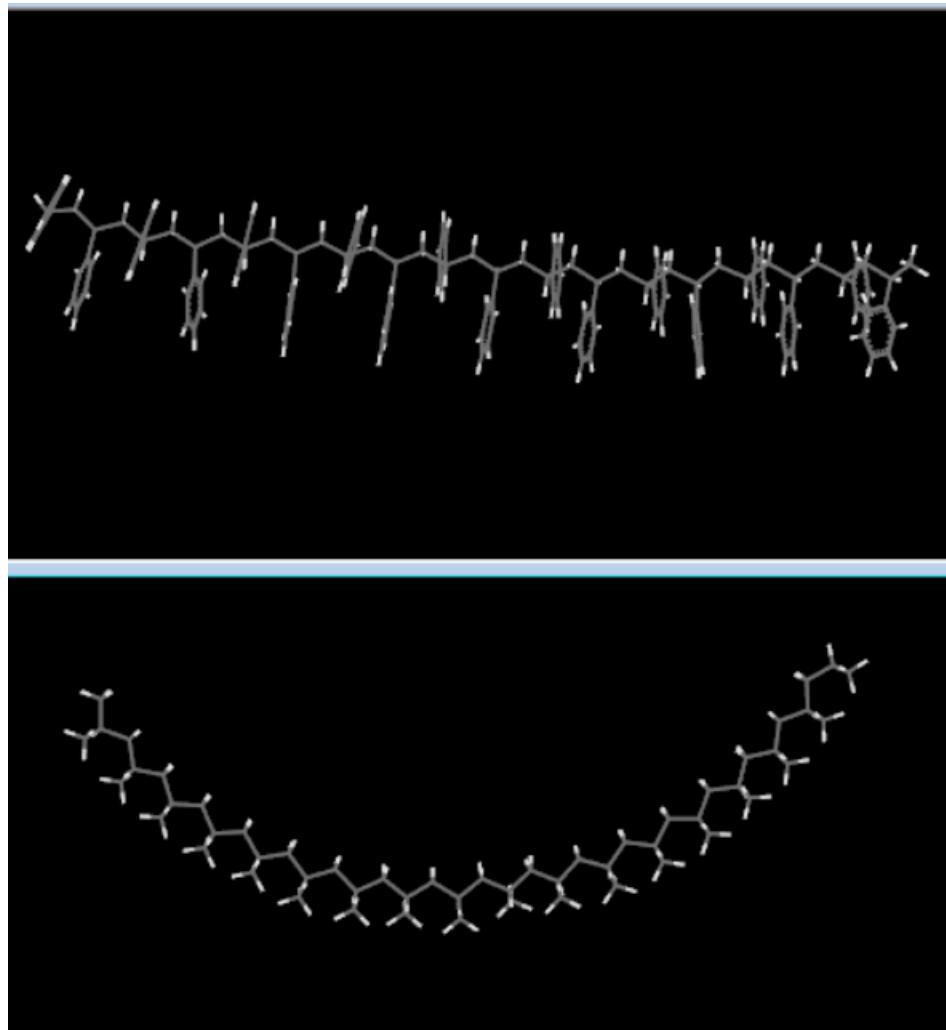
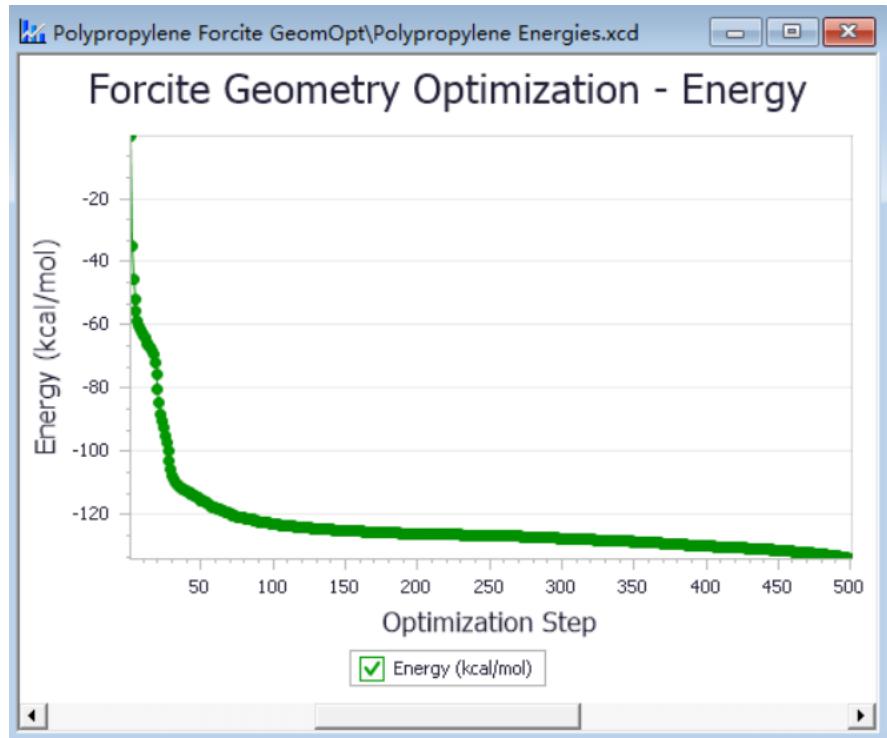
Optimization of Polymer chains

Parameters

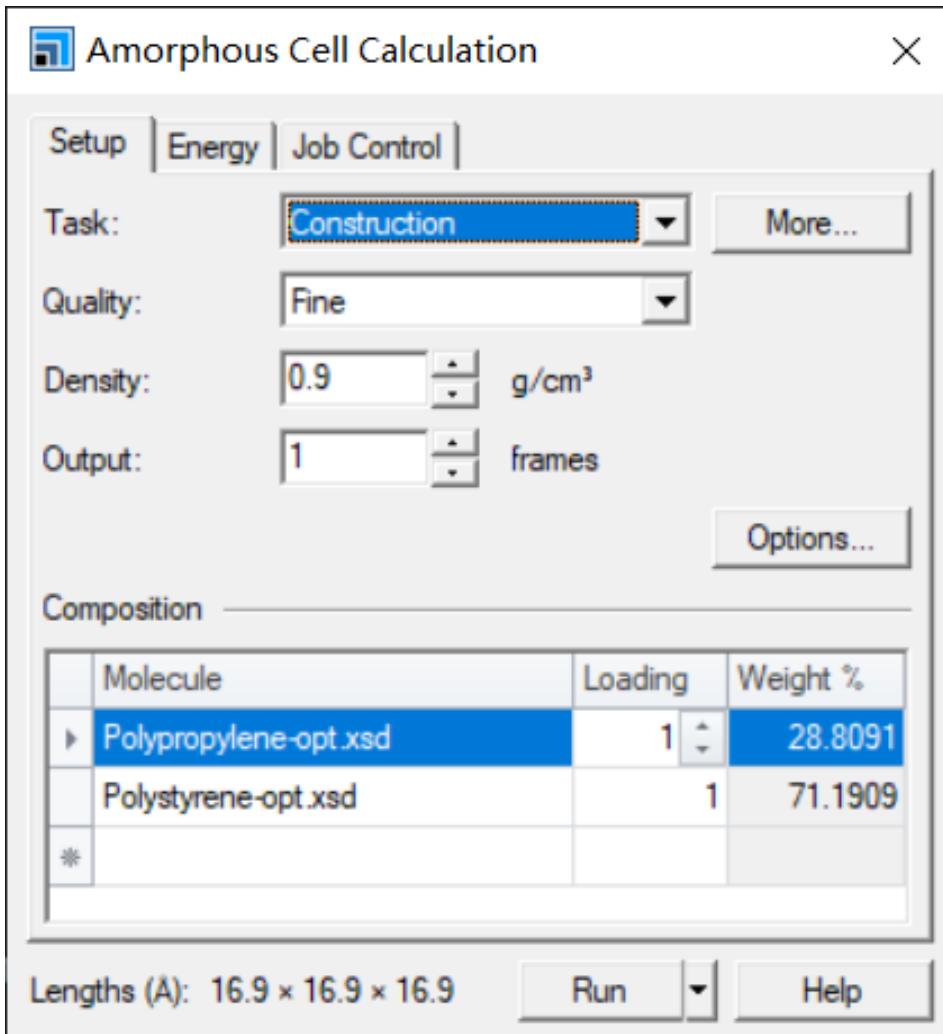
- ✓ Task
 - Geo. Opt. 几何优化
- ✓ Quality
 - Fine
- ✓ Algorithm
 - Smart 智能优化
- ✓ Quality
 - Fine
- ✓ Energy 收敛能量判据
 - 1E-4
- ✓ Force 收敛受力判据
 - 0.005
- ✓ Max. iterations
 - 500
- ✓ Forcefield
 - pcff
- ✓ Charge
 - Use current
- ✓ Quality
 - Fine
- ✓ Electrostatic
 - Atom based
- ✓ Van der Waals
 - Atom based

Optimization of Polymer chains

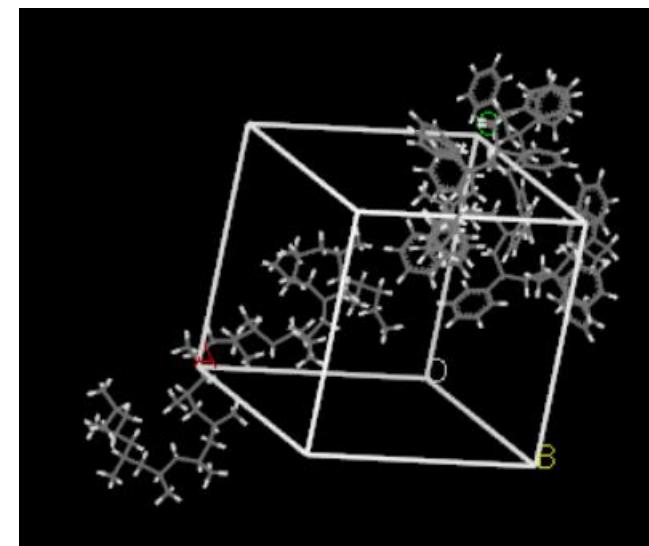
Results



Construct Mixture (Amorphous Cell Module)

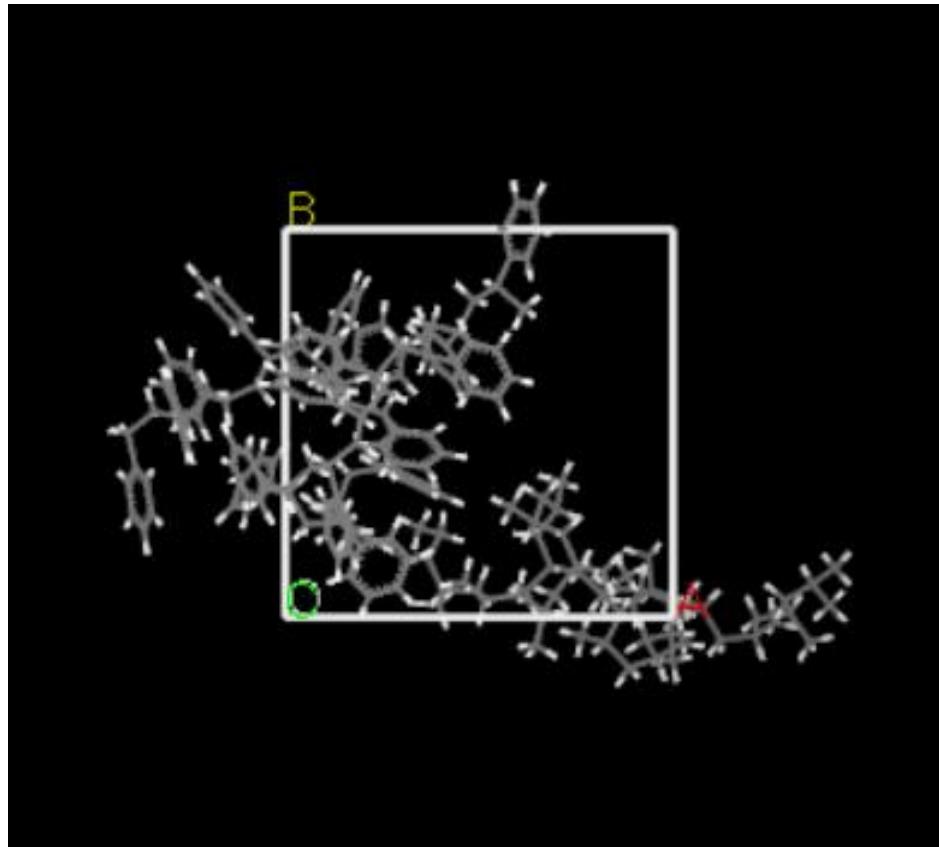


- ✓ Task
 - Construction
- ✓ Quality
 - Fine
- ✓ Density
 - 0.9 g/cm³
- ✓ Output



Optimize Mixture (Forcite Module)

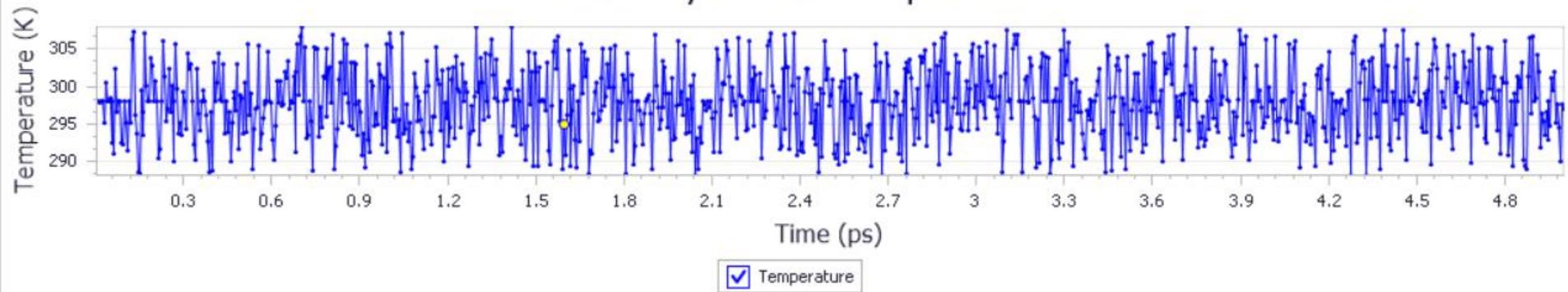
- ✓ Task
 - Dynamics 动力学
- ✓ Quality
 - Fine
- ✓ Ensemble
 - NVT
- ✓ Initial velocity
 - Random
- ✓ Temperature
 - 298.15
- ✓ Timestep
 - 1 fs
- ✓ Total Simu. time
 - 5 ps
- ✓ Thermostat
 - Velocity scale
- ✓ Temperature diff.
 - 10 K



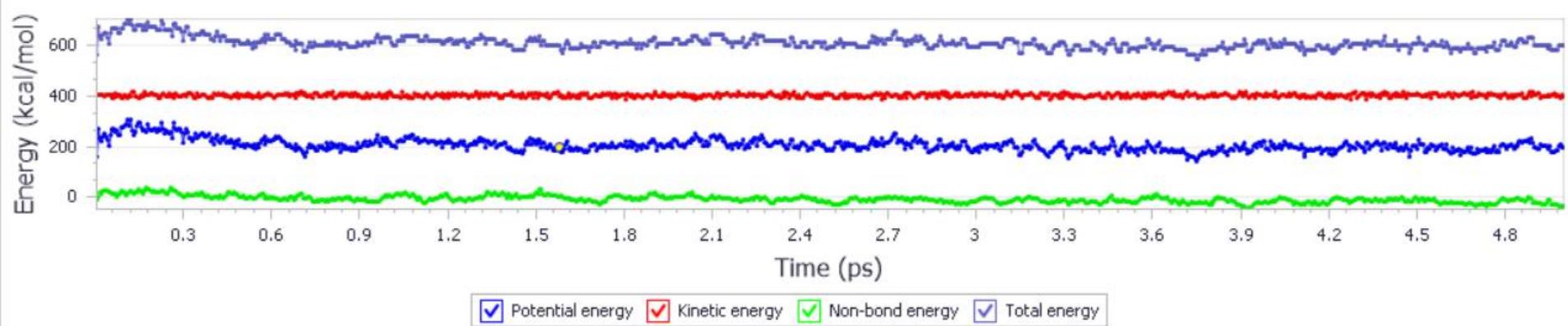
Calculation Details

Opt. Results

Forcite Dynamics Temperature



Forcite Dynamics Energies



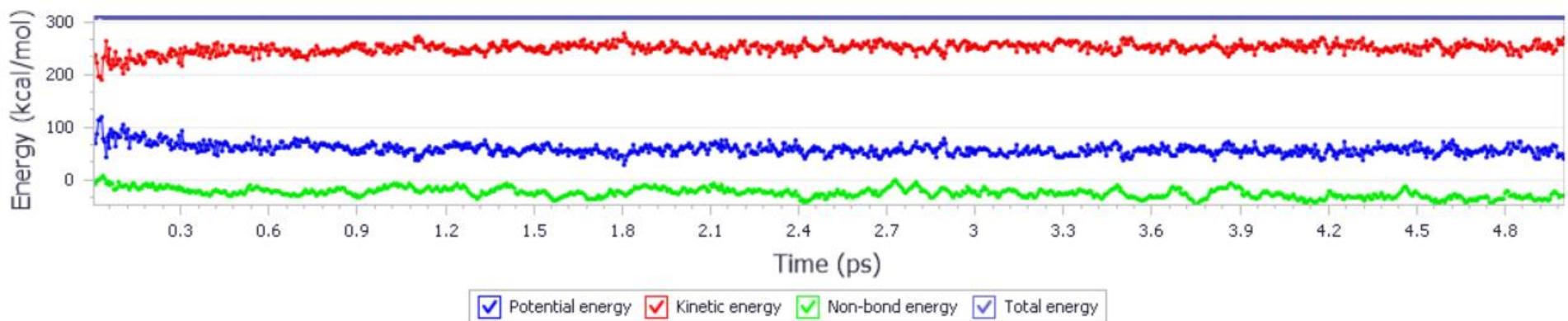
Optimize Mixture 2nd (Forcite Module)

- ✓ Task
 - Dynamics 动力学
- ✓ Quality
 - Fine
- ✓ Ensemble
 - NVE
- ✓ Initial velocity
 - Random
- ✓ Temperature
 - 298.15
- ✓ Timestep
 - 1 fs
- ✓ Total Simu. time
 - 5 ps
- ✓ Frame Output every
 - 500 steps
 - 每500步输出一个图像

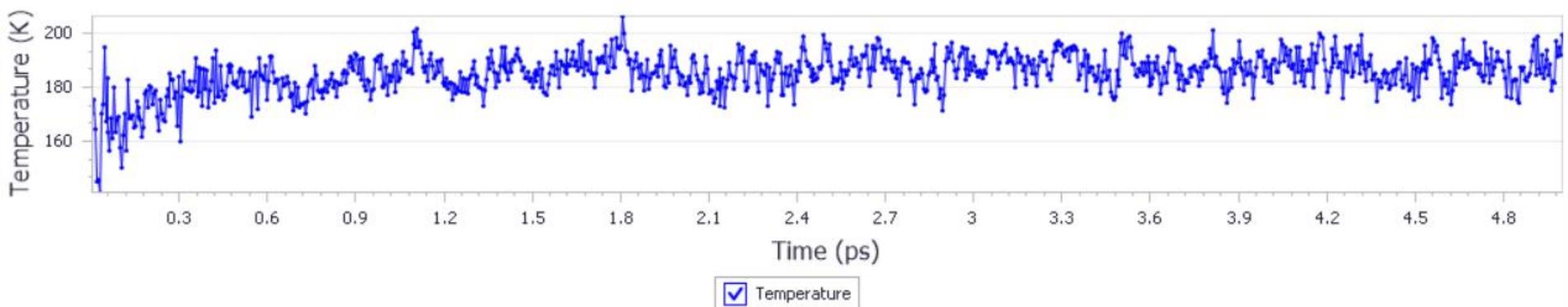
Calculation Details

Opt. 2nd Results

Forcite Dynamics Energies



Forcite Dynamics Temperature



Calculation Details

Cohesive Energy Density Calculation

Forcite Calculation

Setup | Energy | Job Control |

Task: Cohesive Energy Density | More...

Quality: Fine

Trajectory

Frame filter: ALL

Forcite Cohesive Energy Density

Calculate intramolecular energies

Include structure in study table

Help

Run Help

Polypropylene-opt AC Construct\Polypropylene-opt Force Dynamics\Poly...

Energy contributors using automatic parameters:

Torsion : (cp c1 c2 c1), (cp c1 c2 c2), (c...

--- Cohesive energy density & solubility parameters ---

	Cohesive energy density (J/m ³)	Standard error (J/m ³)
Total	1.713e+008	1.352e+006
van der Waals	1.597e+008	1.327e+006
Electrostatic	3.387e+006	2.906e+005

	Solubility parameter (J/cm ³) ^{0.5}	Standard error (J/cm ³) ^{0.5}
Total	13.089	0.052
van der Waals	12.638	0.053
Electrostatic	1.819	0.088

Task terminated : Thu Feb 27 15:49:39 2020

Total CPU time used by Forcite: 2 seconds (1.77s)

Termination status : Normal

Thanks for your attention!