

## 内 容 简 介

本书为《计算机化学化工丛书》之一。

本书介绍近年来飞速发展的令世人瞩目的分子模拟技术及其在高分子材料研究和设计中的应用。全书共十八章,第一章至第六章介绍分子模拟的基本原理和分子模拟中的五种有效方法——分子力场、分子力学方法、分子动力学方法、分子蒙特卡洛方法和介观模拟;第七章至十八章介绍分子模拟在材料研究和设计中的应用,包括:分子模拟软件模拟(MP)、分子识别与催化剂的选择性、催化剂活性的预报、高分子链构象态的跃迁、高分子链统计尺寸预报、高性能树脂的性能预报、高分子玻璃态的运动与玻璃化转变、高分子链的结晶行为、高分子的相容性、高分子受限链的熵与焓、高分子的构象弹性和分子光谱的预报。

本书介绍了分子模拟在材料研究和设计中的最新成果,不仅对各类从事高分子研究和设计的人员有重要的参考价值,而且对相关的科研人员、技术人员、研究生均有很高的参考价值。

本书还附有一张作者研制的分子模拟软件(MP1.0)的光盘。

### 图书在版编目(CIP)数据

分子模拟与高分子材料/杨小震著. —北京:科学出版社,2002  
(计算机化学化工丛书/许志宏主编)

ISBN 7-03-009606-1

I. 分… II. 杨… III. 计算机应用-高分子材料-设计 IV. TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 045756 号

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>

新蕾印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2002年6月第一版 开本:850×1168 1/32

2002年6月第一次印刷 印张:10 1/2

印数:1—3 000 字数:266 000

定价:35.00元(附光盘)

(如有印装质量问题,我社负责调换〈北燕〉)

## 《计算机化学化工丛书》序

化学化工是信息量特别大的一门学科。到 2000 年 4 月底,在 CAS 录的化学物质约 2400 万种,它们的各种性质加上多元体学的性质,可以说是一个无边无际的数据海洋。于是,化学数据库的建设就成为 20 世纪后 20 年国际上的一件大事。中国科学院从 1979 年开始建设化学数据库,迄今已经整整 20 年。其学院从 1979 年开始建设化学数据库,迄今已经整整 20 年。其间,多次得到国家和中国科学院的奖励。

长期以来,人们不仅希望能定性地掌握而且希望能定量地了解化学化工学科的规律,而计算机的能力及相关技术高速发展,正在帮助人们一步一步地实现着这个愿望。从理论化学的计算、谱图解析、化学计量学、化工过程模拟、热力学的复杂计算,都在计算机的帮助下得到了很大的发展。

上述基础工作为化学化工领域的工作者增加了很大的自由度:可以用计算机帮助对化合物的谱图解析,帮助选择合成路线,帮助进行药物分子设计,可以进行新过程、新技术的开发,可以进行大型工业装置的设计,可以对工厂的生产过程进行优化,……等等。

在改革开放的 20 年里,我们的计算机化学从无到有,形居了一支生机勃勃的研究队伍,也形成了一个很大的用户和读者群体。到 21 世纪,这个群体更需要有能力利用计算机帮助自己的工作,所以本套丛书中也包含一些计算机化学化工的教材,以利于化学化工本科生和研究生的培养和工程人员自学。

所以,我们希望通过本套丛书介绍一些解决问题的方法,帮助读者在遇到问题时,知道如何去解决问题。为此,要求作者在自己的著作中,要给出软件、数据的出处、网络地址或光盘。时代发展

得很快,仅做到这一点显然还是不够的。我们特别注意到近年来,Internet 网络的高速发展已经给我们的时代带来了巨大变化。到1999年7月,Internet 已经是一个连接5600多万节点的一个网络系统,它上面的文本信息已经超过600亿字节。这些信息一个最大的长处是时间的滞后最少,易于通过计算机获取。

如果能将科学数据库在网上的功能,由数据的存取扩大到运算、绘图、模拟等多方面,必将极大地推动科学数据库工作的发展和广泛使用。在21世纪,将逐步可以做到,人们在用户端将数据从库中取出,在服务器端程序系统上计算,结果以图形或多媒体方式输出到用户端。据了解,我们有些作者在自己的工作中已经能够在网上实现数据查询、计算、绘图、三维图形显示等。

进入21世纪,Internet 网络系统的应用将更加普及,Internet 网络的客户/服务器的应用将进入千家万户,进入教室和办公室的各个角落。所以,如果能将科学数据库和计算程序库在网络服务器上实现,那么它的普及应用,将会随着计算机网络的推广而推广。

如果有的作者,目前仅能给出单机版本的软件,也欢迎他们能再作一点工作,很快能达到上网服务的目的。相信进入21世纪不久,在放户上人们就有可能逐步享受到多种媒体的全方位的科学信息的服务。

这套丛书是我国多位化学化工学科的专家、教授、学者多年辛勤劳动的成果,也是科学出版社、国家自然科学基金委员会优秀研究成果专著出版基金和中国科学院科学出版社基金大力支持的产物,希望它的出版能促进我国21世纪计算机化学化工学科的发展,并有助于相关学科发展。

《计算机化学化工丛书》编委会

2000年5月

## 前 言

人类改造大自然的方法是随着社会物质基础的不断发展而发展的。我们不能想像,在今天修铁路遇到一座山时,我们会用愚公移山的办法一锹一镐地慢慢挖。在飞速发展的 21 世纪,人们对新材料的需求日新月异的变化,占领新材料市场的国际竞争日趋激烈,我国高分子材料的发展显然不能够排除近年来备受青睐的计算机模拟方法,而仅仅采用传统的经验指导的实验方法。计算机模拟既不是实验方法也不是理论方法。它是在实验的基础上,通过基本原理,构筑起一套模型与算法,从而计算出合理的分子结构与分子行为。该结果是可以从实验中观测到的,尽管有一些结果目前尚未观测到或还无法观测到。因此,计算机模拟能够预报分子结构与分子行为。在 20 世纪 80 年代初,傅亨先生等积极举办分子力学的研讨班。从 20 世纪 90 年代初以来,我国的计算机模拟在高分子领域的研究与发展,受到国家自然科学基金委与国家高新技术发展计划的支持,在中国科学院与一些高等院校陆续发展起来。从 1997 年召开的全国高分子材料计算机模拟讲习班(成都)的情况来看,从微观、介观到宏观各个层次,国内都有专家在开拓该领域的研究,覆盖了高分子物理的基础、高分子材料加工与高分子材料分子设计等领域。

我的课题组一直从事材料微观的计算机模拟,或者说是“分子模拟”(molecular modelling),就是从原子-分子水平上模拟分子体系的结构与性能。由于分子模拟得到的结构可以与光谱实验上得到的结构数据相对照,所以与其他层次的模拟相比,分子模拟与化学家的知识关联最紧密。尽管分子模拟不可能告诉我们一切,但是已经能够给我们许多帮助。我们的工作主要围绕着发展模拟方法,推动高分子理论的发展与高分子材料设计方法的发展。本书

综述了我们近来研究工作的一些进展,并对我们发展的 MP1 分子模拟软件作了详细的说明,还附带一张该软件的压缩文件的光盘。

由于水平和学识所限,难免有不妥甚至谬误之处,恳请读者不吝赐教。

杨小震

2001 年 2 月于北京

# 《计算机化学化工丛书》

编 委 会

主 编 许志宏

副主编 杨小震

编 委 (以姓氏笔画为序)

马沛生	王淀佐	王 夔	许 禄
李 科	来鲁华	陈丙珍	陈冀胜
陈凯先	陈念贻	陈敏伯	陈维明
杨友麒	严新建	林少凡	郑崇直
周家驹	胡鑫尧	俞汝勤	郭传杰
郭 力	袁身刚	麻德贤	惠永正
潘忠孝			

# 目 录

<b>第一章 分子模拟概论</b> .....	1
1.1 新领域 .....	1
1.2 原子水平的模拟 .....	2
1.3 计算机实验 .....	4
1.4 检验理论筛选实验 .....	7
1.5 第三种科学研究的方法.....	10
<b>第二章 分子力场</b> .....	12
2.1 振动光谱与力常数.....	12
2.2 内坐标.....	13
2.3 光谱力常数力场.....	14
2.4 经验势函数力场.....	17
2.4.1 DREIDING 力场 .....	18
2.4.2 UNIVERSAL 力场 .....	22
2.4.3 COMPASS 力场 .....	27
2.5 电荷平衡法.....	31
2.5.1 电荷依赖于原子能量 .....	32
2.5.2 静电平衡.....	33
2.5.3 交叠校正.....	35
2.5.4 QEq 计算结果比较 .....	36
参考文献 .....	36
<b>第三章 分子力学方法</b> .....	38
3.1 基本原理.....	38
3.2 结构优化方向.....	40
3.3 体系边界.....	42
3.3.1 周期边界.....	43

3.3.2 非周期边界 .....	43
3.4 体系的压强 .....	45
参考文献 .....	46
<b>第四章 分子动力学方法 .....</b>	<b>47</b>
4.1 基本原理 .....	47
4.2 数值算法 .....	49
4.2.1 标准 Verlet 算法 .....	49
4.2.2 Summed Verlet 算法 .....	50
4.3 抽样统计与宏观性质 .....	51
4.4 统计系综的实现 .....	54
4.4.1 等温统计 .....	55
4.4.2 等压统计 .....	56
4.5 体系的外力场 .....	58
参考文献 .....	59
<b>第五章 分子蒙特卡洛法 .....</b>	<b>60</b>
5.1 真实分子蒙特卡洛法 .....	61
5.1.1 简单抽样方法 .....	64
5.1.2 有偏抽样方法 .....	66
5.2 旋转异构态蒙特卡洛法 .....	69
5.2.1 旋转异构态模型 .....	70
5.2.2 旋转异构态-蒙特卡洛方法 .....	75
5.2.3 旋转异构态模型与平均键构象 .....	76
5.2.4 条件概率和先验概率的计算方法 .....	77
参考文献 .....	82
<b>第六章 介观尺度模拟 .....</b>	<b>85</b>
6.1 介观尺度的计算机模拟 .....	86
6.2 动态平均场密度泛函法 .....	87
6.2.1 原理 .....	87
6.2.2 数值计算 .....	91
6.3 软粒子动力学法 .....	92



6.3.1	原理	93
6.3.2	应用	99
	参考文献	100
<b>第七章</b>	<b>分子模拟软件(MP)</b>	<b>101</b>
7.1	概述	101
7.1.1	“分子的性质”	101
7.1.2	软件的概况	102
7.1.3	软件的安装	103
7.2	软件的功能	103
7.2.1	主窗口	103
7.2.2	图形窗口	104
7.2.3	按钮窗口	105
7.2.4	菜单窗口	106
7.3	文件与分子结构	113
7.3.1	存取分子结构文件	113
7.3.2	结构显示功能	113
7.3.3	构造一个分子	115
7.3.4	构造一个多分子体系	119
7.3.5	删除部分分子片段	119
7.3.6	分子结构文件的格式	119
7.4	计算方法	120
7.4.1	分子力学	120
7.4.2	分子动力学	123
7.4.3	构象能量	124
7.4.4	量子力学	127
7.5	分析方法	128
7.5.1	文件信息	128
7.5.2	分子力学计算结果	128
7.5.3	动画显示	128
7.5.4	几何测量	131

<b>第八章 分子识别与催化剂的选择性</b> .....	132
8.1 分子识别手性六螺烯 .....	132
8.1.1 高分子拆分子 .....	133
8.1.2 不同的分子间相互作用 .....	135
8.2 不对称催化反应的分子模拟 .....	137
8.2.1 模型的建立 .....	138
8.2.2 修饰剂在足够大铂金属平面上的识别作用 .....	138
8.2.3 修饰剂在铂金属簇上的识别作用 .....	141
8.3 茂金属催化丙烯聚合的头尾选择性 .....	143
8.3.1 计算机实验 .....	146
8.3.2 计算结果及讨论 .....	148
参考文献.....	151
<b>第九章 催化剂活性的预报</b> .....	154
9.1 中心金属的净电荷 .....	154
9.2 受限几何催化剂 .....	154
9.2.1 分子结构模拟的方法 .....	156
9.2.2 分子结构的实验数据 .....	157
9.2.3 $QE_q$ 电荷与 CGM 的活性 .....	159
9.3 不同硅桥联茚基全同立构聚丙烯金属茂催化剂 ..	160
9.3.1 分子模拟方法 .....	161
9.3.2 催化剂设计原理 .....	162
9.3.3 催化剂的结构和电荷 .....	163
9.3.4 催化剂的活性 .....	164
9.3.5 催化剂的立构选择性 .....	165
9.4 超支化催化剂 .....	166
9.4.1 研究对象 .....	167
9.4.2 分子模型及计算方法 .....	167
9.4.3 分子力场的合理性 .....	169
9.4.4 Fz 系列的活性 .....	169
9.4.5 G 系列的活性 .....	170

9.5 非桥联钨茂催化剂的温度效应 .....	171
9.5.1 催化剂构象态的搜索 .....	172
9.5.2 催化剂构象态的动态行为 .....	177
9.5.3 实验结果及讨论 .....	181
参考文献 .....	184
<b>第十章 高分子链构象态的跃迁</b> .....	188
10.1 低能量通道及侧基的协同取向行为 .....	189
10.2 聚甲基丙烯酸三苯甲基酯螺旋分子链的构象态 跃迁 .....	191
10.3 高分子构象态跃迁机理 .....	193
参考文献 .....	198
<b>第十一章 高分子链的局部构象与统计尺寸的预报</b> .....	199
11.1 侧基取向模型 .....	199
11.2 聚丙烯酰胺 .....	201
11.3 聚(3-乙基噻吩) .....	202
参考文献 .....	207
<b>第十二章 高性能树脂的性能预报</b> .....	209
12.1 高分子晶体结构的模拟 .....	210
12.2 力学性质的模拟 .....	216
参考文献 .....	219
<b>第十三章 高分子玻璃态的运动与玻璃化转变</b> .....	220
13.1 聚合物玻璃态的分子运动从单键到多键单元 的特征 .....	220
13.2 聚合物在玻璃化转变前后的构象态跃迁行为 .....	225
13.3 高玻璃化转变温度材料的估算 .....	230
参考文献 .....	232
<b>第十四章 高分子链的结晶行为</b> .....	234
14.1 模拟方法和模型 .....	235
14.2 聚乙烯链在结晶过程中形态的变化 .....	236
14.3 结晶过程中体系的能量变化 .....	242

14.4	单链的内聚阶段和本体的晶体熔融过程	247
14.5	结晶过程中回转半径的变化	248
14.6	片晶的扭动	249
	参考文献	250
<b>第十五章</b>	<b>聚合物的共混</b>	<b>252</b>
15.1	热力学基础	252
15.2	描述聚合物溶液的理论	254
15.3	描述聚合物共混的理论	256
15.4	模拟分子间相互作用参数	258
	参考文献	259
<b>第十六章</b>	<b>高分子受限链的熵与焓</b>	<b>261</b>
16.1	RIS 蒙特卡洛法	261
16.2	单分子链的玻璃态	261
16.2.1	受限链模型	263
16.2.2	分子链的生成	264
16.2.3	取样方法和样本数的确定	265
16.2.4	分子链的构象能量与 DSC 实验结果	266
16.3	高分子的链构象分布	271
16.3.1	复杂的高分子链构象问题	271
16.3.2	末端距与构象能	272
16.3.3	高分子链空间构象分布的复杂性	277
	参考文献	278
<b>第十七章</b>	<b>高分子的构象弹性</b>	<b>279</b>
17.1	构象弹性的原理	280
17.2	构象弹性的理想形变行为	282
17.3	链构象态分布函数	286
17.4	形变中的自由能	287
17.5	简单拉伸	288
17.6	橡胶大形变的物理	290
17.7	化学结构对形变的影响	291

17.8	内能项弹性力	292
17.9	聚合物的构象弹性的理论张力	293
17.10	温度依赖性	294
	参考文献	295
<b>第十八章</b>	<b>分子光谱的预报</b>	<b>297</b>
18.1	从分子动力学到振动光谱	298
18.1.1	“内坐标相关法”基本原理	300
18.1.2	内坐标相关法的应用	302
18.2	高分子液态拉曼光谱的模拟	306
18.2.1	计算方法	307
18.2.2	聚氧乙烯的构象分布	308
18.2.3	聚乳酸的柔顺性	311
	参考文献	316

# 第一章 分子模拟概论

## 1.1 新 领 域

计算机模拟在高分子领域的应用从 20 世纪 60 年代至今已发展到了一个崭新的阶段<sup>[1,2]</sup>。这个新阶段的特点是,计算机模拟不仅能提供定性的描述,而且能模拟出高分子材料的一些结构与性能的定量的结果;计算机模拟不再仅仅是理论物理学家手中的武器,它也已经逐步成为实验化学家与实验物理学家必不可少的工具。这个新阶段出现于 20 世纪 90 年代初,是基于 3 个方面的发展:分子力场的发展、模拟分子体系算法的发展和计算机硬件软件的发展。

分子力场的发展,主要是从仅能够描述一些简单的高分子体系(如聚乙烯)的分子力场发展到能够模拟大多数高分子体系的分子力场。该发展使化学上不同的高分子的结构与性能能够被描述出来,使计算机模拟从不便区别化学特征的理论物理研究小组走到了能在化学上区别的高分子材料的分子设计实验室。该发展使一种新的方法脱颖而出,它区别于用立方格或金刚石格子的棱边组成高分子链的模拟方法,该法可称作“分子模拟法”。

模拟分子体系算法的发展,主要是从描述简单的非真实分子体系的算法发展到能够描述复杂的真实分子体系的算法。该发展使我们不单能计算绝对温度为零的真空中的孤立分子(如量子力学计算的),绝对温度为零的分子体系(如分子力学计算的),而且还能计算任何温度下的分子体系的结构与性质。该发展使我们克服了用蒙特卡洛法仅能够描述不同温度下分子结构的特征,却不能描述随温度变化而引起体系宏观物理性质的变化中分子结构的变化过程。该发展使我们不但能够模拟静态的分子体系,而且能

够模拟分子在不同物理相态的运动行为。

计算机硬件软件的发展,主要是计算机的速度快到能够模拟真实分子体系而价格便宜到一般实验室可以购买;分子模拟法的软件具有方便的操作界面(如几乎不用键盘操作),并且商品化了。解决各种物理问题的软件像实验仪器一样,分门别类,有发展成为“计算机实验仪器”的趋势。

分子模拟的方法中主要有4种:量子力学方法,分子力学方法,分子动力学方法和分子蒙特卡洛(蒙特卡洛)方法。其中,用量子力学可以描述电子结构的变化,而分子力学可以描述基态原子结构的变化。这两种方法,严格地讲,描述的是绝对零度的分子结构。用分子动力学可以描述各种温度的平均结构,结构的物理变化过程。分子的蒙特卡洛方法通过玻尔兹曼因子的引入能够描述各种温度的平均结构。就获取某种状态的统计平均结构这一点而言,分子的蒙特卡洛方法往往比分子动力学方法更有效。当研究短时间尺度的动力学过程时,分子动力学具有不可替代的优势。

## 1.2 原子水平的模拟

分子模拟法是用计算机以原子水平的分子模型来模拟分子的

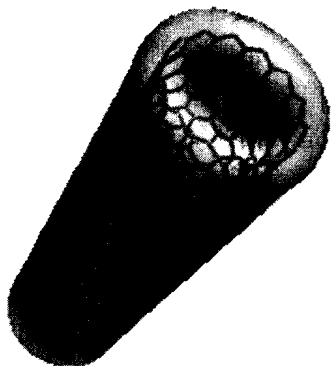


图 1.2.1 碳纳米管的空间结构与范德华半径描述的管的外形

结构与行为,进而模拟分子体系的各种物理与化学性质。分子模拟法不但可以模拟分子的静态结构,也可以模拟分子的动态行为(如分子链的弯曲运动、分子间氢键的缔合与解缔行为、分子在表面的吸附行为、分子的扩散等)。该法能使一般的实验化学家,实验物理学家方便地使用分子模拟方法,在屏幕上看到分子的运动像电影画面一样幅幅逼真。

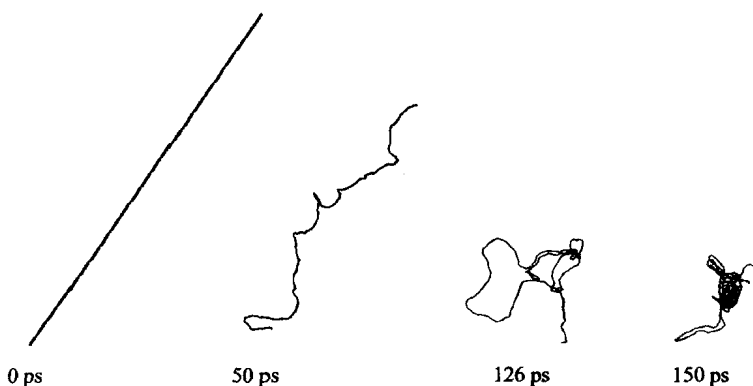


图 1.2.2 分子动力学描述的聚乙烯分子链的凝聚行为  
 图中的时间单位是皮秒( $10^{-12}$ s)

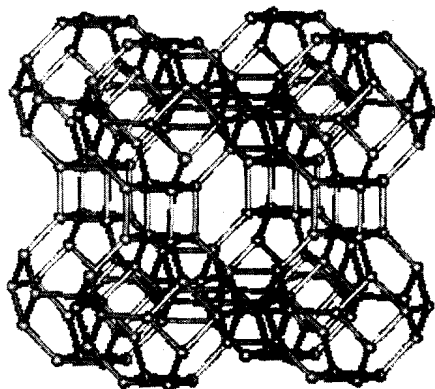


图 1.2.3 由硅原子组成的分子筛的空间结构

分子模拟法集现代计算化学之大成,包括量子力学法、蒙特卡罗法、分子力学法及分子动力学法。其中,分子动态法具有其他方法所没有的特点,即有“动能”项及分子结构的变化做为时间的函数。不像一般量子力学、分子力学与蒙特卡罗法仅用势能项描述



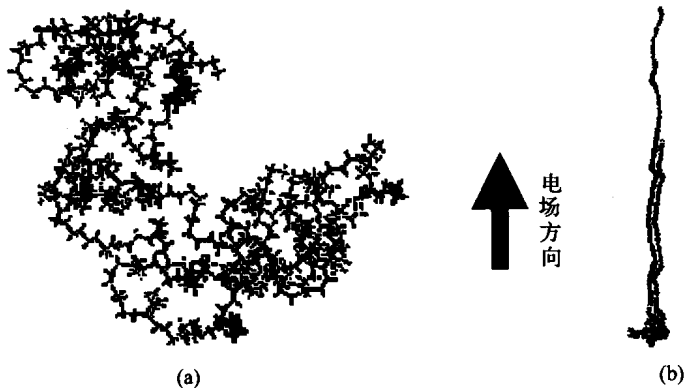


图 1.2.4 聚乙烯分子链在电场下的取向行为(a)→(b)

分子体系。往往描述的是真空状态、绝对温度为零的分子结构。由于动能是温度的函数,该法能够模拟各种温度下的多分子体系。这对于计算有温度效应与时间效应的玻璃化转变、结晶过程、输运过程、膨胀过程、弛豫过程以及在外力场中的形变过程等是非常重要的。

### 1.3 计算机实验

由于没有近似(除力场的函数与参数是从实验中得到的之外)而遵从严格的物理定律,分子模拟法也被称做“计算机实验”方法。一方面,它可以用来模拟、研究现代物理实验方法尚难以为计的物理现象与物理过程,如分子在各种表面上的动态行为、玻璃态的分子结构、分子运动的特征、化学上不同的高分子链聚集结构的稳定性及力学过程等,从而发展新的理论;另一方面,它可以用来缩短新材料研制的周期,降低开发成本。在屏幕上设计出化学上或拓扑上不同的分子,通过分子模拟预报出新分子各种稳定的聚集结构,进而预报它们应具有的物理化学性质,筛选新材料的设计方案。

分子模拟法不但可以模拟分子体系中的物理问题,也可以模