

高分子粗粒化分子动力学模拟进展

郭洪霞*

(中国科学院化学研究所, 北京 100190)

摘要:模拟与理论、实验相互补充,彼此验证,使我们在原子和分子尺度上理解相关实验现象中的微观物理机制。结合高性能计算机和计算技术的发展,模拟已发展成为独特的高分子科学研究手段,在材料优化设计和性能与结构间的性能关系研究中起重要作用。高分子具有不同层次的结构,材料的性质和功能不仅取决于化学结构和分子性质,而且很大程度上取决于分子聚集状态,即相态结构。因此借助计算模拟深入认识材料在不同尺度(微观到宏观)结构与性能依赖关系,是未来材料实现虚拟设计的必经之路。但是目前的模拟计算要实现“终极目标”—聚合物多尺度连贯研究,需要完善不同尺度下模拟计算方法,建立不同尺度间的贯通,特别是建立衔接从微观到介观的结构及热力学自治的系统粗粒化方法迫在眉睫。

关键词: 高分子; 多尺度模拟; 粗粒化分子动力学模拟; 系统粗粒化方法

引言

分子动力学模拟是研究高分子体系性质的重要工具。由于算法中自然包含了真实的内动力学($\hbar = 0$),可以直接描述体系的动力学行为,是研究高分子体系相动力学和非平衡态-高分子加工形变或剪切流场下相行为的最合适最可靠方法。近年来,随着科学计算水平的迅速提高,分子动力学模拟计算的精度和规模不断提高,在帮助高分子学家从原子、分子水平上认识高分子物理问题的本质,建立高分子材料结构与性能甚至功能的对应关系,以及创造具有特殊性能的新材料、新物质方面发挥着越来越重要的作用^[1]。

聚合物属于软物质。除聚合物外,典型的软物质还包括液晶、表面活性剂和生物膜等与我们日常生活和工业技术密切相关的物质^[2]。相对小分子而言,软物质自组装的相行为具有普适性,自组装形成的各种复杂结构的特征尺寸在介观尺度($10 \sim 100 \text{ nm}$)范围内。例如,在本体中,嵌段共聚物发生微相分离,形成特征长度在 $10 \sim 100 \text{ nm}$ 丰富的有序结构。同样,生物膜中的类脂分子和表面活性剂分子,虽然微观组成的化学结构千差万别,但表现出与嵌段共聚物类似的相行为,也能形成丰富的有序相。自 1991 年诺贝尔物理奖获得者法国科学家 P. G. de Gennes 提出软物质概念以来,软物质科学研究已成为多学科交叉融合的重要研究前沿。软物质这一概念中的“软”字,主要是指这类物质的特征能量密度比一般固体小几个数量级。例如,由于软物质结构的特征尺寸在介观尺度($10 \sim 100 \text{ nm}$)范围内,软物质的熵模量比普通固体的模量小 10^{10} 倍左右。因此,软物质体系易受热涨落影响,分子的构象熵和分子间的相互作用能处于同一量级,熵和分子间作用能的相互竞争决定了软物质体系的相关性质。此外,软物质的特征介观尺寸还造成了软物质材料松弛时间长。例如,对于简单液体体系,松弛运动的特征时间尺度约为 10^{-12} s ,粒子的松弛在瞬间完成。而对于软物质体系,特征时间尺度的范围是 $10^{-3} \sim 1 \text{ s}$ 。由于松弛运动慢,软物质体系易远离平衡态,并在弱的外场作用下其结构会出现明显的变化,因此非平衡和非线性性质对软物

收稿:2011-08-18; 修回:2011-08-31;

基金项目:国家自然科学基金(项目编号 20674093,20874110 和 50930002);

作者简介:郭洪霞,女,中国科学院化学研究所研究员,博士生导师。1996 年于中科院物理所获得博士学位,同年开始在中科院化学研究所担任助理研究员,2000 年至 2004 年在德国马普高分子研究所从事博士后研究工作,2004 年至 2005 年在美国西北大学担任高级研究员职位,2006 年回国任中科院化学研究所研究员,2007 年入选中科院百人计划,主要从事软物质体系的多尺度模拟计算方法与应用的研究工作;

* 通讯联系人: E-mail: hxguo@iccas.ac.cn.

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

质材料的性能有重要影响。此外, Flory^[3,4] 和 de Gennes^[5] 指出, 在介观尺度(10-100nm)范围内高分子存在标度行为。通过标度律, 可以定性理解聚合物的行为。例如, 聚合物的均方末端距 $R^2(N)$ 服从 $[R^2(N)] = AN^{2\nu}$, 其中 ν 是一个普适的临界指数。在良溶剂里 $\nu = 0.6$, 在聚合物熔体里 $\nu = 0.5$ 。不仅静态性质与聚合度 N 有指数关系, 动态性质也与聚合度呈指数关系, 如扩散系数 $D(N) \propto N^{-x}$ ^[5,6]。对于短链聚合物熔体(Rouse regime), $x = 1$; 长链聚合物熔体(Reptation regime), $x \approx 2$ 。值得指出的是, 尽管标度律具有普适性, 但是标度理论没有考虑前置因子 A 的作用。前置因子是由聚合物的化学结构及聚合物与环境间的相互作用决定的, 结构和相互作用的不同会引起 A 的显著改变。当定量考查材料性质时, 标度关系和前置因子同样重要。

另外, 相对小分子而言, 软物质的组成及性质通常跨越多个空间尺度, 从原子、分子到组装、分相, 也从微观到介观到宏观。同时, 相对应的时间尺度可跨越十几个数量级。其中的聚合物, 单个分子链由成千上万个原子组成, 具有相当多的自由度以及特征长度、特征时间, 是多尺度行为的典型代表。聚合物链的结构变化可从埃级(一个主链的键长)到纳米级(高分子链的回转半径), 聚合物在熔体或共混物中相结构的变化在纳米尺度到微米、毫米或更大尺度。与此相应, 动力学过程的时间尺度从飞秒(键长和键角的局部振动)到毫秒或秒(分子链扩散或构象松弛)甚至到更长时间(宏观尺度下的相畴扩散、大尺度的有序化过程、高分子复合材料中裂纹扩展)。另一方面, 聚合物的共混过程以及在流场剪切等加工过程中, 其流变行为表现为高度的非牛顿性, 这种复杂性也体现在不同层次结构之间的相互影响。总之, 高分子材料的性质和功能不仅取决于化学结构和分子性质, 而且很大程度上取决于分子聚集状态, 即相态结构。在现有的计算速度下, 微观尺度上全原子模型的分子动力学模拟通常能够描述的体系尺寸仅有几十埃, 模拟时间仅达几十纳秒^[7]。显然, 描述原子细节的原子模型由于自由度多, 无法对研究体系的相行为、相态和相性质进行模拟。因此必须建立从微观到介观的衔接, 构建能实现在介观尺度上进行有效分子动力学模拟计算的粗粒化模型。聚合物链的粗粒化过程就是通过整合链上大量微观细节, 将聚合物分子描述成由不同柔性弹簧连接的粗粒化粒子(或珠子)组成的链, 并用形式简单的经验势或精确的势表描述珠子间的相互作用。由于粗粒化模型比原子模型具有较少的自由度和较软的相互作用势, 因而能达到的模拟长度尺度为几个微米, 模拟时间尺度为几个微秒。

目前粗粒化模型已广泛应用于高分子体系的研究。通常针对所研究问题, 需要建立不同粗粒化模型。当我们主要关注聚合物体系的普适行为时, 可以基于持续长度和排体积作用来进行聚合物链的粗粒化。由于只考虑高分子体系最基本的特征, 如相分离的趋势、分子链的连接性以及分子的拓扑结构(如头、尾尺寸的不对称性), 所建立的普适性粗粒化模型可以定性地说研究体系所具有的普遍性行为, 揭示其基本物理本质。而当我们关注体系的化学结构与聚合物材料性质间的关系时, 则需要在一个合理的粗粒化法则下进行系统粗粒化。由于特定粗粒化模型由全原子模型体系得到, 模型中保留了必要的化学结构细节信息, 所建立的特定粗粒化模型可以定量地描述研究体系的分子组成对性能的影响, 揭示出其主要影响因素。虽然普适性粗粒化模型对材料性质的定量预报不如特定粗粒化模型, 却可以方便地用来研究聚合物的普适性质, 如验证标度理论中高分子体系性质与聚合度的关系^[3~5]、研究双亲分子自组装行为^[8~11]和聚合物熔体的动力学性质^[12~15]。

1 普适粗粒化模型

在过去的二十年里人们采用普适性的聚合物粗粒化模型和分子动力学方法研究了高分子链在熔体中的运动方式^[14~18], 发现从 Rouse 链到 Reptation(蛇形)链的动力学转变区域, 直接观察到缠结链在管道中运动的分子图像, 这比实验上第一次从中子自旋波数据确定分子尺度上 Reptation 动力学模式的时间要早。目前此粗粒化模型已被广泛用于线型聚合物^[19,20]、聚合物刷、交联网状聚合物^[21,22]的研究。最近, 高分子体系复杂相态和流变性质的研究吸引了很多物理学家和化学家的兴趣^[11,23~27]。在加工过程中, 高分子体系有时会受到剪切外场的作用。剪切场的存在既会诱导生成也会破坏已有的组装相形态。实验发现外场不但会选择性地调控相形态的出现, 而且成为制造大尺度有序结构的重要处理手段。

Bates 等首先从实验上发现外场对嵌段共聚物体系中自组装结构有调控作用,例如二嵌段共聚物受到剪切作用时层状结构、柱状结构或胶束结构会重新取向^[11,24,25,28]。但是,在外场作用下相取向或相转变的动力学过程并不能很容易地通过实验实时观测到,而且剪切场下的动力学理论远没有成熟,所以计算机模拟研究剪切场对自组装相形态结构和稳定性调控是一个非常有实际意义的课题。虽然用于研究高分子体系动力学行为的普适性粗粒化模型并没有考虑特定化学组成的聚合物体系的微观性质,然而由于聚合物的分子量大、熔体粘度高、相变特征时间长、过程进行得比较慢,因此即使采用常规的普适性粗粒化模型研究高分子熔体体系在外场作用下复杂相取向或相转变的计算量也较大。所以发展有效的聚合物普适性粗粒化模型,研究聚合物体系中复杂相形态生成机理及调控方式,已成为当前高分子研究的前沿和热点。

在常规的普适性粗粒化模型中,每个聚合物分子粗粒化成珠簧链,其中每个珠子代表了高分子链中与持久长度相当的统计链段。链上的珠子采用具有 FENE 势的弹簧连接,用短程的纯排斥相互作用势描述珠子间的排体积效应。聚合物共混体系或嵌段共聚物体系的相分离的驱动力是由亲和珠子间(如 A 和 A、B 和 B)和不相容珠子间(如 A 和 B)短程排斥作用的能量差决定,其反映了不同组分间的化学不相容性^[29,30]。即使采用普适性粗粒化模型,如何通过模拟得到长链嵌段共聚物体系在外场下的平衡态也是极具挑战的。由于短链嵌段共聚物平衡快,因此短链嵌段共聚物常作为长链嵌段共聚物体系自组装动力学的模型体系。但对于短链聚合物体系,在常规的普适性粗粒化模型中需要设置较大的短程排斥作用的能量差值才能诱导相变。显然,为保持数值计算的稳定性,需要采用小时间步长,这会导致计算效率下降。为了研究短链聚合物体系的自组装行为或非平衡态下的动力学,我们提出了更为有效的普适性聚合物共混物或嵌段共聚物的粗粒化模型。采用此模型,可以研究链长短到仅包含两个粒子的短链嵌段共聚物体系的相分离行为^[31]。首先,模型中的所有珠子对,无论是亲和珠子间的,还是不相容珠子间的,表征排体积效应的短程排斥作用强度参数固定为相同大小。其次,为了促使体系发生相分离,仅在亲和珠子对间额外引入短程的吸引势井。例如在组分 A 和 B 组成的嵌段共聚物中,在同类珠子间(如 A-A 珠子间或 B-B 珠子间)短程纯排斥 Lennard-Jones (LJ) 相互作用势中引入了一个用 cosine 表示的吸引势井尾,修正后的亲和珠子对间相互作用势如下

$$U_{LJ} = \begin{cases} 4\epsilon[(\frac{\sigma}{r})^{12} - (\frac{\sigma}{r})^6 + \frac{1}{4}] - \phi_{ij} & r \leq 2^{\frac{1}{6}}\sigma \\ \frac{1}{2}\phi_{ij}[\cos(\alpha r^2 + \beta) - 1] & 2^{\frac{1}{6}}\sigma \leq r \leq 1.5\sigma \\ 0 & r \geq 1.5\sigma \end{cases} \quad (1)$$

这里,为了保证势能和力的连续性,参数 α 和 β 的值分别设为 $\alpha = 3.1730728678$, $\beta = -0.85622864544$ 。 ϕ_{ij} 是吸引势的势井深。对于亲和珠子对, $\phi_{ij} > 0$;而对于不相容珠子对(如 A-B 珠子间), $\phi_{ij} = 0$ 。显然,在如式(1)的相互作用势中,最重要的参数是 ϕ_{ij} 。它代表了珠子间亲和能力的强弱,相当于 Flory-Huggins 格子平均场模型中的相互作用参数 χ 。在固定温度的情况下,增加 ϕ_{ij} 值,对称二聚体 AB,发生从无序相到层状相的转变^[31,32]。通过研究对称型二嵌段共聚物(A_nB_n)的有序化转变证明了此粗粒化模型的有效性。

利用该粗粒化模型进行大规模非平衡分子动力模拟,并与宏观流体力学理论比较,可以揭示流场诱发的嵌段共聚物体系无序——有序及有序——有序相变的动力学、层状相和六角相中流场诱发的取向相变机理^[33~36]。例如,对于由两个 A 类型珠子组成的链段和两个 B 类型珠子组成的链段连接而成的嵌段共聚物粗粒化模型(A₂B₂)所形成的层状相,施加剪切流。如果剪切流的速度梯度方向平行于层的法向,即层状相处于所谓的平行取向,分子动力学模拟得到的此平行层状相在不同剪切条件下形貌动力学演化如图 1 所示。在低剪切速率下(如: $\gamma = 0.004\tau^{-1}$),层状相保持平行排列,层的法向仍始终沿 z 轴方向,如图 1(a)所示。当剪切速率增加到临界值(如图 1(b)所示的当 $\gamma = 0.013\tau^{-1}$)时,在涡旋方向出现波动不稳定性。这时层的法向不再平行 z 方向,在 yz 平面有波状特征图案出现。随着剪切速率的提高,如图 1(c)所示,波动层的弯曲程度增加,在 xy 平面上正比于波动不稳定模式幅值的条纹数也随之增加。在 γ

$= 0.033\tau^{-1}$ 时,波动不稳定性进一步增大以至于层状相不能承受所施加的剪切形变,产生缺陷,如图 1(e)所示。于是原来完整的层状相破裂成几个层状微区,且这些微区的取向介于平行取向和垂直取向之间,如图 1(f)所示。事实上,实验也观察到了这种介于平行取向和垂直取向间的混合形貌,因此可以看作是从平行取向演化为垂直取向的一种中间状态。随后,如图 1(g)~ 1(i)所示,微区中的短层开始旋转,垂直取向后相互融合,重新形成一个大的垂直取向的层状相,最终通过位错以及向错的迁移和湮灭形成了完美的垂直取向层状相。在波动不稳定性出现之前,虽然层的法向保持不变,但分子已沿剪切方向发生了倾斜,且倾斜角随剪切速率增加而增大,这与线性响应机制下宏观流体力学理论的预测相符。模拟发现在此线性反应区,波动不稳定性模式的出现是由于流场与分子构型的相互作用造成了各向异性的取向涨落。在随后的非线性反应区,取向涨落长大,在波动不稳定性模式的作用下平行取向的层状相失稳。这些研究,不仅为通过加工制造大尺度有序结构提供科学依据,也为非平衡态统计力学的发展奠定基础。进一步利用该粗粒化模型,通过引入不对称性(共聚物与均聚物的亲和作用强度或共聚物组成的非对称性)参数,揭示三元共混体系中形成各种复杂结构(如胶束状或囊泡状等)微乳相态的热力学条件和动力学机理^[37,38],为调控和优化高分子材料的性能提供重要的理论指导。

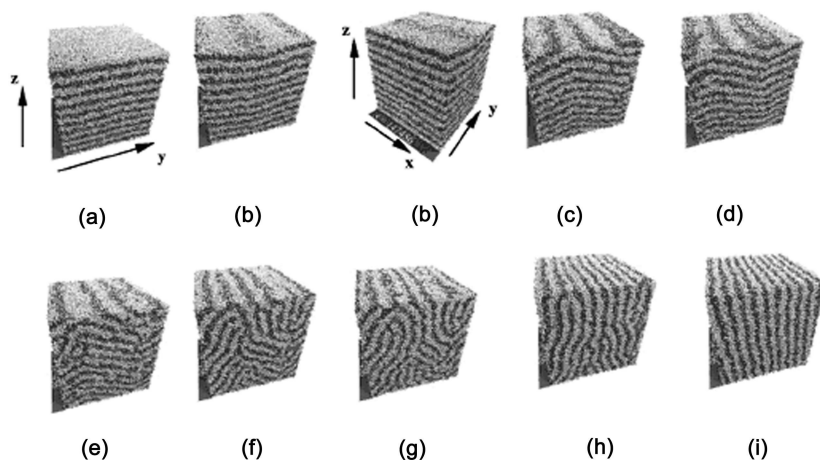


图 1 平行层状相在不同剪切速率作用下的形貌

(a) $\gamma = 0.004\tau^{-1}$, (b) $\gamma = 0.013\tau^{-1}$, (c) $\gamma = 0.031\tau^{-1}$ 和在剪切速率 $\gamma = 0.033\tau^{-1}$ 时的形貌演化 (d) 400τ , (e) 4000τ , (f) 5000τ (g) 6200τ (h) 8200τ and (I) 15200τ ^[34]

Figure 1. The morphologies for parallel lamellae under shear with different shear rates of (a) $\gamma = 0.004\tau^{-1}$, (b) $\gamma = 0.013\tau^{-1}$, (c) $\gamma = 0.031\tau^{-1}$. The rest plots are snapshots from shearing the parallel lamellae at $\gamma = 0.033\tau^{-1}$ at the time of (d) 400τ , (e) 4000τ , (f) 5000τ (g) 6200τ (h) 8200τ and (I) 15200τ ^[34]

2 系统粗粒化模型

正如上面所说,在软物质科学领域,很多物理现象都伴随着发生在原子尺度上的过程,而且发生在原子尺度内的过程直接影响到介观尺度上的结构和动力学性质。采用分子动力学模拟方法定量研究高分子体系物理化学性质,建立衔接微观到介观的系统粗粒化模型变得越来越重要。通常,针对重现的目标性质和具体研究的体系,采用不同的粗粒化方法构建不同粗粒化模型。近年来,已经有几种粗粒化方法用于构建粗粒化模型和对应的势函数。根据粗粒化模型要表征的性质,在系统粗粒化过程中选择具体的物理量作为重现目标,粗粒化方法可以分为结构基粗粒化方法^[39~44](以重现结构性质为目的,要重现的结构可以是分子内(键长、键角、二面角)的,也可以是分子间(不同链上粒子间距离、不同链质心间的距离)的)、力匹配法^[45,46](重现粒子间相互作用)和热力学量基粗粒化方法^[47~53](重现密度、自由能、界面张力等性质)。此外,根据选用的非键相互作用势函数形式,粗粒化方法也可以分为分析势方法(analytical

potential method)和势表法(tabulated potential method)。在分析势方法中,通过优化所选定的解析势中的能量和长度参数,以尽可能地准确重现高分子熔体或低分子重液体(指目标高分子链的片段)的结构性质或者热力学性质(这些性质根据原子模拟或实验获得)。使用分析势方法,势函数形式可以有多种选择,例如 Marrink^[50~53]使用 LJ 12-6 势模拟了磷脂、蛋白质以及碳水化合物等体系。Srinivas^[54]使用 LJ 9-6 势研究了两嵌段共聚物体系。Kremer^[42~44]使用 LJ 7- x ($x=6, 5$ or 4) 和 MORSE 势函数分别研究了聚苯乙烯体系和 8AB8 液晶分子体系。对于非极性的或无定形的聚合物,粗粒化模型中非键相互作用势可直接选用短程纯排斥 LJ 作用势,其中的长度参数可以通过组群贡献法或者粒子的范德华体积得到。而势表法中,势表的建立主要以粗粒化模型重现全原子模型的结构性质为目的,目标物理量的计算是通过用与粗粒化位点相对应的全原子模型中的微观自由度对全原子模拟轨迹进行分析实现的。通常采用迭代的 Boltzmann 变换方法(IBIM)^[41]和逆 Monte Carlo 方法(IMC)^[39],通过粗粒化模型的分布函数逐步逼近全原子模型的分布函数,得到一个非键相互作用势表。实际上,无论我们选择哪种粗粒化方法和非键相互作用势函数形式,粗粒化的基本要义都是在能够重复尽量多的真实体系性质的前提下,采用尽量简单的势函数形式。但现有的粗粒化方法不能同时重现出体系的结构和热力学性质,而且得到的粗粒化力场不具备可移植性。但不同尺度之间的贯通,需要不同尺度模型间建立结构和热力学性质上的无缝衔接,以便实现不同尺度间的跳跃^[55]。这样构建的粗粒化模型由于合理地保留了材料必要的化学结构和热力学性质,既可以被用来描述化学结构真实体系的相行为和伴随的结构和热力学性质变化,也可以允许进行细粒化过程——重新引入原子尺度的结构细节来研究体系在原子尺度范围内的演变过程,真正实现将材料的化学结构与在不同时间和长度尺度上的材料性质和行为联系起来。特别值得指出,近期研究也表明^[56~58]当仅考虑重现结构性质时,通常存在几个不同的非键相互作用势都能在一定的误差范围内重复结构性质。但如果我们以多性质为目标,比如以结构性质(基团间的径向分布函数)和热力学性质(过量化学势)的重现来构建粗粒化模型中的非键相互作用参数,则可以得到确定的非键相互作用势。这种以结构性质和热力学性质为重现目标的粗粒化方法,特别适用于研究相转变,因为相变通常伴随着体系的结构和热力学性质变化,利用基于热力学性质和结构的系统粗粒化方法建立的粗粒化模型的势函数可以准确预报相转变温度并描述相转变过程。

我们知道,5CB 液晶体系的无序-向列相的相变发生在室温附近,因而在光电显示或者光学材料等领域有广泛应用^[59~62]。但液晶相变发生在介观尺度(长度尺度大约十几或者几十纳米,时间尺度大约上百或者数百纳秒范围),所以采用全原子模型模拟液晶体系的相转变非常耗时。例如,在我们前期构建 nCB 全原子力场的研究中^[63]为确定液晶相的稳定性,模拟体系的规模和模拟时间需要达到的量级为 1000 个分子和 100ns,8 核 Intel E5430 CPU 需要 20 天才能完成此运算。如前所述,使用系统粗粒化方法,将几个原子、几个单体或分子的部分片段粗粒化为一个粒子,可以大大减少体系的自由度,加速计算,从而实现对真实体系相行为的模拟。为此,我们首先选择极性热致液晶分子 5CB 为例,证明基于热力学性质和结构的系统粗粒化方法的合理性和有效性。系统粗粒化以重现真实体系在 300 K 和 1 大气压下的密度、相态和基团间的径向分布函数为目标,结合结构基和热力学量基的粗粒化方法构建粗粒化模型和可移植的粗粒化力场,进一步研究 5CB 和其同系物的相行为,预报相转变温度和相性质。尤为一提的是,5CB 虽然分子量小,但化学结构却比常见的聚合物(例如,聚乙烯 PE、聚丙烯 PP 和聚丁二烯 PB)复杂。这些聚合物粗粒模型中通常只有一种粒子类型,而 5CB 分子含有极性的氰基基团,刚性的联苯基团和柔性的烷基链,这就决定了粗粒化后将有多种粒子类型,构建多种粗粒化粒子间作用势的过程将非常复杂。如果再考虑到我们要重复出体系的液晶相变温度,这一粗粒化过程将更具挑战性。

在以往的粗粒化模拟中,人们着重研究了粗粒化粒子间相互作用势的构建,很少研究如何建立一个合理的映像法则来确定粗粒化程度和粗粒化粒子的位置^[55]。通常粗粒化模型中的粗粒化粒子的个数越少越利于实现大尺度长时模拟。但粗粒化模型要体现出真实分子的排体积作用,这要求对粗粒化模型中的粒子个数和粒子大小进行优化。选择不同的粗粒化粒子的位置,或位于所代表的化学集团的质心上或位于某个特定的几何位置上,会导致分子内和分子间结构性质分布变化,将得到不同的粗粒化势,直接影

响模拟体系中分子构象分布和相态稳定性。因此需要构建合理的映像法则,把原子的坐标同粗粒化粒子的作用位点联系起来。同样,系统粗粒化过程中映像法则的确定要依据具体的研究体系和粗粒化模型所要反映的体系性质。有的映像法则需要考虑分子(如聚苯乙烯 PS)的空间立构^[42,43]的影响。例如,Harmandaris^[43]发现为 PS 构建的两种不同的粗粒化模型得到的 PS 局部构象和熔体结构有很大的不同。还有的映像法则只考虑所建立的粗粒化模型一定要或多或少地优于其它法则。再比如聚苯乙烯 PS,如果所有的粗粒化粒子线性连接成分子链,在这样的粗粒化过程中由于忽略侧基的出现就可以避免原本很复杂的键角势和二面角势的作用。此外,映像法则的确定还需要考虑计算效率。如前所述,通常一个分子被粗粒化后的粒子个数越少,计算效率就越高。最后,映像法则的确定要考虑分子内部自由度的统计相关性。因为只有在内部自由度关联很弱的情况下,分子内的成键势才能分解成键伸缩、键角弯曲和二面角扭转势,所以内部自由度之间的关联性越弱越利于粗粒化建模。总而言之,映像法则既要尽量地简化相互作用自由度个数,又要保留一定的化学结构细节,以便实现不同尺度模型间的转换。根据 5CB 分子的结构特点,我们构建了三种不同的粗粒化模型(分别称为 5P、6P 和 7P 模型),他们之间最主要的区别在于 5CB 中的联苯片断被粗粒化成不同个数的粗粒化粒子。其中 5P 模型的构建是将联苯片段中每个苯环粗粒化为一个球形粒子,7P 模型将联苯中每个苯环分别粗粒化为两个较小的粒子,而介于前两个模型的 6P 模型是将一个联苯粗粒化为三个粒子。对这三种模型的有效性进行比较,可以为系统粗粒化过程中有效映射法则(粗粒化程度和粗粒化粒子的位置)的确定提供有价值的参考。

映像法则确定后,可以进行粗粒化模型力场的构建,这需要区分分子内(成键)相互作用和分子间(非键)相互作用。即使同为结构基粗粒化方法,在构建粗粒化模型的成键势时,Kremer 教授组发展的方法与 Müller-Plathe 的方法也存在明显的不同^[40]。在 Müller-Plathe 的方法中粗粒化模型的分子内作用势是基于全原子模拟整个液相而非真空中的单个分子,因此成键势和非键势可以通过对同一液相的模拟而同时得到。而 Kremer 的结构基粗粒化方法中成键势的建立,是通过原子尺度 MC 或者 MD 模拟真空中单个分子链然后按着粗粒化构象自由度——键长、键角、和二面角的分布函数进行抽样获得的。对于含有大量不同粗粒化粒子的复杂分子以及形成各向异性液体结构或熔体结构的分子(如液晶分子),建立非键作用势的过程更为复杂。一个比较好的做法是把目标分子分成片段,不同粗粒化粒子间的非键作用可以通过这些片段分子的均相液体结构和热力学性质(包括内聚能密度、密度、压强等)得到。基于片段小分子构建粗粒化非键作用势的方法非常有前景,因为得到的非键作用势可移植到其它含有类似基团的体系(如 5CB 的同系物),并可以建立粗粒化力场的数据库。但如果把从片段分子得到的非键作用势直接应用于目标分子,可能会带来一些问题——如出现在分子片段所形成的液体中的某些构象,不一定稳定存在于目标分子的熔体中。例如,在根据液体苯的结构进行 5CB 分子中联苯力场参数化的过程中,上述现象更为明显,这是因为 5CB 分子链中两个苯环呈平行或垂直排列的概率远不同于在液态苯中的排列。因此采用从分子片段建立的非键作用势需要检验,特别是当这些势函数移植到其它体系时更要做认真评估。在构建 5CB 分子非键相互作用势时,我们首先用片段分子均相体系的热力学性质(密度)和结构性性质来优化片段分子势参数。通过定义误差函数,衡量从粗粒化模型得到的性质与目标性质间误差的大小,再通过一个合适优化程序使这个误差最小化,获得非键势。然后,以重现 5CB 分子液晶相态为目标,评价粗粒化模型的好坏。

经过以上两步构建成键势和非键势后,粗粒化模型可以用来研究 5CB 体系的介观相行为。模拟^[64]结果表明 6P 模型很好重复出了真实体系的密度和结构性性质。更重要是,此模型在 300K 时可以获得一个稳定的向列相(Nematic phase),如图 2 所示,对应的有序参数为 0.51,这与实验值 0.57 相符。而且向列相中近邻分子间仍然保持反平行排列,与全原子模拟结果一致,尽管粗粒化模型中没有直接考虑静电相互作用。粗粒化模拟得到体系的 NI (Nematic-Isotropic)相转变温度在 305~310K 之间,基本与实验得到的 NI 相转变温度(实验值为 306.7~308K)一致,而且反映体系动力学性质的各向异性扩散系数也定量地与实验值相符。此外,为了验证 5CB 粗粒化 6P 模型中力场的可移植性,我们还将其力场参数用于 6CB 和 8CB 分子的粗粒化模拟,发现 6CB 体系的 NI 相转变温度、8CB 体系 SN(Smectic-Nematic)和

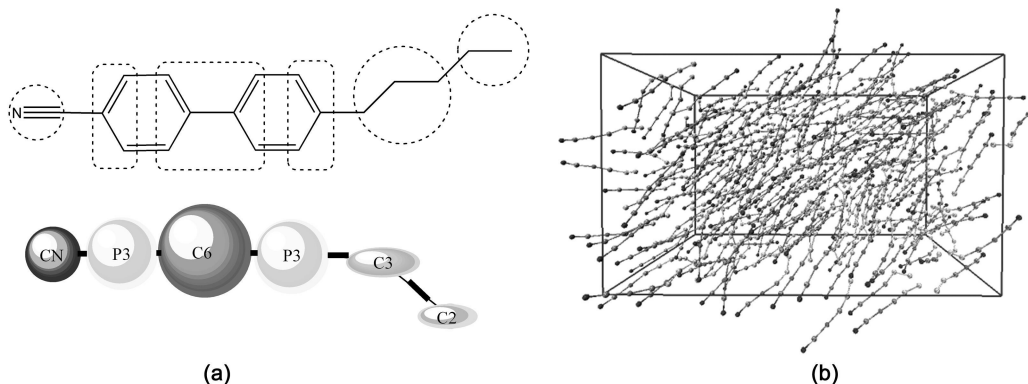


图 2 (a) 5CB 分子的 6P 粗粒化模型, (b) 300 K, 6P 粗粒化模型在 800 ns 时的实时图^[64]。

Figure 2 (a) The coarse-grained model 6P for 5CB, (b) the snapshot of the nematic phase formed by the 6P model at 300 K at 800 ns^[64]。

NI 相转变温度、以及这两个体系的各向异性扩散系数都跟实验值非常接近。这些结果表明,基于热力学性质和结构的系统粗粒化方法所构建的 5CB 粗粒化模型不仅重现真实体系的热力学性质、相转变和结构性质,而且具有很好的可移植性,证明了基于热力学性质和结构的系统粗粒化方法的合理性和有效性。进一步采用这种基于热力学性质和结构的系统粗粒化方法,为聚苯乙烯(PS)、聚乙烯基吡啶(P4VP)、聚异戊二烯(PI)和聚丁二烯(PB),建立了粗粒化模型^[64],这些粗粒化模型可以重现实验已有的库恩链段长度、特征比、均方回转半径等一些静态性质和密度值。此外,在建立不同分子间的粗粒化作用势时,可以以界面张力作为系统粗粒化过程中所要重现的目标性质。利用此方法确定了 PS 与 P4VP 粗粒化粒子间的非键相互作用参数,有效研究了 PS、P4VP 和对称 PS-PVP 嵌段共聚物的三元共混体系相态及界面性质。

3 总结与展望

本文主要介绍了聚合物连续空间粗粒化模型的构建。相对于格子模型的蒙特卡罗模拟,连续空间模型的分子动力学模拟中可以自然地包含压强张量的计算,因而非常适于模拟等压系综、多相多组分体系的界面性质以及流场下的相行为和流变学性质。例如,利用界面张力只与压强张量对角元相关的特性,可以直接测量不相容共混聚合物的界面张力,而不必引入如在格子蒙特卡罗模拟中求界面张力的复杂算法。同时,在连续空间模型的模拟中剪切应力可以从压强张量的非对角元直接得到。

鉴于高分子在介观尺度上的相行为具有普适性、静态/动态性质具有可标度的特点,发展有效的普适性粗粒化模型,系统研究分子特性(如刚柔性、拓扑结构、分子尺寸和各向异性等)对相转变、体系结构和动力学性质的影响,有助于揭示分子链与相行为和静态/动态性质之间的内在关联,明晰高分子体系中一些具有共性的基本规律。目前,发展有效的普适性粗粒化模型主要面临的问题有:如何确定在介观尺度上,哪些相互作用是产生所研究现象的关键? 哪些相互作用可以安全忽略以保证计算效率? 如何构建合理有效的相互作用势? 如何标度粗粒化模型的相互作用参数,并与实验数据进行定性比较? 此外,由于高分子多尺度特性,正确掌握高分子材料的各层次结构、性能及其相互关系,需要建立从微观模型到介观模型衔接的系统粗粒化方法,以期所建立的特定粗粒化模型可以定量地描述研究体系的分子组成对材料结构和性能的影响。根据特定粗粒化模型的分子模拟,可以得到研究体系的状态方程、力学性质、介电性质和动力学性质等宏观量。但真正实现将材料的化学结构与在不同时间和长度尺度上的材料性质和行为联系起来,需要不同尺度模型间建立结构和热力学性质上的无缝衔接。我们的研究表明,基于热力学性质和结构的系统粗粒化方法所构建粗粒化模型,不仅重现真实体系的热力学性质、相转变和结构性质,而且具有很好的可移植性。目前系统粗粒化的方法仍然在不断发展和完善,面临的主要难题有:如何建立合理而有效的映射法则? 如何合理而有效确定粗粒化后的相互作用? 如何获得粗粒化模型的真实时

间单位? 人们已认识到映像法则的确定要依据具体的研究体系和粗粒化模型所要反映的体系性质, 而选择哪个具体的物理量作为目标构建粗粒化力场同样也取决于粗粒化模型要表征的性质。尽管映像过程中长度尺度的跳跃一目了然, 但动力学比较复杂。对于普适性粗粒化模型, 能量、长度、和时间单位通常采用 Lennard-Jone 单位定义, 因此时间单位可以看作作为一个普适的时间尺度。如果考虑具体真实体系, 应知道时间单位对应的真实物理时间。目前基于分子链的运动主要由粒子间的摩擦作用来控制这一现象, 已有人提出将全原子模型中短链分子的均方位移与相应粗粒化模型的均方位移进行匹配得到粗粒化模型时间单位所对应的真实物理时间^[42, 43]。

采用特定的粗粒化模型来研究, 一方面由于忽略很多不必要的细节结构使模拟体系的动力学过程加快; 另一方面由于采用一个合适尺度的模型来模拟, 减少了整个体系演化所需要的时间。在分子链的特定粗粒化模型中, 每个粗粒化粒子可以代表几个原子、几个单体、分子片段、甚至许多个单体。而粗粒化粒子间相互作用事实上包含了那些被忽略的自由度的影响。由于粗粒化粒子间的势函数比全原子的软, 所以即使采用较大的时间步长, 粗粒化 MD 模拟的运行也很稳定。通常粗粒化 MD 模拟的计算效率较全原子 MD 模拟的至少要提高 3 到 4 个数量级。前面指出, 结构粗粒化是连接全原子模型和粗粒化模型的一个很重要步骤。通过对粗粒化体系重新进行细粒化, 可以快捷地得到平衡体系的全原子轨迹^[55, 65]。相应地, 系统细粒化也可以称之为一种间接地获得全原子模型轨迹的方法。结构基粗粒化和细粒化方法相结合是研究高分子结构和动力学的有效方法, 不仅可以得到依赖于整个分子链运动的高分子体系松弛结构和动力学性质、还可以得到与原子行为有关的结构和性质。在很多体系中, 大尺度结构和构象的形成及演化与局域化学过程和特定的分子间相互作用密不可分。对于这类多个尺度并存(如界面、表面问题等)情况, Kremer 教授组最近发展了一种自适应多尺度模拟方法 (ADAPTIVE RESOLUTION Scheme), 简称 AdResS^[66~68], 初步解决了从微观到介观的过渡界面区的衔接与关联问题。即在一次分子动力学模拟同时在不同区域存在全原子模型和粗粒化模型, 相互之间不仅热力学平衡而且可以自由转换粗粒化水平。值得指出, 在 AdResS 中, 体系的热力学平衡状态是通过选择合适的热浴耦合粒子运动以克服由不同粗粒化水平改变导致的体系自由度增/减变化所带来的相应潜热来实现的。目前自适应多尺度模拟方法已成功用于液态水体系和聚合物-溶剂体系的模拟^[69, 70], 而且将在生物分子领域和纳米生物科技领域有更为广泛的应用。

参考文献:

- [1] 杨小震, 郭洪霞等. 软物质的计算机模拟与理论方法. 第三章. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [2] de Gennes P G. *Angew Chem Int Edit*, 1992, 31: 842~845.
- [3] Flory P J. *Principles of Polymer Chemistry*. Ithaca: Cornell University Press, 1953.
- [4] Flory P J. *Statistical Mechanics of Chain Molecules*. New York: Interscience Publishers, 1969.
- [5] de Gennes P G. *Scaling Concept in Polymer Physics*. Ithaca: Cornell University, 1979.
- [6] Doi M, Edwards S F. *the Theory of Polymer Dynamics*. Oxford: Clarendon, 1986.
- [7] Marrink S J, Mark A E. *J Phys Chem B*, 2001, 105: 6122~6127.
- [8] Bates F S, Fredrickson G H. *Annu Rev Phys Chem*, 1990, 41: 525~557.
- [9] Bates F S. *Science*, 1991, 251, 898~905.
- [10] Binder K. *Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science*. New York: Oxford University Press, 1995.
- [11] Fredrickson G H, Bates F S. *Annu Rev Mat Sci*, 1996, 26: 501~550.
- [12] Edwards S F. *Proc Phys Soc*, 1967, 92: 9~16.
- [13] de Gennes P G. *J Chem Phys*, 1971: 572~579.
- [14] Kremer K, Grest G S, Carmesin I. *Phys Rev Lett*, 1988, 61: 566~569.
- [15] Kremer K, Grest G S. *J Chem Phys*, 1990, 92: 5057~5086. And Erratum: 1991, 94: 4103.
- [16] Paul W, Binder K, Heermann D W, Kremer K. *Macromolecules*, 1991, 24: 6332~6334.
- [17] Skolnick J, Yaris R, Kolinski A. *J Chem Phys*, 1988, 88: 1407~1417.
- [18] Skolnick J, Yaris R. *J Chem Phys*, 1988, 88: 1418~1442.
- [19] Kremer K, Grest G S. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1992, 88: 1707~1717.
- [20] Villa E, Balaz A, Mahadevan L, Schulten K. *Multiscale Model Simul*, 2004, 2: 527~553.

- [21] Duering R, Kremer K, Grest G S. *Phys Rev Lett*, 1991, 67; 3531~3534.
- [22] Duering R, Kremer K, Grest G S. *J Chem Phys*, 1994, 101, 8169~8192.
- [23] Colby R H. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 1996, 1; 454~465.
- [24] Hamley I W. *J Phys: Condens Matter R*, 2001, 13; R643~R671.
- [25] Huang Z F, Drolet F, Vinals J. *Macromolecules*, 2003, 36; 9622~9630.
- [26] Stangler S, Abetz V. *Rheol Acta*, 2003, 42; 569~577.
- [27] Zvelindovsky A V M, Sevink G J A. *Europhys Lett*, 2003, 62; 370~376.
- [28] Cates M E, Milner S T. *Phys Rev Lett*, 1989, 62; 1856~1859.
- [29] Grest G S, Lacasse M D, Kremer K, Gupta A M. *J Chem Phys*, 1996, 105; 10583~10594.
- [30] Murat M, Grest G S, Kremer K. *Macromolecules*, 1999, 32; 595~609.
- [31] Guo H X, Kremer K. *J Chem Phys*, 2003, 119; 9308~9320.
- [32] Guo H X, Kremer K, Soddemann T. *Phys Rev E*, 2002, 66; 061503.
- [33] Soddemann T, Auernhammer G K, Guo H X, Dünweg B, Kremer K. *Eur Phys J E*, 2004, 13; 141~151.
- [34] Guo H X. *J Chem Phys*, 2006, 125; 204912.
- [35] Guo H X. *J Chem Phys*, 2006, 124; 054902.
- [36] Guo H X, Kremer K. *J Chem Phys*, 2007, 127; 054902.
- [37] Guo H X, de la Cruz M O. *J Chem Phys*, 2010, 132; 094902.
- [38] Guo H X, de la Cruz M O. *J Chem Phys*, 2005, 123; 174903.
- [39] Lyubartsev A P, Laaksonen A. *Phys Rev E*, 1995, 52; 3730~3737.
- [40] Muller-Plathe F. *ChemPhysChem*, 2002, 3; 754~769.
- [41] Reith D, Pütz M, Müller-Plathe F. *J Compu Chem*, 2003, 24; 1624~1636.
- [42] Harmandaris V A, Adhikari N P, Van der Vegt N, Kremer K. *Macromolecules*, 2006, 39, 6708~6719.
- [43] Harmandaris V A, Reith D, Van der Vegt N, Kremer K. *Macromol Chem Phys*, 2007, 208; 2109~2120.
- [44] Peter C, Kremer K. *Soft Matter*, 2009, 5; 4357~4366.
- [45] Izvekov S, Voth G A. *J Phys Chem B*, 2005, 109; 2469~2473.
- [46] Izvekov S, Voth G A. *J Chem Phys*, 2005, 123; 134105.
- [47] Shelley J C, Shelley M Y, Reeder R C, Bandyopadhyay S, Moore P B, Klein M L. *J Phys Chem B*, 2001, 105; 9785~9792.
- [48] Srinivas G, Klein M L. *Mol Phy*, 2004, 102; 883~889.
- [49] Srinivas G, Klein M L. *Nanotechnology*, 2007, 18; 205703.
- [50] Marrink S J, de Vries A H, Mark A E. *J Phys Chem B*, 2004, 108; 750~760.
- [51] Marrink S J, Risselada H J, Yefimov S, Tieleman D P, de Vries A H. *J Phys Chem B*, 2007, 111; 7812~7824.
- [52] Monticelli L, Kandasamy S K, Periole X, Larson R G, Tieleman D P, Marrink S J. *J Chem Theory and Computation*, 2008, 4; 819~834.
- [53] López C A, Rzepiela A J, de Vries A H, Dijkhuizen L, Hünenberger P H, Marrink S J. *J Chem Theory and Computation*, 2009, 5; 3195~3210.
- [54] Srinivas G, Discher D E, Klein M L. *Nat Mater*, 2004, 3; 638~644.
- [55] van der Vegt N, Peter C, Kremer K, Voth G A *et al.* *Structure-based coarse- and fine-graining in soft matter simulations*. in *Coarse Graining of Condensed Phase and Biomolecular Systems*. London: Chapman and Hall/CRC Press, 2007.
- [56] Meyer H, Biermann O, Faller R, Reith D, Muller-Plathe F. *J Chem Phys*, 2000, 113; 6264~6275.
- [57] Allen E C, Rutledge G C. *J Chem Phys*, 2008, 128; 154115.
- [58] Allen E C, Rutledge G C. *J Chem Phys*, 2009, 130; 204903.
- [59] Sato O, Kubo S, Gu Z Z. *Acc Chem Res*, 2009, 42; 1~10.
- [60] Igor Muševič, Škarabot M, Tkalec U, Ravnik M, Žumer S. *Science*, 2006, 313; 954~958.
- [61] Kempe M D, Scruggs N R, Verduzco R, Lal J, Kornfield J A. *Nat Mater*, 2004, 3, (3), 177~182.
- [62] Lago S, Gámez F, Cortada M, Merklings P J, Garzón B. *J Phys Chem B*, 2008, 112; 8069~8075.
- [63] Zhang J G, Su J Y, Guo H X. *J Phys Chem B*, 2011, 115; 2214~2227.
- [64] 张建国. “多尺度方法在 nCB 液晶和聚苯乙烯与聚乙烯基吡啶共混体系中的应用” 中国科学院研究生院. 博士学位论文. 2011.
- [65] Hess B, León S, van der Vegt N, Kremer K. *Soft Matter*, 2006, 2; 409~414.
- [66] Praprotnik M, Delle Site L, Kremer K. *J Chem Phys*, 2005, 123; 224106.
- [67] Praprotnik M, Delle Site L, Kremer K. *Phys Rev E*, 2006, 73; 066701.
- [68] Praprotnik M, Kremer K, Delle Site L. *Phys Rev E*, 2007, 75; 017701.
- [69] Praprotnik M, Matysiak S, Delle Site L, Kremer K, Clementi C. *J Phys: Condensed Matter*, 2007, 19; 292201.

[70] Praprotnik M, Delle Site L, Kremer K. J Chem Phys, 2007, 126: 134902.

Progress on Coarse-Grained Molecular Dynamics Simulation of Polymers

GUO Hong-xia^{*}

(*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science, Beijing 100190, China*)

Abstract: Simulation, theory and experiment are complementary and cross-validated, which enables us to understand the microscopic origins for the macroscopic phenomena. With the novel computational powers and advanced computational technologies, computer simulation has become a powerful and unique tool for polymer science, and played an important role in the optimal design of polymer materials and the study of structure-property relationships. Polymers are characterized by a broad range of length and time scales, their properties as well as functions are therefore not only dependent on the molecular species composing the systems but also significantly on their condensed states or phase morphologies. From this reason computer simulations appear as a natural choice for gaining such deep understanding on the structure-property relationship in different scales, acting as a key step for the future material design. However, to bridge these disparate scales in the multiscale modeling of polymers, it is required to develop strategies for perfecting the simulation methods at these different scales and also for linking these scales so that various levels of simulations are coupled and fed back into each other. Among these, developing a structurally and thermodynamically consistent coarse-graining approach to bridge the gap between atomistic and mesoscopic simulation is extremely urgent.

Key words: Polymer; Multiscale simulation; Coarse-grained molecular dynamics simulation; Systematic coarse-graining approach