

分子模拟技术在高分子科学实验中的应用

曲家利*, 李相元, 程 珏, 李齐方*

(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要:分子模拟技术是一项成熟的、有潜力的计算机实验技术,计算机具备高速稳定的图形处理能力,可以将实验结果以数据和图形的形式呈现出来,数据库技术可以方便的提取和存储各种分子模型和聚合物片段,通过可视化的三维图形的让学生更容易理解高分子科学的抽象概念,分子动力学的计算方法以牛顿力学为基础,在一定场下建立周期性边界条件模型,通过几何构型优化和动力学运算,直观地了解到高分子的近程结构和聚集态结构,计算得出普通高分子实验无法得到微观相态结构,丰富了实验内容,开拓了高分子科学实验的新领域。

关键词:分子模拟; 高分子科学实验; 聚集态结构; 微观相态

高分子科学是以实验为基础的学科,但由于实验条件的限制、或者因为某些实验本身的复杂性,往往会影响学生对高分子实验现象的准确感知与把握。由于缺乏必要的直观演示,而将这些抽象的物理概念、物理规律未经感性认识阶段而直接上升为抽象的理论,使得抽象思维较弱的学生难以认识复杂的高分子世界,造成了高分子结构难学的局面。众所周知,计算机除了具备高速精确的运算功能外,还具备高度的图形处理功能。凭借这两个显著优点,计算机技术应用于高分子科学实验教学,可将原本复杂或隐晦的物理过程转换为有序的、可控的演化过程,清晰地呈现在学生面前,弥补学生直观感觉的不足,减少其抽象思维的难度,大大改善了教学效果。

分子动力学模拟是依靠牛顿力学来模拟分子体系的运动,在由分子体系的不同状态构成的系统中抽取样本,从而计算体系的构型积分,并以构型积分的结果为基础进一步计算体系的热力学量和其他宏观性质,它可以模拟现代物理实验方法还无法考察的物理现象和物理过程,从而发展新的理论;研究化学反应的路径、过渡态、反应机理等问题,代替以往的化学合成、结构分析、物理检测等实验,从而进行新材料的设计,缩短新材料研制的周期,降低开发成本^[1]。由于以上优点,分子模拟技术在药物分子设计、新材料设计、高分子合成等许多领域已成为一种十分重要的方法和工具,目前科学家和工程师们对分子模拟抱有很高的期望,在美国化学会、化工学会和化学品生产协会等发布的2020年技术展望中,分子模拟被认为是到2020年实现化学工业从产品到过程设计完全自动化的一项关键技术^[2]。因此,将分子动力学模拟的计算机实验技术引入到高分子的教学中将是很有必要的,该技术可起到实体分子模型和课堂教学不可能达到的效果。美国一些私立研究型大学就非常注重这方面的教学实践,塔尔萨大学就在本科实验中模拟分子间相互作用力^[3]。国内大学也有这方面的尝试,中国科技大学首开国内高分子教学模拟的先河,使用VB语言教师自行编写的模拟程序^[4]。由于专业教师在计算机编程方面的投入时间有限,所以很多的程序仅能进行一种分子的简单二维的模拟,例如输入一个聚丙烯分子量给出这个分子量条件下的平面构象图,学生仅能看到一种分子构象的平面示意,这样就很难达到教学效果。如果能绘制

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.05.009

收稿:2016-11-13;修回:2017-02-20;

基金项目:教育部本科教学质量工程高分子科学与工程国家级教学示范中心建设项目(AZ0152),北京化工大学2014年本科教育教学改革立项资助(JG2014015);

作者简介:曲家利(1983—),男,讲师,主要研究方向为聚合物合成与相态模拟。E-mail:qujl@mail.buct.edu.cn;

* 通讯联系人,E-mail: qujl@mail.buct.edu.cn;qflee@mail.buct.edu.cn.

各种结构的聚合物单元,搭建起任意分子的组合构型,并将这一模型从任意角度翻转,这样就可以实现全面的三维模型处理,使学生对于构型、构象、末端距等生硬的概念的理解变得容易的多。要满足这样的教学要求简单的自编软件显然是不行的,为此,高分子科学与工程国家级教学示范中心利用学校专项经费的支持购进了适合我们教学要求的商业软件,在硬件条件上实验机房能够满足一个自然班的学生同时进行操作。我们所开设分子模拟实验可以将平面的二维模型转换为图形化的三维模型,可以通过旋转进行全角度的观察和变换方位,并可以进行分子动力学的运算,得到普通实验很难得到的实验结果。

1 直观模型

高分子链的构象、形态是高分子特有的问题也是教学的重点和难点之一。然而高分子形态的研究主要是间接利用高分子稀溶液性质,因此通常的高分子科学实验难以直接涉及高分子链的构象及形态等微观的理论问题。分子模拟实验的开设使学生对高分子链构象形态问题有直观、形象、透彻的了解,能弥补实验教学的不足。具体的过程为:首先,在软件的 visorlizer 界面下画一个丙烯分子,然后再在 build polymer 里选 humopolymer,构建一个十个聚合单元的聚丙烯聚合物分子,此为初始构型。再用软件的 forcit 模块里的几何构型(Geometry Optimization)和动力学优化(Dynamics)计算,得到优化后的分子结构,将此分子结构进行三维旋转,从多个角度观察分子的构型,能够更直观的理解聚丙烯的螺旋构象,如图 1(左)所示。将优化运算后处于平衡态的结果作为建模的分子结构,采用 AC 模块将 4 个聚合物分子加入到固定大小的模拟盒子中,再用软件的 forcit 模块里的几何构型(Geometry Optimization)和动力学优化(Dynamics)计算,成为一个具有周期性边界条件的模拟真实聚合物聚集状态的 cell,如图 1(右)所示。从中可以看出聚合物的分子链的卷曲、缠结等聚集态形式,并可以从图中直接测量分子的末端距,从而加深对聚合物聚集态结构的理解。

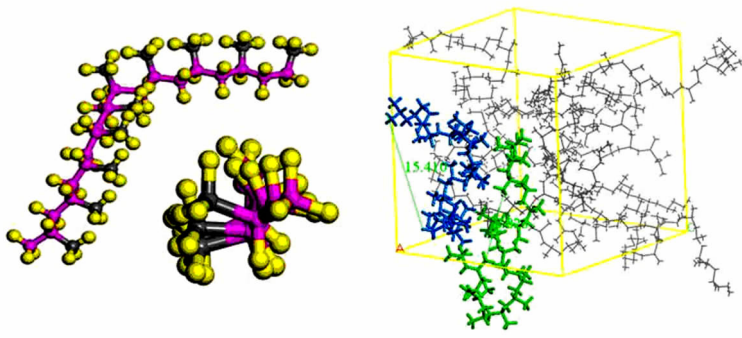


图 1 分子模拟软件得到的聚丙烯分子单分子图(左)和聚集态图(右)

Figure 1 The molecular molecule of the polypropylene molecule (left) and the aggregate pattern (right)

2 相态模拟

分子模拟在聚合物多组分相态方面的研究已成为科研上的热点^[5,6],在教学中也通过选修实验和毕业设计等形式向本科生开放。学生能够通过这些研究增强科学研究的兴趣,开阔研究思路。例如在综合选修模块中,学生将两嵌段的聚合物模型输入软件的 DPD 模块中,通过调节软段和硬段的比例得到嵌段聚合物的层状分布结构,如图 2(左)所示,这种形貌结果只有通过透射电子显微镜(TEM)才能观察到,而面向本科生开设如此昂贵且不易维护的 TEM 实验显然是不现实的,分子模拟软件恰恰填补了这个空白。在本科毕设环节中,学生通过已经掌握的初步分子模拟知识,在查阅了英文文献后^[7~10],模拟了以 P3HT 和 PCBM 为活性层的有机太阳能电池形貌。使用 AC Construction 模块,以 P3HT、PCBM 和氯苯分子为原料进行建模,密度设定为 1.2g/mL。在溶剂质量占 5%情况下,分别建立了 P3HT:PCBM 质

量比为1:1、1:2、1:4的 的三个模型。为了获得较好的平衡态,通过退火处理,在 NPT 系综下,进行动力学运算 1ns,取得与文献结构一致的互穿网络结构的相分离,如图 2(右)所示,并从分子模拟软件中测量得到的纳米级分散相的尺寸。这些模拟实验所能得到的结果都是普通的学生实验难以达到的领域,而分子模拟实验却可以很容易地让学生看到高端科研领域才能得到的实验结果。

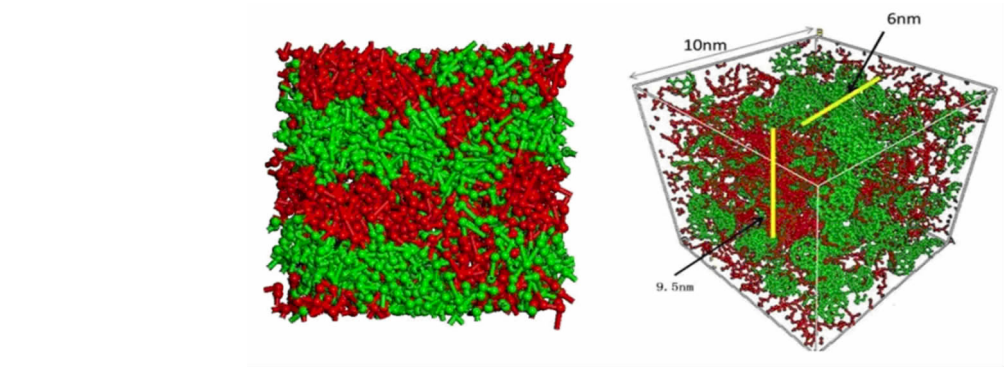


图 2 分子模拟得到的多组分相态形貌图(左)为层状结构(右)为互穿网络结构
Figure 2 Multi-component phase morphologies for the layered structure (left) and the interpenetrating network structure(right)

3 结语

分子模拟技术可以通过可视化的三维图形把高分子的构象和聚集态结构清晰的展示给学生,使学生更深入的理解高分子科学中的诸多概念,通过模拟纳米级的微观形貌得到了普通实验无法观察到的相态结构,开拓了高分子科学实验更广阔的实验领域。总之,在 高分子科学实验领域内,分子模拟实验是一项具有前瞻性、开创性、实用性的新实验技术。

参考文献:

[1] 朱伟平. 塑料科技, 2002, 24 (5): 23~25.
[2] 庄昌清, 岳红, 张慧军. 塑料, 2010, 2(4): 81~83.
[3] Phillip R, Burk H, Gordon H J Appl Polym Sci, 2008, 9(8): 1071~1077.
[4] 朱平平, 何平笙, 杨海洋, 梁好均. 大学化学, 2010, 4(4): 41~46.
[5] 魏东山, 李奕杰, 廖琦, 金熹高. 高等化学学报, 2006, 1(20): 156~160.
[6] Shan D, Lin Y, Guo H H. J Appl Polym Sci, 2012, 126(3): 1165~1173.
[7] Cheng L, Chun W P, Chih W. Energy Environ Sci, 2011, 4(5): 4124~4129.
[8] Jan-M, Rajeev K, Monojoy G. Phys Chem Chem Phys, 2013, 15(6): 17873~17879.
[9] Khanh D, David M. , Roland F. Phys Chem Chem Phys, 2010, 12(8): 14735~14739.
[10] Cheng L, Chun P J Phys Chem C 2014, 118(9): 11224~11233.

Application of Molecular Simulation Technology in Polymer Science Experiments

QU Jia-li* , LI Xiang-yuan, CHENG Jue, LI Qi-fang*

(College of Materials Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Molecular simulation technology is a mature and potential computer experimental technology. Experimental results can be presented in the form of data and graphics by computer with high-speed and stable graphics processing capabilities and database technology can easily extract and store a variety of molecular models and polymer fragments, that enables students to more easily understand the abstract concept of polymer science and the polymer structure and aggregation structure through the visualization of the three-dimensional graphics. The calculation method of molecular dynamics is based on Newtonian mechanics, and the periodic boundary condition model is established under a certain force field. Through the geometric configuration optimization and dynamic calculation. Also the computing data can obtain micro-phase structure which can not be obtained by ordinary polymer experiment. These enrich the experimental content and open up a new field of polymer science experiments.

Key words: Molecular simulations; Polymer science experiments; Aggregation structure; Micro-phase structure