



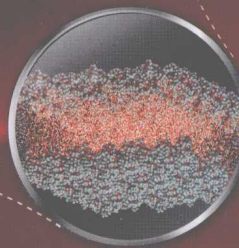
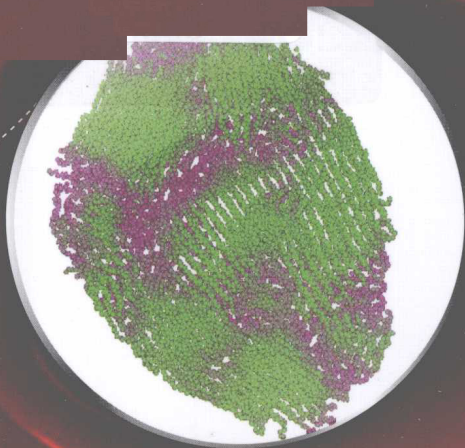
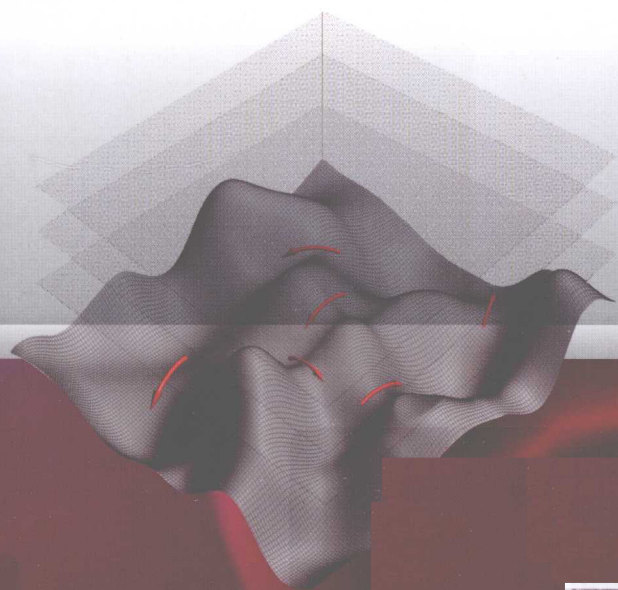
世纪计算机化学丛书

附赠光盘

软物质的 计算机模拟与理论方法

Computer Simulation and Theoretical Method on the Soft Matter

杨小震 等著



化学工业出版社



世纪计算机化学丛书

软物质的 计算机模拟与理论方法

Computer Simulation and Theoretical Method on the Soft Matter

杨小震 等著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书试图深入浅出地介绍近年来计算机模拟方法与理论方法在研究凝聚态物理中软物质行为机理方面的一些应用。书中一方面介绍了运用基本的微观、介观模拟方法研究软物质体系中的难处理的问题,一方面介绍了增强这些方法能力的实例;一方面阐述了各种模拟方法与理论方法的原理,一方面在随书所附赠的光盘中介绍了各种方法的一些算例和程序。计算机模拟方法主要集中在微观与介观尺度上的模拟,理论方法主要集中在自洽场理论方法。

本书适用于进入该领域的初学者以及大学生与研究生,对工作在该领域的研究人员也具有很高的参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

软物质的计算机模拟与理论方法/杨小震等著. —北京:
化学工业出版社, 2010.7
(21世纪计算机化学丛书)
ISBN 978-7-122-08194-0

I. 软… II. 杨… III. 化学-高分子科学-研究 IV. 04-39

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第063981号

责任编辑:成荣霞

文字编辑:王琪

责任校对:周梦华

装帧设计:王晓宇

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市万龙印装有限公司

720mm×1000mm 1/16 印张19½ 字数390千字 2010年7月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 78.00 元

版权所有 违者必究

《21 世纪计算机化学丛书》编委会

主 任 陈凯先 俞汝勤

副主任 徐筱杰 杨小震

委 员 (按姓氏笔画排列)

乔园园 孙 淮 朱维明 吴海龙

李晓霞 杨小震 邵学广 陆文聪

陈凯先 俞汝勤 胡文兵 徐筱杰

郭洪霞 梁逸曾 蒋华良



序

计算机化学的兴起与发展是与化学知识创新的迫切需要紧密联系的。十年前化学家使用计算机的还不多，现在却已十分普及；十年前对化学计算的要求主要是化学信息的采集、加工储存和利用，而如今除了以上的基本要求之外，更强调了由化学信息发现新知识和化合物物性的定量预测。计算机网络技术的飞速发展与普及，对计算机化学来说是一个发展的机遇，而愈来愈高的计算要求是计算机化学发展面临的新挑战。今天，以计算机及其网络深入到社会的各个层面为标志的数字化新世纪的到来，将使传统化学发生深刻的变化：以计算机及其网络系统为工具，建立由化学化工信息发现新知识和实现知识传播的理论和方法；认识物质、改造物质、创造新物质，认识反应、控制反应过程，创造新反应、新过程，将成为计算机化学研究的主体。化学数据挖掘、知识发现、计算机辅助结构解析、分子设计和合成路线设计等是当前计算机化学的主要研究方向。可以深信，在 21 世纪，数字化新世纪的化学不仅要靠“湿”实验室来发展，同时也要依赖于“干”实验室。所谓“干”化学实验室就是指数字化虚拟化学实验室。“干”、“湿”相结合才能更高效地孕育出新的化学实体，才能促进化学由实验科学向严密科学转化，才能大大提高化学非凡的创造力。

为了推广计算机化学的新理论、新技术和新方法，促进科技进步，我们策划了这套《21 世纪计算机化学丛书》，主要介绍计算机化学近 5 年间的新理论、新技术和新方法。希望这套丛书不仅能够大大推动我国科技水平的进步，更能对我国生产力水平的提高产生巨大的影响。

陈凯先
2010 年 3 月

前言

FOREWORD

中国化学会计算机化学委员会在陈凯先院士与徐筱杰教授的领导下，致力于在全国推广计算机模拟方法，推动科学研究、技术进步与生产力的发展。本世纪初我们推出了一套丛书，其中包括《分子模拟与高分子材料》。经过了近 10 年的发展，计算机模拟应用的领域扩大了，模拟的方法发展了。从平衡态到非平衡态，从全原子模型到粗粒化模型，从微观尺度到介观尺度，从模拟方法到理论方法。各个领域都需要计算机模拟，计算机模拟需要更准确的分子力场。计算机化学委员会因此推出另一套丛书包括本书，来介绍这个领域模拟方面的一些进展，如何发展合理的分子力场，如何发展介观力场，什么是理论方法，如何运用该法去研究实际问题。本书讨论的科学问题涉及笔者研究组里的、郭洪霞研究员组里的、严大东研究员组里的、邵学广教授研究组里的和孙淮教授研究组里的研究工作。

计算机化学的战略地位近年来愈显重要。由于计算机模拟的介入，使得一些实验数据上说不清楚或得不到的结果能够明确得到了。基于量子力学理论的微观方法，包括分子力学、分子动力学、粗粒化粒子，以及目前尚无坚实理论基础的介观的耗散粒子动力学，直到宏观的有限元方法，我们三个尺度上的模拟方法与理论方法。要突破时间尺度与空间尺度的限制，我们必须把微观、介观与宏观三个尺度上的模拟方法贯穿起来才能符合新材料发展的需求。韩志超先生主持的三个尺度贯穿的 NSF 重大项目得到了初步的结果。通过原子基团的粗粒化使模拟进入了准介观尺度。通过理论方法与微观参数的结合沟通了微观与介观。通过理论方法与微观参数表述的本构方程沟通了微观与宏观。在材料开发领域还有许多困难需要克服。目前，从事计算机模拟研究的学者几乎遍布国内各个高校与研究所。队伍不小，需要引导。在今后 5~10 年里，我们应当优先发展的研究方向是：更准确描述在水相中分子结构与行为的力场（包括弱氢键）的开发；描述体系内化学反应的分子力场的开发；介观尺度动力学的模拟结果能够跟实验直接对比的方法；介观相互作用与微观相互作用之间的沟通的有效理论；经验的、有效的介观力场方法。在该努力的过程中，希望本书能够起到抛砖引玉的作用。

在随书所附赠的光盘中，提供了应用分子动力学与耗散粒子动力学程序和理论方法，以及书中介绍科学问题的一些算例。

因著者学识所限，书中难免有不妥之处，恳请读者不吝赐教。

杨小震
2010 年 2 月于北京

目 录

CONTENTS

1 高分子链聚合初生态的结晶	1
1.1 高分子链的“初生态”	1
1.2 链生长分子动力学方法	3
1.3 GCMD 方法的验证	6
1.4 聚乙烯单链初生态结构的研究	8
1.4.1 单链在表面上生长过程的两个阶段	8
1.4.2 晶干在伸长过程中的协同运动	14
1.4.3 初生态单分子链的折叠机理	16
1.5 聚乙烯多链体系初生态结构的研究	18
1.5.1 不同活性点密度的体系的形貌发展	18
1.5.2 不同活性点密度的体系的结构分析	20
1.6 总结	23
参考文献	24
2 高分子链的穿插与结晶	26
2.1 非平衡态高分子链的缠结问题和链缠结的结构属性	26
2.2 高分子链的穿插程度	28
2.3 表面与本体的穿插程度	30
2.4 缠结对结晶的影响	32
2.5 位点序参数	33
2.5.1 位点序参数方法	33
2.5.2 临界成核位点序参数值	35
2.6 穿插程度与结晶的关系	37
2.6.1 整体穿插程度与结晶速率	37
2.6.2 局部穿插程度与成核的分布	38

2.6.3 局部成核与生长过程	40
2.7 总结	42
附录一 建模与模拟细节	43
附录二 ICF 与 SOP 的算法探讨	46
参考文献	49

3 聚合物的粗粒化模型 51

3.1 介绍	55
3.2 普适的粗粒化模型	60
3.2.1 粒子基粗粒化模型	60
3.2.2 场基粗粒化模型	63
3.3 系统的粗粒化模型	66
3.4 应用实例	75
3.5 总结与展望	82
参考文献	86

4 团簇结构优化算法与应用 94

4.1 引言	94
4.2 无偏优化算法用于团簇的结构优化	96
4.2.1 遗传算法	96
4.2.2 快速退火演化算法	100
4.2.3 随机隧道算法	104
4.3 基于格点搜索的团簇优化方法	110
4.3.1 格点的建立	111
4.3.2 格点搜索	114
4.3.3 应用举例	115
4.4 动态格点搜索算法	119
4.4.1 动态格点	120
4.4.2 动态格点搜索算法	121
4.4.3 动态格点搜索算法的改进	124
4.4.4 应用举例	129
参考文献	139

5 杂化蒙特卡罗和广义系综模拟方法 140

5.1 背景简介	140
5.2 杂化蒙特卡罗方法	141

5.2.1	针对问题及特点	141
5.2.2	算法实现	144
5.2.3	应用实例和注意事项	145
5.2.4	杂化蒙特卡罗方法优缺点	146
5.3	广义系综模拟方法	147
5.3.1	针对问题及特点	147
5.3.2	并行回火方法	150
5.3.3	多正则系综方法	157
5.4	总结	164
	参考文献	164
6	构象态跃迁行为与玻璃化转变	168
6.1	聚合物构象能	169
6.1.1	单键的构象能	169
6.1.2	一对键的构象能	170
6.2	聚合物本体的模拟	171
6.3	聚合物本体性质	173
6.3.1	聚合物玻璃化转变温度及分子链结构	173
6.4	构象分布与表观构象能	174
6.4.1	聚合物链的松弛行为	175
6.5	玻璃化转变前后构象跃迁行为的变化	176
6.5.1	构象跃迁	176
6.5.2	跃迁速率和活化能在玻璃化转变温度附近的变化	177
6.5.3	玻璃态聚合物构象跃迁的非均质现象	179
6.5.4	跃迁的起始角和旋转角	180
6.5.5	构象“冻结”比例	181
6.5.6	玻璃化转变过程中构象熵的变化	182
	参考文献	183
7	表面活性剂与泡沫的稳定性	185
7.1	表面活性剂在气液界面的动态行为	188
7.1.1	模拟参数及过程	188
7.1.2	纯水气液界面的模拟结果	195
7.1.3	表面活性剂在气液界面的动态行为以及性质	197
7.2	模拟研究表面活性剂对泡沫的稳定性	204
7.2.1	模拟模型	204

7.2.2	临界膜厚的定义及尺度对结果的影响	206
7.2.3	稳定指数	209
7.2.4	表面活性剂的效率与泡沫的稳定性	211
	参考文献	212
8	分子力学力场及参数化方法	215
8.1	引言	215
8.2	基本原理	217
8.2.1	键伸缩项	217
8.2.2	键角弯曲项	218
8.2.3	二面角扭转项	219
8.2.4	偏离平面振动项	219
8.2.5	非正常二面角扭转项	220
8.2.6	范德华相互作用项	221
8.2.7	库仑作用项	222
8.3	经验参数化方法	223
8.3.1	MM3 系列力场	224
8.3.2	AMBER 力场	225
8.3.3	CHARMM 力场	226
8.4	基于量子化学计算的参数化方法	226
8.4.1	CFF 力场	228
8.4.2	MMFF 系列力场	229
8.4.3	Direct Force Field	230
8.5	成功应用于凝聚相的关键问题	230
8.5.1	OPLS 力场	231
8.5.2	COMPASS 力场	232
8.5.3	TraPPE 力场	232
8.6	普适的经验力场	232
8.6.1	Dreiding 力场	233
8.6.2	覆盖全周期表元素的 UFF 力场	233
8.7	极化力场	235
8.8	反应力场	238
	参考文献	246
9	耗散粒子动力学的原理与应用	249
9.1	耗散粒子动力学简介	249

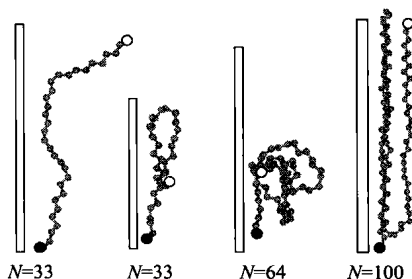
9.2	耗散粒子动力学原理	250
9.2.1	DPD 的发展历程	250
9.2.2	DPD 统计原理	251
9.2.3	DPD 和分子动力学的比较	253
9.2.4	DPD 中随机力的计算	254
9.2.5	DPD 中力的表达	254
9.2.6	改进的 Velocity-Verlet 算法	255
9.3	DPD 应用实例: 固/气复合表面滞后现象的模拟	256
9.3.1	DPD 在流体和表面现象中的应用	256
9.3.2	固体表面的浸润性	257
9.3.3	模型	259
9.3.4	参数	260
9.3.5	结果与讨论	260
9.3.6	结论	272
	参考文献	273
10	模拟表面活性剂体系的介观力场方法	275
10.1	介观力场	276
10.2	介观力场参数的调整	279
10.2.1	保守力参数对表面活性剂效率和 CMC 的影响	279
10.2.2	表面活性剂效率和 CMC 变化的介观机理	282
10.3	介观力场应用	283
10.3.1	混合表面活性剂的 CMC	283
10.3.2	表面组成和本体组成	284
10.3.3	胶束组成	285
	参考文献	286
11	自洽平均场理论方法	288
11.1	聚合物分子的统计力学描述	288
11.2	聚合物系统的场论描述	290
11.3	自洽平均场理论应用实例	295
11.3.1	两种二嵌段共聚物的均匀混合物	295
11.3.2	聚合物共混物的分相	296
11.3.3	二嵌段共聚物的自组装行为	297
11.3.4	聚合物在球形吸附体表面的吸附	300
11.4	总结	301
	参考文献	301

1

高分子链聚合初生态的结晶

毛 伟, 杨小震

(中国科学院化学研究所)



高分子链结晶的研究已经有半个多世纪了。人们发现高分子链结晶不同于小分子结晶。高分子链结晶要生成片晶。在本体中，高分子不能百分之百结晶，一般其结晶度仅达到约 80%。生成的片晶又自组装成球晶。片晶的厚度一般约为几纳米，而球晶的直径可达几微米。用分子动力学模拟高分子链结晶起始于 Sundararajan (1995 年)，使用的是 CH_2 联合原子的分子链，其二面角势能曲线不同于聚乙烯 (PE) 的全原子模型的二面角势能曲线。按照内旋转异构态模型，左右式为 G，反式为 T，该二面角势能曲线上， $G \rightarrow T$ 的位垒几乎为零，而 $T \rightarrow G$ 的位垒仍然较高。在这样一个加速规整的 PE 势能之下，我们得以模拟从小晶片到较大晶片。这与比较完整的片晶的模拟还有较大距离。上还是从模拟片晶的尺寸来看。如果从分子链进入晶区的构象不同来看，目前仅能够模拟 2/1 螺旋的 PE 结晶，对于 3/1 与 4/1 螺旋的全同立构聚丙烯与间同立构聚丙烯的结晶过程的模拟研究，仍在期待与努力之中。

1.1 高分子链的“初生态”

众所周知，聚合物的性能取决于聚合物的加工工艺。目前人们认识到，当代高分子工业的发展要得到性能优异的材料，仅在成型加工中努力是不够的，技术领先的学术团队与企业已经把研究重心转向对后加工有决定性影响的聚合过程的初期，高分子的“初生态”结构 (nascent morphology)。研究发现，在聚合过程初期生成的一些东西在后期的加工工艺中是不能够被控制的。也就是说，“初生态”的结构已经表征了加工后可能的聚合物性能。然而目前人们对高分子“初生态”生成的

结构在分子水平上认识甚少。荷兰埃因霍温大学 Lemstra 教授等提出简单的平板式催化模型,克服了实验中的困难,有效地研究了烯烃聚合体系,观察到初生态形貌特征。但是由于观测手段是在介观尺度,在实验中无法追踪“初生态”形成初期的结构,也很难跟踪整个“初生态”发展过程中聚集态内部微观结构的演化。所以我们发展了计算机模拟方法、理论方法与模型设计的实验方法,来追踪初生态的整个过程,揭示初生态形成过程中的微观机理。

聚合物初生态的形成是聚合物结晶中一种非常特殊的现象^[1]。如果在聚合物的聚合过程中,聚合温度低于熔点,那么当新单体不断插入催化剂活性点和原有分子链之间发生聚合反应的同时,会伴随着分子链的结晶行为,由此产生的结构称为聚合物的初生态。所以分子链的初生态是聚合和结晶共同作用的结果。

我们认为初生态的结构和性质会受到分子链结晶行为、聚合行为以及催化剂基板作用三方面的影响。如果从分子尺度上探讨这些影响,将能把握住其物理问题的实质。由于计算机模拟方法在微观结构研究方面的优势,所以利用其研究初生态的问题是一个可行而有效的途径。近 20 年来有大量的模拟工作研究了高分子的结晶问题。例如有工作利用蒙特卡罗方法(MC)研究初级成核的位垒^[2]和晶体厚度的热力学选择性^[3~5]等结晶热力学的问题。还有工作利用 Langevin 动力学方法研究高分子链在溶液结晶初期的分子机理^[6~8]。在分子模拟方法中,分子动力学方法是描述分子链运动最真实而有效的方法。Sundararajan 首先利用分子动力学方法(MD)模拟了聚乙烯单链的折叠过程^[9]。此后又有一系列工作利用 MD 方法研究了高分子熔体成核^[10,11]、片晶增厚^[12]和晶体生长过程^[12~15]等高分子结晶过程中的重要问题。

分子模拟除了研究高分子结晶问题外,同样也有很多工作描述高分子链在表面吸附的结构细节。例如利用 MC 和 MD 方法研究分子链的吸附构象^[16]、表面粒子密度分布^[17,18]、二面角分布^[19]和构象态跃迁时间^[19]等结构和热力学性质。除此之外,MD 方法还用于追踪从分子链从溶液或真空中吸附到固体表面的整个动态过程^[16]和分子链在表面的松弛行为^[20]等动力学的性质。由于在分子模拟中,对于体系中各个模型的物性参数修改较为容易,所以经过合理的修改可以考察不同的结构因素对分子链最终形态的影响。例如有一些工作研究了分子链的刚性对吸附过程的影响^[21,22]。另外表面拓扑结构和作用力的变化对分子链在吸附表面的性质也有很大的影响,一些研究结果表明,表面作用甚至可以破坏分子链有序化的形成^[23]。除了改变表面作用外,目前也有工作发展量子化学为基础的力场,期望在模拟中更精确描述液固界面的相互作用^[20]。

除了单独对于高分子链结晶和在表面吸附问题的研究外,还有一些工作也研究了在表面受限的高分子链结晶行为。杨小震组在之前的工作中研究了聚乙烯单链在无定形碳表面的有序化过程^[24]。并通过改变界面相互作用发现,如果比较范德华作用和界面作用,分子内粒子间的范德华作用是分子链形成折叠结构的主要驱动

力^[25]。此后也研究了一个自由端锚定在表面上的聚乙烯单链的聚集行为。分别模拟了不同长度的聚乙烯链,在不同的初始结构下的成核和有序化过程,得到了不同的链最终形态^[26]。

但是尽管有这么多的模拟工作致力于研究高分子结晶和表面吸附问题,或者两者共同作用的体系,但是由于模拟方法、时间尺度以及计算能力的限制,目前对于聚烯烃聚合过程中分子链运动行为的分子动力学模拟还没有任何的报道,因此对于初生态的研究也无从谈起。所以在本章中,我们将介绍一种全新的“链生长分子动力学方法(GCMD)”。该模拟方法生动地描述了在聚合过程中分子链一个单元一个单元地生长出来,随着分子链的增长,一端锚定着的分子链在进入结晶行为的各个阶段,以及在催化剂基板的结构演变,为研究“初生态”问题提供了一种可行的手段。

1.2 链生长分子动力学方法

无论是本章链生长分子动力学(GCMD)方法验证还是之后章节的具体研究工作,我们都选用聚乙烯链加石墨表面作为研究体系。其中聚乙烯链选用 Dreiding II 力场^[27]的联合原子模型搭建。势能函数中包括键伸缩、键弯曲、二面角、范德华作用以及界面相互作用:

$$E = E_{\text{bonds}} + E_{\text{angles}} + E_{\text{torsions}} + E_{\text{vdw}} + E_{\text{int}} \quad (1-1)$$

式中,键合粒子间的键伸缩能为:

$$E_{\text{bonds}} = \sum_{i=1}^{N-1} \frac{1}{2} k_{l,i} (l_i - l_{0,i})^2 \quad (1-2)$$

式中, $k_{l,i} = 700 \text{ kcal}/(\text{mol} \cdot \text{\AA}^2)$ [●]; $l_{0,i} = 1.53 \text{\AA}$ [●]。键弯曲能为:

$$E_{\text{angles}} = \sum_{i=1}^{N-2} \frac{1}{2} k_{\theta,i} (\theta_i - \theta_{0,i})^2 \quad (1-3)$$

式中, $k_{\theta,i} = 100 \text{ kcal}/(\text{mol} \cdot \text{rad}^2)$; $\theta_{0,i} = 1.91 \text{ rad}$ (109.471°)。二面角能量为:

$$E_{\text{torsions}} = \sum_{i=1}^{N-3} \frac{1}{2} k_{\phi,i} [1 - \cos(3\phi_i - \pi)] \quad (1-4)$$

式中, $k_{\phi,i} = 2 \text{ kcal/mol}$ 。相距 3 个 CH_2 以上的粒子间需要计算范德华相互作用,作用势采用的是 L-J 势:

$$E_{\text{vdw}} = \sum 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1-5)$$

● $1 \text{ cal} = 4.1840 \text{ J}$ 。

● $1 \text{\AA} = 0.1 \text{ nm}$ 。

式中, $\epsilon=0.112\text{kcal/mol}$; $\sigma=4.11\text{\AA}$ 。

石墨与聚乙烯链之间的界面作用, 依然沿用杨小震组在之前研究中的方法^[26]: 首先建立 1 个 $25\text{\AA}\times 25\text{\AA}$, 厚度为 $12\text{\AA}$ 的石墨表面; 然后将一个 CH_2 的联合原子

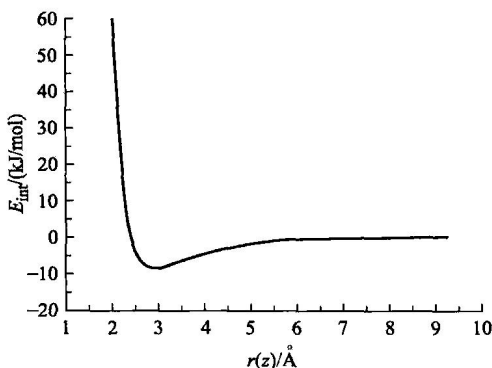


图 1-1 Dreiding II 力场 CH_2 单体和石墨表面的相互作用能与距离的关系

放在表面, 计算联合原子和界面上截断距离以内所有碳原子的范德华相互作用。沿平面法线方向 (z 方向), 从接触平面到截断距离间一共计算 500 个法向距离的能量, 而每个距离的能量是通过在该距离, 平行界面 (xy 平面) 方向移动 64 个位置得到的平均能量, 结果如图 1-1 所示。如果在模拟中粒子法向位置不能和之前 500 个点的任意一个匹配, 则根据其邻近位置的能量, 采用三次样条法插值得到该距离的能量。

需要说明的是在此工作中, 为了加快折叠的速度, 我们参考之前的工作^[26], 采用四分之一的界面相互作用。

在我们的 MD 模拟中, 采用 NVT 系综体系; 模拟温度为 300K , 利用 Nose-Hoover 恒温方法^[28]; 时间间隔为 1fs ; 范德华相互作用的截断距离为 $12\text{\AA}$ 。界面上锚定的分子链在 MD 计算中, 只更新力, 而不更新位置。

在聚合过程中, 体系中分子链的质量不断增加; 而标准 MD 方法是无法描述这种粒子数不守恒的体系的。链生长分子动力学方法通过有效的近似, 实现了对聚合过程的模拟。模拟过程如下: 首先是一定时间步长的标准 MD 模拟, 然后插入一个单体, 经过短时间的松弛调整后, 重新进入标准 MD 模拟, 通过循环, 实现链生长过程。总体而言就是通过一段段连续的正则系综模拟聚合过程。图 1-2 中的流程图描述了链生长分子动力学的程序细节。

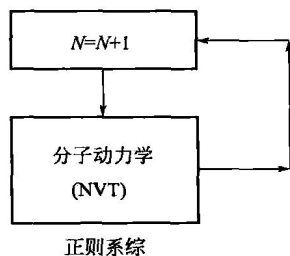


图 1-2 链生长分子动力学方法程序流程图

如图 1-3 所示, 首先 10 个 CH_2 链长的聚乙烯链 (PE) 开始正常的 MD 模拟, 其中分子链的一端锚定在距离石墨表面 $3\text{\AA}$ 的位置, 在该位置上, 锚定点原子具有最稳定的表面能。

在模拟 100ps 以后停止 MD 程序, 输出分子链的结构 [图 1-3(a)], 并保存所有粒子的速度信息。然后程序进入长链阶段, 自动将 1 个新的粒子插入原锚定点和平面之间, 位置距离平面 $1.47\text{\AA}$, 与原锚定粒子以键接相连 [图 1-3(b)]。完成长链过程以后, 分子链重新导入 MD 程序, 原锚定点的粒子自由释放, 新加入的粒子被锚定。此时 MD 不再重新分配速度, 采用前次 MD 结束后保存的粒子原有速

度,新插入的粒子由于被锚定,速度自动为零。在重新进入 MD 计算的前 20fs 内,是一个特殊的结构调整阶段。在这个阶段中,所有粒子正常计算所受合力;在位置更新时,原有的 N 个粒子根据 MD 的算法规则,正常调整位置;新插入的粒子每 2fs 自动垂直上移 $0.153\text{\AA}$ 的距离,经过 10 步,在 20fs 后,固定在 $3\text{\AA}$ 的位置 [图 1-3(c)]。此后体系继续正常的 MD 模拟,模拟时间 100ps,然后再次跳出 MD 程序,进入长链程序。链生长分子动力学程序通过这样的循环,完成整个链生长的过程。

这里需要指出的是,在聚合实验中,单体的插入频率大约是每毫秒 1 个单体^[29]。显然以目前硬件的计算能力而言,不可能以此聚合速度来模拟生长过程。如前面所述,我们在此工作中选用的聚合速度是每 100ps 生长 1 个单体,虽然此速度与真实实验速度相比要快很多,但是由于以下的理由,我们认为该近似是可以接受的。

(1) 聚乙烯链是用联合原子模型(UA)来表示的,相比较全原子模型,平衡时间比较短。一般认为全原子模型模拟的高分子链和真实分子链的动力学行为类似,所以联合原子模型模拟的体系平衡时间会比实验体系短很多。

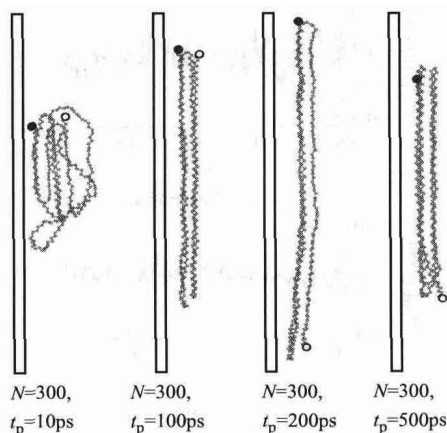


图 1-4 不同的聚合速度下
分子链在 $N=300$ 的瞬时结构

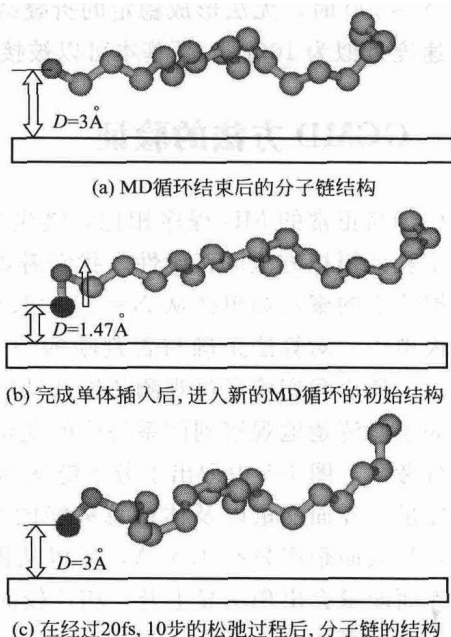


图 1-3 一次链生长步骤中各
阶段的分子链结构

(2) 在之前的研究工作中^[9]发现, 300K 下, UA 模型的一根链长为 250 个单元的聚乙烯链分子从熔体状态到形成完全有序的结构大约仅仅需要 200ps 的时间。所以在仅仅加入 1 个重复单元后, 用 100ps 的时间松弛, 基本是可以被接受的。

(3) 如图 1-4 所示, 我们在计算能力许可的条件下, 尝试了不同的链生长速度。模拟结果发现, 长链速度为 100ps、200ps、500ps 的体系, PE 有序化过程基本类似, 在 $N=300$ 时, 都能形成稳定的折叠结构。但是如果聚合速度为 10ps,