

Material Studio Tutorial

Polymer research: 计算两种聚合物的混溶性

HU ZHENG

Chemical Engineering Academy

Tianjin University

February 26, 2020

Content

1 Amorphous Cell Introduction

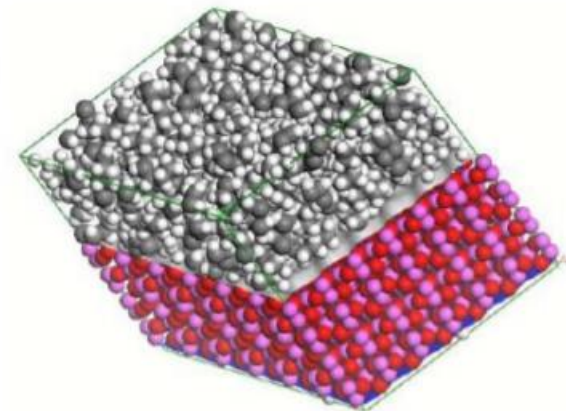
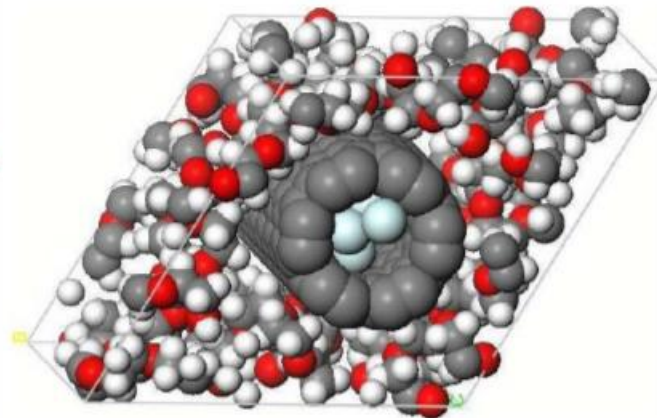
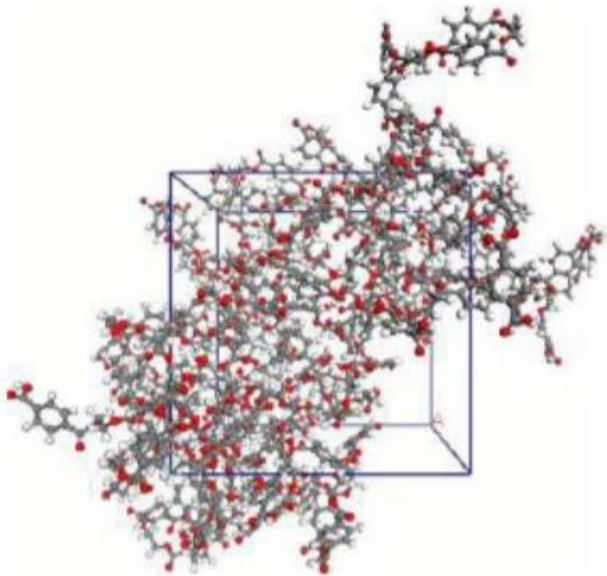
2 Forcite Introduction

3 Calculation Details

Introduction

Task: Construction of Amorphous Structures

- ✓ Support many forcefields
- ✓ Study mixing ratio and solvent influence
- ✓ Based on Monte Carlo Method
- ✓ Usually used with Forcite Plus



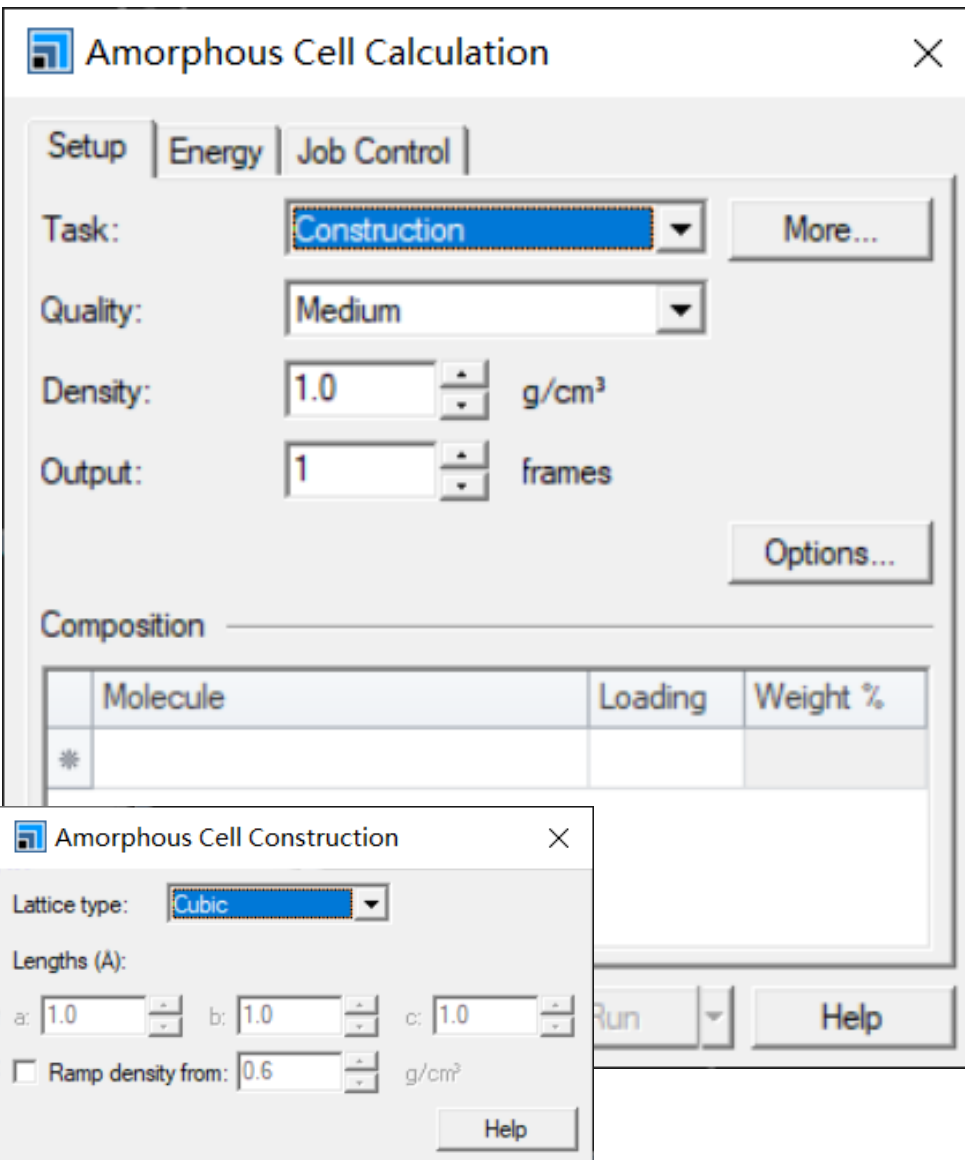
Monte Carlo Method

蒙特卡洛方法，或称计算机随机模拟方法，是一种基于“随机数”的计算方法。在分子科学中，分子体系中存在大量的不确定问题：重复单元的分布、构象分布等。因此，在进行模型搭建时使用了Monte Carlo随机抽样方法。

模拟步骤：

- ★ 使用随机数发生器产生一个随机的分子构型。
- ★ 对此分子构型的其中粒子坐标做无规则的改变，产生一个新的分子构型。
- ★ 计算新的分子构型的能量。
- ★ 比较新的分子构型于改变前的分子构型的能量变化，判断是否接受该构型。
- ★ 若新的分子构型能量低于原分子构型的能量，则接受新的构型，使用这个构型重复再做下一次迭代。
- ★ 若新的分子构型能量高于原分子构型的能量，则计算玻尔兹曼常数，同时产生一个随机数。
- ★ 若这个随机数大于所计算出的玻尔兹曼因子，则放弃这个构型，重新计算。
- ★ 若这个随机数小于所计算出的玻尔兹曼因子，则接受这个构型，使用这个构型重复再做下一次迭代。
- ★ 如此进行迭代计算，直至最后搜索出低于所给能量条件的分子构型结束。

Calculation-Setup



- ✓ Task
 - Construction
 - Packing
 - Confined Layer
 - More
 - 初始密度
 - Length
 - Lattice Type
 - Cubic
 - Tetragonal
 - Orthorhombic
- ✓ Quality
 - Coarse
 - Medium
 - Fine
 - Ultra-fine
- ✓ Density
- ✓ Output

Calculation-Setup-Options

Amorphous Cell Options

Torsions

☒ Calculate automatically Calculate

☐ Include non backbone torsions

Construction

Temperature: K

Segment lookahead:

Loading steps:

☒ Check ring spearing

☐ Restraining rings

☐ Check close contacts

Scaled sum of vdW radii:

☒ Check energies

Head biased steps:

Torsion biased steps:

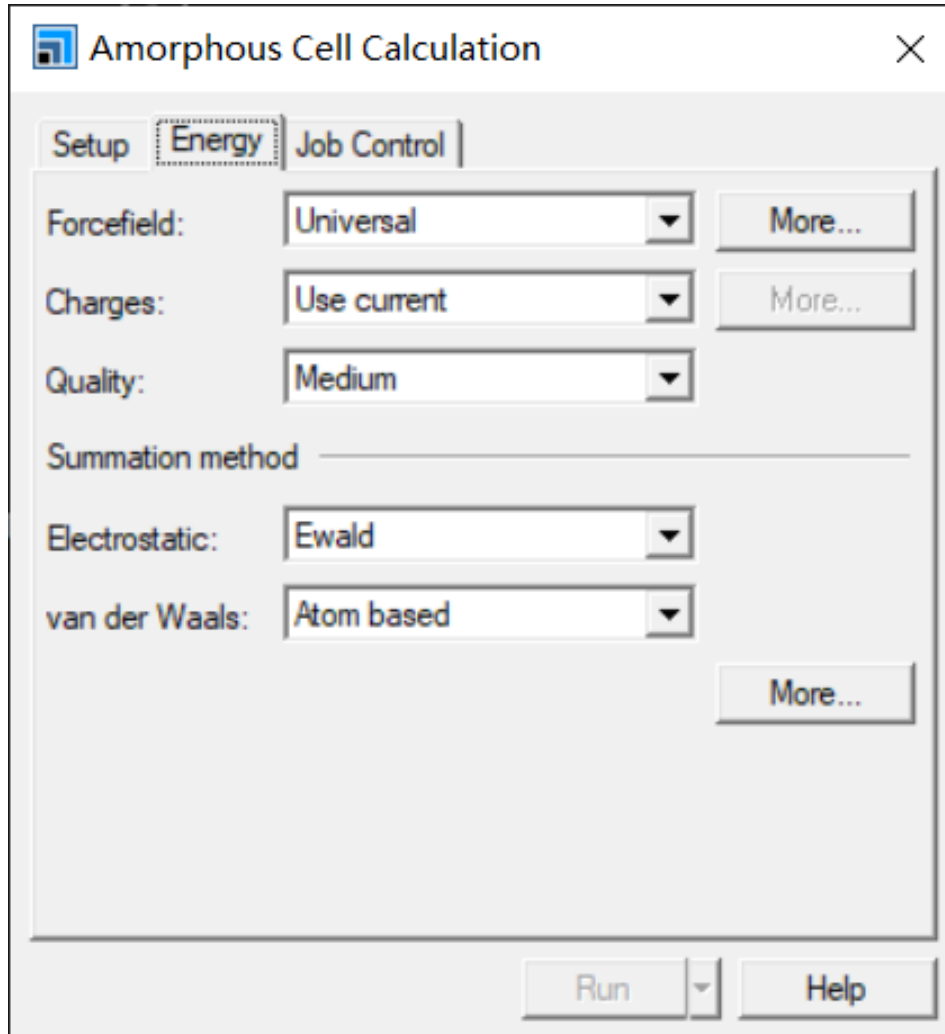
Refinement

☒ Optimize geometry More...

Help

- 扭矩 (Torsions)
选择后，计算分子骨架扭曲自由度；不选，当成刚性球处理
- 包括非骨架扭矩 (include non backbone torsions)
- 温度 (Temperature)
- 分隔段数 (Segment Lookahead) 默认1
- 最大步数 (Loading steps)
- 检查穿过链环情况 (Check ring spearing)
- 检查密切接触程度 (Check close contacts)
- 评估能量 (Check energies)
- 每个分子位置和取向的取样次数 (head biased steps)
- 每个分子扭矩的取样次数 (Torsions biased steps)
- 几何优化 (Optimize geometry)

Calculation-Setup



- ✓ Forcefield
 - Universal
 - Etc. (参见后面的介绍)
- ✓ Charge
 - Use current
 - Charge Using QEq
 - Charge Using Gastegier
- ✓ Quality
 - Coarse
 - Medium
 - Fine
 - Ultra-fine
- ✓ Electrostatic
 - Atom based
 - Group based
- ✓ Van der Waals
 - Atom based
 - Group based

Construction

Amorphous Cell Construction

Construct | Liquid Crystal | Preferences | Setup

Constituent molecules

Number	Molecule

Add
Delete

Temperature (K) Cell type Periodic cell Number of configurations

Density

Target density of the final configurations: g/cm³

☐ Ramp density from an initial value of: g/cm³

Cell parameters (Angstrom)

Specify a, b a: b: c:

☒ Geometry optimize configurations following construction
☒ Refine configurations following construction
☐ Build a nematic liquid crystalline phase

Construct Files... Help

Amorphous Cell Construction

Construct | Liquid Crystal | Preferences | Setup

Construction algorithm

Maximum lookahead bonds:

Maximum lookahead configurations:

Number of bonds to be added per step:

Number of substates per state:

Substate width:

Random number seed:

☒ Check for ring catenations

Refinement options

Dynamics steps:

Minimization steps:

Minimization convergence criterion:

Construct Files... Help

- ✓ 如何构建复杂的比如
纳米管外的填充分子
参见教程2

Content

1 Amorphous Introduction

2 Forcite Introduction

3 Calculation Details

Overview:

分子力学的本质

分子力学本质上是能量最小化方法。

分子力学从几个主要的典型结构参数和作用力出发来讨论描述结构，即用势能函数来表示当键长、键角、二面角等结构参数以及非键作用等偏离“理想”值时分子能量的变化。采用优化的方法，**寻找分子能量处于极小值状态时分子的构型。**

力场 (Force Field)

$$E_{\text{total}} = E_{\text{valence}} + E_{\text{crossterm}} + E_{\text{non-bond}}$$

$$E_{\text{valence}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{angle}} + E_{\text{torsion}} + E_{\text{oop}} + E_{\text{UB}}$$

E_{bond} 键伸缩能



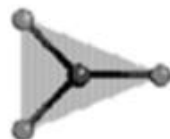
E_{angle} 键角弯曲能



E_{torsion} 二面角扭转能



E_{oop} 离平面相互作用项



E_{UB} Urey-Bradley 项



力场 (Force Field)

$$E_{\text{total}} = E_{\text{valence}} + E_{\text{crossterm}} + E_{\text{non-bond}}$$

$E_{\text{crossterm}}$ 共价交叉项

缘于两个或多个“弹簧”之间的耦合，是对独立“弹簧”模型的校正



二代力场中引入共价交叉项，实现更高的精度。



一般包括：stretch-stretch、stretch-bend-stretch、bend-bend、
torsion-stretch、torsion-bend-bend、bend-torsion-bend、
stretch-torsion-stretch

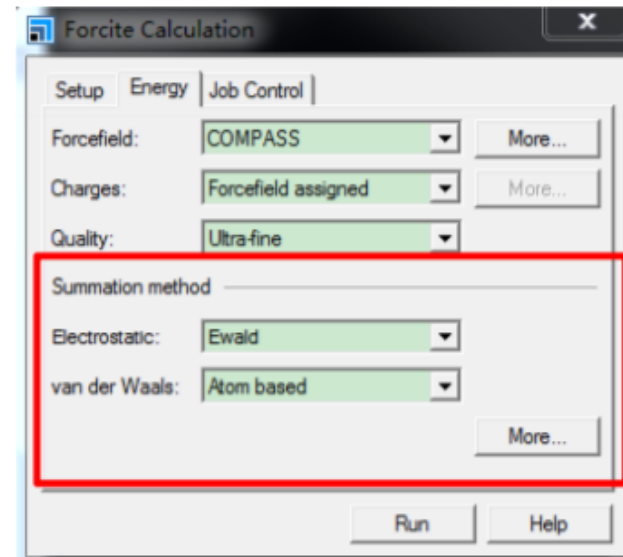


力场 (Force Field)

$$E_{\text{total}} = E_{\text{valence}} + E_{\text{crossterm}} + E_{\text{non-bond}}$$

$$E_{\text{non-bond}} = E_{\text{vdW}} + E_{\text{Coulomb}} + E_{\text{hbond}}$$

- E_{vdW} van der Waals 能
- E_{coulomb} 静电 (库仑) 相互作用能
- E_{hbond} 氢键作用能



MS中的力场 (Forcite Plus)

Consistent Forcefields (一致性力场)

所有的一致性力场均含有相同的函数形式，

差别在于参数化的适用范围略有不同，即：

参数值上有微小差别。

- COMPASS
- pcff

$$\begin{aligned}
 E_{pot} = & \sum_i [K_1(b - b_0)^2 + K_2(b - b_0)^3 + K_3(b - b_0)^4] \\
 & + \sum_i [H_1(\theta - \theta_0)^2 + H_2(\theta - \theta_0)^3 + H_3(\theta - \theta_0)^4] \\
 & + \sum_{\phi} [V_1[1 - \cos(\phi)] + V_2[1 - \cos(2\phi)] + V_3[1 - \cos(3\phi)]] + \sum_x K_x x^2 \\
 & + \sum_i \sum_{j'} F_{bb'}(b - b_0)(b' - b'_0) + \sum_i \sum_{j'} F_{\theta\theta'}(\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) \\
 & + \sum_i \sum_{j'} F_{b\theta}(b - b_0)(\theta - \theta_0) + \sum_i \sum_{\phi} (b - b_0)(V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi) \\
 & + \sum_{j'} \sum_{\phi} (b' - b'_0)(V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi) \\
 & + \sum_{j'} \sum_{\phi} (\theta - \theta_0)(V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi) \\
 & + \sum_{\phi} \sum_{j'} \sum_{j''} K_{\phi\theta\theta'} \cos \phi (\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) + \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}} + \sum_{i,j} \left[\frac{A_{ij}}{r_{ij}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right] \\
 & + \sum_{i,j} \left\{ D_0 \left[\exp \left(- \left(\frac{r_{ij}}{R_0} \right) \right) \right]^2 - 2 \exp \left(- \left(\frac{r_{ij}}{R_0} \right) \right) \right] f_e - (1 - f_e) \frac{C_6}{r_{ij}^6} \right\}
 \end{aligned}$$

Molecular Dynamics Introduction

MS中的力场 (Forcite Plus)

COMPASS

Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies

*ab initio*力场，大多数参数来自于*ab initio* 计算。

COMPASS力场适合于共价分子体系，包括大多数常见有机物、无机物和聚合物、金属、金属氧化物和金属卤化物。

- **Group A** 共价模型，有机物、聚合物和气体分子
- **Group B** 离子模型，金属、金属氧化物、金属卤化物、沸石 (0 K)

COMPASS26 增加二苯醚、苯腈、叠氮化物、醇类新参数，改进甲烷的参数

COMPASS27 加入二硫键基团的参数

COMPASS 加入硫酸根、磺酸根基团的参数



MS中的力场 (Forcite Plus)

pcff polymer consistent forcefield

基于CFF91力场发展而来，适用于**聚合物及有机物**。

Pcff力场可用于聚碳酸酯类、多糖类等聚合物、无机和有机材料，包括约20种金属（Li, K, Cr, Mo, W, Fe, Na, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Al, Sn, Pb）、糖类、脂类和核酸，以及惰性气体（He, Ne, Kr, Xe）。

pcff力场会有所更新，最新的版本始终命名为**pcff**。于此同时，较早的一个版本也会保留下来，用于验证和已有工作的继续，例如**pcff30**。

MS中的力场 (Forcite Plus)

cvff consistent-valence forcefield

一致性价力场，最初以生化分子为主，后经不断强化，适用于各种多肽、蛋白质与大量的有机分子体系。

cvff

cvff_nocross_nomorse 当体系能量较高时，Morse函数会允许成键原子分离至不合理的距离。

当体系结构远离平衡时，交叉项可能是不稳定的。

MS中的力场 (Forcite Plus)

普适力场 适度的准确预测

Universal 元素周期表的完整覆盖。适用于计算有机、主族无机分子和金属络合物的几何结构、构象能量差异。对于有机金属体系或其他力场不包含相关参数的体系，推荐使用该力场。

Dreiding 基于杂化规则的力常数和几何结构参数。适用于计算有机、生物和主族无机分子的几何结构、构象能、分子间结合能和晶体堆积。

Molecular Dynamics Introduction

力场类型 (forcefield type)

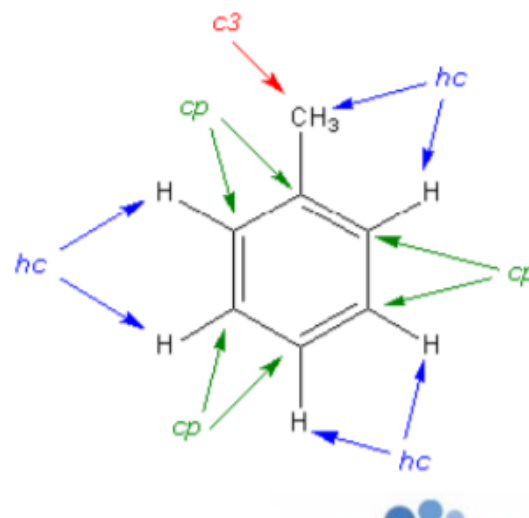
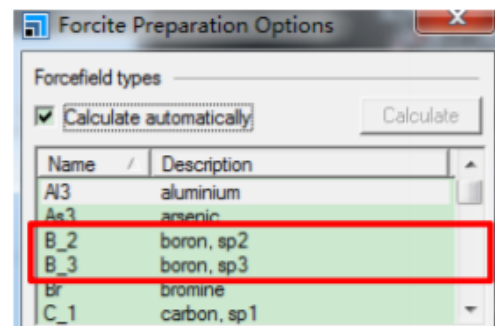
又称势能类型，力场原子类型，或原子类型

力场类型给出了原子的局域微观化学环境本质。

通常会涉及到：

- 元素
- 成键数目
- 键合原子数目、类型
- 杂化态
- 形式电荷

例如右图中，pcff力场下甲苯分子各原子的力场类型



Molecular Dynamics Introduction

系综

系综 (ensemble) : 一大群相类似的体系的集合。

为什么要采用系综？

对一类相同性质的体系，其微观状态（比如粒子的位置和速度）仍然可以大不相同。（实际上对于一个宏观体系，所有可能的微观状态数是天文数字）统计物理的一个基本假设（**各态历经假设**）是：对于一个处于平衡态的体系，物理量的时间平均，等于对对应系综里所有体系进行平均的结果。体系的平衡态的物理性质可以对不同的微观状态求和来得到。

微正则系综(NVE)、等焓等压系综(NPH)、

正则系综(NVT)、等温等压系综(NPT)

非键截断

非键截断： 计算范德华和静电作用能时
 考虑体系中所有原子相互作用计算量庞大
 原子间距增加范德华和静电作用能减小很多
提高计算效率

非键截断函数：

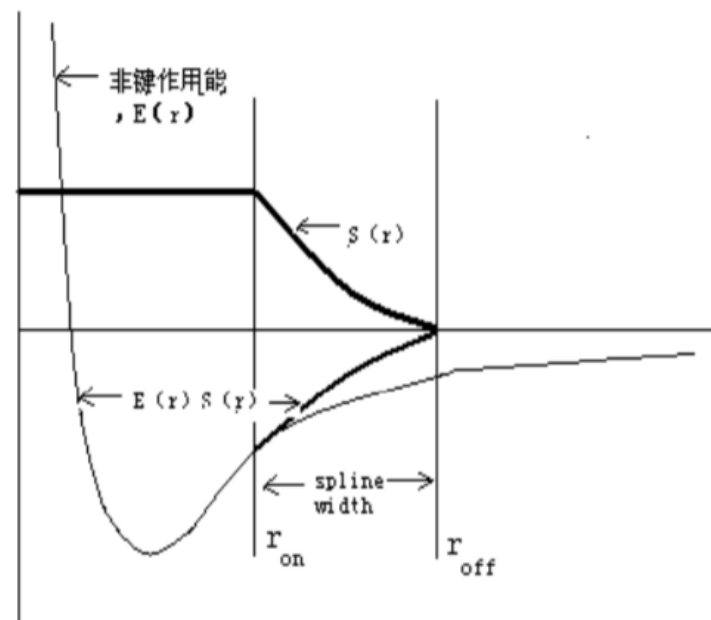
$$E_{elec} = \sum_r E_{elec}(r) S(r_{on}, r_{off})$$

$$E_{vdw} = \sum_r E_{vdw}(r) S(r_{on}, r_{off})$$

$r \leq r_{on}$ 时, $S=1$

$r_{on} \leq r \leq r_{off}$ 时, E 逐渐平滑下降到 0

$r \geq r_{off}$ 时, $S=0$



非键作用能截断函数

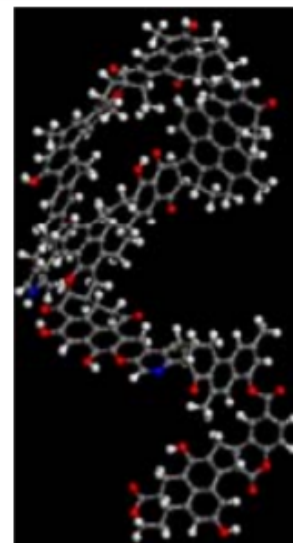
Forcite Plus是先进的分子力学和分子动力学模拟程序

- 支持多种分子力场
- 对各种体系均适用
- 随着计算机软硬件的发展，近年来备受重视

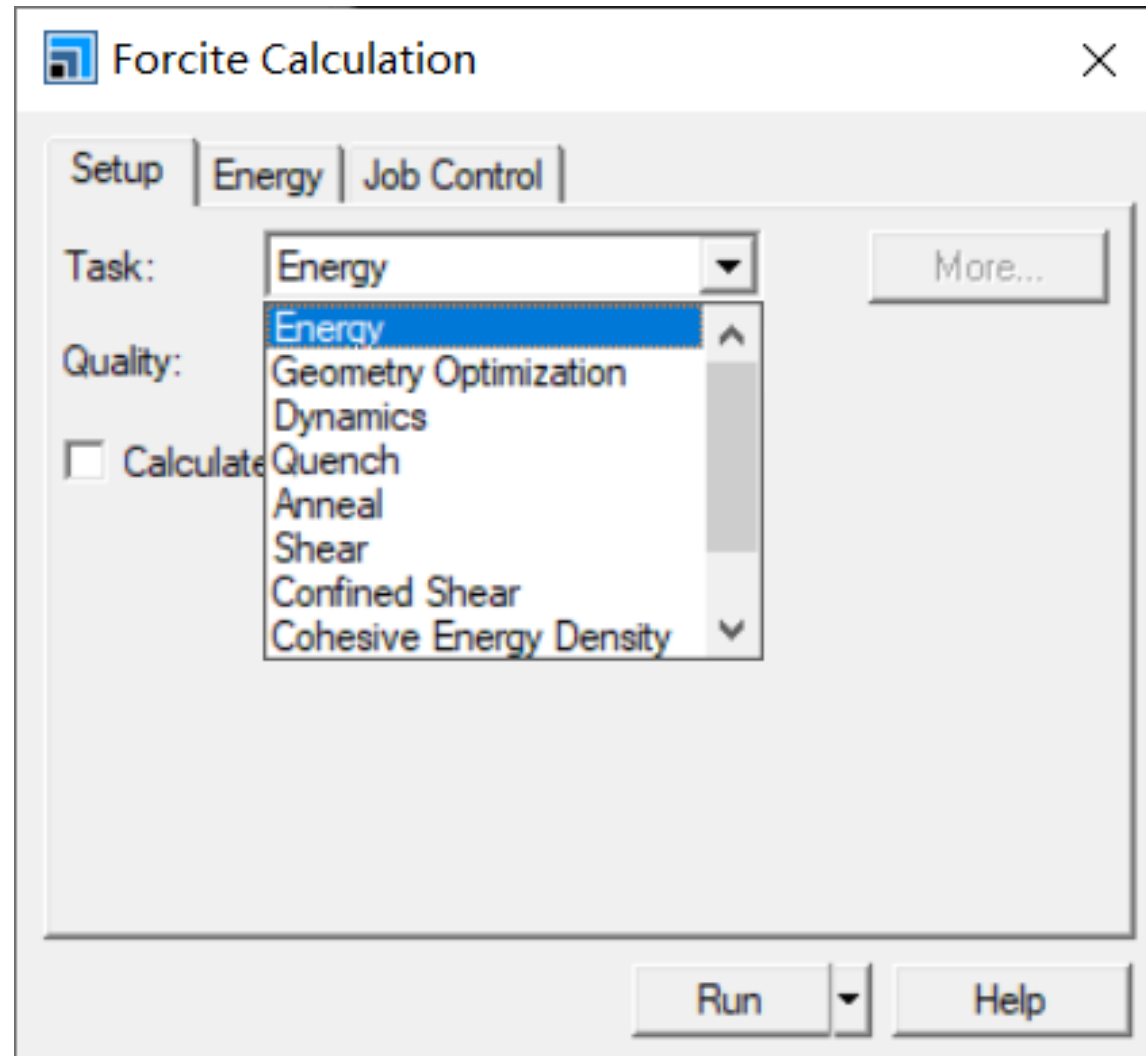
其研究领域包括：

- 计算径向分布函数，取向关联函数和散射曲线
- 测量距离、角度和旋转半径的分布
- 给出特定成分的浓度曲线
- 绘制温度、压力、体积、应力以及单胞参数
- 给出分子力学和分子动力学模拟的势能及其组成项、动能和总能量值
- 材料力学性质研究
- 计算偶极相关函数
- 大量分子体系的内聚能密度和溶解性参数
- 对于估算自扩散系数的均方位移和速度相关函数
- 在学习表中观察并绘制轨迹数据

按任意性质排序，如，按能量排序，找到最低 能量构型



Forcite Task



✓ Task

- Energy 单点能计算
- Geo. Opt. 几何优化
- Dynamics 动力学计算
- Quench 淬火模拟
- Anneal 退火模拟
- Confined Shear 力学特性计算
- Cohesive Energy Density 内聚能计算

✓ Quality

- Coarse
- Medium
- Fine
- Ultra-fine

Forcite “more” option

Forcite Geometry Optimization

Algorithm: **Smart**

Convergence tolerance

Quality: **Medium**

☒ Energy: 0.001 kcal/mol

☒ Force: 0.5 kcal/mol/Å

☐ Stress: 0.5 GPa

☐ Displacement: 0.015 Å

Max. iterations: 500

External pressure: 0.0 GPa

☐ Optimize cell

Motion groups

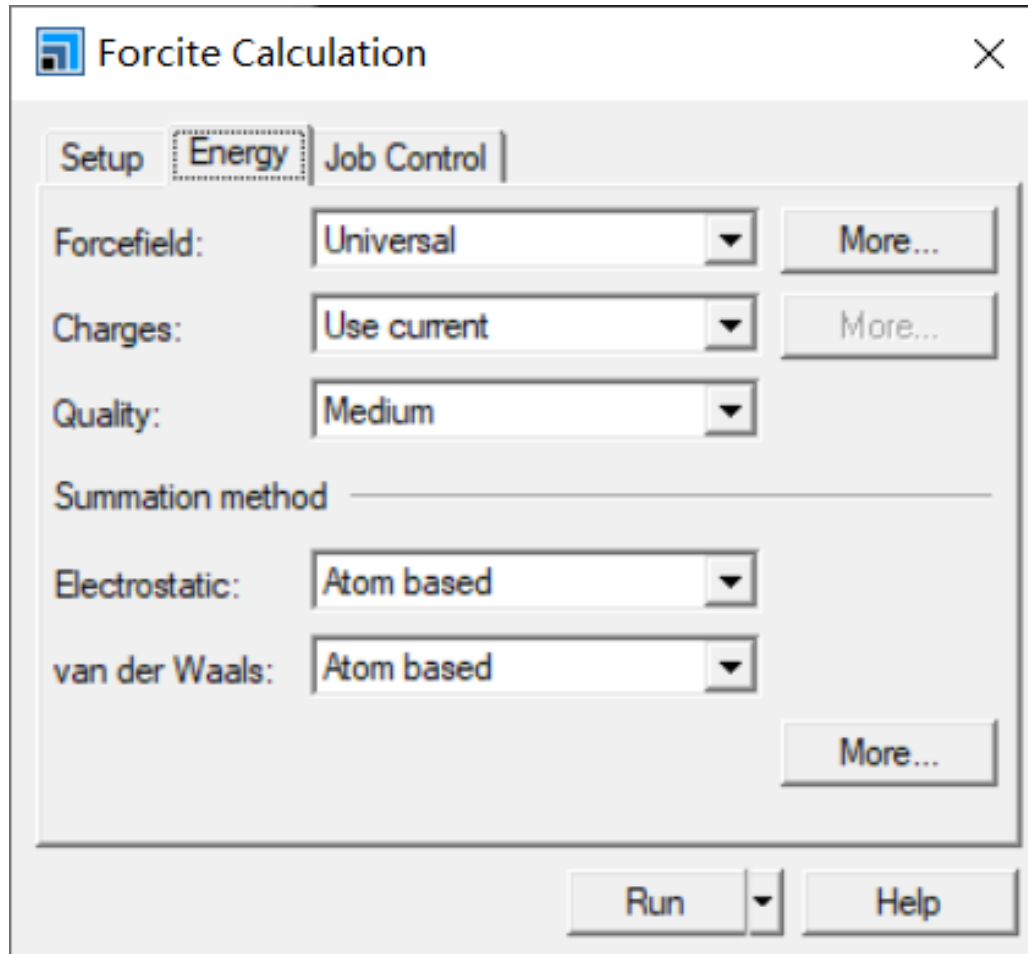
☐ Keep motion groups rigid **More...**

☐ Ignore invariant terms

Help

- ✓ Algorithm
 - Smart 智能优化
 - Steepest descent 最速下降法
 - Conjugate gradient 共轭梯度法
 - Quasi-Newton 准牛顿法
 - ABNR the adopted basis Newton Raphson method 自适应牛顿拉弗森法
- ✓ Quality
 - Coarse
 - Medium
 - Fine
 - Ultra-fine
- ✓ Energy 收敛能量判据
- ✓ Force 收敛受力判据
- ✓ Max. iterations

Forcite Energy option



- ✓ Forcefield
 - Universal
 - Etc. (参见前面的介绍)
- ✓ Charge
 - Use current
 - Charge Using QEq
 - Charge Using Gastegier
- ✓ Quality
 - Coarse
 - Medium
 - Fine
 - Ultra-fine
- ✓ Electrostatic
 - Atom based
 - Group based
- ✓ Van der Waals
 - Atom based
 - Group based

Forcite Forcefield-More...

Forcite Preparation Options

Forcefield types

☒ Calculate automatically Calculate

Name	Description
Ac6+3	actinium, octahedral, +3 oxidat...
Ag1+1	silver, linear
Al3	aluminium, tetrahedral
Am6+4	americium, octahedral, +4 oxid...
Ar4+4	argon
As3+3	arsenic, tetrahedral, +3 oxidati...

☒ List all forcefield types Assign

Bond order

☒ Calculate automatically Calculate

Charges

Use current Calculate

Charge groups

☒ Calculate automatically More...

Help

Forcite Non-Bond Options

Electrostatic
van der Waals

Electrostatic

Summation method: Atom based

Truncation: Cubic spline

Cutoff distance: 12.5 Å

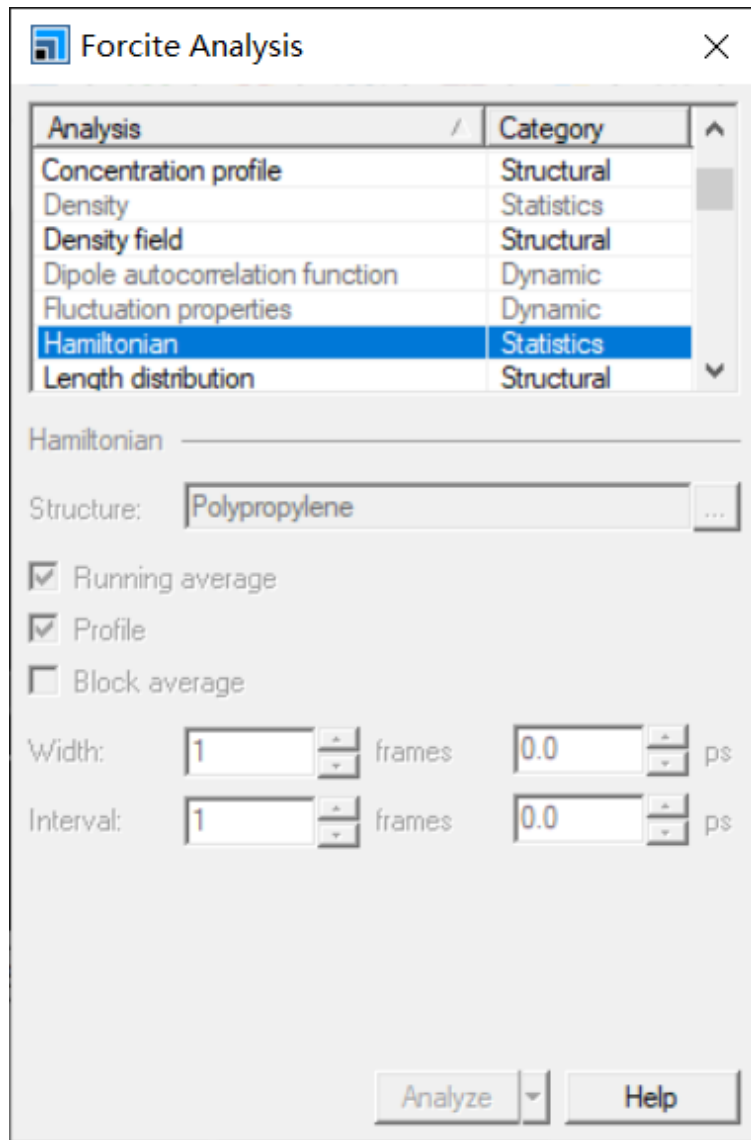
Spline width: 1 Å

Buffer width: 0.5 Å

☐ Apply long range correction

Help

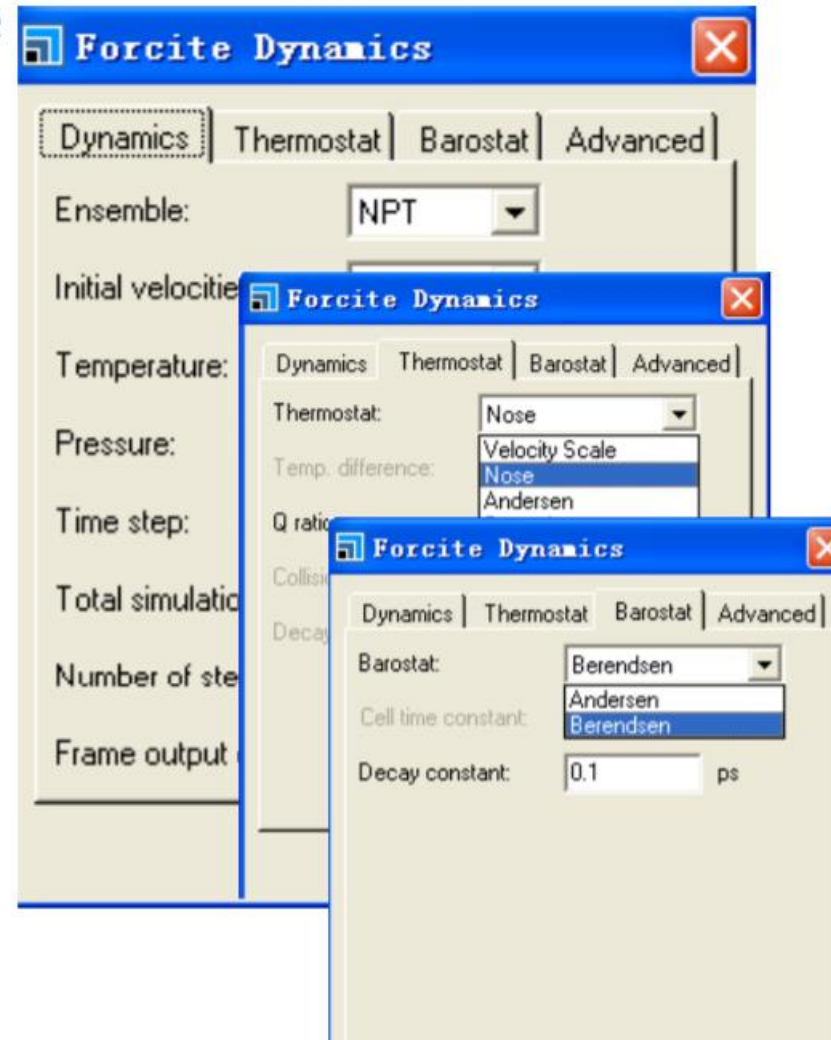
Forcite “more” option



- 学习表中观察并绘制轨迹数据
- 速度相关函数
- 总动能
- 距离、角度和旋转半径分布
- 温度、压力
- 应力相关函数
- 取向关联函数
- 散射曲线
- 径向分布函数
- 势能项组成
- 均方位移
- 焓变
- 动态波动特征
- 偶极相关函数
- 密度、单胞参数
- 浓度分布曲线

Setup菜单-----Dynamics/More

- 系统(Ensemble)
NVT, NPH, NVE, NPT
- 初始速度(Initial velocities)
任意的(Random); 当前的(current)
- 温度(Temperature)以及控温方法
速率法; Nose法; Andersen法;
Berendsen法
- 压力(pressure)以及控压方法
Andersen法; Berendsen法
- 时间步长(Time step)
- 总模拟时间(Total simulation time)
- 模拟步数(Number of steps)
- 每多少步输出运动单元(Motion groups)

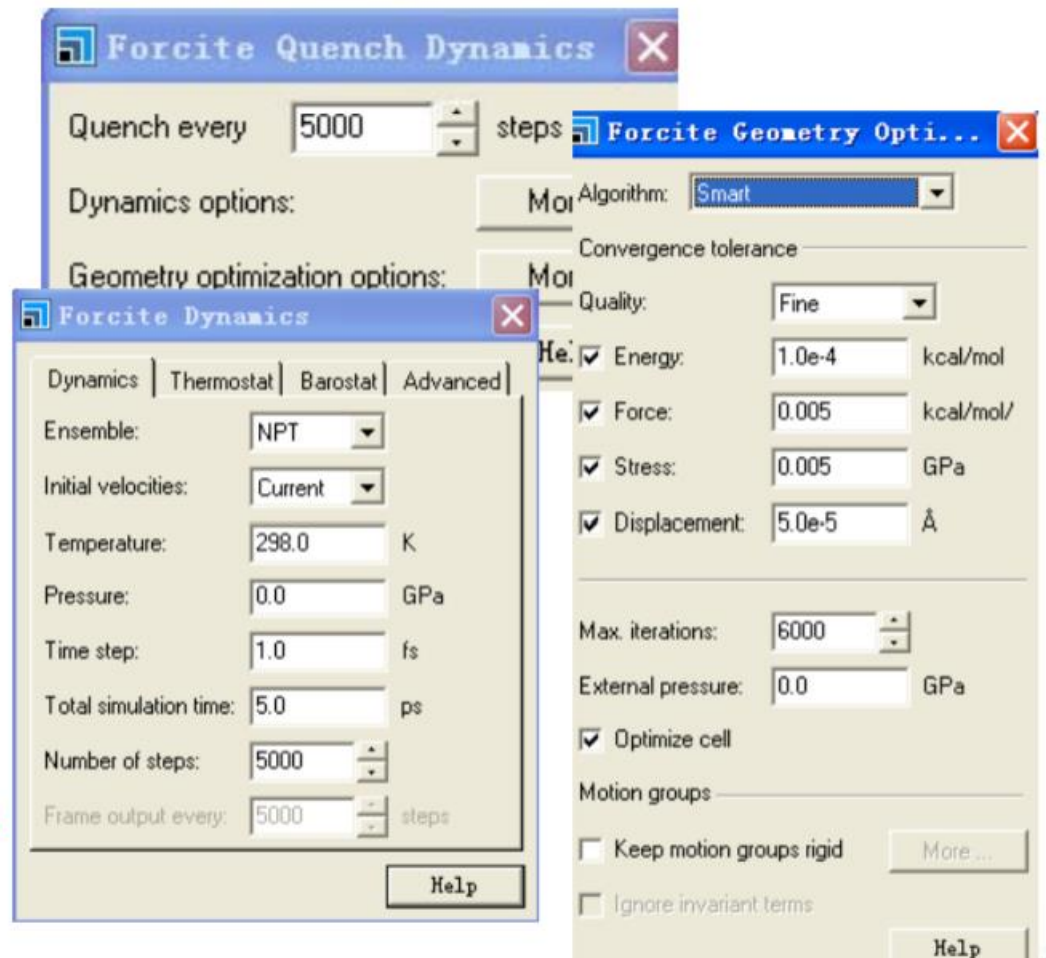


Setup菜单-----Quench /More

- 淬火步数(Algorithm)
控制了MD中输出构象的步数
- 动力学选项
- 几何优化选项

淬火模拟指的是
每进行一次MD，
则进行一次几何
优化

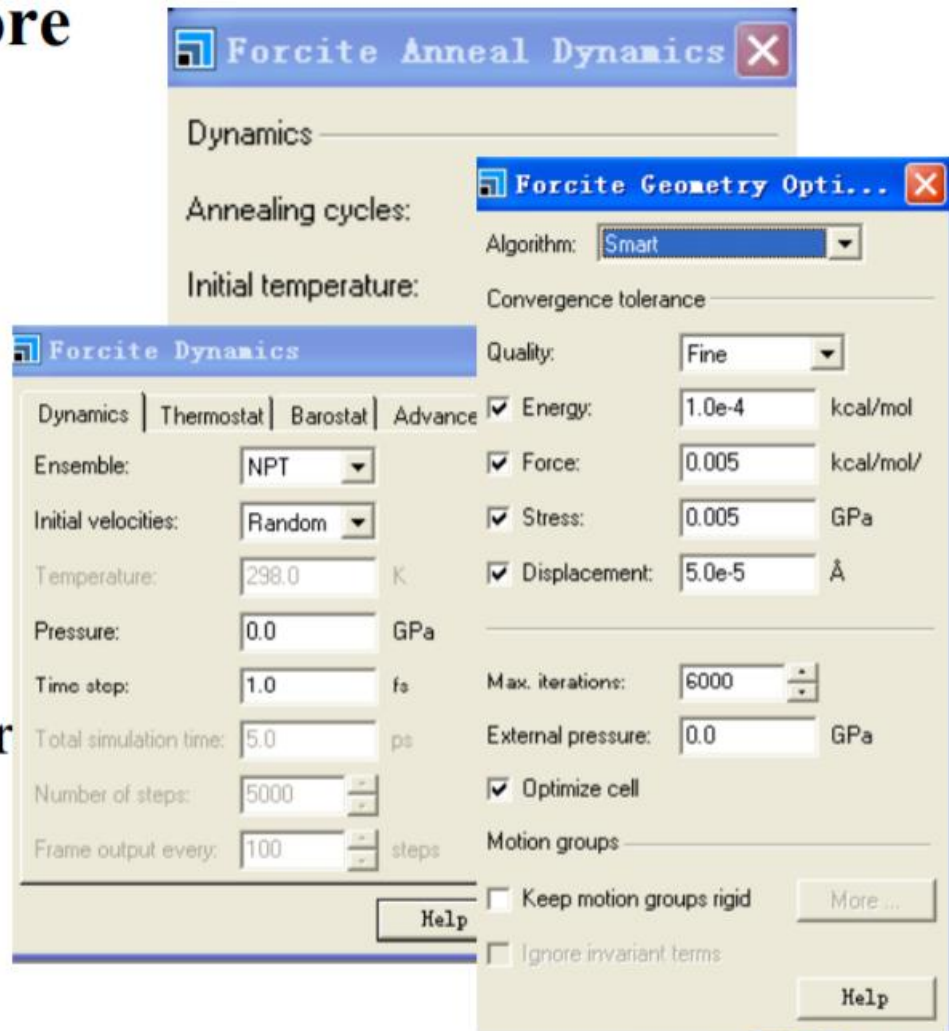
灰色



Setup菜单-----Anneal /More

- 退火循环数(Algorithm)
- 初始温度(Initial temperature)
- 中间循环温度(Mid-cycle temperature)
- 初始温度与中间循环温度之间取得温度点个数
- 每个温度点动力学模拟步数
- 总的模拟步数 (Total number of steps)
- 几何优化

灰色



Setup菜单-----Cohesive Energy Density/More

- 计算分子内相互作用

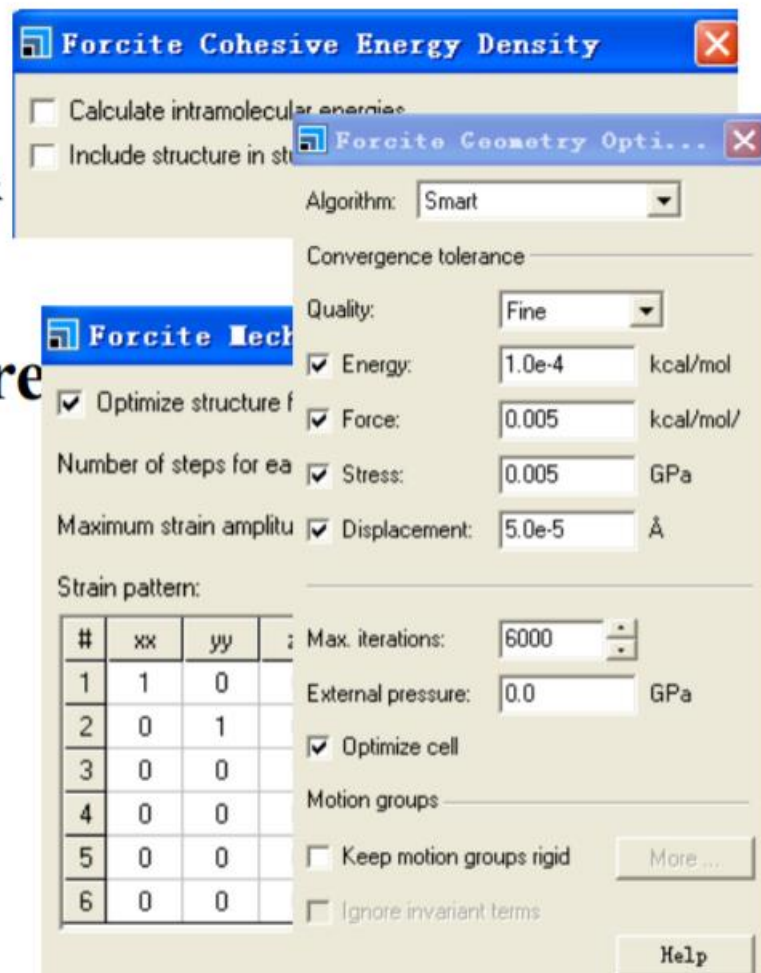
输出Study Table文件

- Study table中包括输入的结构文件

Setup菜单-----

Cohesive Energy Density/More

- 优化结构
- 明确应变模式中产生的应变数目
推荐使用偶数值（2-100）
- 指出结构最大的形变
值在0.001-0.1之间较为合理
- 应变模式(Strain Pattern)
应变张量矩阵，由结构对称性决定



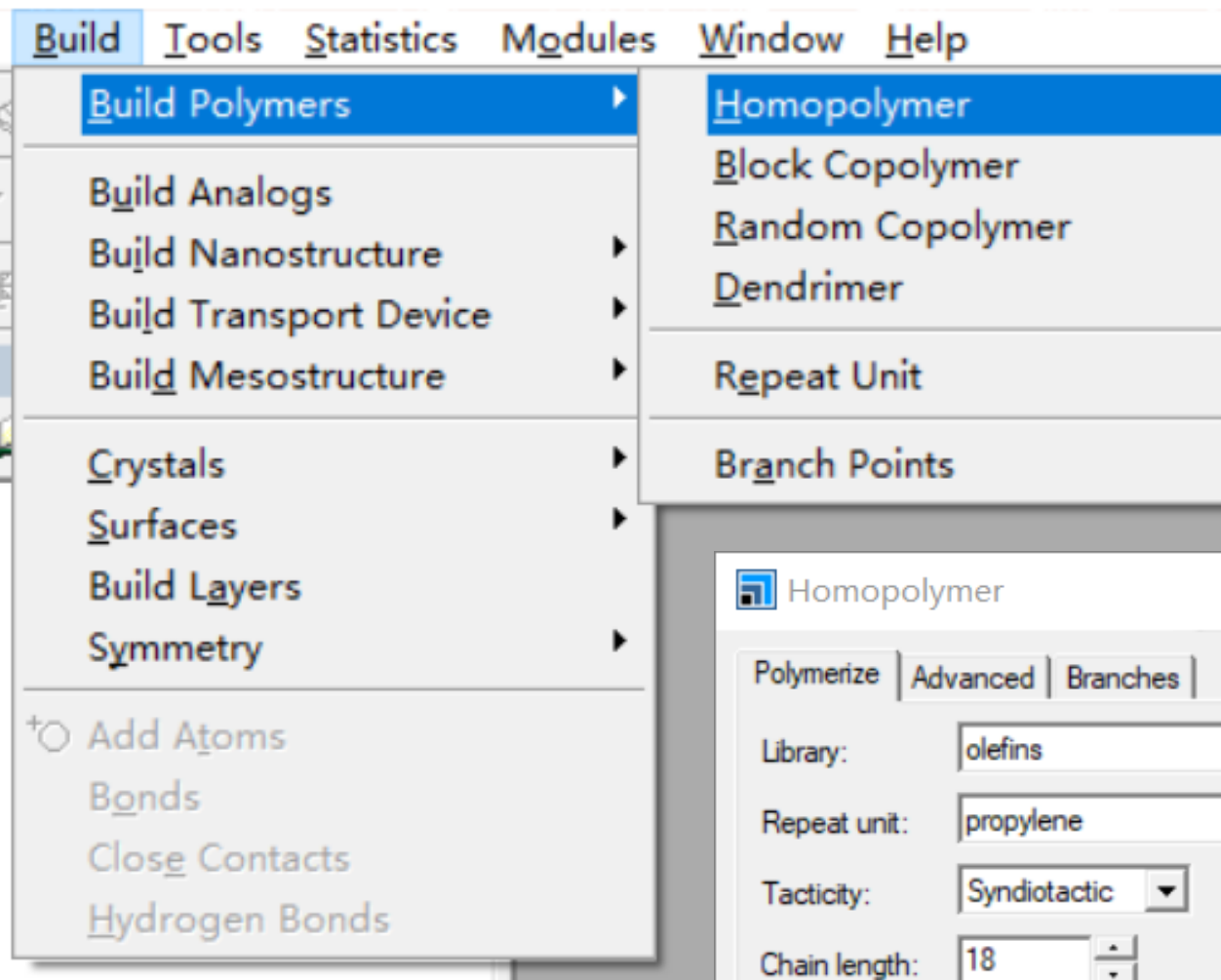
Content

1 Amorphous Introduction

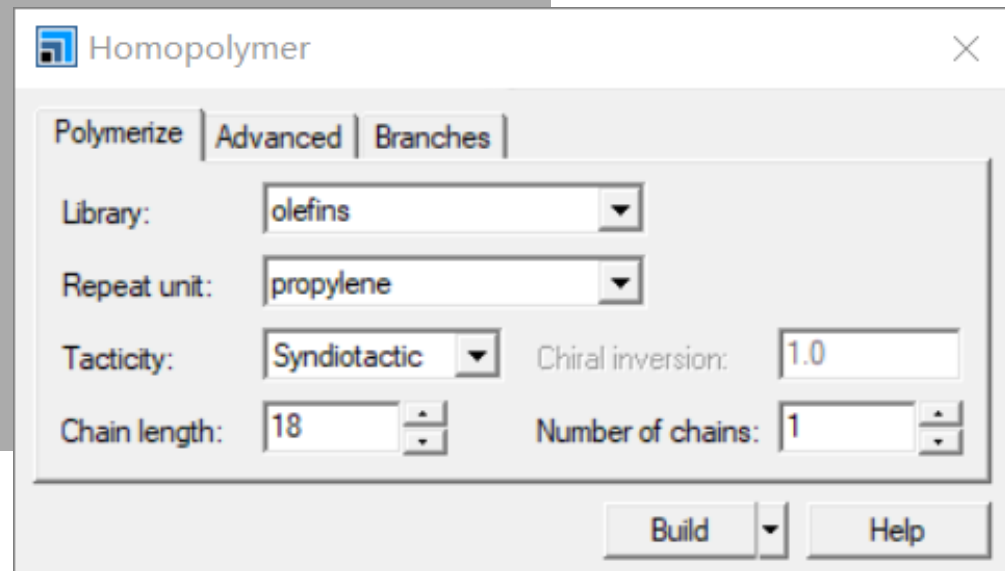
2 Forcite Introduction

3 Calculation Details

Build Polymer

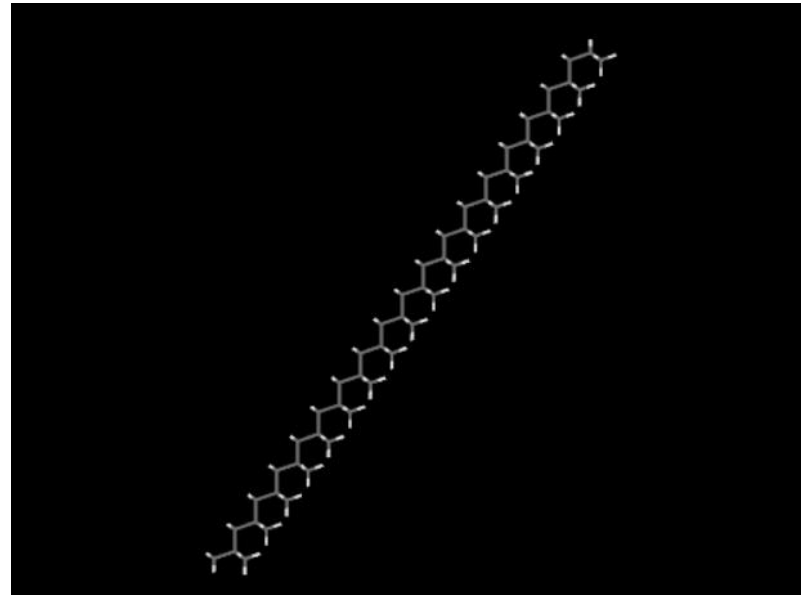


- ✓ Library
 - olefins
- ✓ Repeat unit
 - propylene
- ✓ Chain length
 - 18
- ✓ Tacticity
 - Syndiotactic

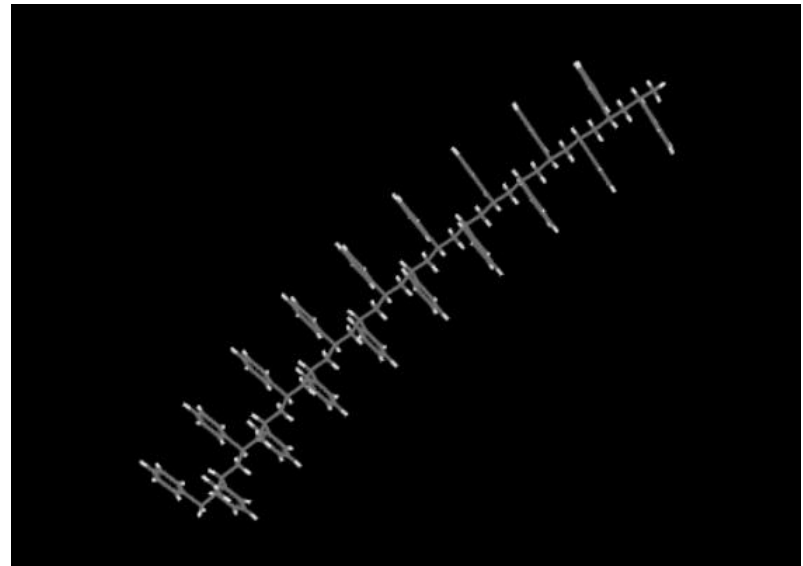


Build Polymer

- ✓ Library
 - olefins
- ✓ Repeat unit
 - propylene
- ✓ Chain length
 - 18
- ✓ Tacticity
 - Syndiotactic



- ✓ Library
 - vinyls
- ✓ Repeat unit
 - styrene
- ✓ Chain length
 - 18
- ✓ Tacticity
 - Syndiotactic



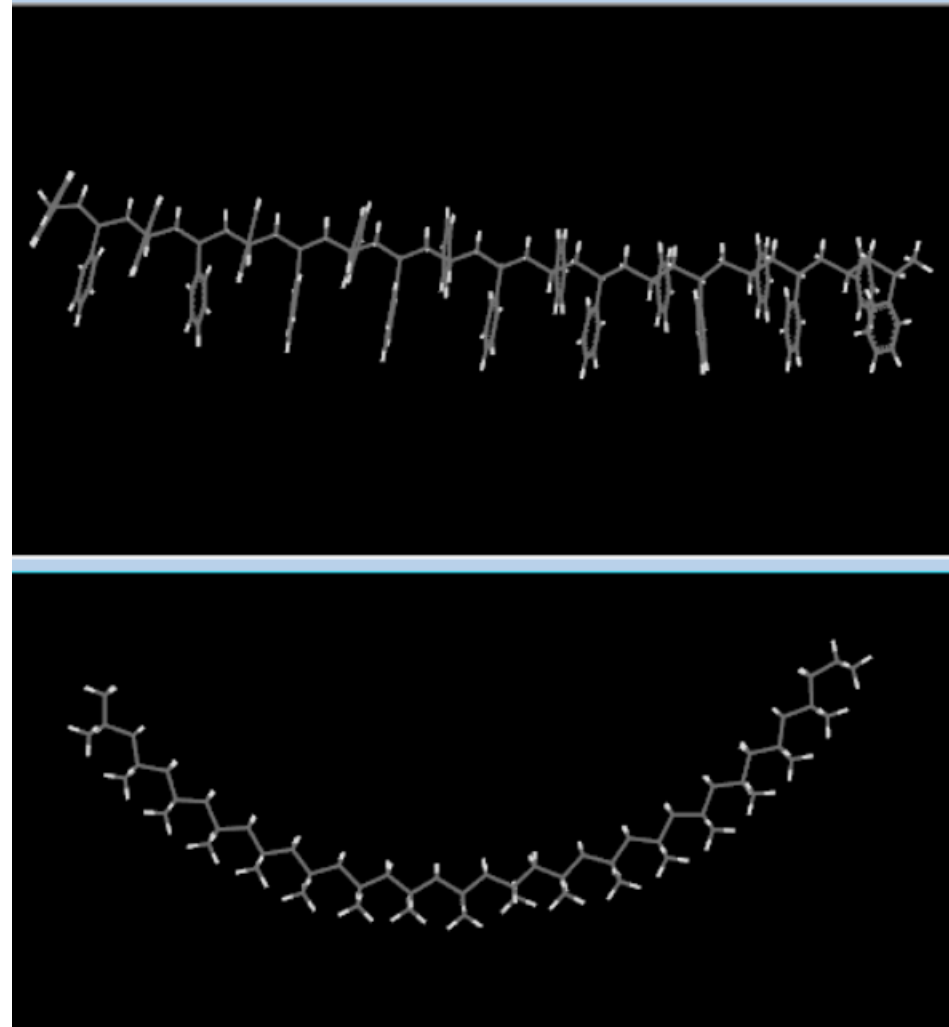
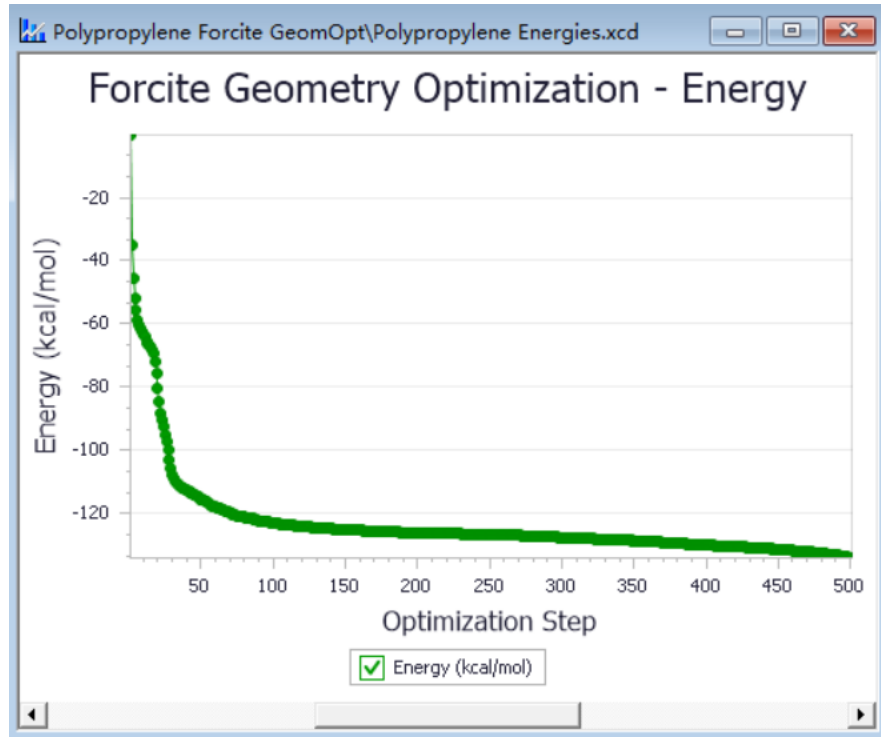
Optimization of Polymer chains

Parameters

- ✓ Task
 - Geo. Opt. 几何优化
- ✓ Quality
 - Fine
- ✓ Algorithm
 - Smart 智能优化
- ✓ Quality
 - Fine
- ✓ Energy 收敛能量判据
 - 1E-4
- ✓ Force收敛受力判据
 - 0.005
- ✓ Max. iterations
 - 500
- ✓ Forcefield
 - pcff
- ✓ Charge
 - Use current
- ✓ Quality
 - Fine
- ✓ Electrostatic
 - Atom based
- ✓ Van der Waals
 - Atom based

Optimization of Polymer chains

Results



Construct Mixture (Amorphous Cell Module)

Amorphous Cell Calculation

Setup | Energy | Job Control

Task: **Construction** More...

Quality: **Fine**

Density: **0.9** g/cm³

Output: **1** frames

Options...

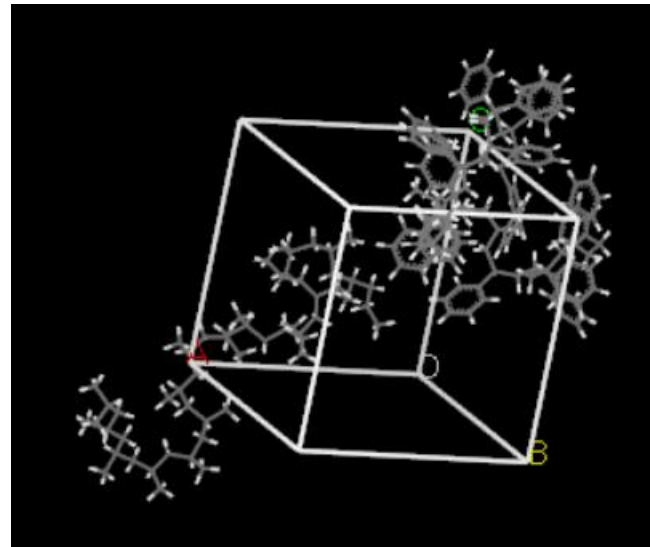
Composition

	Molecule	Loading	Weight %
▶	Polypropylene-opt.xsd	1	28.8091
	Polystyrene-opt.xsd	1	71.1909
*			

Lengths (Å): 16.9 × 16.9 × 16.9

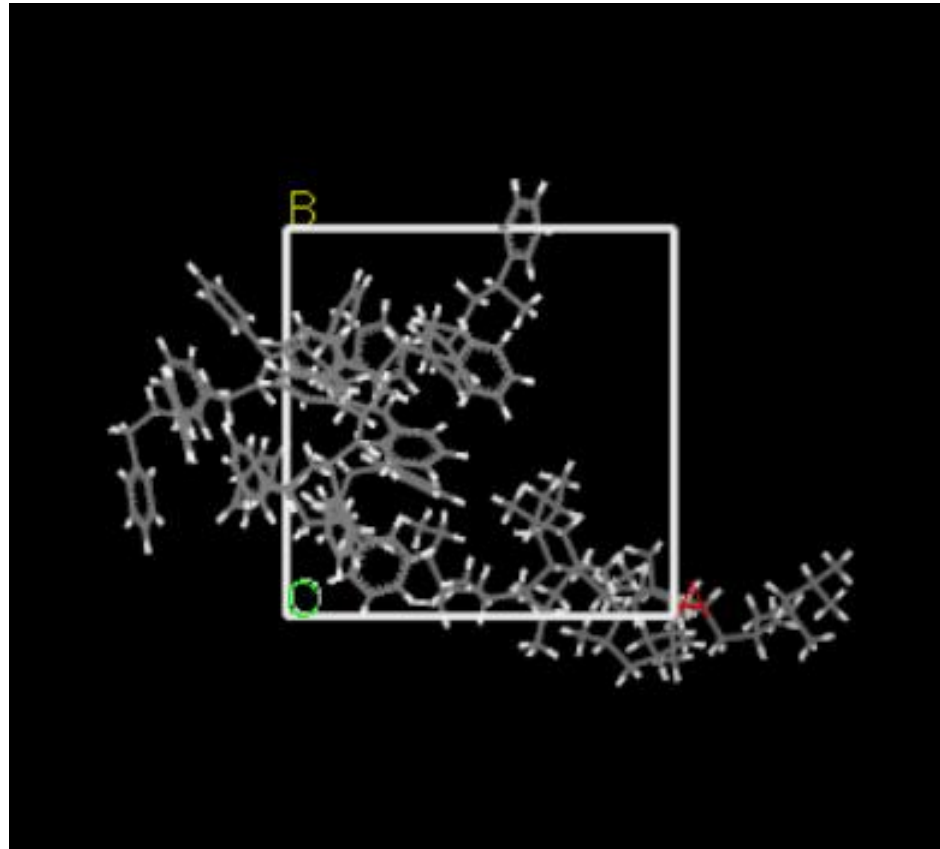
Run Help

- ✓ Task
 - Construction
- ✓ Quality
 - Fine
- ✓ Density
 - 0.9 g/cm³
- ✓ Output

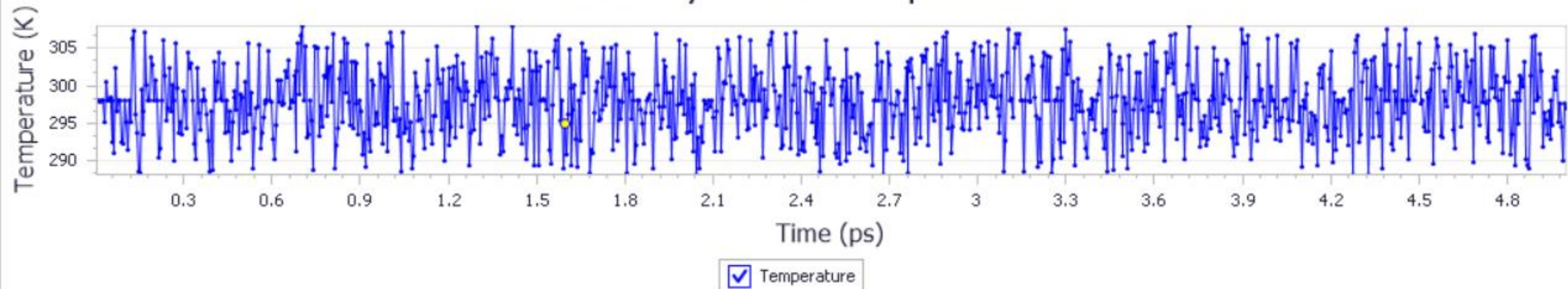


Optimize Mixture (Forcite Module)

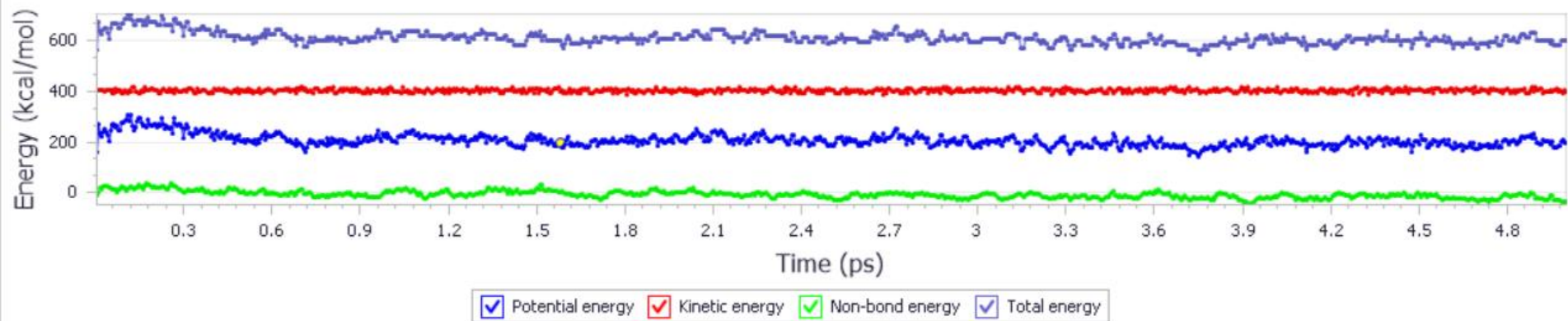
- ✓ Task
 - Dynamics 动力学
- ✓ Quality
 - Fine
- ✓ Ensemble
 - NVT
- ✓ Initial velocity
 - Random
- ✓ Temperature
 - 298.15
- ✓ Timestep
 - 1 fs
- ✓ Total Simu. time
 - 5 ps
- ✓ Thermostat
 - Velocity scale
- ✓ Temperature diff.
 - 10 K



Forcite Dynamics Temperature



Forcite Dynamics Energies

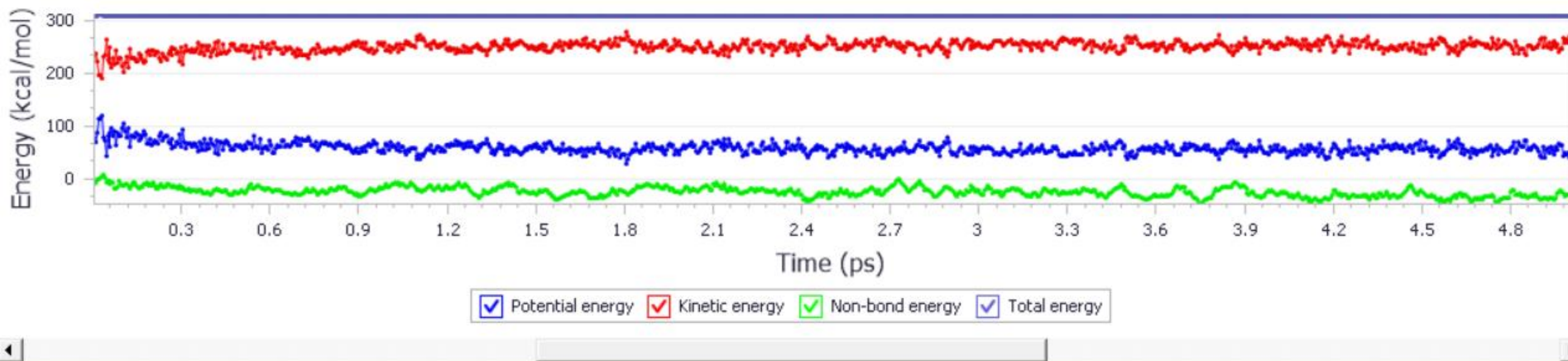


Optimize Mixture 2nd (Forcite Module)

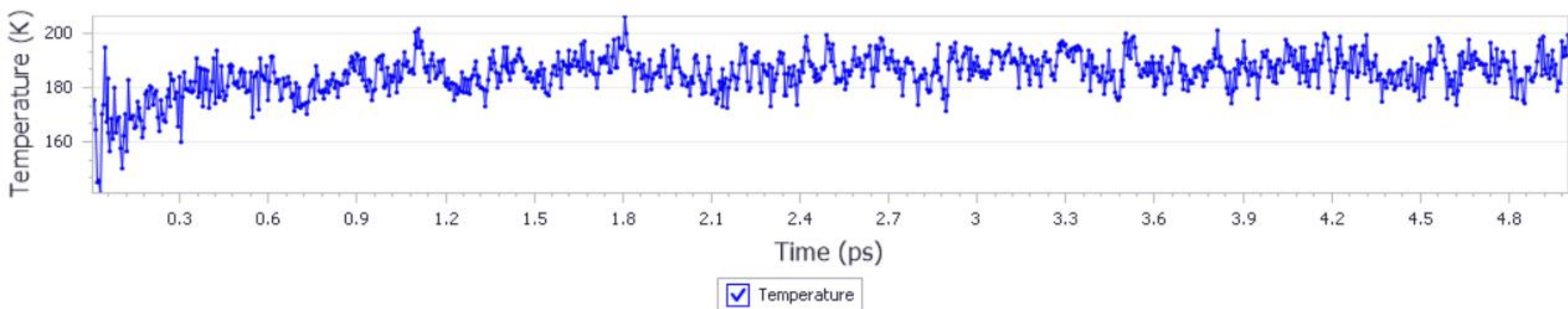
- ✓ Task
 - Dynamics 动力学
- ✓ Quality
 - Fine
- ✓ Ensemble
 - NVE
- ✓ Initial velocity
 - Random
- ✓ Temperature
 - 298.15
- ✓ Timestep
 - 1 fs
- ✓ Total Simu. time
 - 5 ps
- ✓ Frame Output every
 - 500 steps
 - 每500步输出一个图像

Opt. 2nd Results

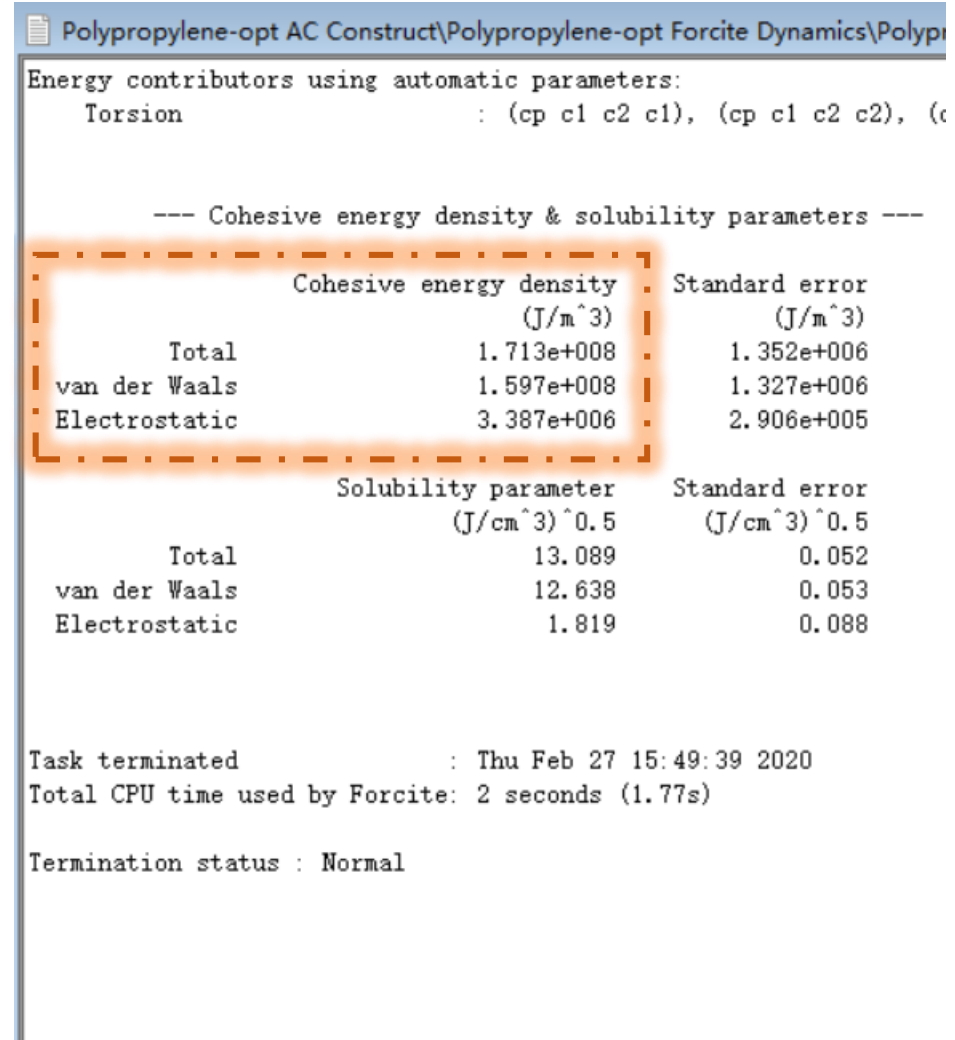
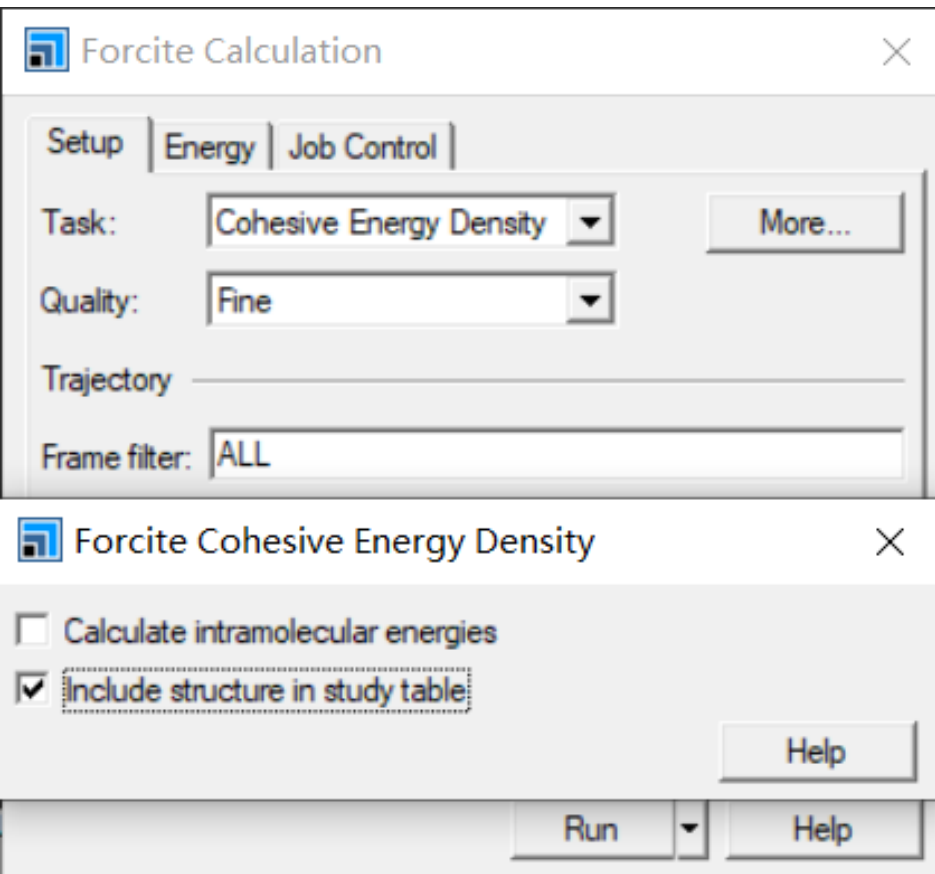
Forcite Dynamics Energies



Forcite Dynamics Temperature



Cohesive Energy Density Calculation



Thanks for your attention!