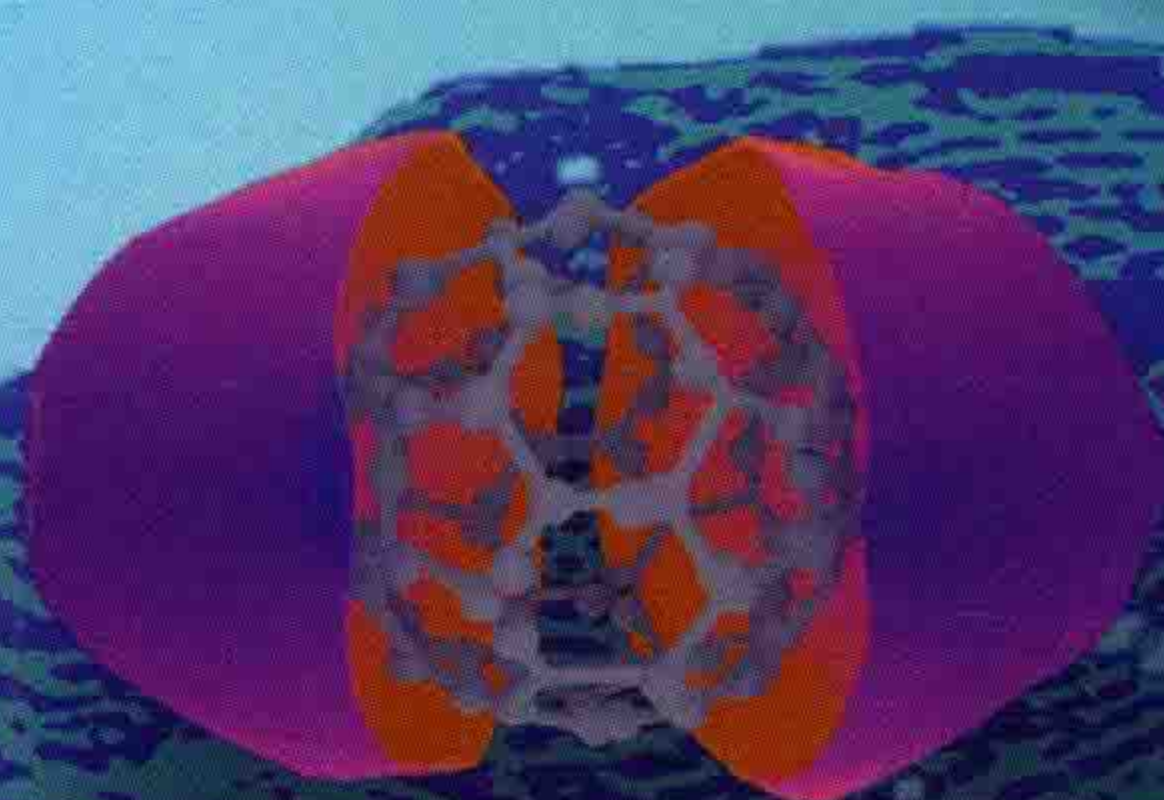
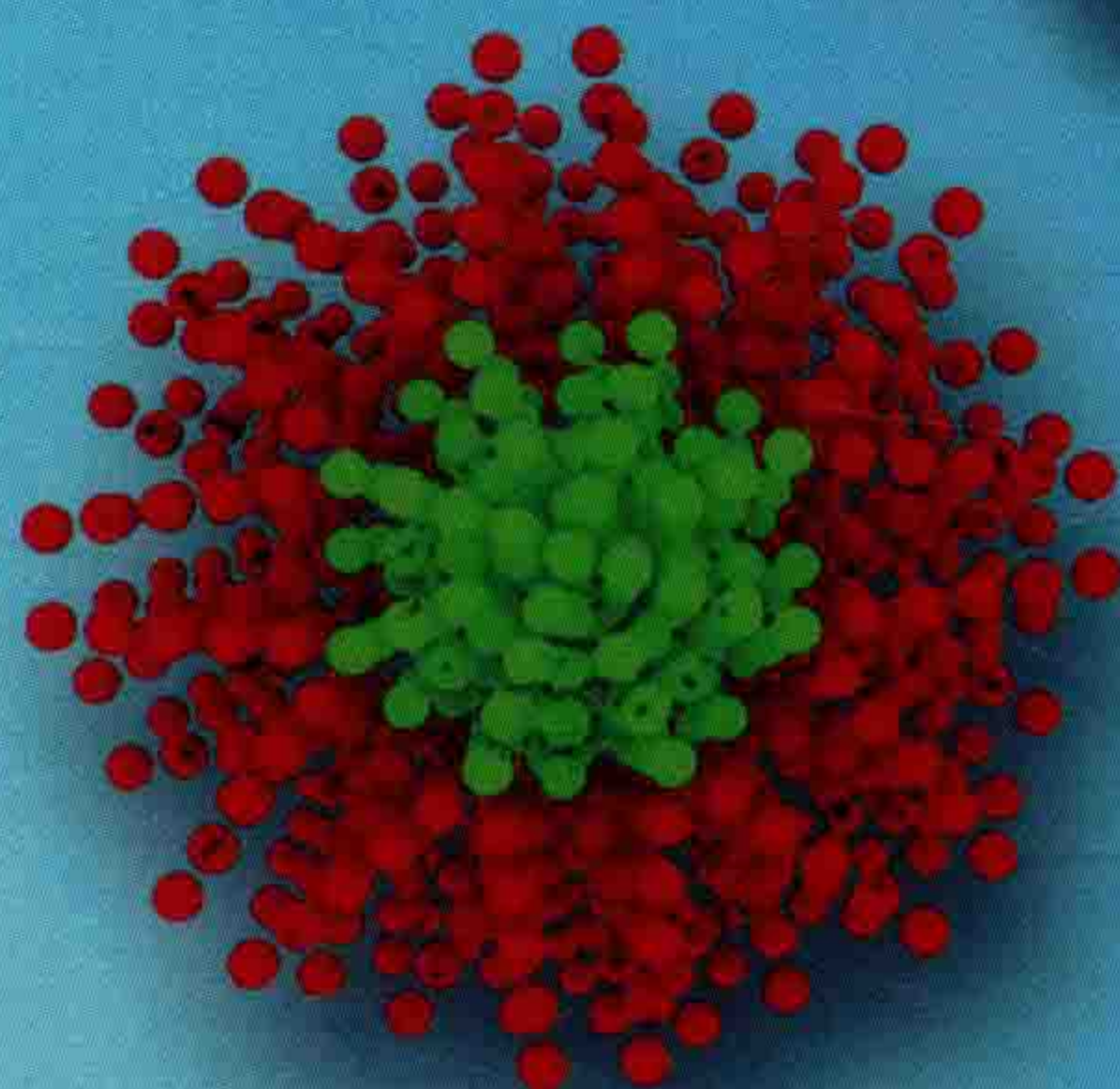
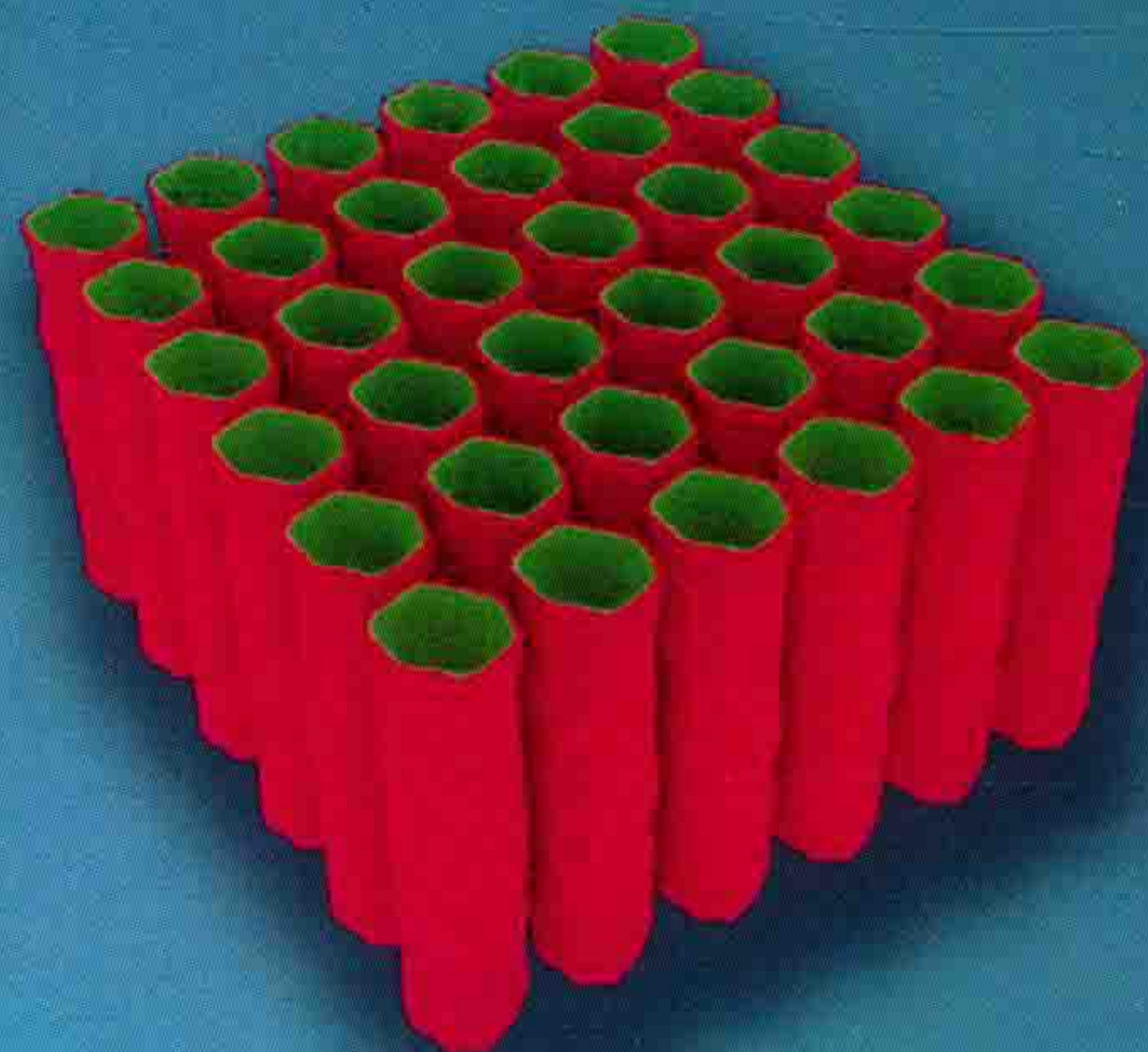


高分子材料的多尺度模拟 方法及应用

牟 丹 李建全 著



科学出版社

高分子材料的多尺度模拟 方法及应用

牟 丹 李建全 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

全书共 14 章，分成两篇。上篇包括第 1 章至第 7 章。第 1 章概述了计算机模拟的总体发展；第 2 章介绍了处理分子之间力的模型和方法；第 3 章介绍了基于概率统计理论的蒙特卡罗方法用于构建合理的随机模型；第 4 章和第 5 章阐述了分子水平下分子模拟的常用方法，即分子力学、分子动力学和模拟退火方法，三者联用于短时间内在分子尺度上有效地处理模型，得到在误差允许范围内的某些宏观尺度的物理量，以此作为连接分子尺度和介观尺度的桥梁；第 6 章介绍的密度泛函理论便于更有效率地获得弱电解质体系中各原子的电荷信息，此原子尺度的静电信息经粗粒化转换之后，用于表达介观模拟中的静电相互作用；第 7 章介绍了介观模拟方法，包括动态密度泛函理论、耗散粒子动力学和自洽平均场理论。下篇包括第 8 章至第 14 章，介绍了量化计算（原子尺度）-分子模拟（分子尺度）-动态密度泛函理论（介观尺度）的多尺度模拟方法分别在共混物、共聚物体系自组装结构及其相形态、机理等方面的最新应用成果。

本书不仅对从事高分子材料研究和设计的科研人员有重要的借鉴意义，而且对该领域的本科生和研究生有很好的参考价值。

图书在版编目 (CIP) 数据

高分子材料的多尺度模拟方法及应用/牟丹，李建全著. —北京：科学出版社，2017.5

ISBN 978-7-03-052732-5

I. ①高… II. ①牟… ②李… III. ①高分子材料-模拟方法 IV. ①TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 100059 号

责任编辑：刘 冉 高 微 / 责任校对：贾娜娜

责任印制：张 伟 / 封面设计：郭敏敏 徐 娟

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码：100717

<http://www.sciencep.com>

北京教图印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017 年 5 月第 一 版 开本：720 × 1000 B5

2017 年 5 月第一次印刷 印张：19 1/4

字数：390 000

定价：128.00 元

(如有印装质量问题，我社负责调换)

作者简介

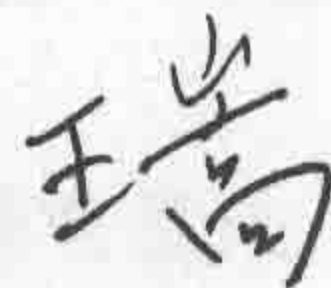
牟 丹 枣庄学院副教授，东南大学博士后。1980 年 3 月生于黑龙江省大庆市。2008 年毕业于吉林大学理论化学研究所，物理化学专业，一直从事高分子材料的理论研究，以第一作者或通讯作者共发表 SCI 论文 20 余篇，被引用共百余次，在 *Soft Matter* 上发表封面文章和封底文章各一篇。主持并完成国家自然科学基金青年科学基金项目一项、山东省优秀中青年科学家科研奖励基金计划一项、中国博士后科学基金资助项目两项、山东省高等学校优秀骨干教师国际合作培养项目一项、山东省教育厅高等学校科技计划项目一项、江苏省博士后科研资助计划项目一项、枣庄市科技攻关项目一项。以第一位获枣庄市科学技术进步奖二等奖一次、山东省高等学校优秀科研成果奖自然科学类三等奖两次。2014 年 2 月受聘为巴黎第十一大学副教授，与法国国家科学研究院 Pierre Carçabal 研究员建立了良好的科研合作关系。

李建全 枣庄学院讲师，是牟丹课题组的核心成员，参与上述所有项目、论文等，并以第二位获得上述奖励。

序

计算机技术的兴起及发展向来与科技的进步息息相关，计算机网络技术的飞速发展更是为科技的发展插上了飞翔的翅膀。计算机和网络技术在各学科中的应用已成为学科发展的重要催化剂，当应用到化学领域时，就诞生了计算机化学。它作为现代化工具，除了可以实现对化学信息的收集、加工和利用的基本功能之外，在特定假设的协助下，更肩负起从纷繁复杂的化学信息中发现和提炼新的理论和方法的重任，帮助我们更好地认识物质本质、理解反应机理、掌握结构与现象的关系，从而达到改造物质甚至创造新物质、控制反应过程、设计分子和合成路线等目的。目前，计算机化学与实验化学之间的结合越来越紧密，成功的案例也比比皆是，尤其在“互联网+”的大时代背景之下，计算机化学在实验化学中所起的作用已经不仅仅停留在化学数据的挖掘、验证结构解析等辅助功能，经过数十年的发展，其作用范围已逐渐渗透到实验化学的各个环节，二者彼此呼应，促进化学的科学研究更加缜密，提高科研效率的同时，也大大地升华了创新力和创造力。

《高分子材料的多尺度模拟方法及应用》著者从事高分子材料设计研究十余年，发表 SCI 论文 20 余篇，主持并完成国家级、省部级、市厅级科研项目共 8 项，具有丰富的科研经验和深刻的体会，科研写作能力较强。该书从原子、分子和介观的多尺度角度阐述应用案例中所用的相关理论，再将量子计算、分子模拟和动态密度泛函理论的多尺度模拟方法应用在共混体系、共聚物体系中，详细并系统地阐述自组装结构、相形态的形成机理，剪切效应、纳米粒子和诱导表面对相形态、自组装结构的作用机理。这种从理论到应用的内容安排，更便于读者阅读和理解。相信广大读者会从中受益。



吉林大学理论化学研究所副所长

2017 年 2 月 16 日

前 言

随着科学的发展,传统的实验研究对象尺度越来越小,纳米结构、原子像已成为研究内容的主体,对某些功能材料的研究甚至需要达到电子层次,导致对实验测试手段的要求不断提高,开发相应测试手段的难度和成本自然也随之增加。外界环境对材料的作用研究往往需要将复杂的作用环境进行拆分,逐一施加在材料上,而实验室条件往往很难达到,或代价昂贵。可见,仅依靠传统实验方法已经难以满足现代新材料研究 and 发展的要求,或无法经济地达到实验目的。随着计算机和互联网技术的飞速发展,它们已经渗透到生活中的方方面面,包括科学研究,因此计算化学应运而生,该交叉学科涉及计算机、化学、材料、物理、数学等多门学科,在实验的基础上,通过相关的原理和理论,构筑模型与算法,不但可以完成从纳观、微观、介观和宏观等不同尺度对研究对象的多层次研究,而且能将复杂环境进行拆分,完成复杂或极端环境下的材料性能研究。尽管有些结果目前尚未观测到或无法观测到,但计算化学的预报性仍不容小觑,它已逐渐发展成为与传统实验科学并驾齐驱的重要研究手段,随着计算机科学和化学的不断发展,相信在未来的时间里,它发挥的作用将越来越大。

本书实例通过对原子基团的粗粒化处理,使得模型进入准介观尺度,基于实验物理量数据,将微观和介观参数进行融合,完成微观与介观的沟通,达到多尺度模拟方法研究共混体系和共聚物体系微观相形态和自组装结构的目的。利用计算化学达到两个目的,首先是计算模拟,即从实验数据出发,通过建立数学模型和数值计算,模拟实际过程,使得实验结果从定性结论升华成定量结果;其次是材料的计算机设计,即直接通过理论模型和计算,预测或设计材料的结构与性能,使得研究更具有前瞻性和可预见性,有助于原始创新,提高研究效率。由此可见,计算化学是连接理论和实验的桥梁,是材料研究的有力工具。

本书共 14 章,分成两篇。上篇包括第 1 章至第 7 章,是对量化计算、分子模拟、介观模拟的理论和原理的概述;下篇包括第 8 章至第 14 章,是多尺度模拟方法在高分子体系中的应用实例。本书的出版得到了国家自然科学基金项目(21203164)、中国博士后科学基金资助项目(2015M581691)、江苏省博士后科研资助计划项目(1501047B)、东南大学博士后科研资助计划(1106000168)和枣

庄学院“十三五”科研创新团队培育项目（20160309）“材料结构与性质研究”的资金支持，在此一并表示感谢。

因著者学识所限，书中难免有不妥之处，恳请读者不吝赐教。

牟 丹

2017年2月12日于枣庄学院

目 录

序 前言

上篇 多尺度模拟的常用方法

第 1 章 计算机模拟	4
1.1 计算机模拟简介	4
1.2 模型	6
1.3 近似	7
1.4 计算化学的方法	8
1.5 结构与性质之间的关系	10
1.6 计算化学有关的经典参考书	10
参考文献	11
第 2 章 分子之间的力	13
2.1 对势	13
2.2 多极膨胀	13
2.3 电荷-偶极相互作用	14
2.4 偶极-偶极相互作用	15
2.5 温度	16
2.6 诱导能	16
2.7 分散能	17
2.8 排斥力贡献	18
2.9 组合规则	19
2.10 实验方法	19
2.11 对势的改进	20
2.12 位-位势	21
第 3 章 蒙特卡罗模拟	22
3.1 取样法	22
3.2 <i>NPT</i> 系综的蒙特卡罗方法	23
3.3 巨正则系综的蒙特卡罗方法	24

第 4 章 分子力学	26
4.1 简介	26
4.2 三元工具	26
4.3 Morse 势模型	27
4.4 简谐振动的分子模型	27
4.5 Morse 势与简谐振动势之间的比较	29
4.6 两个原子的键连情况	30
4.7 多原子分子体系	30
第 5 章 分子动力学	35
5.1 概述	35
5.2 分子动力学的基本思想	35
5.3 分子动力学模拟的主要技术概要	38
5.4 分子运动方程的数值求解	42
5.5 边界条件和初值	45
5.6 势函数	47
5.7 系综	62
5.8 模拟退火	68
参考文献	68
第 6 章 密度泛函理论	71
6.1 简介	71
6.2 电子密度	71
6.3 对密度	71
6.4 DFT 的发展历程	72
6.5 函数	72
6.6 Hohenberg-Kohn 理论	73
6.7 Kohn-Sham 方法	76
6.8 Kohn-Sham 方法的实施	78
6.9 密度方程	79
6.10 DFT 方法	86
6.11 DFT 的应用	86
6.12 DFT 的性能	87
6.13 DFT 在生物化学领域的优势	88
参考文献	88
第 7 章 介观模拟	89
7.1 简介	89

7.2 理论	90
参考文献	108

下篇 多尺度模拟的应用实例

第 8 章 PEO/PMMA 共混物的微观相形态研究	116
8.1 微观水平的分子模拟	116
8.2 介观水平的模拟	123
8.3 受表面及剪切诱导的相形态	132
第 9 章 PEO- <i>b</i> -PMMA 共聚物的微观相形态研究	143
9.1 简单共聚物体系	143
9.2 多手臂型共聚物受表面诱导	151
9.3 受纳米粒子诱导的多手臂型共聚物 I	158
9.4 受纳米粒子诱导的多手臂型共聚物 II	165
参考文献	172
第 10 章 PS/PMMA 共混物的微观相形态研究	173
10.1 微观水平的分子模拟	173
10.2 介观水平的模拟	177
10.3 掺杂了纳米粒子的共混体系	180
10.4 受表面诱导的共混体系	181
第 11 章 PS- <i>b</i> -PMMA 共聚物的微观相形态研究	184
11.1 简单共聚物体系受表面诱导	184
11.2 多手臂型共聚物掺杂纳米粒子	193
11.3 多手臂型共聚物受表面诱导	200
第 12 章 类脂结构的 PEO- <i>b</i> -PMMA 共聚物的微观相形态研究	211
12.1 相形态的形成机理和动力学过程	211
12.2 弱电解质共聚物体系的相形态	220
12.3 共聚物体系在受限条件下的相形态	228
第 13 章 双亲性 Y 形分子结构的 PEO- <i>b</i> -PMMA 共聚物薄膜的自组装研究	238
13.1 中性高分子薄膜的自组装	238
13.2 弱电解质共聚物薄膜的自组装	253
参考文献	274
第 14 章 H 形共聚物薄膜在剪切和一维限制条件下的自组装研究	277
14.1 介观模型和参数设置	277
14.2 共聚物薄膜的自组装	278
14.3 剪切效应下的自组装	280

14.4	一维限制条件下的自组装.....	282
14.5	Y 系列限制下的自组装机理.....	284
14.6	Z 系列限制下的自组装机理.....	287
14.7	小结.....	290

上篇 多尺度模拟的常用方法

在高分子的多尺度模拟领域中, 科研工作者已从不同角度提出了许多有意义的方法^[1-5], 有建立在结构粗粒化基础上的方法, 也有建立在非结构性质基础上的粗粒化模拟方法。在结构粗粒化方法中, 有些方法是建立在对径向分布函数(radial distribution function, RDF)的拟合基础上的。径向分布函数可作为连接微观与介观之间的桥梁, 即通过原子级别模拟得到的经粗粒化处理的径向分布函数与通过介观模拟得到的径向分布函数之间的比较, 以修正介观尺度下模型得到的势能, 这个修正的势能作为下一轮介观尺度下模拟的势能, 得到修正的径向分布函数, 与通过原子级别模拟得到的径向分布函数再次作比较, …… , 如此反复迭代, 直至介观模拟得到的径向分布函数收敛于从原子级别得到的径向分布函数。修正势能可用于模拟相同热力学条件下更大尺度的体系。这类方法中具有代表性的有单纯形算法(simplex algorithm, SA)^[6-8]、迭代玻尔兹曼反演(iterative Boltzmann inversion, IBI)^[9]以及反向蒙特卡罗方法(reverse Monte Carlo, RMC)^[10-12]等。有些方法把从 RMC 或平均场理论得到的势能引入粗粒化模型的耗散粒子动力学(DPD)框架中^[13, 14], 对体系进行模拟。也有些结构粗粒化方法并不是建立在 RDF 基础上, 如 Voth 等提出的 MS-CG 方法^[15, 16], 以及 Fukunaga 等提出的方法^[17]。建立在非结构性质基础上的方法, 如 Voth 等提出的根据力学性质进行粗粒化的 EM-DPD 方法^[18]; 将由等温压缩系数及溶度参数得出的相互作用参数作为 DPD 势能项中的相互作用参数, 实现了介观尺度与微观尺度模拟对接的方法^[19]。还有的方法通过结合不同尺度, 在同一个系统中分别对细粒化粒子与粗粒化粒子进行模拟^[20]。

我们提出了一种多尺度模拟方法, 试图实现微观-介观两个尺度上的对接, 利用溶度参数作为对接的桥梁, 实现 PEO/PMMA、PS/PMMA、PEO-*b*-PMMA 嵌段共聚物、PS-*b*-PMMA 嵌段共聚物的微观-介观多尺度模拟。在介观尺度下, 高分子链有足够的时间进行结构松弛, 利于得到高分子材料的性质参数。

高分子纳米复合材料是一种将纳米粒子分散到高分子体系中而形成的新型复合材料, 近年来, 科研工作者利用多种实验手段研究它们的多尺度结构和结构-性质之间的关系^[21-24]。在高分子体系中引入纳米粒子的掺杂效应, 将功能材料中每种组分的特征性质整合在一起^[25]。不同分子构型的嵌段共聚物可以自组装成各种微观结构, 我们将中性纳米粒子的掺杂效应引入嵌段共聚物体系中, 以研究纳

米粒子在相分离过程中起到的作用, 该研究结果为改善高分子材料相形态提供了可借鉴的依据和线索, 扩展应用到纳米材料的加工工艺中, 用于提高材料的功能。

本书从理论的角度计算、模拟和分析模板诱导对高分子体系相容性的影响, 重点讨论不同模板类型及调控参数等对共混物、嵌段共聚物体系相形态的影响。由于纳米粒子和模板的多样性, 其内在参数如何选择, 对共混体系物化性质的影响程度等还有待于在实验中进一步研究。我们的研究方法不失为研究此类诱导效应的有效方法, 为用实验方法探索和研究聚合物共混物的有序相形态对材料的物理化学性质的影响规律, 提供了有力的可视化证据和理论支持。

参 考 文 献

- [1] Tschöp W, Kremer K, Batoulis J, et al. Simulation of polymer melts. I. Coarse-graining procedure for polycarbonates[J]. *Acta Polymerica*, 1998, 49 (2-3): 61-74.
- [2] Tschöp W, Kremer K, Hahn O, et al. Simulation of polymer melts. II. From coarse-grained models back to atomistic description[J]. *Acta Polymerica*, 1998, 49 (2-3): 75-79.
- [3] Izvekov S, Voth G A. Mesoscale simulation of the formation and dynamics of lipid-structured poly(ethylene oxide)-*block*-poly(methyl methacrylate) diblock copolymers[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17 (19): 12492-12499.
- [4] Izvekov S, Violi A, Voth G A. Systematic coarse-graining of nanoparticle interactions in molecular dynamics simulation[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109: 17019-17024.
- [5] Queyroy S, Neyertz S, Brown D, et al. Preparing relaxed systems of amorphous polymers by multiscale simulation: application to cellulose[J]. *Macromolecules*, 2004, 37 (19): 7338-7350.
- [6] Faller R, Schmitz H, Biermann O, et al. Automatic parameterization of force fields for liquids by simplex optimization[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 1999, 20: 1009-1017.
- [7] Meyer H, Biermann O, Faller R, et al. Coarse graining of nonbonded inter-particle potentials using automatic simplex optimization to fit structural properties[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2000, 113 (15): 6264-6275.
- [8] Reith D, Meyer H, Müller-Plathe F. Mapping atomistic to coarse-grained polymer models using automatic simplex optimization to fit structural properties[J]. *Macromolecules*, 2001, 34: 2335-2345.
- [9] Reith D, Pütz M, Müller-Plathe F. Deriving effective mesoscale potentials from atomistic simulations[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2003, 24: 1624-1636.
- [10] Lyubartsev A P, Laaksonen A. Calculation of effective interaction potentials from radial distribution functions: A reverse Monte Carlo approach[J]. *Physical Review E*, 1995, 52 (4): 3730-3737.
- [11] Soper A K. Empirical potential Monte Carlo simulation of fluid structure[J]. *Chemical Physics*, 1996, 202 (2): 295-306.
- [12] Ashbaugh H S, Patel H A, Kumar S K, et al. Mesoscale model of polymer melt structure: Self-consistent mapping of molecular correlations to coarse-grained potentials[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2005, 122 (10): 104908.
- [13] Lyubartsev A P, Karttunen M, Vattulainen I, et al. On coarse-graining by the inverse Monte Carlo method: dissipative particle dynamics simulations made to a precise tool in soft matter modeling[J]. *Soft Mater*, 2003, 1: 121-137.

- [14] Guerrault X, Rousseau B, Farago J. Dissipative particle dynamics simulations of polymer melts. I. Building potential of mean force for polyethylene and *cis*-polybutadiene[J]. The Journal of Chemical Physics, 2004, 121 (13): 6538-6546.
- [15] Izvekov S, Voth G A. A multiscale coarse-graining method for biomolecular systems[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109 (7): 2469-2473.
- [16] Izvekov S, Voth G A. Multiscale coarse graining of liquid-state systems[J]. The Journal of Chemical Physics, 2005, 123 (13): 134105.
- [17] Fukunaga H, Takimoto J I, Doi M. A coarse-graining procedure for flexible polymer chains with bonded and non-bonded interactions[J]. The Journal of Chemical Physics, 2002, 116: 8183-8190.
- [18] Ayton G, Voth G A. Bridging microscopic and mesoscopic simulations of lipid bilayers[J]. Biophysical Journal, 2002, 83 (6): 3357-3370.
- [19] Groot R D, Rabone K L. Mesoscopic simulation of cell membrane damage, morphology change and rupture by nonionic surfactants[J]. Biophysical Journal, 2001, 81 (2): 725-736.
- [20] Backer J A, Lowe C P, Hoefsloot H C J, et al. Combined length scales in dissipative particle dynamics[J]. The Journal of Chemical Physics, 2005, 123: 114905.
- [21] Lattuada M, Hatton T A. Synthesis, properties and applications of Janus nanoparticles[J]. Nano Today, 2011, 6: 286-308.
- [22] Ehrenfreund P, Foing B H. Fullerenes and cosmic carbon[J]. Science, 2010, 329 (5996): 1159-1160.
- [23] Barone P W, Baik S, Heller D A, et al. Near-infrared optical sensors based on single-walled carbon nanotubes[J]. Nature Materials, 2005, 4: 86-92.
- [24] Kaur G, He J, Xu J, et al. Interfacial assembly of turnip yellow mosaic virus nanoparticles[J]. Langmuir, 2009, 25 (9): 5168-5176.
- [25] Warren S C, Disalvo F J, Wiesner U. Nanoparticle-tuned assembly and disassembly of mesostructured silica hybrids[J]. Nature Materials, 2007, 6: 156-161.

第 1 章 计算机模拟

1.1 计算机模拟简介

计算机模拟可用于研究生物分子、高分子、药物、无机分子和有机分子等多种体系。随着计算机软硬件的飞速发展，在并行、网格等技术的协助下，高性能计算机已经可以利用有效的数值算法成功地处理复杂的化学或生物体系以及相关科学问题。

1.1.1 计算机模拟的发展历史

1953 年，美国 Los Alamos 国家实验室首次研究计算机模拟，采用的是当时最先进的计算机 Maniac 作为计算媒介。Metropolis 等所做的早期工作^[1]，为现代蒙特卡罗方法奠定了坚实的基础，目前该方法仍然活跃在诸多领域，被称为“Metropolis Monte Carlo”，简称“MC”。当时采用的分子模型是高度理想化的，如硬球模型，但得到的结果却差强人意，随后，Wood 和 Parker 在原有方法的基础上引入了 Lennard-Jones 势能^[2]，对 MC 方法进行了有效的修正和发展，基于此方法计算得到的热力学数据与实验数据具有较好的可比性。

为了更好地处理多粒子体系，分子动力学（molecular dynamics, MD）方法应运而生，它是利用经典运动方程，即牛顿定律，来描述分子的运动。Alder 和 Wainwright 最先利用分子动力学方法研究了由硬球组成的系统^[3]，系统中粒子间发生的是弹性碰撞，粒子在碰撞前后会一直保持相同的速率，这就可以在不引入任何近似的情况下来处理动力学问题。1964 年，Rahman^[4]利用 Lennard-Jones 势能，在 CDC 3600 计算机平台上研究了由 864 个氩原子组成的液态体系，在处理模型的过程中，引入了近似，粒子之间的作用力随着粒子的位置不断发生变化，而且每一步变化彼此相关。直至今今天，Lennard-Jones 模型仍被广泛使用。Verlet 于 1967 年提出了著名的 Verlet 算法^[5]，即在分子动力学模拟中，对粒子运动的位移、速度和加速度采用逐步更新的新型计算方法。1980 年，Anderson 在恒压条件下进行了分子动力学研究^[6]，提出了等压分子动力学模型；同年，Hoover 等对非平衡态的分子动力学进行了研究^[7]；1981 年，Parrinello 和 Rahman 给出了恒压条件下的分子动力学模型，将等压分子动力学推广到元胞体系，其形状可以随着粒子的运动而发生改变^[8]；1984 年，Nosé 提出了恒温分子动力学方法^[9]；1985 年，

Car 和 Parrinello 提出了基于第一性原理的分子动力学方法, 考虑电子的同时, 也考虑了原子核的运动^[10]。随着计算机软硬件和算法的迅速发展, 分子动力学方法也得到了长足的发展, 现已成为物理学、化学、材料科学、生物学与制药等科研和应用领域所必备的科学工具。

1.1.2 计算机模拟的应用

过去, 我们为了解决问题而引入近似, 但仍很难得到精确解; 现在, 计算机模拟可以利用统计力学的方法给出问题的精确结果, 这在某种意义上来说, 计算机模拟是可以验证理论准确性的。模拟也确实曾经利用积分方程等理论^[11]做过检验性的工作, 但结果与旧元胞理论^[12]一样差强人意。将计算机模拟的结果与实验结果进行对比, 就可以对模拟所采用的模型进行很好的验证, 如果模型是可信的, 那么模拟的结果有助于挖掘实验现象的内在意义, 甚至可以帮助预测体系的性质或新现象。模拟的这两个作用可以看作是连接模型、理论预测、实验结果三者之间的桥梁。图 1-1 清楚地表示出这种关系。正是由于模拟在其中起到了承上启下的作用, 我们形象地称之为“计算机实验”。

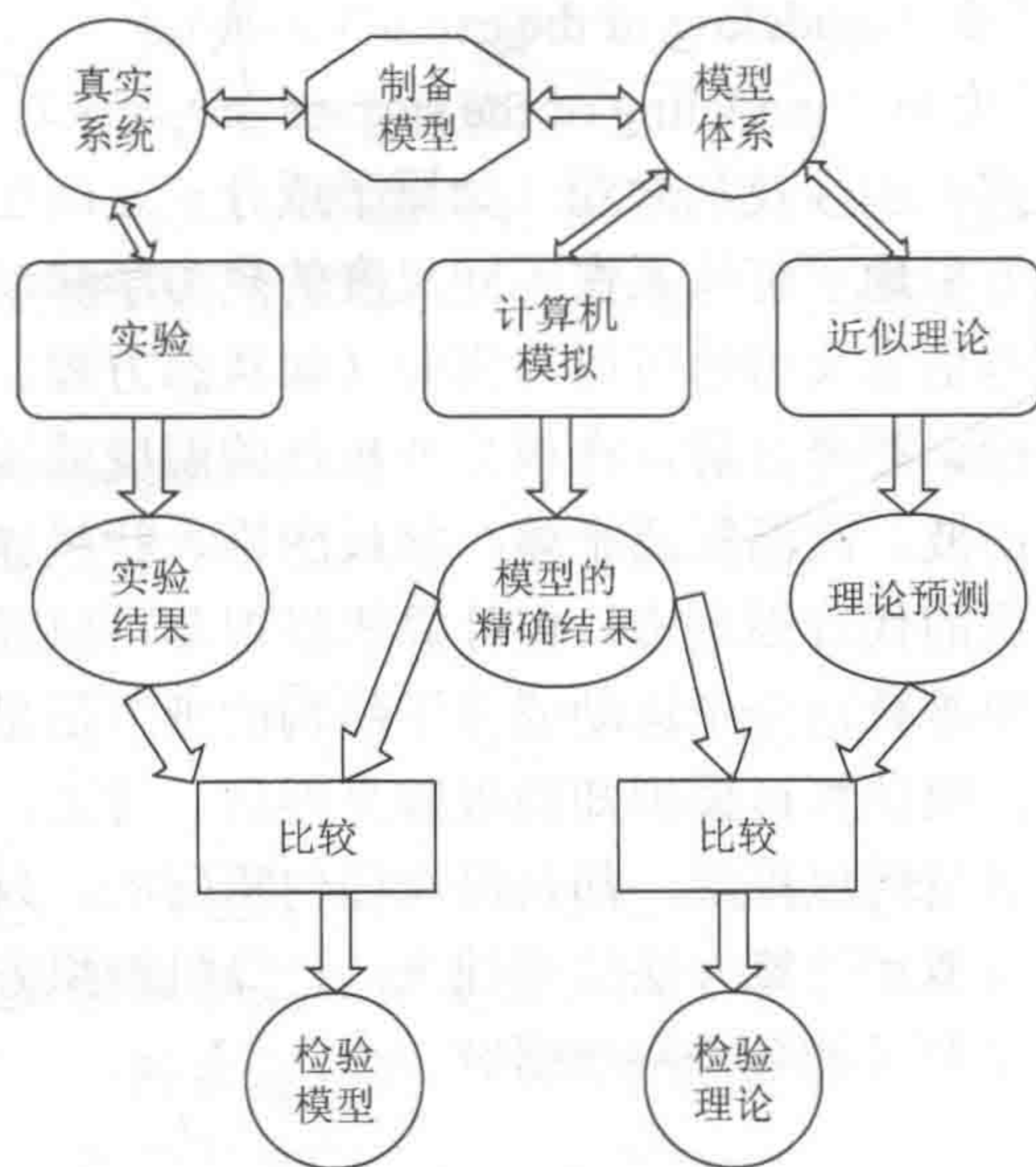


图 1-1 实验、理论和计算机模拟关系图

通过模拟和计算, 可获得以下信息:

- (1) 分子的能量和结构 (molecular energies and structures)。

- (2) 从经验参数得到的几何优化 (geometry optimization from an empirical parameters input)。
- (3) 过渡态的能量和结构 (energies and structures of transition state)。
- (4) 键能 (bond energy)。
- (5) 热力学性质和反应能 (thermodynamic properties and reaction energies)。
- (6) 分子轨道 (molecular orbital)。
- (7) 多极矩 (multipole moments)。
- (8) 原子电荷和静电势能 (atomic charges and electrostatic potential)。
- (9) 振动频率 (vibrational frequency)。
- (10) 红外和拉曼光谱 (IR and Raman spectra)。
- (11) 核磁共振 (NMR spectra)。
- (12) 圆二色光谱 (CD spectra)。
- (13) 磁性性质 (magnetic property)。
- (14) 极化率和超极化率 (polarizability and hyperpolarizability)。
- (15) 反应路径 (reaction pathway)。
- (16) 电子的电离势和质子的亲和势 (the ionization potential of electron and proton affinity)。
- (17) 激发态的模拟 (modeling of the excited state)。
- (18) 表面性质的模拟 (modeling of the surface property)。

计算机模拟的研究范围涉及从微观 (如原子或分子之间的相互作用、分子构型等) 到宏观, 为全方位地了解体系在不同尺度的热力学和动力学信息提供了很好的平台, 同时, 这些信息又恰恰可以与实验 (如状态方程、迁移速率、结构序参数等) 数据相互对应。截至目前, 在极高或极低的温度或压强等极限条件下发生的变化过程 (如冲击波、高温等离子体、核反应堆、行星体系) 很难通过实验手段来实现, 或者实现的代价很昂贵, 但计算机模拟却可以轻松且经济地办到。通常, 在实验条件下很难获得分子运动或分子结构的细节信息, 如多相催化、快速离子传导、酶反应, 但计算机模拟却能很容易得到。总之, 实验方法很难办到的大多数情形, 对计算机模拟来说, 却是没有任何障碍的。只要计算机的软硬件足够强大, 在合理的模型和计算方法的基础上, 计算机模拟方法可以实现小到分子尺度、大到银河系尺度^[13]的各类科学研究。

1.2 模 型

用于解释现象的科学方法包括假设 (hypothesis)、理论 (theory) 和定理 (law)。“假设”一般是基于已知的事实, 经过逻辑性的概括和总结之后得到的, 通过与已