

# 有机材料的分子模拟模型(II):模拟元胞的构建

曾凡林<sup>1,2</sup>, 孙毅<sup>1</sup>, 周玉<sup>2</sup>

(1. 哈尔滨工业大学 航天科学与力学系, 哈尔滨 150001;

2. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001, zengfanlin@hit.edu.cn)

**摘要:**为了解决有机物分子模拟中的模型问题,提出一种有机材料元胞模型的构建方法.在应用“随机行走”法和“定向行走”法构建有机材料单分子链模型的基础上,基于将分子链均匀分配于元胞内部的思想,建立了构建有机材料元胞模型的方法.通过该方法可以构建适用于周期性边界条件的立方元胞模型和具有自由表面的纳米薄膜模型.通过两个典型实例并与其他方法结果的对比证明了该方法简单方便并且是行之有效的.

**关键词:**有机物;分子模拟;模型;元胞;自由表面

**中图分类号:** O631

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0367-6234(2010)02-0242-07

## Molecular simulation models for organic materials (II): A simulation cell

ZENG Fan-lin<sup>1,2</sup>, SUN Yi<sup>1</sup>, ZHOU Yu<sup>2</sup>

(1. Dept. of Astronautic Science and Mechanics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; 2. School of Material Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China, zengfanlin@hit.edu.cn)

**Abstract:** In order to get the simulation models of organic materials in the molecular simulations, based on the model establishment of a single molecular chain using methods of “random walk” and “directional walk”, a method to build the simulation cell of organic materials in molecular simulations is brought forward by adopting the principle of uniform distribution of all molecular chains in the whole cell. Then the cubic simulation cell with periodic boundary conditions and the nano thin film with free surfaces can be built by using this method simply. Two representative examples and the comparison of the obtained results with those obtained by other methods show that the proposed method is simple, convenient and reliable.

**Key words:** organic materials; molecular simulations; simulation models; cell; free surface

应用分子模拟研究材料的各种性能及行为,模型是需要解决的首要问题.对于一般的晶体材料来说,可以比较容易地建立其模拟模型.但是对于具有无定型分子结构的有机材料来说,问题要复杂的多.首先,就单个分子链来说,除了分子链

的结构可以有多种构象以外,链上的原子与原子之间的相对位置也存在多种情况且多个原子相互影响.其次,对于一个包含有多个分子链的元胞模型来说,分子链间的空间相对位置和各自拓扑构型都存在多种情况而且难以确定.正因为有机物的分子模拟中存在这样的特殊性,所以其模型的构建就显得非常重要,模型建立得成功与否,对最终的模拟结果会产生决定性的影响.在此前已就如何建立有机材料的单分子模型作了论述<sup>[1]</sup>.对于高分子材料元胞模型的构建, Rigby、Theodorou 和 Meirovitch 等人都给出了一些方法<sup>[2-4]</sup>.本文给出一种简单有效的方法.模拟元胞一般包含两种情况:1)在各个方向均适用于周期性边界条件的立方体模型;2)在某些表面为自由表面,在

收稿日期: 2008-05-09.

基金项目: 黑龙江省自然科学基金资助项目(A2007-10);哈尔滨工业大学优秀青年教师培养计划资助项目(HITQNJ52007002);黑龙江省博士后基金资助项目(LBH-Z07151);黑龙江省科技厅国际合作资助项目(WC03112);高校博士点基金资助项目(20070213054).

作者简介: 曾凡林(1978—),男,讲师;

孙毅(1961—),男,教授,博士生导师;

周玉(1954—),男,教授,中国工程院院士.

其他方向适用于周期性边界条件的纳米薄膜模型。

## 1 适用于周期性边界条件的元胞模型

周期性边界条件是在分子模拟中应用最为广泛的一种边界条件.应用计算机来进行分子模拟研究,受制于计算机的处理速度和内存容量,目前所能研究的模型其极限规模为数千万原子,而一般的微型机群仅能处理数十万至数百万原子.如此的原子规模相对于宏观物体来说显然太过渺小.为了与宏观尺度相对应,人们通常给模型加上周期性边界条件,让模型在各个方向无限扩展,从而达到通过对少量原子的模拟来研究材料宏观性质的目的.这些性质包括各种统计意义上的物理和化学性质,比如力学性质、热学性质、流动性、相变、共混性、气液相平衡等.最常见的元胞模型为各边长相等的立方模型.对于单晶材料来说,构建立方元胞模型只需将基本晶格按照晶格参数沿着3个笛卡尔坐标方向周期扩展即可;对于多晶材料来说,通过 Voronoi 方法可以得到元胞模型.在此前介绍了用“随机行走”法来构建具有开环结构的有机分子模型;用“定向行走”法来构建闭环结构的有机分子模型;用两者结合的方法来构建具有以上两种结构的有机分子模型.本文在此基础上来构建适用于周期性边界条件的有机材料元胞模型.

基于一种将所有的分子均匀地分布于模拟元胞内的思想,来讨论建立元胞模型.虽然对单个分子来说,其空间拓扑构型可以有多种多样(“无定形”),但是从材料的整体来看,其原子的空间分布基本上是均匀的.假设每个分子所占据的空间相等,那么将分子均匀分布于元胞内其实就是一个将元胞空间分成形状相同大小相等的若干等份的问题.要满足这样的条件,除了某些特殊情况(即  $\log_2 n$  为正数,  $n$  为分子数)外,基本上是不可能的.最现实的情况是假设每个分子都占据相等大小的球形空间,即在一立方体里面装有  $n$  个(分子数)大小相等的球.本文采用一种近似的方法来达到将所有分子尽量均匀地分布于元胞内的目的.如果假设每个分子所占据的空间大小基本相等,但形状可以有所不同(与分子的空间拓扑结构不同相对应),那么就可以相对容易地将立方体分成体积近似相等的若干份.如果每一份空间平均只被一个分子占据,就基本上能够实现所有分子在元胞内的均匀分布.基于这种思想,可以将所有的分子分成若干组,并且满足两条规则:1)每组分子个数相近;2)每组所包含的分子个数与所分组数相

近.例如15个分子可以分成4、4、3.按照所分成的组数将元胞分成对应的若干层,每一组分子放进对应的层里面,层厚与该组分子数相对应.这样能保证在元胞的各个方向都有近似的分子数密度.图1是一个将10个分子进行分配的示意图.首先将10个分子分成3组,每组分子数分别为4、4、3,将立方体分成3层,层厚比例为4:4:3,然后按照各组分子数均匀地分配各层空间.

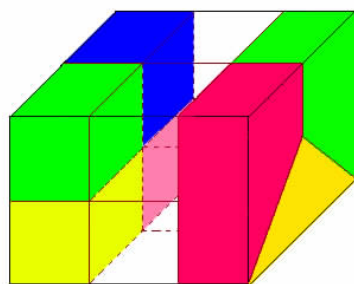


图1 分子空间单元分配示意图

上述只是分配了各分子在元胞内的初始空间单元,分子的具体位置及构型还需要在分子“生长”过程中来确定.在经过了结构优化和动力学模拟之后,这种近似处理所带来的影响完全可以消除.可以选择每一个空间单元的几何中心作为分子链的“生长”起点,按照文献[1]的方法来生成各个分子链.构建一个适用于周期性边界条件的立方元胞模型具体步骤为:

1) 计算所模拟物质单个分子的分子量,并确定所要构建的目标元胞的大小.

2) 依据目标元胞的大小以及材料的密度,计算元胞内所应该包含的分子个数.一般来说,结果不会为整数,需取整后重新计算目标元胞的大小.

3) 按照近似分配方法分配每个分子在元胞内的空间单元.

4) 以每个空间单元的几何中心为起点,按照文献[1]所述方法依次构建各个分子链.

5) 输出结果,观察元胞内分子的分布情况,如果有明显的分子聚集现象,重复第4)步.

**例1** 构建一个边长为  $30 \text{ \AA}$  左右的正一百烷的周期性元胞模型.首先由正一百烷的分子量及密度(约为  $0.8 \text{ g/cm}^3$ )计算出边长为  $30 \text{ \AA}$  的立方模型里包含有 9.3 个分子,取整后为 10;重新计算的元胞边长为  $30.78 \text{ \AA}$ ;将 10 个分子分成 4、3、3 三组,元胞空间分成厚度比为 4:3:3 的三层,第一层平均分成 4 份,第二、三层均平均分成 3 份(分配方法如图 1 所示);按照第 4)步依次生成各个分子.最终形成的正一百烷元胞模型如图

2(a)所示(均为  $xy$  平面视图).

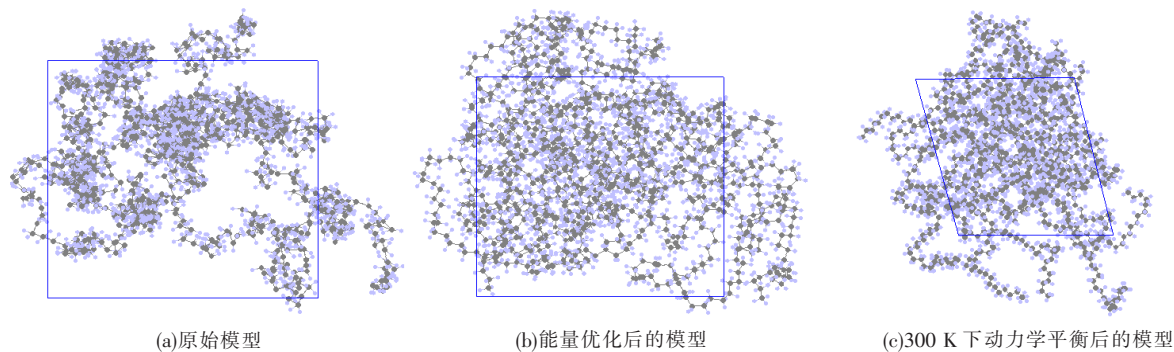


图 2 正一百烷元胞模型

运用 Compass 分子力场<sup>[5-6]</sup>, L-BFGS 优化方法<sup>[7-8]</sup>对所构建的模型进行结构与能量优化. Compass 分子力场的能量表达式分为键合项和非键合项两部分.

$$\begin{aligned}
 E_{\text{total}} = & E_b + E_\theta + E_\phi + E_\chi + E_{\text{cross}} = \\
 & \sum_b [k_2(b - b_0)^2 + k_3(b - b_0)^3 + k_4(b - b_0)^4] + \\
 & \sum_\theta [k_2(\theta - \theta_0)^2 + k_3(\theta - \theta_0)^3 + k_4(\theta - \theta_0)^4] + \\
 & \sum_\phi [k_1(1 - \cos\phi) + k_2(1 - \cos 2\phi) + \\
 & k_3(1 - \cos 3\phi)] + \sum_\chi k_2\chi^2 + \\
 & \sum_{b,b'} k(b - b_0)(b' - b'_0) + \sum_{b,\theta} k(b - b_0)(\theta - \theta_0) + \\
 & \sum_{b,\phi} (b - b_0)[k_1\cos\phi + k_2\cos 2\phi + k_3\cos 3\phi] + \\
 & \sum_{\theta,\phi} (\theta - \theta_0)[k_1\cos\phi + k_2\cos 2\phi + k_3\cos 3\phi] + \\
 & \sum_{\theta',\theta} k(\theta' - \theta'_0)(\theta - \theta_0) + \\
 & \sum_{\theta,\phi} k(\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0)\cos\phi. \quad (1)
 \end{aligned}$$

式中:  $E_b, E_\theta, E_\phi, E_\chi, E_{\text{cross}}$  分别为原子间的键伸缩能, 键角弯曲能, 二面角扭转能, 键角面外弯曲能及它们之间的相互耦合能.  $b, \theta, \phi, \chi$  分别为原子间键长, 键角, 键扭转角, 键角面外弯角的大小.  $b_0, \theta_0$  分别为原子间键长, 键角的平衡值.  $b', b'_0, \theta', \theta'_0$  分别为耦合情况下原子间的键长, 键角及其平衡值.  $k, k_1, k_2, k_3, k_4$  分别为参数, 不同的共价键体系有不同的参数来描述, 且在不同的项中有不同的值.

非键合项包括范德华能  $E_{\text{vdw}}$  和静电能  $E_{\text{elec}}$ , 分别用来计算同一分子链上间距为两个或两个以上的原子之间或不同分子链上的原子之间的相互作用.

$$E_{\text{vdw}} = \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} \left[ 2 \left( \frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^9 - 3 \left( \frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^6 \right]. \quad (2)$$

$$E_{\text{elec}} = \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}. \quad (3)$$

式中:  $r_{ij}^0, r_{ij}, \varepsilon_{ij}$  分别为两非键合原子之间的当前距离, 平衡距离及电磁参数.

$$\begin{aligned}
 r_{ij}^0 &= \left( \frac{(r_i^0)^6 + (r_j^0)^6}{2} \right)^{1/6}, \\
 \varepsilon_{ij} &= 2 \sqrt{\varepsilon_i \cdot \varepsilon_j} \left( \frac{(r_i^0)^3 \cdot (r_j^0)^3}{(r_i^0)^6 \cdot (r_j^0)^6} \right). \quad (4)
 \end{aligned}$$

式中:  $r_i^0, r_j^0, \varepsilon_i, \varepsilon_j$  分别为同种原子对之间的平衡距离和电磁参数. 静电相互作用通过原子剩余电荷来描述.  $\delta_{ij}$  为原子  $j$  对原子  $i$  的剩余电荷. 原子  $i$  的剩余电荷是所有与其成键的键增量  $\delta_{ij}$  的总和为

$$q_i = \sum_j \delta_{ij}. \quad (5)$$

为了简便起见, 本文忽略交叉项的影响, 即式(1)中的后四项不被考虑. 正一百烷的 Compass 分子力场参数如表 1 所示, 因为此处键角面外弯曲能为 0, 故对应参数没有列出.

应用周期性边界条件对所构建的元胞模型进行优化. 静电势能采用 Ewald 方法计算, 截断半径取 15 Å, 范德华势取截断半径为 10 Å. 优化后的结果如图 2(b) 所示. 优化前后模型的键长、键角及二面角分布情况分别如图 3、图 4 和图 5 所示. 从图 3 可见, 优化前后键长分布的变化不大, 这是因为在采用“随机行走”法生成正一百烷分子链时, C—C 键和 C—H 键的键长是给定的, 并且与理论值相当. 这也说明优化后的结果是合理的. 图 4 的键角分布显示在优化之前, 键角在  $0^\circ \sim 180^\circ$  都有分布; 但是在优化后, 所有的键角都集中在  $110^\circ$  左右, 这与正一百烷分子中 C—C—C 键角  $114.6^\circ$ 、H—C—H 键角  $106.7^\circ$ 、H—C—C 键角  $110.4^\circ$  的实验值相吻合. 图 5 的二面扭转角分布显示在优化之前, 所有的二面角几乎呈均匀分布状态; 而在优化之后几乎所有的二面角都集中在  $60^\circ$  和  $180^\circ$  附近, 这表明分子结构处于顺式构型 (gauch) 或反式构型 (trans) 这两种能量较低的状态. 从图 3 ~ 图 5 可以看出, 通过建立的元胞模

型,可以很容易地得到其能量最小结构,并且与实际结果相吻合.

表1 正一百烷的 Compass 分子力场参数

| $E_b$ | $b_0/\text{\AA}$ | $k_2/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\text{\AA}^{-2})$ | $k_3/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\text{\AA}^{-3})$ | $k_4/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\text{\AA}^{-4})$ |
|-------|------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| C—C   | 1.530 0          | 299.670 0                                              | -501.770 0                                             | 679.810 0                                              |
| C—H   | 1.101 0          | 345.000 0                                              | -691.890 0                                             | 844.600 0                                              |

| $E_\theta$ | $\theta_0/(^{\circ})$ | $k_2/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\text{rad}^{-2})$ | $k_3/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\text{rad}^{-3})$ | $k_4/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\text{rad}^{-4})$ |
|------------|-----------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| C—C—C      | 112.670 0             | 39.516 0                                               | -7.443 0                                               | -9.558 3                                               |
| C—C—H      | 110.770 0             | 41.453 0                                               | -10.604 0                                              | 5.129 0                                                |
| H—C—H      | 107.660 0             | 39.641 0                                               | -12.921 0                                              | -2.431 8                                               |

| $E_\phi$ | $k_1/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$ | $k_2/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$ | $k_3/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$ |
|----------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
| C—C—C—C  | 0.000 0                                 | 0.051 4                                 | -0.143 0                                |
| C—C—C—H  | 0.000 0                                 | 0.031 6                                 | -0.168 1                                |
| H—C—C—H  | -0.143 0                                | 0.061 7                                 | -0.153 0                                |

| $E_{\text{vdW}}$ | $r^0/\text{\AA}$ | $\varepsilon/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$ | $E_{\text{elec}}$ | $\delta_{ij}/e$ |
|------------------|------------------|-------------------------------------------------|-------------------|-----------------|
| C                | 3.854 0          | 0.062 0                                         | C—H               | -0.053 0        |
| H                | 2.878 0          | 0.023 0                                         | H—C               | 0.053 0         |

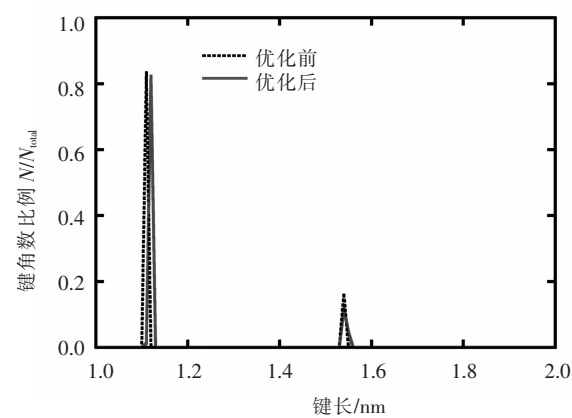


图3 优化前后的键长分布

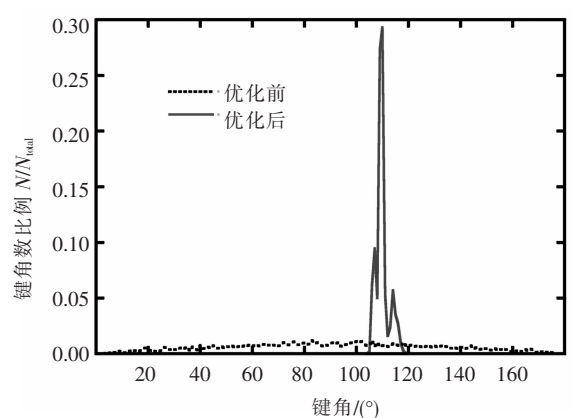


图4 优化前后的键角分布

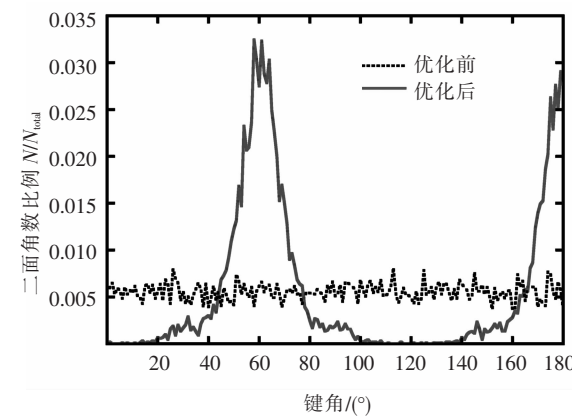


图5 优化前后的二面角分布

将优化后的模型在 300 K,1atm 的 NPT 系综下进行 10 万步的动力学模拟,步长取 1 fs. 温度采用 Nosé-Hoover<sup>[9-10]</sup>方法来控制,压力采用 Parrinello-Rahman<sup>[11]</sup>等应力法来控制,运动方程的求解采用速度-Verlet<sup>[12]</sup>积分算法. 运行结果每5 000 步存储一次,图 2(c)是最终得到的结构. 图 6 是整个动力学模拟过程中正一百烷的密度变化曲线. 从图 6 中可以看出,密度最后趋近于 0.83 g/cm<sup>3</sup>,这与 Fisher 所给出的方法<sup>[13]</sup>所预测的结果(0.834 g/cm<sup>3</sup>)相当接近. 从这些结果来看,用本文方法所建立的模型能够正确描述材料的性质,具有一定的可行性.

对于分子数为 8、64 等这类为 8<sup>n</sup> 的元胞模型,构建相对容易. 因为在这种情况下可以将立方体按照分子数分成大小相等且形状相同的空间单元,这样在每个单元里面“生长”的分子可以达到分子在整个元胞内的初始均匀分布.

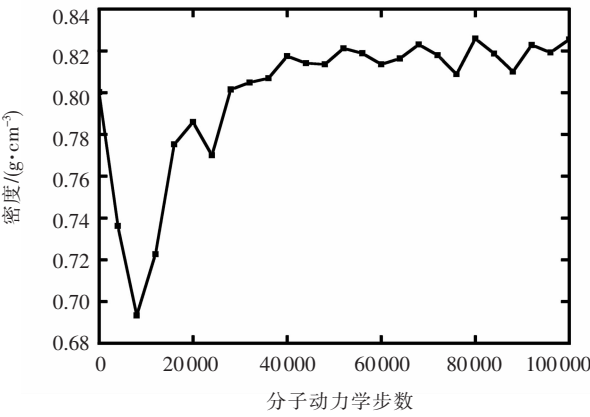


图6 密度变化曲线

2 具有自由表面的薄膜模型

在实际的分子模拟应用中,经常需要模拟诸如两个接触或非接触界面之间的作用、作用于物

质表面的某些行为(压痕、划痕)或表面效应等. 在这些模拟场景中模型往往有一个或者数个表面是自由的,在这些表面上不能应用周期性边界条件. 一般来说,这类模型中最典型的为纳米薄膜模型. 模型上下两表面为自由表面,而在四个侧面上应用周期性边界条件. 本文以纳米薄膜模型为例来介绍构建具有自由表面的薄膜模型.

纳米薄膜模型的一个重要特点是上下表面自由且相对平坦. 基于这样一个事实,在用“随机行走”法生成分子链时,在自由表面处要

加以约束. 如果分子链“生长”时“跑到”自由表面以外,则要将跑出界面的原子强制“拉回”到界面以内,如图 7 所示. 如果所有在自由表面之外的原子都被拉回到表面上的话,将不可避免地出现界面上原子过度集中的现象. 为了避免这种现象,可以将界面之外的这些原子相对界面映射到模型内部,这样能形成更加自然的模型. 而对于其他应用于周期性边界条件的表面则不需要特殊处理.

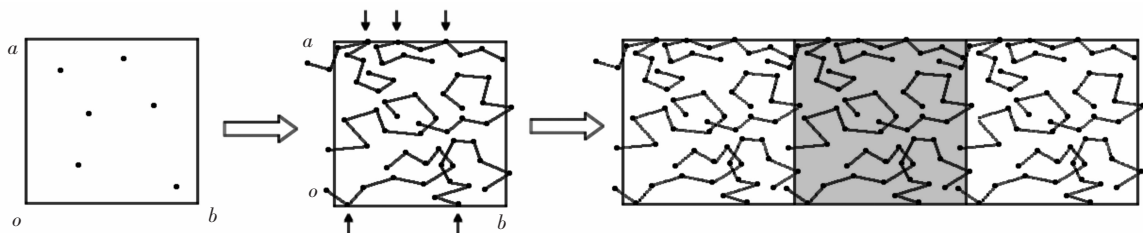


图 7 具有自由表面的元胞形成过程提示意图

构建一个带有自由表面的纳米薄膜模型的一般步骤为:

1) 计算所模拟物质单个分子的分子量,并确定所要构建的目标模型的大小.

2) 依据目标模型的大小以及材料的密度,计算模型内所应该包含的分子个数. 结果一般不为整数,需取整后重新计算目标模型的大小.

3) 按照近似分配方法分配每个分子在模型内的空间单元.

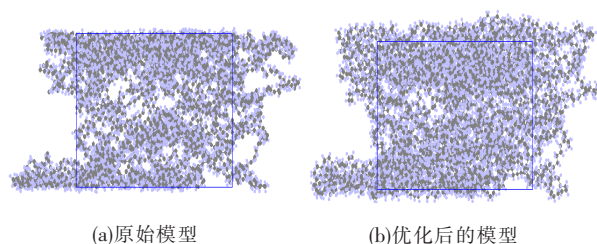
4) 以每个空间单元的几何中心为起点,按照文献[1]所述方法依次构建各个分子链,同时要判断当前原子是否在自由表面以外. 如果是的话,将该原子相对自由表面映射到模型内部.

5) 输出结果,观察模型内分子的分布情况. 结果不理想则重复第 4) 步.

**例 2** 构建一个厚度为 30 Å,长宽均为 50 Å 的聚乙烯(PE)纳米薄膜模型,模型上下表面为自由表面,四个侧面应用周期性边界条件. 步骤同构建正一百烷的步骤. PE 的分子量很大,可达数十万至数百万. 考虑到计算机的存储规模和处理能力,本文取 PE 的聚合度为 250(每个分子包含 500 个碳原子),分子量为 14 012. 低密度 PE 的密度为 0.92 g/cm<sup>3</sup> 左右,由此计算出该模型里含有 6 个这样的 PE 分子. 按照第 3) 步近似分配方法将 6 个 PE 分子在模型内按 2、2、2 来分配. 然后按照第 4) 步的方法在自由表面处加以特殊处理,生成 PE 的纳米薄膜模型. 此例中因为 PE 的分子链很长,为了避免随机“生长”的分子链过于远离模

型侧面,在模型侧面加了虚拟的屏障,它距模型侧面距离约为模型宽度的 1/2. 该屏障类似于四面墙,当分子链在“生长”过程中遇到这些“墙”时会被“弹”回. 这样能保证所有的分子基本上都在模型空间内. 重复第 4) 步、第 5) 步,一共构造 6 个这样模型,从中选出一个如图 8(a) 所示(均为 xy 平面视图). 可以看出模型在上下表面非常平坦,在侧面应用周期性边界条件后,模型内的原子分布基本均匀,具有作为 PE 纳米薄膜初始模型的条件.

将初始模型运用 Compass 分子力场和 L-BFGS 优化方法优化. 在 4 个侧面应用周期性边界条件. 为了保持上下表面基本为平面,在分子结构变化剧烈的初始优化阶段对上下表面附近的原子进行约束,不允许原子伸出表面;而在优化的后期,当分子结构基本达到平衡时,解除约束,此时表面附近原子可以到自由表面之外,以得到更加自然和接近真实的结构. 最终的优化结果如图 8(b) 所示. 从图 8 中可以看出,优化后的模型内部原子分布基本均匀,上下表面平整,可作为 PE 的纳米薄膜模型.



(a) 原始模型

(b) 优化后的模型

图 8 聚乙烯的纳米薄膜模型

3 模型的进一步验证

为了进一步验证模型的可行性,应用 Materials Studio 软件分别在相同的条件下构建了正一百烷的元胞模型和 PE 的纳米薄膜模型. 通过计算径向分布函数来比较这两组结果之间的差异. 径向分布函数 (Radial Distribution Function, RDF) 中  $g(r)$  为以某个原子为中心, 距离它  $r$  远处单位厚度壳层中原子数的统计平均值. RDF 是表征材料微观结构的重要函数, 它还可以表征材料的形态及原子分布等重要性质. 通过不同方法得到的正一百烷元胞模型和 PE 薄膜模型的 RDF 分别如图9和图10所示. 首先可以看出, 四个 RDF 函数都具有明显的短程有序性, 表明所构建的材料模型为非晶固态, 这与事实相吻合. 此外还可以看出通过本文方法所构建的模型与 Materials Studio 所构建的模型其 RDF 非常相似, 表明这两组模型的内部结构及原子分布规律非常接近, 证明了本文方法的可靠性. 通过对少量分子以及单个分子模型的 RDF 进行比较进一步验证了该方法的可靠性.

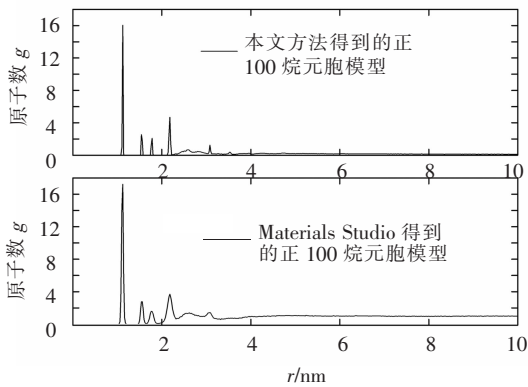


图 9 不同方法得到的正一百烷元胞模型的径向分布函数

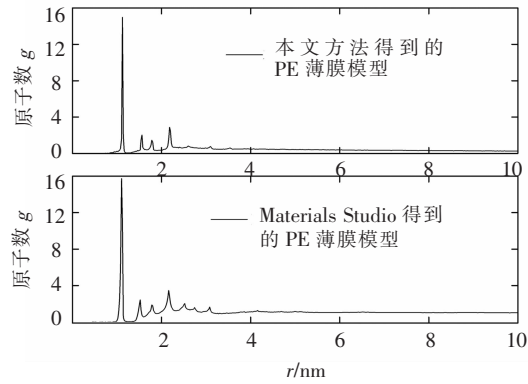


图 10 不同方法得到的 PE 薄膜模型的径向分布函数

4 讨论

无论是建立立方元胞模型或是建立纳米薄膜

模型, 都希望分子链的整体基本位于模型内部. 这一点对于长度较小的分子来说, 因为起点都在模型内部, 没有太大问题. 但是对于长度较大的分子 (例如 PE) 则有可能出现问题. 在这种情况下, 需要在模型周围加上约束, 不允许分子链太过远离模型. 例如在构建 PE 的纳米薄膜模型时在模型的四个侧面就加了这样的约束. 此外, 讨论的都是具有开环结构的有机分子链, 对于闭环结构的有机物 (环烷烃等) 或是既具有开环结构又具有闭环结构的有机物 (聚苯乙烯等), 有一个需要注意的地方是在构建具有自由表面的薄膜模型时, 在自由表面上对闭环结构的处理. 为了保证闭环结构的几何对称性, 闭环结构的分子链骨架由“定向行走”法来生成. 当闭环结构出现在表面上时, 如果此时仍然按照映射法将原子映射到模型内部的话, 将会破坏闭环结构的几何对称性, 这会给其后的结构优化带来很大的困难, 因此规定在自由表面上闭环结构可以伸出表面以外. 因为一般分子链中的闭环结构较小, 而且实际材料的表面也并非完全平整, 所以可以认为这样的处理是合理的.

对于长链分子和高密度大尺寸模型来说, 在应用“随机行走”法时一个很直观的问题是分子链的相互缠绕问题. 在生成单分子链模型时, 类似的问题并不突出. 但是在生成包含多分子的元胞模型时, 问题将变得不可避免. 当相互缠绕的分子链上有过于接近的原子形成节点时将会出现死结点, 在这种情况下即使经过长时间的动力学模拟也可能无法解缠结. 而事实上, 高分子链间的相互缠绕是客观存在的, 但是流动、扩散等现象又表明高分子材料具有解缠结能力. 为了符合这些客观事实, 在构建长链分子的元胞模型时可以选择 de Gennes 提出的分子链串滴模型, 该模型如图 11 所示. 分子链串滴模型规定在分子链上每一个节点原子都有属于自己的球状空间, 在这个空间范围内, 其他分子链上的原子不能进入, 因此该模型理论上既能限制分子链的运动, 又能打开死缠结. 例如在例 1, 例 2 中, 可将以 C—C 键长为直径的球体作为每个碳原子的球状空间, 其它分子链不能进入这些空间. 不过这种处理需要存储每个节点原子所占据的空间信息, 并且每生成一个新原子都必须判断它是否进入已构建原子所占据的空间, 对模型的构建速度有较大的影响. 从实际应用情况来看, 分子链间的死缠结现象表现得并不明显, 一般情况下可以不予考虑.

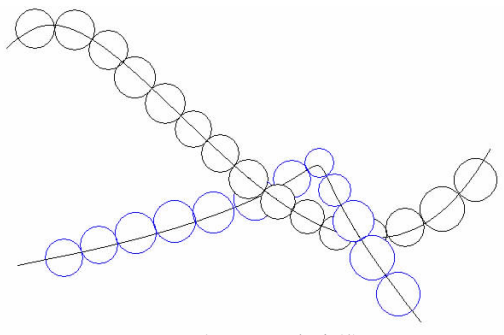


图 11 分子链的串滴模型

## 5 结 论

1) 在应用“随机行走”法和“定向行走”法构建有机材料单分子链模型的基础上,采用将分子均匀分布于模拟元胞内的方法是构建有机材料应用于周期性边界条件的立方元胞模型的有效方法。

2) 在构建立方元胞模型的基础上,采用将对应表面以外的原子映射到该表面内部的处理方法是构建具有自由表面的薄膜模型的有效且简单的方法。

3) 用分子力学模拟方法计算模型的最小势能结构是得到立方元胞模型和纳米薄膜模型合理构象的简单方法。分子动力学模拟结果和径向分布函数比较证明了所构建模型的合理性。

4) 本文方法对于分子模拟在有机材料中的应用具有实际价值和指导意义。

## 参考文献:

[1] 曾凡林,孙毅,周玉. 有机材料的分子模拟模型(I): 单分子链的构建[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2009, 41(10): 95-99.

[2] RIGBY D, ROE R J. Molecular dynamics simulation of polymer liquid and Glass(I): Glass transition[J]. The Journal of Chemical Physics, 1987, 87(12): 7285-7292.

[3] THEODOROU D N, SUTER U W. Detailed molecular structure of a vinyl polymer glass[J]. Macromolecules, 1985, 18(7): 1467-1478.

[4] MEIROVITCH H J. Computer simulation technique for calculating the entropy of polymer chains, based on the scanning method with a mean field parameter[J]. Macromolecules, 1985, 18(3): 569-573.

[5] SUN H. COMPASS: An ab initio force-field optimized for condensed-phase applications-overview with details on alkane and benzene compounds[J]. Journal of Physical Chemistry B, 1998, 102(38): 7338-7364.

[6] SUN H, REN P, FRIED J R. The COMPASS force-field: parameterization and validation for polyphosphazenes[J]. Computational and Theoretical Polymer Science, 1998, 8(1/2): 229-246.

[7] NOCEDAL J. Updating quasi-newton matrices with limited storage[J]. Mathematics of Computation, 1980, 35(151): 773-782.

[8] LUI D C, NOCEDAL J. On the limited memory BFGS method for large scale optimization[J]. Mathematical Programming, 1989, 45(1/3): 503-528.

[9] HOOVER W G. Constant pressure equation of motion[J]. Physics Review A, 1986, 34(3): 2499-2503.

[10] NOSÉ S. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble[J]. Molecular Physics, 1984, 52(2): 255-268.

[11] PARRINELLO M, RAHMAN A. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method[J]. Journal of Applied Physics, 1981, 52(12): 7182-7190.

[12] SWOPE W C, ANDERSEN H C, BERENS P H, et al. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters[J]. Journal of Chemical Physics, 1982(76): 637-649.

[13] 江承忠. 如何预测正构烷烃的密度[J]. 化学工程师, 1990(5): 41.

(编辑 张 红)