

Materials Studio 教程

初级培训班

创腾科技有限公司 MS 产品技术部

1. Materials Visualizer 的使用

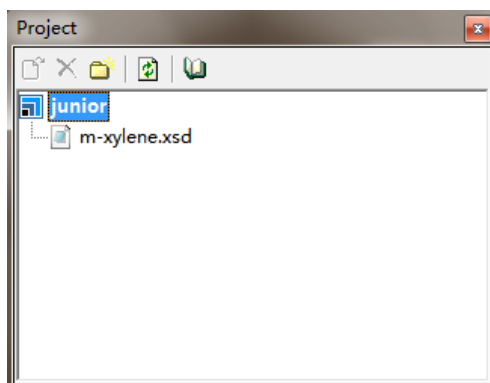
1.1 管理 Project

当你在进行各种分子模拟工作的时候，Materials Studio 软件会生成具有不同文件名以及不同后缀的文档。为使这些文档的管理工作变得更简单，Materials Visualizer 有一个叫做 Project Explorer 的文件管理器，它与一些高级程序语言包如 VC++ 的文档管理系统相似，你可以藉由这个管理器生成自己的文件夹和文档，并订制文档组织以帮助你纪录所做的工作。

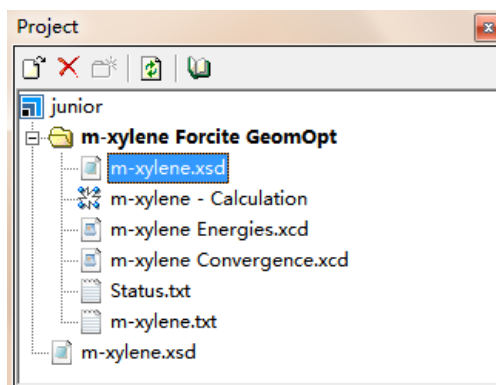
1.1.1 Project 的细目分类

本节以一个 Project 为例，只用于示范目的，不牵涉到任何要完成的工作。在这个例子中，一个 m-二甲苯已经被导入并进行了最小化，然后执行了动力学运算并对其进行了解析。现在对其进行细分来反映每一步在 Project 管理中的变化。

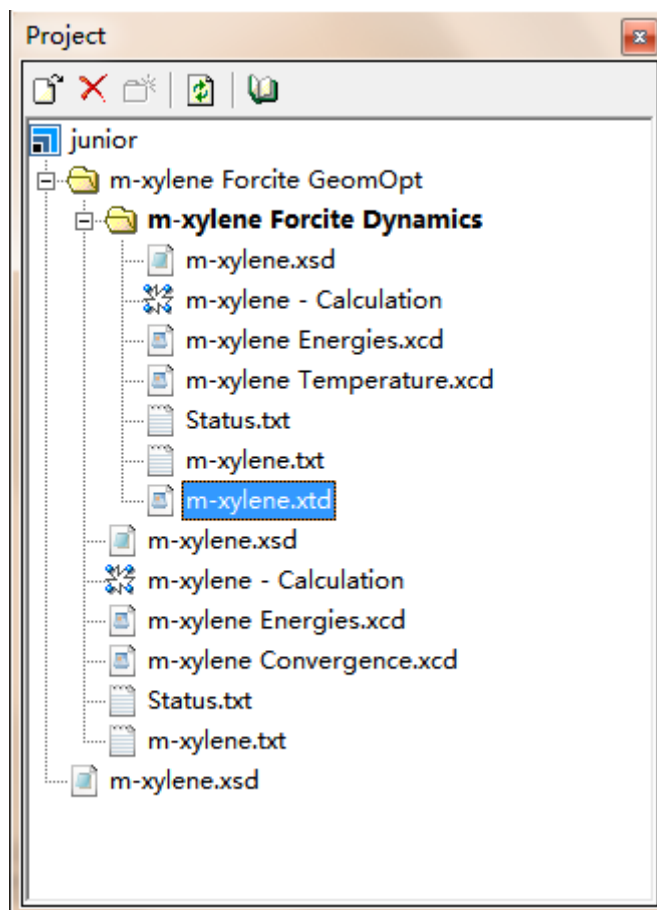
a) 输入 m-二甲苯



b) 结构优化后，一个 m-xylene Forcite Geomopt 文件夹出现。最小化后的结构被放到了此文件夹下(以蓝色高亮显示)。m-xylene.txt 文档包含了 Forcite plus 计算中的信息



c) 执行完动力学计算后，数据被放置到 m-xylene Forcite Dynamics 文件夹下，m-xylene.xtd 是轨迹文档，包含了动力学模拟情况。



这是一个标准计算的布局图。每一个新的计算都基于前一个计算的结果，新的子文件夹将加入到文件树中。这就允许你按照文件树来查询试验路径。

1.1.2 使用自动保存

MS Modeling 中有自动保存功能，会在指定的时间间隔内将文档的变化自动保存到硬盘上。如果你需要在一定时间内自动保存文件，那么请确定该选项被打开，如果必须的话，请设定两次更新之间的时间间隔。

从 Tools 菜单中选择 Options...。在 General 栏中，确保 Enable AutoSave 被选中，且时间间隔为 10 分钟。

如果 MS Modeling 被意外关闭，例如断电或者计算机重起，而在此之前你有一次机会保存工作，那么在重起之后就会有恢复当前 Project 最后一次自动保存时的文档。

注意：恢复的选项只有一次，如果拒绝恢复自动保存文件，那么这些硬盘上的信息就会被删除。此外，你可以通过在 Folder Locations 栏中指定位置来手动恢复自动保存的文档。在 Options 中选择 Folder Locations。检查 AutoSave 文件夹的默认位置。

1.1.3 输入模型

下一步是输入一个模型，以查看它会出现 Project Explorer 的哪一个层次上。

输入文件后，会出现扩展名为.xsd 的文件，其位置在 Project Explorer 中 junior 图标下的第一层。如果你没有看到扩展名，那么请在 Windows 文件浏览器的文件夹选项部分取消“隐藏文件扩展名”一项前的勾。

1.1.4 产生表格文档

生成一些文档进行处理。这可以通过运行粉末图案计算来快速完成。在这里不需要进行分析，因为我们的目的只是为了查看文档操纵。粉末衍射通过 **Reflex** 模块来实现。可以通过 **Modules** 菜单或者 **Modules** 工具栏访问该模块。

从 **Modules** 工具栏或者 **Modules** 菜单选择 **Reflex** 工具，然后选择 **Powder Diffraction**。

由于不使用其结果进行任何科学研究，因此不需要改变任何参数。

计算之后出现了两个文档，一个叫做.xsd，另一个为.xcd。其中.xcd 为图表文件。在之后，我们会继续产生一个不同结构的图表，因此可以将当前结构和图表放置到一个文件夹内以保持 **Project Explorer** 整洁。

1.1.5 产生新文件夹并移动文档

单击选择 **Project Explorer** 中的任何文件夹，**New Folder** 按钮将被激活。按下此按钮将生成一个新的文件夹，其名称默认为 **New Folder**，可以改变其名称以更适合。

注意：新生成文件夹的位置有所选择文件夹确定

在要移动的文档上按下鼠标左键，并将其拖拽到该文件夹中，放开鼠标，此文件即被移动到新文件夹内。

1.1.6 加入并重命名 HTML 文档

MS Modeling 中也有一个重要功能，就是将 **HTML** 文档加入到 **Projects** 中。该文档可以在你工作的时候纪录实验的注释或计算设置。**HTML** 文档比文本文档更有用，它允许将文本导入到任何支持 **HTML** 的文字处理程序中，同时它也更容易进行共享。

如果你已经产生了一个文档，它会自动加入到当前所选的文件夹中。

1.1.7 保存一个 Project

现在有一些结果需要进行保存。



从 **File** 菜单中选择 **Save Project**。

所有的文档都被保存到 **Project** 中并且保持现有状态。如果你现在有一个包含有很多文档的 **Project**，并且想保存所选的文档，那么请从 **File** 菜单中选择 **Save**。

1.1.8 改变激活文档

使用激活是 **MS Modeling** 中的一个非常重要的经验。如果在工作区有很多文档打开，

那么有时候就不知道那个文档是属于哪个文件夹。然而，使用激活方式可以很容易操纵它们。工作区的激活窗口在 Project Explorer 中用灰色显示，而它所属的文件夹则用黑体表示。

1.1.9 删除文档

你也可以从 Project 中删除单个文档。

通过在 Project Explorer 中选择要删除的文档，并且选择 Delete 按钮就可以删除单个文档了。

删除某个文件夹的操作同上。

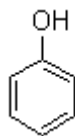
1.2 绘制简单分子

在本小节中你将学习如何在 Materials Visualizer 中绘制结构。需要按照提供的详细指令来构造大量的简单有机分子。

1.2.1 生成一个 3D 文档

点击 file/New, 选择 3D Atomistic, 在 project explorer 中生成一个 3D Atomistic.xsd 文件。

1.2.2 绘制苯酚



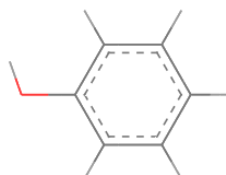
在 Sketch 工具栏上单击 Sketch Ring 按钮，选择 6 member，并在 3D Atomistic.xsd 文件中单击左键以绘制一个 6 元环。

注意：当你在绘制的同时按下 Alt 键，会绘制带虚线的六元环，表示在这里有部分双键的性质，即为芳香键。

完成苯环之后，需要在其上加入一个氧原子，由于苯环中六个碳原子完全相同，因此可以在任何一个碳原子上加入氧原子。

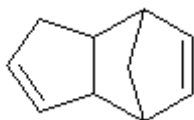
在 Sketch 工具栏上单击 Sketch Atom 按钮，在任意碳原子上单击并拖拽生成氧原子。

在 Sketch 工具栏上单击 Auto Hydrogen 按钮自动为分子加入合适的氢原子，同时按下 Clean 按钮，以获得更具有化学合理性的分子结构。



绘制完成后，可以用不同的观测工具对分子进行平移、旋转和缩放操作。

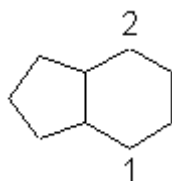
1.2.3 绘制双环戊二烯



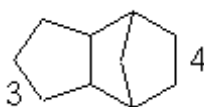
双环戊二烯经常被用到杀虫剂和除草剂的合成工艺中。

首先在新文档中加入一个六元环（操作同上），然后再添加五元环。

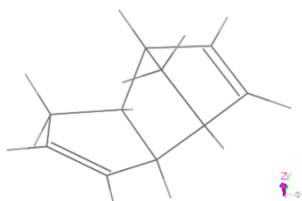
在 Sketch 工具栏上单击 Sketch Ring 按钮，选择 5 member，然后将鼠标移动到六元环的一个键上，当该键变为蓝色的时候按下鼠标左键，从而在该六元环上加入一个五元环结构。



选择 Sketch Atom 按钮，保证绘制原子为碳原子。在下图的 1、2 号原子之间连续单击以生成桥碳原子。



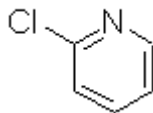
选择 3、4 号键，并在 Bond Type 按钮中将其设置为双键。



最后我们将为其加入合适的氢原子并对整个结构进行整理。得到的最终结构如下所示：

1.2.4 构造吡啶分子

下一个要绘制的结构是 2-氯吡啶。



首先绘制一个芳香结构的六元环。除了通过选择工具选择并在相应菜单上改变分子的某些性质以外，还可以通过 View 菜单 Explorer 下的 Properties Explorer 管理器。

打开 Properties Explorer 管理器，并在工作区用 3D viewer 中的 3D Viewer Selection Mode 选中某一个碳原子，在管理器中可以修改该原子相应的性质，例如将该原子的元素符号从 C 改变为 N，那么这个原子将由碳原子变为氮原子，同时其分子量和相关参数也同时发生变化。

此方法还可以用于改变分子、键等不同对象的性质。

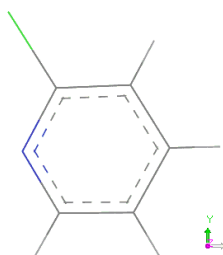
Properties	
Filter:	Atom
Property	Value
Charge	0.000000
ElementSymbol	C
ForcefieldType	
FormalCharge	0
Hybridization	Trigonal
IsBackboneAtom	No
IsIsotope	No
IsMixtureAtom	No

完成后，我们将为这个分子加入一个氯原子取代基，

使用工具栏上的 Sketch Atom 按钮，可以很轻松的加入一个氯原子。

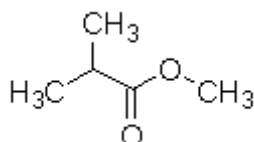
在自动加氢并进行整理之前，我们可以打开一个 HTML 文件记录相关的 C-Cl 之间的键长，以观察在整理前后键的变化情况。详细操作过程略。

在进行记录以后，我们将为该分子自动加氢并进行整理。最终得到的分子结构如下图所示。

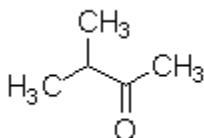


1.2.5 构造甲基乙酸甲脂

其分子结构如下：



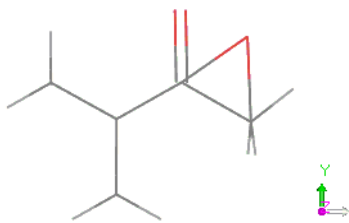
我们不需要构造整个分子结构，一个很好的例子就是将原子加入到下列结构中，并生成相应的化合物。首先，我们必须构造如下分子：



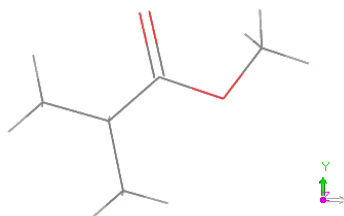
采用 sketch 工具构造中间体分子过程从略，

在绘制双键的时候，可以将鼠标指到键的中心，在键变为蓝色的时候单击鼠标左键可以改变键级，重复此过程可以依次生成双键、三键，最后返回为单键。

完成中间结构后，我们需要在两个碳原子之间加入一个氧原子并且删除连接两个碳原子的键。操作过程与以上操作相类似。

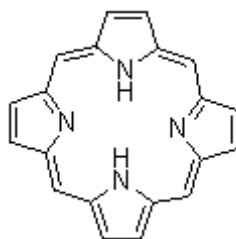


完成后为结构自动加氢并进行整理，最后得到的结构如下图所示：



1.3 绘制卟啉分子

卟啉分子是一个大环化合物，包含了 4 个吡咯分子，每个吡咯分子由碳原子连接起来。该分子是一个平面分子，并且是一个 18p 电子的共轭体系。卟啉在吡咯环上有多个边环，是自然界中一种非常重要的生命支撑化合物。其中一个例子就是亚铁血红素，铁卟啉复合物显示了动脉血液中的红色。在这个例子中，我们将构造 porphine 分子，该分子是所有卟啉分子的母体。



1.3.1 绘制一个五元环

使用 Sketch Ring 按钮来绘制一个五元环。绘制完成后，按下 Shift，同时选择单个 C 原子，并采用前面的方法将其替换为 N 原子。

注意，在进行绘制的时候按下 Shift 将变为选择模式，而不是进行绘制。要取消选择，请在按下 Shift 的同时单击空白区域取消选择。

1.3.2 拷贝、粘贴、平移、旋转片断

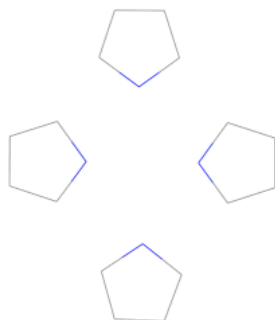
在这一部分，我们将进行三个片段的拷贝，并对其进行平移、旋转操作已得到其相应的位置。第一步需要选择一个片断。

用 3D viewer 中的 3D Viewer Selection Mode 选择好五元环以后，使用拷贝、粘贴命令，将五元环复制到文档中。

注意，同时按下键盘上的 Shift 和 Alt 键，并使用鼠标右键将对所选中的片段进行平移操作；按下键盘上的 Shift 键，并使用鼠标右键将对所选中的片段进行旋转操作(当鼠标沿着屏幕的边缘移动时，将绕 Z 轴进行旋转，在屏幕内沿着 X 轴移动时，将绕 Y 轴旋转，在屏幕内沿

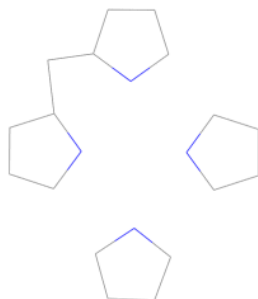
着 Y 轴移动时，将绕 X 轴旋转)。

按以上方法将片段放置为以下形式：

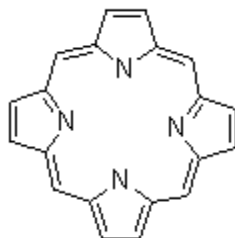


1.3.3 连接片段

选择 Sketch Atom 工具，用碳原子将单个吡咯连接为完整的卟啉分子。



1.3.4 编辑键级



现在我们已经绘制了所有的非氢原子，这时需要编辑相应的键级以获得最终的分子结构。现在有两种方法可以完成此操作，一是单独使用 Sketch Atom 工具，单击某个单键改变该键的键级，此方法在只需要定义少量键的时候非常有用，但是对于要改变很多键的键级则需要使用第二种方法。

在按下 Shift 的同时使用选择工具选择多个单键，并在 Sketch/Modify Bond Type 工具上选择双键。

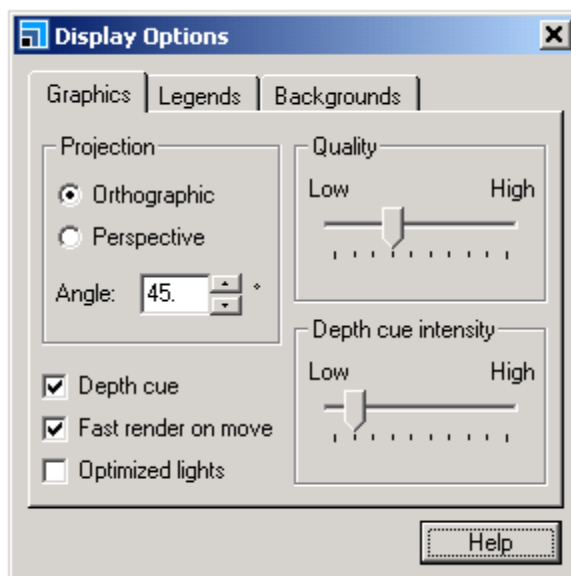
1.3.5 加入氢原子并整理结构

对整个结构加入相应的氢原子并整理结构。如果在上一步中定义了正确数量的双键，那么在这一步里，每一个桥碳原子上会有一个氢原子，同时会有两个氮原子与两个氢原子相连，每个吡咯环上会有两个氢原子相连接。如果氢原子数目不对，请返回(4)并重新定义双键数目。

1.3.6 改变显示风格并输出影像

从 Display Style 中可以改变分子的显示模型，并可以改变相应的球、棍的半径大小。

从 Display Option 中可以改变整个文档显示的风格，包括背景色等。



在完成显示风格修改之后，可以将屏幕上所看到的分子输出为.bmp 文件，这样就可以将图片输入到其它程序中，或者使用与交流。

从 File 菜单中选择 Export 命令，在文件类型部分选择.bmp，此时相应的 Option 选项被激活，在这里我们可以定义 bmp 文件的高度和宽度。设置完成后选择相应的文件夹，并单击 Save 按钮。

注意， 无论导入或导出的文件均只能保存在纯英文路径下。

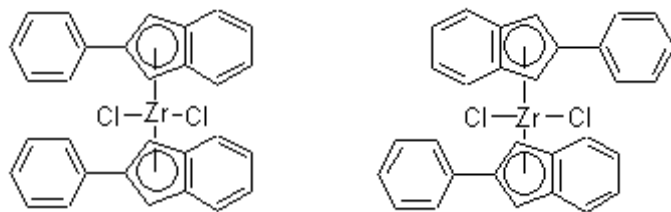
1.4 绘制有机金属结构

Materials Visualizer 可用于周期性或非周期性结构的建模。在周期性体系中对称性的应用已经为大家所熟知，非周期体系中对称性的应用就相对较少为人所知。但是，在观察有机金属结构时，对称性就扮演了一重要的角色。

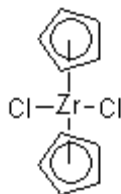
在本小节中，我们将使用 Materials Visualizer 中的对称性工具来构造有机金属化合物的两个对应异构体。之后，你也可以使用片断数据库或者自定义数据库来构造更复杂的金属有机化合物。

1.4.1 绘制初始结构

我们要绘制的结构是一对异构体，包括 Meso(C1)和 Rac(C2)两种结构，显示如下：

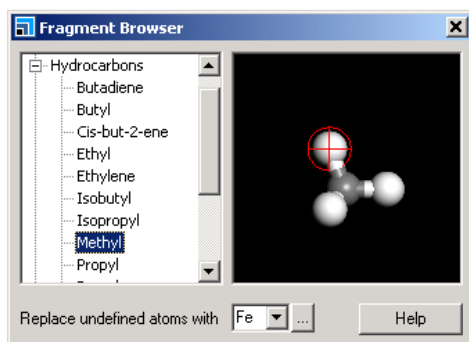


首先我们要绘制其核心结构，将其定义为 C1 对称性，然后找到替代的 C2 对称性，最终加入环。



打开 **Sketch Fragment** 工具

片断库显示如下：



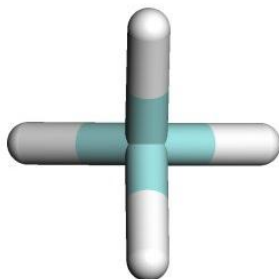
左侧显示了 **Materials Visualizer** 中可用的片断，右侧显示了其相应的三维结构。

注意，模型可以进行旋转操作。在分子上红色的点表示了片断的联接点，可以通过在期望原子上双击鼠标来改变联接点的位置。

选择 **Metal Templates** 点，并从中选取 **4 coordinate Td**

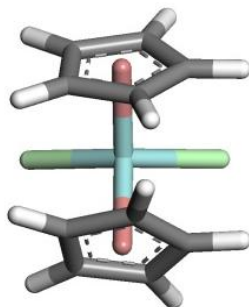
默认的金属中心是 Fe 原子，可以在绘制之后改变中心原子的类型，也可以在绘制前就直接改变原子的类型。

单击 **Replace undefined atoms** 按钮来选择相应的元素 **Zr**



将四面体结构放置到工作区中，并按照之前的方法将两个氢原子改变为氯原子，然后添加环戊二烯基。

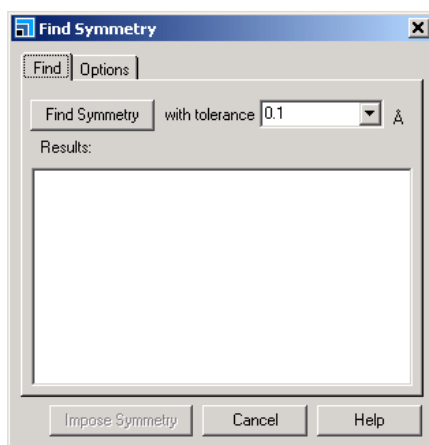
在 Sketch Fragment 片段库中选择 Ligands/Cyclopentadienyl，并点击四面体中剩余的两个氢原子以添加环戊二烯基。完成后按下 Clean 按钮对结构进行整理



1.4.2 使用 Find Symmetry 工具

下一步是决定体系的对称性。

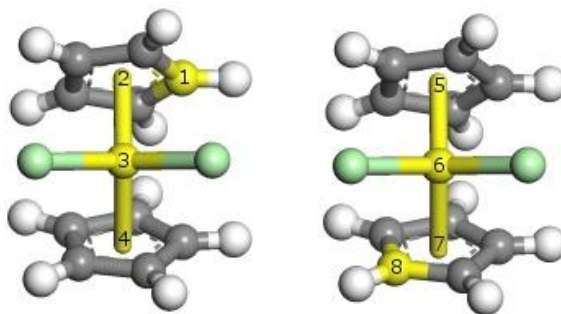
点击工具栏上的 Find Symmetry 按钮，弹出以下窗口



在 Options 栏中，确定 Reorient structure after update 不被选中。在 Find 栏，按下 Find Symmetry 按钮。结果窗口显示当前对称性为 C1。

注意，如果显示的是 Cs，那么你需要缩减 tolerance 以增大找到正确的 C1 对称性的机会。按下 tolerance 的下拉箭头，将 0.1 改变为 0.01，可以继续缩小以得到正确的 C1 对称性。
现在对 C1 对称性分子进行拷贝，并将其转换为 C2 对称性。

对于 Meso 结构分子来说，1234 之间的扭转角近似为 90°。要将其对称性设置为 C2，必须将 Rac 中的 5678 之间的扭转角值设定为相同值。



首先利用 Measure/Change 按钮中的 Torsion 工具显示 5678 间的扭转角，然后点选这个

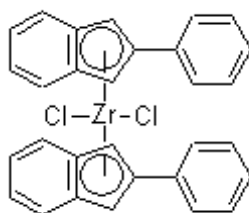
扭转角，并在 Properties Explorer 中，将这一扭转角的角度设定为与 1234 相同的值。完成后使用 Find Symmetry 工具来查找 C2 对称性。

注意，在这里如果 tolerance 值选得过小，会对对称性的要求比较严格，产生 C1 对称性；如果选得过大，那么要求过低，可能会产生 C2v 对称性。

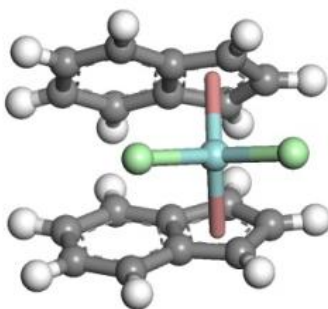
1.4.3 加入环并整理结构

现在已经完成了核心结构并定义了对称性。下面可以很容易在其中加入环完成最终结构

注意，多余的氢原子不需要进行删除，在进行自动加氢过程的时候，程序会自动删除多余的氢原子。

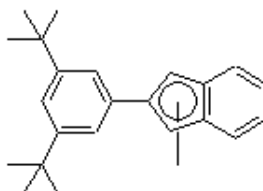


详细操作过程略。完成后的结构应如下图所示：



1.4.4 生成用户自定义片断

Materials Visualizer 允许你定义自己的片断并将其加入到片段库中。在本部分，你将会建造与前面相似的配体结构并将其保存到数据库中，以便之后生成更复杂的金属有机物。需要构造的配体如下：



我们从 Sketch Fragment 工具的环戊二烯基开始。并为其加入两个苯环。完成后可以从片断库中选择丁基加入到分子中，而不用再使用 Sketch Atom 工具。

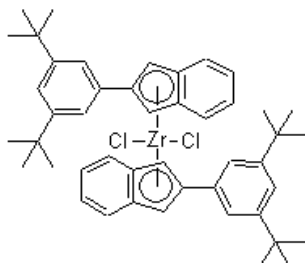
下面我们将此结构定义为片断。

从 Sketch Fragment 中选择 Define Fragment。在弹出的对话框中需要你定义联结原子，使用选择工具选择与环戊二烯相连的氢原子，并单击对话框上的 Define 将该氢原子定义为联结点。选择相应的片断库，并为该片断命名。完成后单击 Add 即可将此片断加

入到片断库中。

1.4.5 使用此片断进行绘制

完成后即可使用此片断进行绘制。现在我们绘制以下结构的分子：

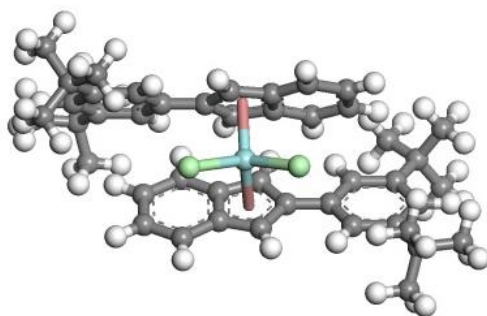


按照以下步骤即可完成绘制：

首先在 Sketch Fragment 中选择 4 coordinate Td，并将中心原子选为 Zr。

将两个氢原子改变为氯原子。

在片断库中选择新定义的片断，并在四面体的其余两个氢原子上单击就可得到所需要的结构。



1.5 将分子对接到表面

表面化学，特别是化学吸收和异相催化，在许多工业过程中扮演了一个重要的角色。这些过程的一些有价值化学和物理观点都可以使用分子模拟和计算方法得到。这些认识在化学设计过程中非常有用。

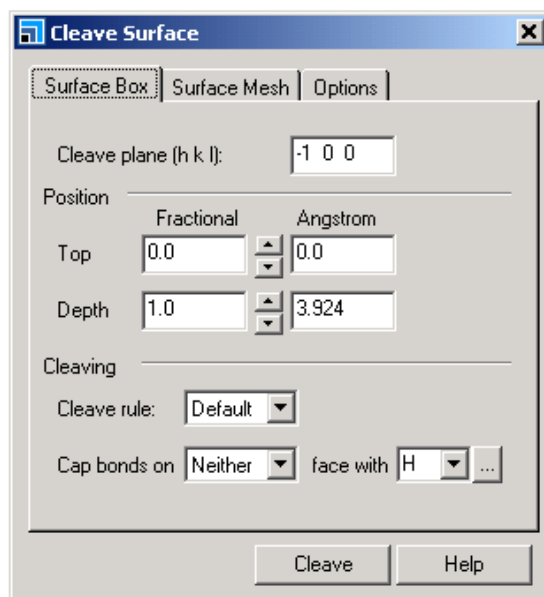
本小节示范了 Materials Visualizer 如何帮助表面化学中的计算研究。包括了如何构造一个原子表面模型并且如何将小的化学组分对接到表面上。

1.5.1 剪切表面

第一步是导入一个想要剪切的晶体表面。在本节中，你将处理一个纯铂表面。

使用 File/import 工具导入如下位置 Examples\Documents\3D Model\Pt.xsd 的 Pt 晶体结构。

然后点击 Build/Surface/Cleave Surface



晶体上的蓝色虚线显示你要剪切的平面。同样的信息也可以在 **Surface Box** 栏最上方的 **Cleave Plane** 中看到。默认的平面是(-1 0 0)，现在我们要剪切的平面是(1 1 1)表面。

在 **Cleave Plane** 中输入 1 1 1 并且按下 Tab 键进行确认

蓝色盒子移动到(1 1 1)面上，我们可以在 **Surface Box** 中的 **Position** 中设定表面的顶端和深度。

单击 **Top** 中向上的箭头一次，表面的顶端就会移动到下一层原子上。同样也可以设置表面的深度，在这里我们将其设定为 3 个分数坐标。设置完成后单击 **Cleave** 按钮

新的 Pt(1 1 1).xsd 文件出现。其中显示的既是 Pt 晶体的(1 1 1)表面。

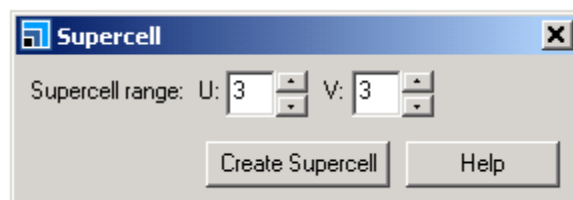
1.5.2 构造超晶胞

你已经建造了 Pt 晶体的(1 1 1)表面。然而，在许多应用领域中，对于表面的研究需要多个这样单元的集合。在 **Materials Visualizer** 中你可以增加观测到的单元数量，而不改变其周期性单元结构，

在 **Display Style** 的 **Lattice** 栏中，改变 U、V 的大小，形成一个 3x3 的表面

或者构建超晶胞体系，将周期性重复单元扩大。

在 **Build** 菜单 **Symmetry** 中选择 **SuperCell** 命令设定超晶胞(包括了原有单元)在 U、V 方向上的数量为 3



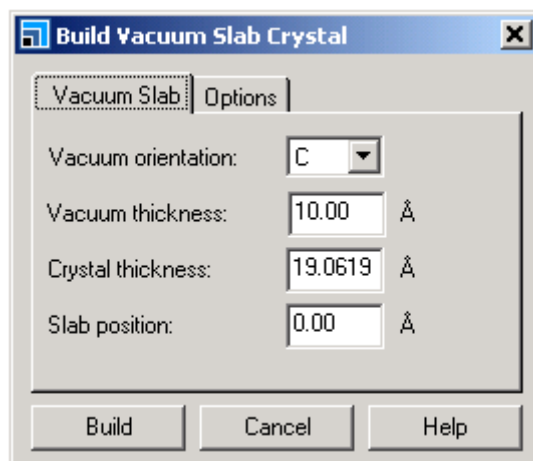
完成后，一个由 9 个原始单元组成的大表面出现。该体系具有二维周期性，为了使用量子力学程序，例如 **DMol3** 或者 **CASTEP**，需要使用 **Vacuum Slab** 功能将其转换为 3D 结构。

1.5.3 加入一个真空片层

在已构建的表面结构之上加入一个真空片层，从而利用一个 3D 周期性重复单元近似表示 2D 表面结构。底部是表面而其上保持真空状态。你可以在真空片层中加入分子，以研究分子与表面之间的作用。

点击 **Build/Crystal** 中的 **Build Vacuum Slab**

弹出相应对话框。此对话框允许你指定真空片层的厚度、取向和位置。



将真空的厚度从 10.00 增加到 20.00，然后单击 **Build**

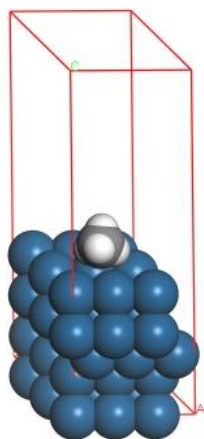
Pt(1 1 1).xsd 文件被更新，出现了一个底部为表面的矩形框。由于该体系是 3D 周期结构，因此在顶部也会有一层原子，我们可以改变其显示风格去除这层原子，方法为在 **Display Style** 的 **Lattice** 中，将 **Style** 设置为 **Original**

1.5.4 将分子定位到表面上

现在我们要构造一个小分子并将其放置到表面上。首先我们要在一个新的 3D 文档中绘制一个甲烷分子，并将其拷贝粘贴到真空片层文档中。

先构造一个甲烷分子，并将其粘贴到真空片层文档中。使用 Shift+Alt 将分子移动到相应的位置。完成后，采用 CPK 模型来进行显示，能够更清楚地进行观测

在定位甲烷分子的时候，可能会需要对其进行旋转。完成后的状态应该与下图相似，甲烷中的一个氢原子插入到表面内，其它原子在表面上方。



1.6 使用聚合物建模工具

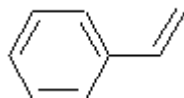
Materials Visualizer 中的聚合物建模工具使得建造聚合物变得更加容易。聚合物建模工具囊括了一个常见单体数据库，同时也支持定制的重单元。你可以构造同聚物、嵌段共聚物和随机嵌段共聚物，并控制不同的性质如立构规正度。Materials Visualizer 也允许你构造分叉枝状聚合物。

1.6.1 建造均聚物

你可以使用任何聚合物建模工具构造那些基于定制重复单元或者从扩展数据库得到的重复单元的聚合物。第一个例子将演示如何使用自定义的重复单元，后面的例子将使用预定义重复单元。

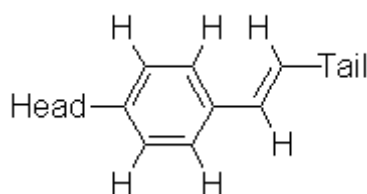
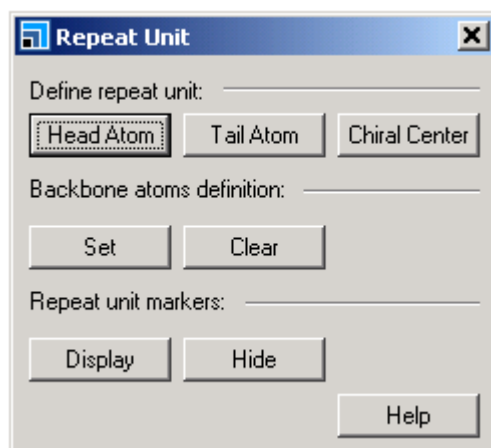
a) 建造一个重复单元:

首先我们建造一个苯乙烯分子，由它得到的聚合物叫做 PPV。我们绘制一个苯乙烯分子，绘制过程略。



b) 设定头部原子和尾部原子

将鼠标设定为选择模式。并从 Build 的 Build Polymers 下选择 Repeat Unit，在弹出的对话框中设定头原子和尾原子

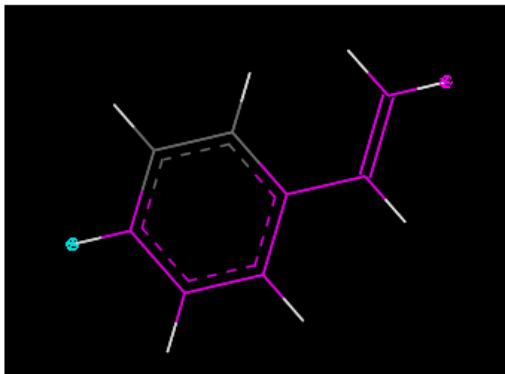


选定标记为头原子的氢原子，并在对话框中按下 Head Atom 按钮。该原子上出现蓝色

环，表示为头原子。同样可以定义尾原子，尾原子用红色的环来显示

最后，在构造聚合物前，将单体进行命名，这样可以在有多个聚合物文档存在的时候很容易地找到。

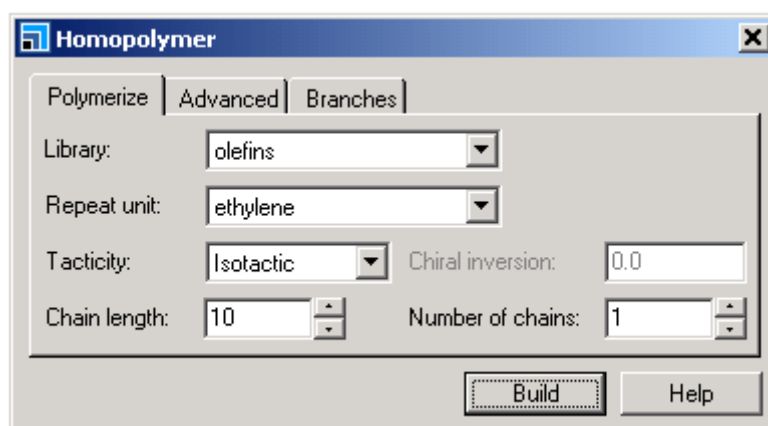
在 Properties Explorer 中，将文件改为期望的名称



c) 构造聚合物

现在可以构造并定义新的单体。要构造均聚物，需要使用 Homopolymers 对话框。

从 Build 的 Build Polymers 下选择 Homopolymer，弹出均聚物对话框

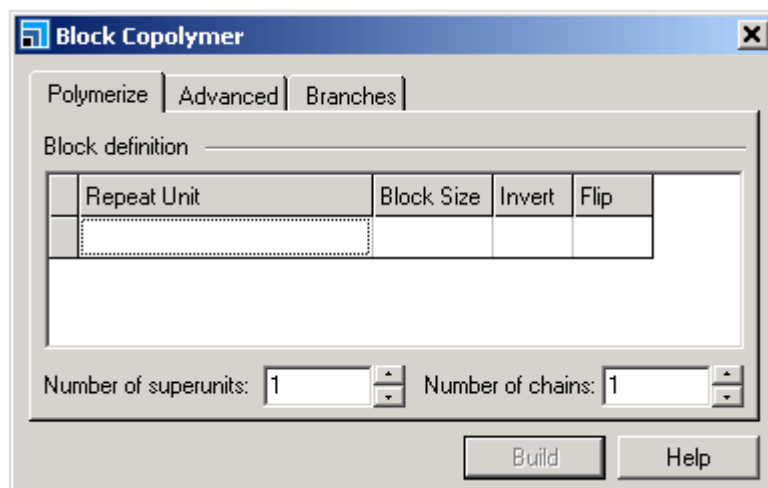


Polymerize 栏列出了可以使用的重复单元库。要使用刚绘制的分子，需要在 Library 中选择 Current Project，然后从相应的 Repeat Unit 下拉菜单中选择所要的重复单元，如有多个重复单元，则会一一列出

在这里我们想要构造由 20 个单体构成的聚合物，请在 Chain Length 中输入 20。完成后按下 Build 按钮

1.6.2 建造嵌段共聚物

点击 Build/Build Polymers，选择 Block Copolymer



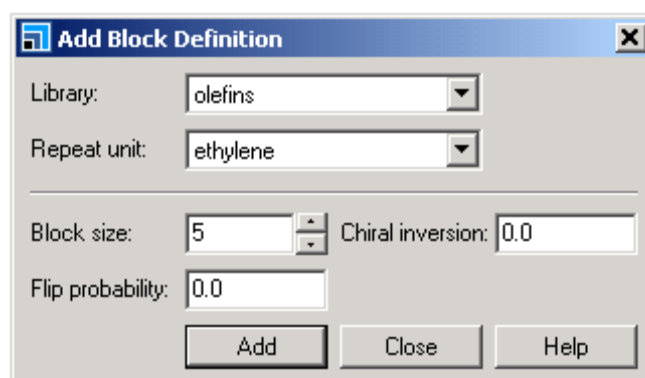
弹出的对话框包含三个部分：**Polymerize** 包含初始的嵌段定义部分；**Advanced** 栏包含起点和终点信息；而 **Branches** 栏则包括聚合物连接分支信息的选择项。

a) 指定重复单元

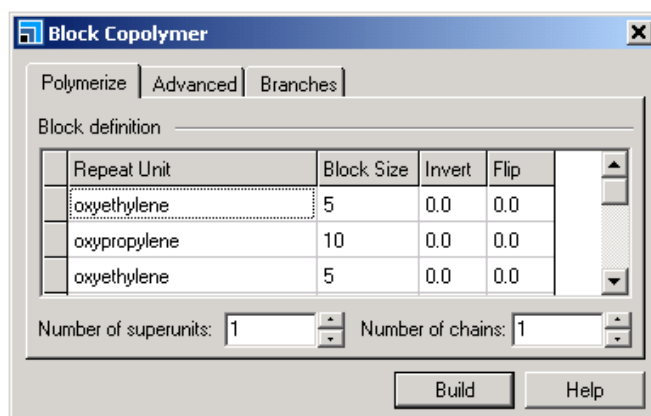
首先加入重复单元和嵌段尺寸。在这里，我们要构造一个包含有 5 个聚乙烯氧化物、10 个聚丙烯氧化物和 5 个聚乙烯氧化物的聚合物。

在 Repeat Unit 的空白部分双击鼠标，在弹出的对话框中输入相应的信息

Flip probability 是聚合物中头-头或尾-尾相连的可能性，如果只想有头-尾相互作用，就保留该值为零。

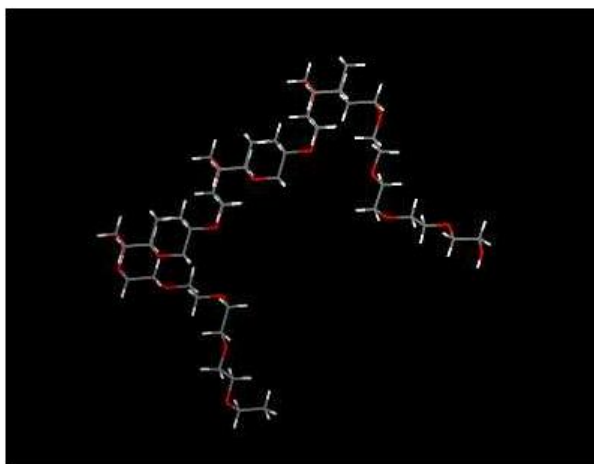


重复以上操作，直到所有的单体都加入到对话框中。



b) 建造并且操纵聚合物

最后一步是建造嵌段聚合物。按下 **Build** 按钮会出现新的聚合物。如下所示：



注意，这只是嵌段聚合物的一个单元，如果需要构造多个单元，那么需要使用 **Number of superunit** 选项。在 **Number of superunit** 中输入 2，会出现两个连接在一起的嵌段聚合物

如果只是想产生两个独立的聚合物链，那么需要在 **Number of chains** 中输入相应的值。再通过以下方式进行分离：

首先选中链上的一个原子，单击右键选择 **Select Repeat Unit**，单个重复单元会变为黄色，双击该重复单元会选中整个链。按下 **Shift** 和 **Alt**，并按下鼠标右键可以将其分离开来

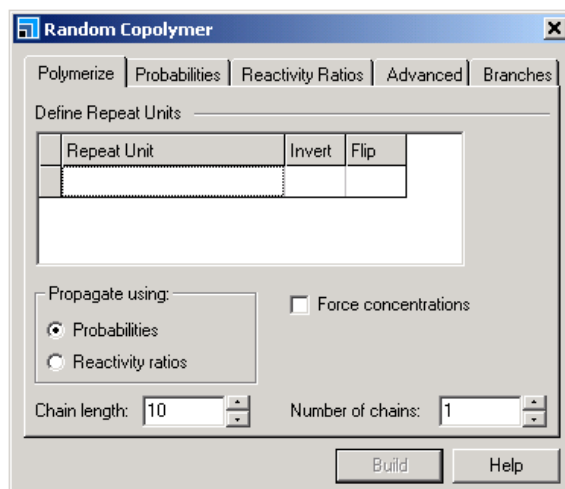
1.6.3 建造无规共聚物

本节将构造丁二烯和丙烯腈所组成的无序混合物。

我们将构造两个共聚物，一个具有默认的值，两种单体的比例为 50:50；第二种化合物中丙烯腈和丁二烯的比例为 20:80。

点击 **Build/Build Polymers**，选择 **Random Copolymer**

无规共聚物对话框与嵌段共聚物对话框相类似。



首先确定单体类型和聚合物的尺寸。

分别加入丙烯腈(acrylonitrile)和丁二烯(dienes)，并将链的长度设定为 20。

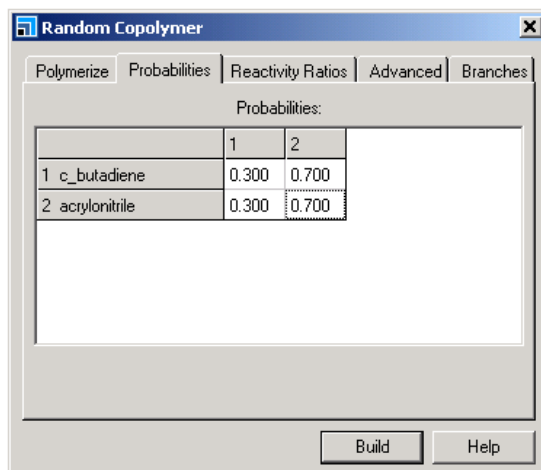
现在有两种方法构建聚合物链：Probabilities 或者 Reactivity Ratios。

Probabilities: 给出每一个单体在下一步反应中连接到环上的可能性，并可以用于模拟浓度。

Reactivity Ratios: 用与实验合成相类似的方法测定共聚物成分。**要求输入反应物浓度和多种连接选择的速率常数。**

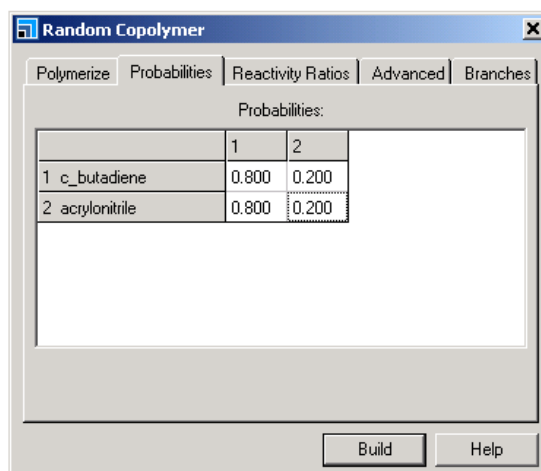
a) 使用 Probabilities 构建聚合物链

在 Probabilities 栏设定可能性。对话框中会出现可能性矩阵。该矩阵是按行来进行读入的。在本例子中，第一行表示，在聚合物链中，当上一个单体是 cis-butadiene 的时候，与之相连的下一个单体有 30% 的可能性是 cis-butadiene，70% 的可能性是 acrylonitrile；第二行表示，当上一个单体是 acrylonitrile 的时候，与之相连的下一个单体有 30% 的可能性是 cis-butadiene，70% 的可能性是 acrylonitrile。默认值是 0.5，对于我们要求的组分比例为 50:50 来说刚好合适。



由于不需要设定端基，所以可以忽略掉 Advanced 栏，直接进行 Build 操作。

对于丙烯腈和丁二烯的比例为 20:80 的情况，由于丁二烯的含量比较多，意即丁二烯连接到分子上的可能性更高。在设定的时候，可以将其设定为 20:80(第一个输入的是丙烯腈)。输入完毕后按下 Build 按钮就可以得到合适的聚合物。



b) 强制使用浓度

对于无穷长度的聚合物来说，使用 **Probability** 会更加真实，但是对于有限长度聚合物来说常常会有有效小的偏差。要保证 20:80 的比例，也可以在 **Polymerize** 栏中使用 **Force Concentrations** 选项。

选中 **Force Concentrations** 选项，并按下 **Build** 按钮

如果你重复构造了几次聚合物，就会发现每次重复单元的比例是一个常数，因为浓度被限制了。当你想得到一个具有精确单体重复单元比例的聚合物时，该选项非常有用。

1.6.4 建造分叉枝晶聚合物

分叉枝状聚合物是从一个中心核上生长出多个分支化合物的聚合物。你可以使用 **Materials Visualizer** 指定分叉点并改变分支的级别。

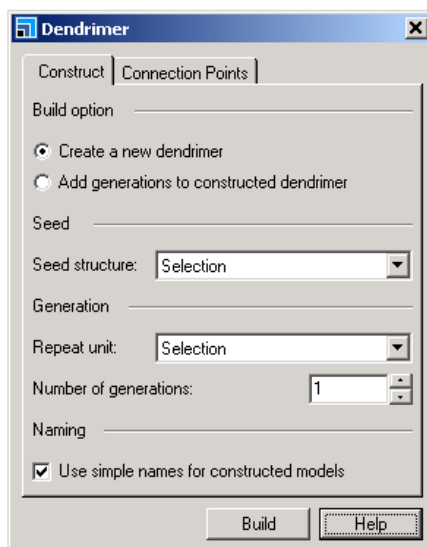
在本节中，你将使用 **Dendrimer** 对话框来建造一个一层的分叉枝状聚合物。当然，也可以使用 **Dendrimer** 对话框一步就构造出许多层来，但是样板方法会帮助你观察建造过程。

a) 建造分叉枝晶聚合物

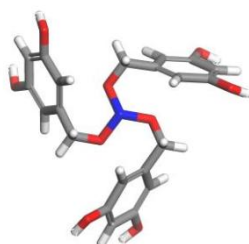
一开始需要指定种子和重复单元。

从 **Build** 下 **Polymers** 选择 **Dendrimer**

弹出如上所示对话框。



在这里需要在 **Seed** 中选择种子(ammonia)，作为聚合物生长的核心；此外，需要在 **Repeat Unit** 部分指定重复单元(35dihydroxy benzyl alcohol)，在 **Number of generations** 部分可以指定层的数目，在这里我们选择 1。按下 **Build** 按钮可以得到相应的聚合物
如下图所示：



绘制结束后我们需要对结构进行整理。如果需要添加更多层，由于程序自动从 Create a new dendrimer 变为 Add generations to constructed dendrimer，我们可以直接建造更多层体系。

a) 为分叉枝状聚合物上色

可以使用 Edit 菜单下的 Atom Selection 命令，来选择不同层次的原子；在 Display Style 中设定原子的颜色。

1.7 使用层状建模工具

我们在进行分子模拟工作时，很多情况下都会碰到表界面问题，譬如：聚合物与金属表面的相互作用，材料界面处的相互作用等等。Materials Visualizer 给我们提供了一个方便构建这种层状结构的工具，本节将介绍这个工具的使用方法。

1.7.1 硅的孪晶界面的构建

a) 导入 Si 的晶体结构

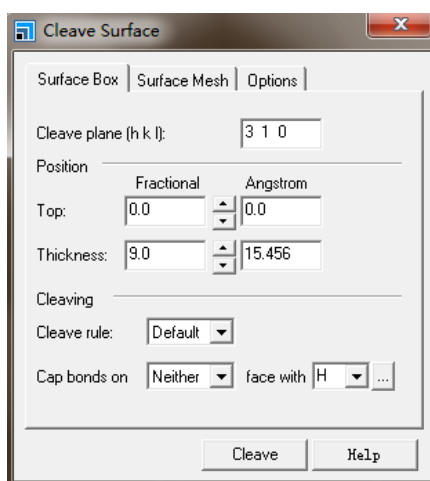
点击 File/Import，选择 Structure/semiconductors/Si.msi

注意，Materials Studio 自身包含一个结构数据库，这个数据库具体位置如下(X 代表 Accelrys 文件夹所在路径)，X:\Accelrys\Materials Studio (version number)\share\structure，在与每个 project 对应的 Document 中都有一个 Structure 文件夹的快捷方式。

在 project explorer 中会得到一个 Si.xsd 文件。

b) 构建 Si 的表面

激活 Si.xsd 文件，然后点击 Build/Surfaces/Cleave Surface，弹出如下窗口：



将 Cleave plane(hkl)设置为 3 1 0，将 Fractional Thickness 设置为 9，然后点击 Cleave 得到一个新的文件 Si(3 1 0).xsd，此文件描述的即为 Si 的(3 1 0)面的结构。

重复以上的操作，得到 Si 的(-3 1 0)面的结构。

c) 使用 Build Layer 工具

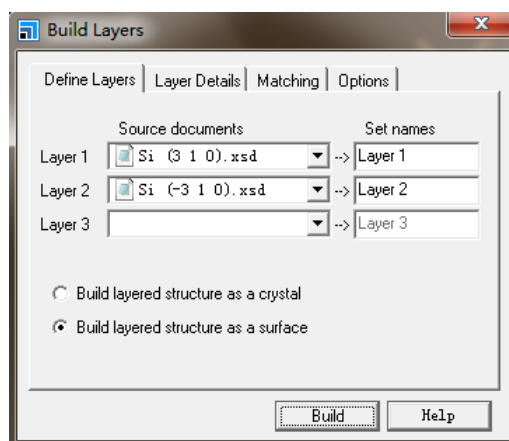
i) 调整 OU 和 OV 的取向

激活 $\text{Si}(3\ 1\ 0).xsd$ 文件，在工作区单击鼠标右键，选择 **Lattice Parameters**，并在 **Advanced** 中点击 **Re-orient to standard**

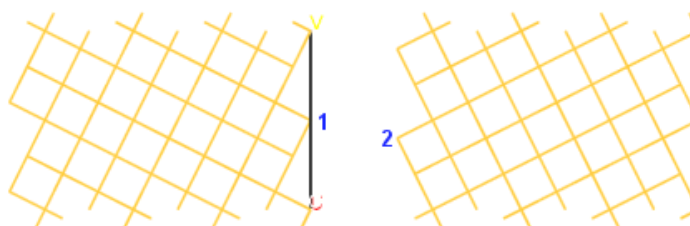
对 $\text{Si}(-3\ 1\ 0).xsd$ 重复以上操作。

ii) 尝试构建界面

点击 **Build/Build Layers**，弹出以下窗口：



在 **Define Layers** 栏，将 $\text{Si}(3\ 1\ 0).xsd$ 定义为 **Layer 1**， $\text{Si}(-3\ 1\ 0).xsd$ 定义为 **Layer 2**，选择 **Build layered structure as a surface**，检查 **Matching**，然后点击 **Build**。此时会在 **Project explorer** 中生成一个新的文件 **Layer.xsd**，如下图所示：



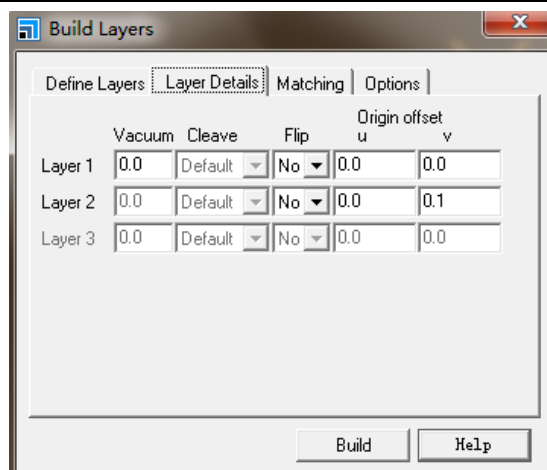
在 **Properties explorer** 中检查上图中原子 1 和 2 的分数坐标差异

你会发现原子 1 和原子 2 的分数坐标在 v 方向上差了 0.1。

iii) 调整、重新构建界面

点击 **Build/Build Layers**，选择 **Layer Details**，如下图所示：

将 **Layer 2** 在 **Origin offset** 中的 v 值调整为 0.1，此时 **Build Layers** 中的其它参数均与步



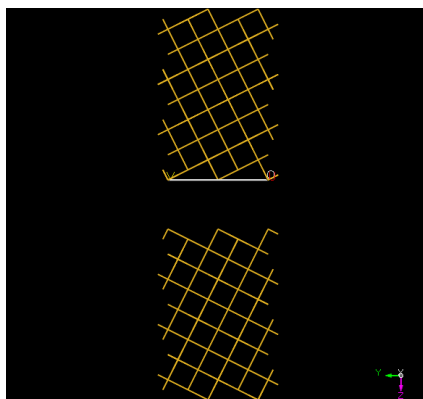
骤 ii)中完全相同，然后点击 Build

此时在 Project explorer 中生成一个新的文件 Layer (2).xsd。

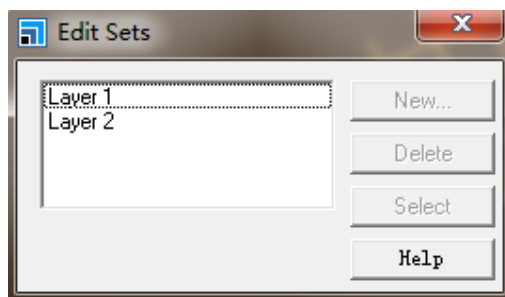
iv) 得到孪晶界面

此时两个表面基本以 uvo 面为镜面，只不过两者沿 Z 方向还有一段距离，接下来的工作就是设法将两个表面移到一块儿并将重叠的原子去掉，从而得到我们需要的孪晶界面。在 Materials Visualizer 中存在这样的快捷键用于对原子进行平移操作，即 Ctrl+Alt+鼠标右键。但是这种移动的方向主要由鼠标控制，因此可以再添加一个方向键 X、Y 或则 Z，意即 Ctrl+Alt+(X/Y/Z)+鼠标右键，不过需要注意，此时 X、Y 以及 Z 并不代表坐标轴方向，而是相对于显示屏幕而言，X 代表左右移动，Y 代表上下移动，Z 代表垂直于屏幕方向的移动。

激活 Layer (2).xsd 文件，然后在 3D View Recenter 工具的下拉菜单中点击 View Across
此时得到如下所示的结构图，



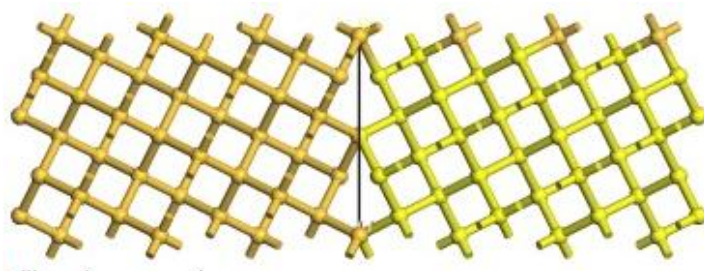
点击 Edit/Edit Sets，弹出以下窗口：



单击 Layer 2，然后点击 Select

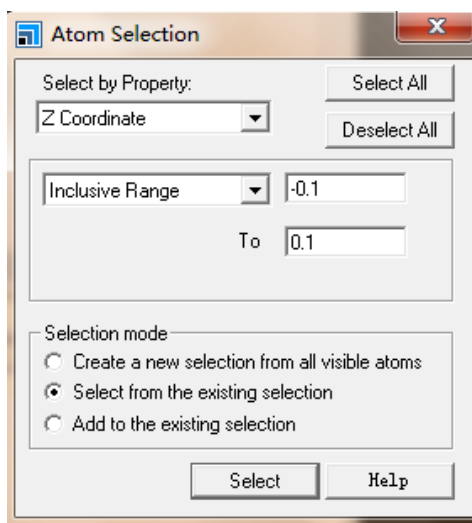
此时 Layer2 高亮显示。

按下 Ctrl+Alt+Y+鼠标右键，将 Layer2 向 Layer1 靠拢，当第一层原子重叠时停止
此时结构如下图：



接下来我们要把重叠原子去掉。

点击 Edit/Atom Selection，弹出如下窗口：



在 Select by Properties 中选择 Z Coordinate，并将 Equal to 更改为 Inclusive Range，然后将取值范围设置为 -0.1 至 0.1

Selection mode 设置为 Select from the existing selection

注意，这一操作是基于之前对于 Layer2 的 Select 操作还有效，也就是此时 Layer2 的原子还处于被选择状态。

点击 Select，然后点击键盘上的 Delete 键

此时完成重叠原子的删除工作。不过有部分化学键因为原子删除而断开，这可以通过如下操作来弥补，

点击 Build/Bonds，在弹出窗口中点击 Calculate 即可

1.8 原子位置以及移动的精确控制

在分子模拟研究工作中，我们还会涉及到原子位置的控制问题，譬如之前 1.5 节所介绍的将分子对接到固体表面。显然，在 1.5 节的工作中，我们并没有对分子的形态和位置进行严格的控制。但是如果我们要研究某些特殊的吸附形态，或则吸附位置上的体系性质，那么 Materials Visualizer 能不能提供某种方便的操作，以方便分子形态、位置的确定呢？本节将介绍这样一款工具 3D Movement。

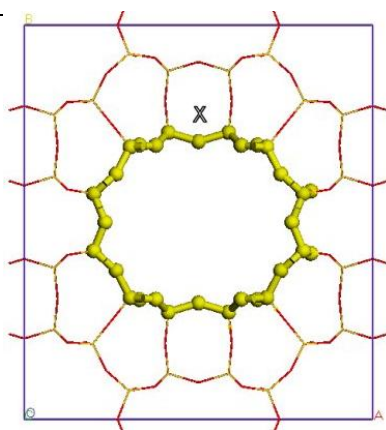
1.8.1 如何将氯甲烷放置到多孔材料孔道的中间

首先从 structure\zeolites 中导入 MOR.msi，并通过 Sketch 构建氯甲烷，过程略。

a) 在 MOR 中确定孔道的质心

激活 MOR.xsd 文件，在 Build/Symmetry 中选择 Make P1，仅保留 MOR 的平移对称性。

点击键盘 HOME 键，调整视图。然后利用 Materials Visualizer 中的套索工具(Shift+Q)选择孔道壁上的所有原子，如下图所示：



然后利用 Sketch 中的 Creat Centroid 工具确认孔道的质心(图中的绿色小球)

将构建的氯甲烷拷贝到 MOR.xsd 中。过程略。

b) 调整氯甲烷的形态

激活 MOR.xsd 文件，在其中找到氯甲烷，点选 C 原子和 Cl 原子，然后利用 Sketch 中的 Creat Centroid 得到 Best Fit Line。

点击 HOME 调整试图，然后点选上步得到的 Best fit line，此时这条线变为黄色。在 3D Movement 工具栏中选择 Align onto View，并在下拉菜单中选择 Align In/Out。

此时，氯甲烷中的 C-Cl 键将于孔道平行，完成氯甲烷形态的调整。

c) 将氯甲烷分子放置到孔道的质心

在 3D Movement 工具栏中点击 Move to，然后将鼠标移动到氯甲烷分子中的碳原子上，待碳原子变为蓝色后，点击鼠标左键，然后再将鼠标移动到孔道的质心，待质心小球变为蓝色后，点击鼠标左键

此时氯甲烷分子被以特定形态放置到了孔道的质心处。

1.8.2 让氯甲烷放在孔道中移动特定距离

激活 MOR.xsd 文件，点击 HOME，调整视图，然后点击键盘方向键(右)两次，此时视图中显示的是孔道的侧视图，然后在 3D Movement 工具栏中点击 Movement 工具，选择氯甲烷分子，根据 Movement 工具定量控制氯甲烷分子的移动。

1.9 在已存在的结构中填充分子

对于大多数无定型系统性质的预测，Amorphous Cell是一个全面的，功能强大的模型构建、计算和分析的工具，尤其擅长构建复合材料模型。

无定型材料行为性质的研究，诸如塑料、玻璃、食品、化学制品，特别是复合材料，对于工业生产是十分有用的。举个例子来说，科学家们研究无定型聚合物，以寻找一种行之有效的方法来优化它们的机械行为、分子在系统中运输以及它们的表面相互作用。这些性质将影响他们在应用中的表现，包括分离过程、包装和药物传输。

本教程介绍如何使用 AC 在已存在的结构中填充分子。涉及到的模块有 Visualizer、

Amorphous Cell 模块，相关背景如下：

Amorphous Cell 模块能够构建无定型聚合物和其它无定型材料的 3D 周期结构，另外，它还可以作为一种在已存在结构中填充物质的快速方法，如在纳米簇中填充小分子或者聚合物。Packing 任务也可以用来通过在空的盒子中填充物质来构建非正交的无定型单胞。本教程首先需要在一个盒子中构建一个碳纳米管，然后用水填充纳米管；采用同样的纳米管结构，通过分离区域，然后在纳米管内填充二茂铁，在纳米管的外围填充聚合物。这种体系作为纳米导线具有潜在的商业应用价值。

a) 开始

打开 New Project 对话框，输入 packing 作为 project 的名称，然后点击 OK 按钮。一个新的名为 packing 的任务将会显示在任务工具栏中。

b) 创建纳米管

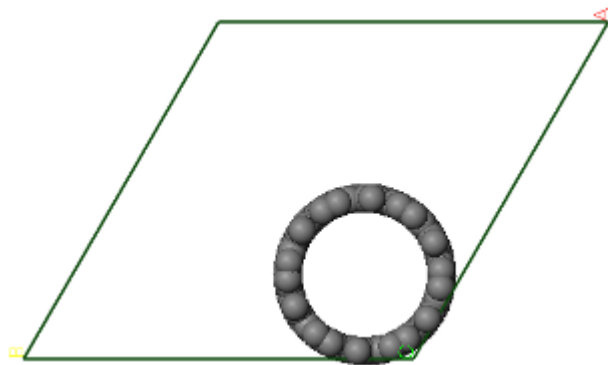
采用 Nanotube building 工具构建一个碳纳米管。

从菜单栏中选择 Build|Build Nanostructure|Single-Wall Nanotube 打开 Build Single-Wall Nanotube 对话框。将 N 变为 12，点击 Build 按钮，关闭对话框。选择 Build|Symmetry|Supercell 打开 Supercell 对话框，将 C 值变为 2，点击 Create Supercell 按钮，关闭对话框。

创建了一个周期结构的纳米管。下面需要部分空间用来填充聚合物，所以需要增加盒子的尺寸，同时保持纳米管的位置固定。

右击 3D 显示栏打开 Lattice Parameters 对话框，在 Advanced 栏中不选择 Keep fractional coordinates fixed during changes to the lattice 选项，在 parameters 栏中将 A 和 B 长度改为 31.55，关闭对话框。

产生如下的结构。



本教程将会采用上述结构两次，因此需要复制一份。

选择 File | Save As... 打开 Save As 对话框，设置文件名为 SWNT_water.xsd，然后点击 Save 按钮，重复上述过程，命名第二个结构为 SWNT_polymerFe.xsd。

下面准备用水来填充第一个结构。

c) 用水填充碳纳米管

用水填充碳纳米管之前，需要先画一个水分子。

打开一个新的 3D Atomistic document 重命名为 water.xsd，用画图工具画一个水分子。

下面用水分子填充碳纳米管。

打开 SWNT_water.xsd。选择 Modules | Amorphous Cell | Calculation 打开 Amorphous Cell Calculation 对话框。Packing 任务用来在存在的结构中填充分子。

将 Task 改为 Packing。

针对 Packing 任务，根据其摩尔比明确体系的组分比，这能够填充不同组分的分子。但是，本次教程仅仅需要填充水分子。

在 Composition 栏中，点击 Molecule 列选择 water.xsd。

能够设置填充分子的密度，注意这的密度指的是填充在一有效的体积中的分子的密度，而并不是指的单胞的总密度。

Option 选项允许构建多重构象，这将会使得构建过程可以预览，但是，本教程仅仅建立了一个结构。

点击 Options... 按钮打开 Amorphous Cell Options 对话框。

在这个对话框中，可以定义 torsions、步数、是否进行能量优化。对于这个小分子而言，可以不进行能量优化仅仅填充在一个范德华半径尺度内，这将会加快 packing 任务的计算速度。但是，如果又对其进行能量和几何优化过程，将会得到更优化的结构。

关闭 Amorphous Cell Options 对话框。在 Setup 栏中，点击 More...按钮，打开 Amorphous Cell Packing 对话框。

可以选择是否填充在等值面规定的体积内。如果填充在一个没有等值面的结构中，在 Amorphous Cell Calculation 对话框中明确的密度将会是全体积内的密度。如果在等值面内填充，在 Amorphous Cell Calculation 对话框中规定的密度将为你填充体积内的密度。这将会执行两次 packing 计算，一次是在等值面内，一次在等值面外，观察其不同点。最后，在一个未规定等值面的结构中填充分子。

关闭 Amorphous Cell Packing 对话框，选择 Energy 栏。

可以选择建立结构时的力场和能量设置。本教程中，均采用默认值。

点击 Run 按钮。

一个新的名为 SWNT_water AmorphousCell Packing 的文件夹将会产生。里面包含一个名为 input 的文件夹，复制了输入的结构文件。当计算结束，最终的结构名称为 SWNT_water Results.xtd。

将 SWNT_water Results.xtd 设为活性文件。

将会发现在纳米管的内外均被水分子所覆盖。

观察 SWNT_water.txt 文件，查看 Construction calculation 部分。

在这将会观察到组分和其载荷，你将会发现 426 个水分子填充在盒子内。

在 Properties Explorer，将 Filter 改为 Symmetry。

你将会发现密度为 1.0 g cm^{-3} ，这个数值是在 Amorphous Cell Calculation 对话框中设定的数值。下面在等值面内填充然后观察其区别。下面在 Connolly surface 上填充分子。

设置 SWNT_water.xsd 为活性文件，采用 tool/Atom volumes and Surfaces 工具创建一个 Connolly surface。

等值面描述的是原子被占据的体积，如果尝试在此等值面上填充，将会发现计算终止为一个错误："isosurface enclosed volume 中的密度比要求的密度大" 为了使得在 connolly surface 填充，需要插入等值面的定义。可以采用 Display Style 对话框达到目的。

选择等值面，右击显示栏，选择 Display Style，打开 Display Style 对话框。在 Isosurface 栏中，选中 High values inside 然后关闭对话框。

下面可以在等值面内填充。

提示：如果采用 MaterialsScript，将会使用 HasFlippedNormals 来控制等值面的定义。

在 Amorphous Cell Calculation 对话框，点击 Task 中的 More...按钮打开 Amorphous Cell Packing 对话框，选择 Pack in isosurface enclosed volume，然后关闭对话框。点击 Run 按钮。

当计算结束后，可以检查密度和载荷。

打开 SWNT_water.txt 文件。

将会发现水分子的载荷为 558 个水分子。

在 Properties Explorer 中，将 Filter 改为 Symmetry。

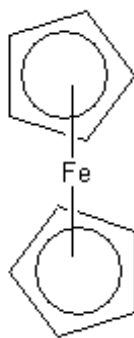
单胞的总密度设置为 1.2 g cm^{-3} 。

选择 File|Save Project 然后点击 Windows|Close All。

d) 构建结构和等值面

在填充创建的第二个纳米管时，需要画一个二茂铁结构来填充在纳米管内部，一个聚合物结构填充在纳米管外部。

打开一个新的 3D Atomistic Document 重命名为 ferrocene.xsd。采用画图工具画一个二茂铁结构。






注意：Sketching organometallic structures 教程描述了如何画一个金属茂结构。

下面需要构建一个聚合物结构。本教程中需要构建一个 5 摩尔聚环氧乙烯。

采用 Homopolymer building 工具从 Oxides library 中创建一个 5 摩尔聚环氧乙烯，重命名为 peo5.xsd。

下面需要采用 fields 和 isosurfaces 来表明希望填充的位置，为了创造初始的区域，需要采用 Connolly surfaces。

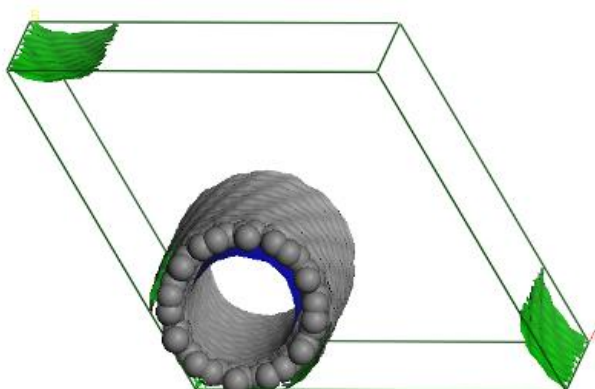
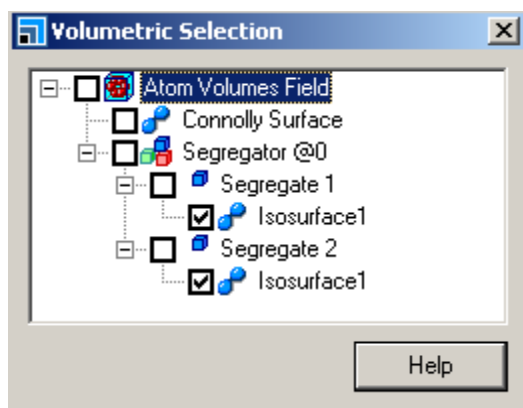
设置 SWNT_polymerFe.xsd 为活性文件，创建一个 Connolly surface。然后点击 Create Segregates 按钮 ，点击 Volumetric Selection 按钮 ，打开 Volumetric Selection 对话框

框，选择两个 Segregates。点击 Create Isosurfaces 按钮 。在 Volumetric Selection 对话框中，取消选择 Connolly Surface, Segregate1 和 Segregate 2。

提示： Field segregation and analysis 教程中描述了怎样获得一个 Connolly surface。

现在将会在 SWNT_polymerFe.xsd 中产生一个蓝色和绿色的区域。

存在 isosurfaces 的 segregates 在 Volumetric selection 对话框中显示如下：



纳米管中存在的分离的绿色和蓝色的等值面

注意： 分离的等值面显示了自由空间的体积，不可以如 Connolly surface 一样去转化等值面。

填充二茂铁于蓝色的等值面体积内，聚合物于绿色的等值面范围内。

e) 在等值面封闭的体积内填充

最后的步骤是在两个等值面封闭的体积内采用两次 packing 计算进行填充。首先填充二茂铁(顺序并不重要)。但是，将会填充在显示的等值面内，因此，需要确保仅仅 Segregate 2 是可显示的。

确保 SWNT_polymerFe.xsd 为活性文件，在 Volumetric Selection 对话框中，取消选择 Segregate 1 -> Isosurface1。

打开 Amorphous Cell Calculation 对话框，将 Composition 设置为 ferrocene。设置密度为 0.9。然后点击 More...按钮，选中 Pack in isosurface enclosed volume。

其它选项为系统默认值。

点击 Run 按钮。

当工作结束后，将会产生一个二茂铁填充纳米管核内部的 3D 原子轨迹。

将 SWNT_polymerFe Results.xtd 设为活性文件。

在 Volumetric Selection 对话框，取消选择 Segregate 2 -> Isosurface1，然后选中 Segregate 1 -> Isosurface1。

现在蓝色的等值面不显示而绿色的等值面将会显示出来。

注意：如果做一个类似此教程的多级的填充，首先需要在第一次填充前设置得到一多重的构象，第二次填充将会仅仅填充在当前的构象上，并不是所有的轨迹文件。

在 Amorphous Cell Calculation 对话框 Setup 栏中，将 Composition 设定为 peo5，密度为 0.85，点击 Run 按钮。

当工作结束后，会产生一个二茂铁填充纳米管内，同时纳米管之间采用聚合物填充。本教程结束。

1.10 建立介观分子

介观分子用来定义分子拓扑结构，如聚合物、表面活性剂作为珠子采用 DPD 和 Mesocite 计算。一个简单强大的聚合物建模工具允许建立多种类型的珠子结构，包括任意共聚物和分支共聚物。本教程涵盖了建立嵌段共聚物，任意共聚物和分支结构。本教程包括以下内容：增加 bead types，建立嵌段共聚物，建立任意共聚物，建立分支共聚物。

1.10.1 开始

首先打开 Programs|Accelrys Materials Studio [version]|Materials Studio 软件。打开 New Project 对话框，输 Mesomolecule 作为 project 的名称，然后点击 OK 按钮。

一个新的名为 Mesomolecule 的任务将会显示在任务工具栏中，下面将要输入需要的结构。

1.10.2. 增加 bead types

在建立介观分子模型之前，首先需要定义 bead types。Bead types 在你工作的每一个体系中均需要定义。

选择 Build | Build Mesostructure | Bead Types。

打开 Bead Types 对话框，Bead types 包括两个主要模拟特征：名称和颜色。也需要明确 bead type 尺寸和电荷，但是这些通过 mesoscale 工具一般不能获得。

点击 Bead Type 键入 ethyleneoxide 类型，点击 Tab 键。

创建了一个名为 ethyleneoxide 的珠子。重复上述过程创建一个名为 ethylene 的珠子。

点击空的 Bead Type 栏键入 ethylene 类型，点击 Tab 按钮。

bead types 将会采用字母排序，可以改变珠子的颜色。

选择 ethyleneoxide bead type，点击 Properties...打开 Bead Type Properties 对话框，改变 bead type 颜色。点击 Bead Type 对话框中的 ethylene 区域。

可以在 bead types 和查看 properties 之间进行转换。

提示：输入一个未定义 bead types 的文件将会自动构建 bead types。如果采用有规律的珠子，可以将其建立在一个文件中然后引入此文件。

关闭 Bead Types 和 Bead Type Properties 对话框。

1.10.3. 建立一个嵌段共聚物

建立一个包含 5 珠子的乙烯和 5 珠子的 ethyleneoxide。

选择 Build | Build Mesomolecule | Mesomolecule。

在 Component Name 中选择 ethylene，数目为 5。同理选择 ethyleneoxide，数目为 5。点击 Build 按钮。

新的名为 Mesomolecule.xsd 的文件将会产生。可以采用 Display Style 改变显示方式。

右击选择 Display Style 打开 Display Style 对话框。在 Beads 栏中，设置为 Ball and stick 关闭对话框。

如果希望建立一个重复共聚物，通过明确重复单元的数目来得到。

在 Build Mesomolecule 对话框，将 Number of repeat units 改为 4，点击 Build。

将会产生一个新的名为 mesomolecule(2).xsd 的文件。

1.10.4. 建立一个任意共聚物

可以构建两类任意共聚物，第一是每一个重复单元是任意的。

在 Build Mesomolecule 对话框中，将 ethylene 和 ethyleneoxide 组分的数目变为 2。选择 Randomize order within repeat unit，点击 Build 按钮。

新的文件包括一个含有四个重复单元的结构，其中每一个重复单元中的珠子是任意的。检查结构将会发现连续四个珠子包含两个 ethylene 和两个 ethyleneoxide。

在 Project Explorer 将模型文件命名为 RandomRepeatUnit.xsd。

如果你想创建一个真正任意共聚物，将组分的数目变为聚合物中分子的比数。重复上述例子，建立一个单一的重复单元包括 8 个 ethylene 和 8 个 thyleneoxide。

增加 ethylene 和 ethyleneoxide 的数目为 8。将重复单元数目降低为 1，点击 Build 按钮。

新的文件中包括一个任意的共聚物，包含 16 个小球，每个组分各 8 个。

1.10.5. 建立一个分支共聚物

采用 Mesomolecule Builder 工具有两种方式将分支增加到结构中去。可以将支链增加到任意选择的珠子或者末端珠子上去。最初，通过在末端珠子上增加分支建立一个分子，首先，需要建立一个主干结构，三个小球的乙烯。

在 Build Mesomolecule 对话框中选择 ethyleneoxide 栏，点击 Delete 键。

将 ethylene 组分数目变为 3。取消选择 Randomize order within repeat unit 点击 Build。

这将创建一个含有 3 个 ethylene 的珠子模型。现在增加两支链的 ethyleneoxide。

点击 ethylene 组分选择 ethyleneoxide 将数目变为 4。选择 Add to branch points 点击 More... 按钮。

打开 Mesomolecule Branches 对话框，在这可以明确支链的数目以及如何添加它。

选择 Branch from terminal beads。将 Number of generations 设置为 2。在 Build Mesomolecule 对话框，点击 Build 按钮。

旋转模型查看 dendrimer。

可以在同一个文件中增加第三个支链。

在 Build Mesomolecule 对话框，点击 ethyleneoxide 组分选择 ethylene。

在 Mesomolecule Branches 对话框，将 Number of generations 设置为 1。

在 Build Mesomolecule 对话框，点击 Build 按钮。

注意：一般而言，对于 Mesomolecule builder 没有 clean 功能，所以有时需要珠子之间的交叉连接。但是，当分子建立为介观结构时，mesoscale modeling 工具将会移除任一交叉。

也可以将分支增加到选择的珠子上去。例如，在 RandomRepeatUnit.xsd 文件中增加一个分支到乙烯珠子上去。

确保 RandomRepeatUnit.xsd 为活性文件，点击 ALT 键双击任意一个绿色的乙烯珠子。

所有的乙烯珠子均被选择，这时建立一个包含 1 个珠子的 ethyleneoxide 和 2 个珠子的 ethylene 的分支。珠子的顺序定义了珠子上支链的顺序，珠子的顶端连接到分支点上，分支将会与 ethyleneoxide 连接。

在 Build Mesomolecule 对话框，删除存在的组分。定义分支的组成为 1 个 ethyleneoxide 珠子和两个 ethylene 珠子。在 Mesomolecule Branches 对话框，选择 Branch from selected beads。设置 Number of branches to attach 为 1，Build 介观分子。

将会建立一个分支的结构，每一个乙烯与一个 ethyleneoxide 连接作为结合点。

如果希望构建一个分支结构规则重复但骨架结构为同样的聚合物，可以采用一个临时的珠子，然后重新定义它来得到。在本例中，将会建立一个包含 20 个乙烯珠子的骨架，在骨架每四个乙烯珠子上增加一个含 3 个乙烯珠子的支链。

在 Build Mesomolecule 对话框，取消选择 Add to branch points。建立一个包含 5 个 3 乙烯珠子重复单元和 1 个 ethyleneoxide 珠子的介观模型。

选择链末端的 ethyleneoxide 珠子，点击 Delete 键。

下面可以选择 ethyleneoxide 珠子将分支增加到珠子上。

在 model 文件，按 ALT 键双击任意一个 ethyleneoxide 珠子。

在 Build Mesomolecule 对话框，定义一个分子的组成为 1 个重复单元的 3 个乙烯珠子，选择 Add to branch points。

在 Mesomolecule Branches 对话框，选择 Branch from selected beads。Build 介观分子关闭 Build Mesomolecule 和 Mesomolecule Branches 对话框。

这将分支加到 ethyleneoxide 珠子上。最后，你可以编辑 ethyleneoxide 的 bead。

选择 ethyleneoxide beads，在 Properties Explorer 中，双击 BeadTypeName 打开 Modify Bead Type 对话框，选择 ethylene，点击 OK 按钮关闭对话框。

现在建立了一个代表乙烯规则分支聚合物的珠子。

选择 File | Save Project 然后选择 Window | Close All。

1.11 构建体介观结构

目的：介绍介观模板和介观建模工具的功能。

模块：Materials Visualizer

时间：1 课时

使用介观模板工具可以帮助你为介观计算建立复杂的输入结构。它允许你将多种形状的介观分子填充到 3D 周期性结构中。它可以帮你添加平板、液滴、棒状、壳状和管状结构，并在这些结构中填充介观分子的混合物。

在本教程中，你将会使用介观模板建模工具来建立一个液滴在一个嵌入在溶液中的溶剂层上的结构。你还会建立一个插入溶剂层中液滴的结构，也就是介观结构包含有一个包裹着液滴的表面结构，从而可以让你对体系添加不同的层次。

本教程涵盖：开始；构建介观分子；创建前驱体；指定前驱体的填充物；构建包裹的介观结构；在表面创建液滴；创建一个包裹液滴的表面。

1.11.1 开始

打开 Materials Studio 并建立一个名为 Mesomolecule 的新 Project。

如果 Materials Studio 并没有打开，双击 Materials Studio 的图标打开，或从开始菜单中选择 Accelrys | Materials Studio [Version]打开。

打开“New Project”对话框，输入 bulk_mesostructures 作为名称，并点击 OK 按钮确认。

名为 bulk_mesostructures 的新 Project 就被建立好了。

1.11.2 构建介观分子

你需要同时建立介观结构模板和介观分子来填充它们，并且这两项工作不分先后。在本教程中，你将首先建立介观分子。这包含有两步：首先定义珠子类型，然后建立介观分子。

在菜单中选择 Build | Build Mesostructure | Bead Types 打开 Bead Types 对话框。指定珠子类型为 Oil, Solvent, SurfHead 和 SurfTail，并关闭对话框。

注意：珠子类型的名字是没有长度限制的。然而，力场类型的名字只能输入 5 个字符。在上述的例子中，SurfHead 在力场中的类型是 SurfH。如果你打算使用 Mesocite 中 DPD 输入工具，最好使用更短的珠子类型名称，这样力场类型的名称就可以与珠子类型相同。

现在你可以建立介观分子，你将按照如下类型：

名称	结构
Surfactant SurfHead	1
SurfTail	4
Octene Oil	1
Water Solvent	1

在菜单中选择 Build | Build Mesostructure | Mesomolecule 以打开介观分子建模对话框。选择 Solvent 作为 Component Name, 设置数目为 1, 点击 Build 按钮来建立包含有 1 个 Solvent 珠子的介观分子。

在 Project 管理器中，重新命名文档为 Water.xsd。

建立包含有 1 个 Oil 珠子的介观分子，重新命名文档为 Octene.xsd。

建立包含有 1 个 SurfHead 珠子和 4 个 SurfTail 珠子的介观分子，重新命名文档为 Surfactant.xsd，并关闭介观分子建模对话框。

注意：如果你还需要将这些结构用于 Mesocite 中的 DPD 任务，你就需要在建立介观分子前先制定力场类型。你可以通过在菜单中选择 Modules | Mesocite | Forcefield Manager 打开 Mesocite Forcefield Manager 对话框，然后点击 DPD 按钮来打开 Create DPD Forcefield 对话框。对于每一个介观分子文件，点击 Type 按钮来为每个珠子建立新的力场类型。

1.11.3 创建前驱体

一个模板包含有一系列介观对象或前驱体，你可以在其中填充不同的材料。建立模板的第一步是建立一个系统前驱体。

在菜单中选择 Build | Build Mesostructure | Mesostructure Template 以打开 Build Mesostructure Template 对话框。

系统前驱体是一个包含有其它前驱体的盒子。它定义整个盒子的大小，你将建立一个 60 单位尺寸的立方盒子。

技巧：除了在 Mesocite 中以外，介观模板不包含单位设定，你可以认为 1 单位就是 1 Å。

在本教程中，系统前驱体是其他液滴和表面结构植入的前提。你可以使用 Filler 下拉列表在此处就指定系统前驱体的填充物是 solvent。之后在本教程中你将会学习到实现该目的的不同方法。

将所有 Extent(X Y Z)方向的值都设为 60。在 Filler 区域输入“Solvent”后点击 Build 按钮。

一个新的 Mesostructure 文档，Mesostructure Template.msdl 就被打开了。它包含有一个盒子，也就是一个尺寸 $60 \times 60 \times 60$ 的系统前驱体。这个盒子显示为蓝色，也就是设定好的 Solvent 填充物的颜色。

为了方便文档引用，你应该重新命名该文档。

在 Project 栏中选择 Mesostructure Template.msdl。重命名该文档为 DropletInSurfaceTemplate.msdl。

下一步就是将其余前驱体添加到体系中。一个前驱体代表一种介观相的类型、形状和位置。前驱体可以拥有多种多样的形状。

有几种不同的前驱体类型可选：液滴，棒状，片状，壳状，和管状。在本案例中，你将添加层状和液滴状前驱体。首先添加层状前驱体到体系中。

从 Former type 下拉列表中选择 Slab 选项。

你可以定义层状前驱体相关的深度，方向，位置和其他性质。你将建立的层状结构将占据盒子的 $1/3$ 。由于盒子的每一边均为 60 单位，层状结构的深度就应该是 20 单位。

修改 Depth 为 20.0。

在本例中你需要设置层状前驱体沿着 x-z 面方向，也就是垂直于 y 方向。

修改 Orientation 为 AlongY。

Position 属性用来设置前驱体的中心位置。可以使用 Cartesian 和 fractional 坐标方式来设定。因此，为了沿着盒子的边缘添加层状结构，你需要设定 Cartesian 形式 y-position 为 10.0。

修改 Coordinates 为 Cartesian。修改 Position (x y z)的第二个区域为 10.0。保持其他区域

空白，并点击 Add 按钮。

一个层状前驱体就被添加到盒子的底部。这个层状前驱体显示为灰色，表明它没有被指定任何填充物。

你可以使用 3D Movement 中的转换工具或使用鼠标来移动前驱体。

最终你将添加液滴前驱体到体系中。半径 15 的液滴前驱体将会被放置在盒子的中间，其中心处于层状前驱体的上表面。

修改前驱体的类型为 Droplet。更改半径为 15.0，然后修改 Position (x y z)的第二项为 20.0，保持其他项空白并点击 Add 按钮。

一个液滴前驱体就被添加到体系中，其中心正位于层状结构的上表面。这个前驱体仍然显示灰色，表明其未被指定填充物。

1.11.4 设定前驱体的填充物

下一步就是建立和设定填充物。填充物代表前驱体填充的材料，可以是一种或者多种介观粒子。这一步可以通过使用模板来灵活实现，一旦你建立好模板，你就可以重复使用它来进行多种不同的模拟。

每一种前驱体都可以被指定一种填充物。这是通过 Fillers 选项卡来实现的。

选中 Build Mesostructure Template 对话框中的 Filler 选项卡。

这个选项卡展示了文档中已经设定的填充物的列表。在此时这个列表中应该已经包含有一个条目，溶剂，也就是在建立模板时设定给系统前驱体的填充物。你可以展开这个列表来添加针对液滴和平板的前驱体。

首先先添加液滴的填充材料。

点击 Add 按钮。

一个新的名叫 Filler 1 的填充条目就出现了。你可以给它改名。

在名称处输入 Soap。

一旦你建立好填充物，你可以将它和前驱体连接起来。进行此操作最简单的办法就是在 DropletInSurfaceTemplate.msd 文档中选中该前驱体。这时选中前驱体的数目就会显示在 Assign 按钮旁边。

在 DropletInSurfaceTemplate.msd 文档中选中 Droplet 前驱体。在 Fillers 选项卡中点击 Assign 按钮。

液滴前驱体会变成绿色，也就是 Soap 填充物的颜色。

技巧：当你添加前驱体到模板中的时候你可以同时创建和指定填充物。为了实现该操作，你可以在使用 Add 按钮添加前驱体之前通过 Add Formers 选项卡中的 Fillers 下拉列表选择

并定义材料。

最后一个需要添加的填充物是油。

添加一个新的填充物并重命名为 Oil。在 DropletInSurfaceTemplate.msd 文档中选择 Slab Former。在 Fillers 选项卡中点击 Assign 按钮。

液滴前驱体会变成红色，也就是 Oil 填充物的颜色。

技巧：你可以通过同时选定多个前驱体来实现设定多个前驱体的填充材料。

现在所有前驱体都被指定好填充材料，你可以将填充材料与介观分子匹配起来。在继续之前，你可以先查看 Formers 选项卡。

选中 Formers 选项卡。

在 Formers 选项卡中显示了模板中所有前驱体。这些前驱体的名字包含其填充物的信息。在本案例中你应该有 System of Solvent, Slab of Oil, 和 Droplet of Soap。你可以使用选项对话框来设定前驱体的可见性。Formers 选项卡同样提供了在模板所包含的众多前驱体中选取需要的途径。

选择 Droplet of Soap 前驱体。

这将在文档中选取 Droplet of Soap 前驱体。

Former 标签页中的列表按照添加前驱体的顺序显示其次序。这个顺序对于指定前驱体的填充物十分重要。模板工具将会按照从低到高的排列顺序依次填充前驱体。因此当两个前驱体重叠时在列表后部的前驱体将占有重叠空间。

值得注意的是，前驱体可以在列表中上下移动，你将在本教程中看到该如何实现此操作。

关闭 Build Mesostructure Template 对话框。

1.11.5 建立一个填充的介观结构

一旦建立好你的介观模板，就可以将一开始建立的介观分子同填充物连接起来。

在 Mesostructure 工具栏，点击 Mesostructure 按钮或者从工具栏中选择 Build | Build Mesostructure | Mesostructure。

这将打开 Build Mesostructure 对话框，包含有一个激活文档中所有填充材料的列表。在第一栏中，你将看到已经定义的填充物：Solvent, Oil 和 Soap。在第二栏中你可以定义一个或者多个介观分子来与之匹配。如果你定义每个填充物包含多个分子，就需要在第三栏中设定其组成。对于本简单案例，你可以直接设定每个填充物均由一种介观分子构成。

针对 Solvent 填充物点击 Mesoscale Molecule 栏

开启一个下拉列表，其中有你之前定义的介观分子：Surfactant, Octene, 和 Water。

选中 Water.xsd 设定为 Solvent，重复此操作，选中 Surfactant.xsd 设定为 Soap，选中 Octene.xsd 设定为 Oil，点击 Build 按钮并关闭对话框。

一个名为 DropletInSurfaceTemplate Packed.xsd 的新文档生成。它包含有水、辛烯和表面活性剂分子在指定的前驱体中。

你可以看到液体正好穿过吸附剂层。保存 Project 并关闭所有文档，然后再继续。

在菜单栏中选择 File | Save Project，之后再选择 Window | Close All。

1.11.6 在表面创建液滴

前面操作中创建的液滴穿过了表面。你可以通过使用填充选项卡来创建一个立于表面的液滴。

重新打开 `DropletInSurfaceTemplate.msdl`，并打开 `Build Mesotstructure Template` 对话框。

任何时候每个前驱体都仅能包含一个模拟晶胞。如果两个前驱体重叠，在列表中排名靠后的前驱体就会占有重叠的空间。正如你在 `Formers` 选项卡中看到的那样，`Droplet` 比 `Slab` 在列表中排名更靠后。因此，液滴占有了重叠的空间并嵌入到了平板中。通过调整层次，你可以明显更改介观结构。

在 `Formers` 选项卡中选中 `Slab of Oil`。点击 `Move to bottom of tree` 按钮，并关闭对话框。

平板前驱体就被移动到列表的底部。这样你就可以建立另外一个堆积介观结构文档，在操作之前最好另存为新的文档。

在菜单栏中选择 `File | Save As...`。更改 `File name` 为 `DropletOnSurfaceTemplate.msdl` 并点击 `Save` 按钮。

这样就准备好新建一个新的介观结构了。

打开 `Build Mesotstructure` 对话框。

此时应该仍保有分子类型和填充的信息。

点击 `Build` 按钮并关闭对话框。

一个新的名为 `DropletOnSurfaceTemplate Packed.xsd` 的文档就建立了。此时液滴应当是半球形而非之前建立的球形结构。

在菜单栏中选择 `File | Save Project`，之后再选择 `Window | Close All`。

1.11.7 创建一个包覆液滴的表面

在前面的例子中，所有的前驱体都是被随机填充分子的。建立一个包含有胶束、双层膜或图层的初始结构就需要更多的控制。这样的调控是通过模板构建工具的表面堆积功能来实现的。在本教程的最后部分，你将使用此工具来构建一个胶束表面的液滴结构。

你将使用一个液滴模型来替换之前表面上液滴。首先从 `DropletOnSurfaceTemplate.msdl` 文档中删除之前的液滴前驱体。

重新打开 `DropletOnSurfaceTemplate.msdl`，选中 `Droplet` 前驱体并点击 `Delete` 键。

现在重新建立一个用于堆积表面的液滴前驱体。

打开 `Mesostructure Template` 对话框。更改 `Former` 类型为 `Droplet`。保持 `Radius` 和 `Position (x y z)` 设置。选中 `Enable surface packing`。在 `Filler` 下拉菜单中选择 `Soap` 并点击 `Add` 按钮。

这将像前面一样建立一个液滴前驱体。然而，这次的前驱体是可以用于表面填充的，可以从其表面的点上看出来。

技巧：你同样可以通过在 `Property Explorer` 中更改之前建立前驱体的 `SurfacePackingEnabled` 选项来改变表面堆积的状态。

就像之前一样，最后添加的液滴前驱体会最先被堆积，并形成渗透型的液滴。为了建立一个在表面的液滴结构，首先需要将液滴前驱体移动到前驱体列表的最上面。

在 Formers 选项卡中选择呢 Droplet of Soap 并点击 Move to top of tree 按钮。关闭对话框。

在定义分子的堆积规则之前，先用新名字保存该模板。

在菜单栏中选择 File | Save As...。更改 File name 为 DropletOnSurfaceSPTemplate.msdl 并点击 Save 按钮。

通过允许前驱体表面用于表面堆积，你可以在其上添加并排列介观分子。你首先需要定义介观分子的哪一端被堆积在表面上（“头部”）。同时定义分子的哪个珠子垂直于表面（“尾部”）。这些操作可以通过在原始介观分子文档中使用 Set 来完成。这些 Set 可以通过 Build Mesotstructure 对话框来自动生成。

打开 Build Mesotstructure 对话框，在 Option 选项卡中点击 More...按钮。

这将打开一个珠子堆积选项对话框，在其中你可以创建，选择，删除珠子的标签以用于堆积。

打开 Surfactant.xsd 文档并选择 SurfHead 珠子。在 Bead Packing Options 对话框中点击 Create 按钮。

一个 Set 就被建立了，标记其为 BeadTag_Head 以区分其为头部珠子以用于堆积。对尾部珠子同样操作。

选取终端位置的 SurfTail 珠子。在 Bead Packing Options 对话框中更改 Bead Tag 为 Tail 并点击 Create 按钮，关闭对话框。

现在就可以标记合适的珠子以使头部珠子可以在胶束的表面而尾部的珠子会被堆积到内部。

重新激活 DropletOnSurfaceSPTemplate.msdl 文档，在 Build Mesotstructure 对话框中点击 Build 按钮。

一个新的文档就被建立了，在该文档中表面活性剂分子的头部珠子堆积在液滴的表面。

技巧：默认分子链的取向是随机分布的，这会使一些链出现在胶束的表面。你可以通过点选 Options 选项卡中的 Randomize conformations 选项对话框来控制该现象。

这些分子首尾相连垂直于液滴表面，指向前驱体的空间中。

本教程结束。

1.12 原子粗粒化为珠子

本小节介绍如何使用粗粒化工具。

构建粗粒化，或者珠子，即是将原子转化为珠子。利用介观分子的搭建工具即可以构建出感兴趣的模型，也可以直接将原子模型转化为珠子模型。这部分将使用粗粒化工具生成原子模型的珠子，依据聚合物的单体使用简单的重复单元粗粒化聚合物，使用一定的模式生成结构的珠子模型，不需要其他信息。

1.12.1. 生成一个新的 project

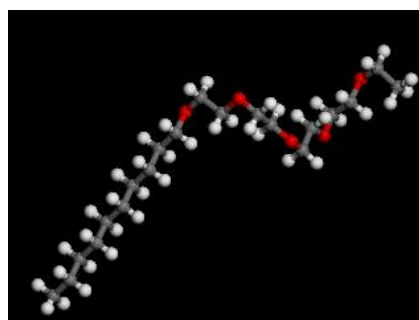
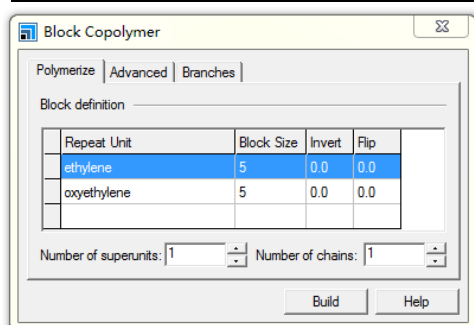
打开 Materials Studio, 建立一个新的 project, 命名为 CoarseGrain。

注意: 为了能够和手册中结果一致, 应该使用 Tools-Setting Organize 将 project 中的设置全部改为默认设置。


1.12.2. 用重复单元粗粒化聚合物

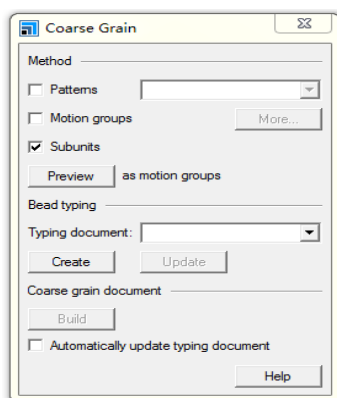
如果分子直接含有重复单元, 或者蛋白质数据为 PDB 格式, 即可直接将其转为珠子。一般将原子模型转为珠子模型分为两步: (1) 找到分子中的不同珠子; (2) 生成珠子模型, 这部分将完成这些步骤。

首先, 使用共聚物搭建工具搭建嵌段共聚物: 5 个 ethylene 单体和 5 个 oxyethylene。



这个结构含有乙烯和氧乙烯两个主要的单体, 即给出两种珠子的类型。然而, 为了进一步保留原子结构, 粗粒化对于氢的存在是非常敏感的, 所以终止单体单元会具有不同类型的非终止单体单元。

从工具栏选择 Build/Build Mesostructure/Coarse Grain 以便打开粗粒化对话框, 或者直接点解 Mesostructure 工具条中的 。



粗粒化即寻找子结构, 并将它们与现存的结构进行匹配。主要有三种方法完成粗粒化:

Patterns-使用一个包含可以针对目前的结构匹配的现有标记结构的研究表;

Motion groups-使用运动组将现有结构定义为珠子;

Subunits-使用子结构或者重复单元信息。

一个简单的结构可以使用以上方法中的一种或者两种的结合。





在这个例子中, 可以使用重复单元数据进行粗粒化, 这样每个重复单元是一个珠子。在对话框中子结构是默认的设置, 不需要做任何改变。

默认情况下，确定珠子的类型和创建介观结构是一步完成的，但是这不能精确的控制珠子的名称。可以禁用自动创建或者更新类型文件 Study Table。

不选择 Automatically update typing document 选项。

下一步即是确定分子中的唯一子结构。这些会储存在一个 study table，这样可以在粗粒化前进行查看和编辑它们的名称。





在 Bead typing 部分，点击 Create。会自动产生含有原子结构和珠子类型名称的 Bead Typing.std。

	A	B
	Structure	Bead Type Name
1	 ethylene	ethylene
2	 ethylene (2)	ethylene(2)
3	 oxyethylene	oxyethylene
4	 oxyethylene (2)	oxyethylene(2)

双击 Structure 列中的 ethylene，即可打开结构图，这是终止性乙烯重复单元。可以更改这个结构的名称，这样产生的珠子可以拥有一个描述性的名称。

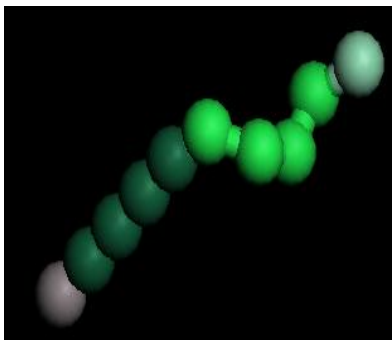
在 Bead Type Name 列，将 ethylene 改为 ethylene_terminator。关掉 ethylene 的结构，双击打开 ethylene (2)。

第二种乙烯重复单元的类型为链中重复单元，可以更改这个结构的名称，重复上述步骤即可。采取同样的操作步骤，将 oxyethylene(2)改为 oxyethylene_terminator。

	A	B
	Structure	Bead Type Name
1	 ethylene	ethylene_terminator
2	 ethylene (2)	ethylene
3	 oxyethylene	oxyethylene
4	 oxyethylene (2)	oxyethylene_terminator

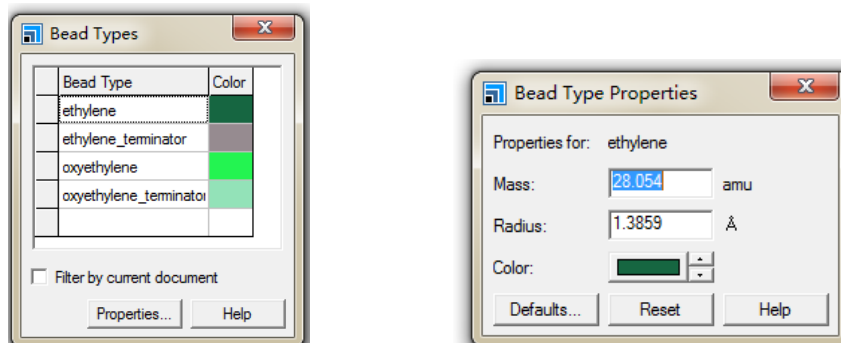
接下来将描述名称分配给结构，这样可以产生聚合物的珠子模型。

将 Blockethyleneoxyethylene.xsd 文档激活，点击 Coarse Grain 对话框中的 Build 按钮。即可产生一个 Blockethyleneoxyethylene CG.xsd 文件，包含聚合物的珠子模型，在主链中终止的单体单元和其他单体单元以不同的颜色显示。



当产生珠子模型时，自动产生指定名称的新珠子类型。这个可以按照以下步骤操作检查：

从工具栏中选择 Build/Build Mesostructure/Bead Types，在打开的对话框中选择 ethylene terminator，点击 Properties...按钮；即可查看珠子的相关性质。



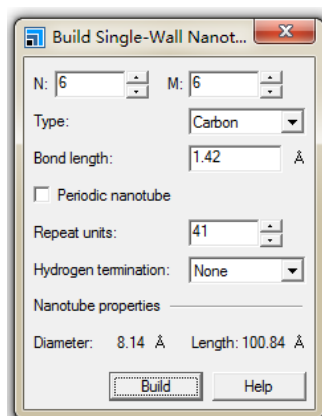
注意：可以使用 Bead Type Properties dialog 对话框更改珠子的默认颜色。

在进入下一部分之前，保存这个工程，从 MS Modeling 菜单栏中选择 File/Save Project。最后关闭所有窗口，选择 Window/Close All。

1.13. 用 patterns 粗粒化纳米管

碳纳米管有许多苯环组成，可以使用苯环作为子结构，或者使用更大的重复单元。在这个例子中可以使用由与六个苯环链接的苯基环组成的模式进行纳米管的粗粒化。这个例子中的粗粒化模型参数是使用了 Liba 等人进行碳纳米管的相互作用模拟中的模拟参数(Orly Liba, David Kauzlari, Ze'ev R. Abrams, Yael Hanein, Andreas Greiner, and Jan G. Korvink, "A dissipative particle dynamics model of carbon nanotubes", Molecular Simulation, Vol. 34, No. 8, July 2008, 737-748)。

第一步为建立碳纳米管：选择 Build/Build Nanostructure /Single-Wall Nanotube 打开搭建单壁纳米管对话框。

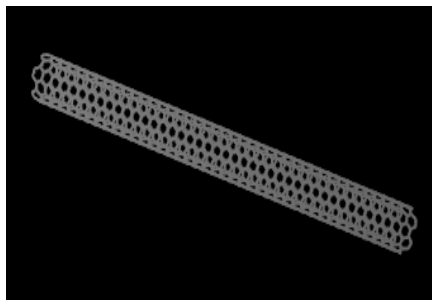


将会建立一个与 Hanein 等人计算使用的相似模型。在这个例子中，将要建立两个相同的碳纳米管，一个用来粗粒化，另一个用来生成平板。

在单壁纳米管对话框中操作，不选着 Periodic nanotube；将 Repeat Units 设为 41；点击

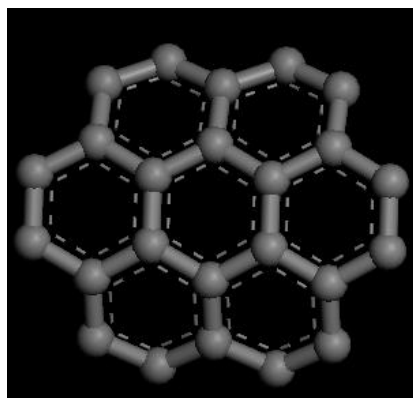
Build 两次，然后关闭对话框。

将会产生两个分开的.xsd 文件，每一个都含有长度约 100Å 的纳米管。




接着对 SWNT (2).xsd 文件进行编辑，将其中的大部分原子删掉去创建一个模式。最快的方式为使用 3D Viewer Selection tool 移除不需要分原子。

在默认的纳米管窗口，选择管的一半，然后选择 Delete 键进行删除。旋转纳米管直到长轴横穿屏幕。使用 3D Viewer Selection tool 去选择和删除其他原子，直到达到模式结构如下图所示所示。然后将其命名为 C24_rings.xsd。

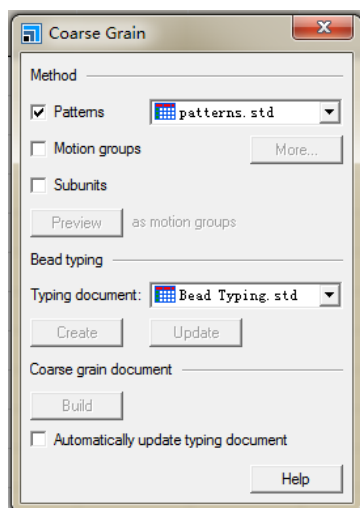


有些情况，可能用到很多模式进行粗粒化。所以，可以将多种模式储存在 Study Table 中。注意：可以使用 Study Table 建立一个模式数据库。

创建一个新的 Study Table 文件，命名为 patterns.std。在 Project Explorer 中，右击 C24_rings.xsd，从菜单中选择 Insert Into。在 Study Table 文件中的第一列即插入了 C24_rings 的结构，接着就可以使用这个模式进行粗粒化。

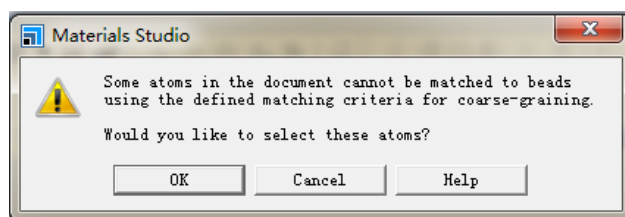
	A	B
	Structures	
1	 C24_rings	
2		
3		

打开 Coarse Grain 对话框，在 Method 部分中选择 Patterns，然后在下拉菜单中选择 patterns.std；不选择 Subunits。可以进一步预览原子结构和珠子结构中的匹配。



将 SWNT.xsd 激活，然后在 Coarse Grain 对话框中，点击 Preview 按钮。

接着将会看到大部分的原子被定义为运动组。然而，用 C24_rings 模式不能将全部的碳纳米管匹配。一个警告会出现（如下图所示），这些不匹配的原子会被粗粒化工具选中。在这个例子中，没有模式能够匹配所有的原子，所以不能被匹配的原子应该删除。



在警告菜单中，点击 OK。然后点击 SWNT.xsd 窗口，选中右键下拉菜单中 Delete。

这样多余的原子被从碳纳米管中删除，运动组定义了每个与模式匹配组中的原子。在上面那个例子中，创建了含有类型文件的 Study Table，这样就可以编辑珠子的名字。在这个例子中，我们已经定义了模式的名字，所以不需要在类型文件中定义珠子类型名字。一个类型文件的 Study Table 会自动更新。

在 Coarse Grain 对话框中，选择 Automatically update typing document，然后点击 Build。

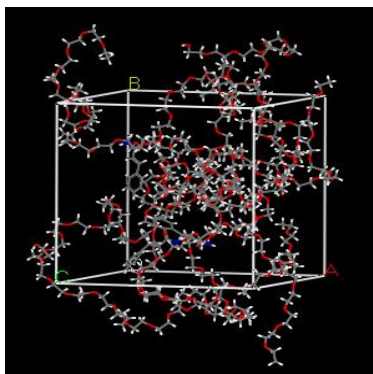
这个 Study Table 中含有的原子分组和珠子类型都是自动更新的；生成了含有单壁纳米管的粗粒化模型 SWNT_CG.xsd 结构。

在进入下一部分之前，保存这个工程，从 MS Modeling 菜单栏中选择 File/Save Project。最后关闭所有窗口，选择 Window/Close All。

1.14. 聚合物和药物混合体系的粗粒化

粗粒化，不局限于模式或子结构，但在适当的情况下可以结合使用。为了证明这一点，我们将对含有药物和聚合物的混合体系进行粗粒化。我们将定义一个模式来粗粒化药和肉桂，使用聚合物的重复单位来粗粒化聚合物。含有肉桂和聚氧乙烯三维周期结构已提供。

从 Examples\Documents\3D Model\polyoxyethylene_cinnamide.xsd 输入结构。这个结构由 3 个肉桂分子和 10 个聚氧乙烯分子组成。



创建一个新的 3D Atomistic Document，命名为 cinnamide.xsd。然后激活 polyoxyethylene_cinnamide.xsd，选中原胞中的一个肉桂分子，复制到 cinnamide.xsd 中。

这样可以使用整个分子作为一种新的模式进行粗粒化，单个珠子取代每个分子。在这个例子中，我们将使用一个更细粒度的模型，其中每个分子都被含有 5 个珠子的介观分子替换，每个约含 2 个非氢原子。

在模式文件中可以用运动组指定所需的原子分组。在粗化这个分组将被转到结构中的每个匹配部分。这种方式，每个分子以同样的方式进行粗粒化，而无需一个一个地分配运动组到所有分子。

在 cinnamide.xsd 文档中对酰胺基、侧链上的环氧基和环上 3 个组的原子创建运动组，将其定义为对应于珠子的原子组。

因为在纳米管案例中，已经生成了一个 patterns.std 文件，在这里我们可以直接将结构插入其中，将其用作一个模式。

激活 patterns.std，在 Project Explorer 中选择 cinnamide.xsd，然后右击下拉菜单中选择 Insert Into。

现在已经准备好进行粗粒化。对于这个例子，会产生类型文件，然后分为两个步骤进行构建。

接着激活 polyoxyethylene_cinnamide.xsd，打开 Coarse Grain 对话框，选择 Subunits 和 Patterns，点击 Update 按钮。

珠子类型 Study Table 文件被面板上唯一的组和结构中的子结构更新。应该可以看到，以前的氧乙烯结构类型保持不变，但增加了 4 个新珠类型。

珠子类型结构 CH_2NO 、 C_2H_2 、 C_2H 对应面板中的组；边链中的 C_2H_2 和环中组对应相同的珠子类型，因为它们有相同的构象。

保留下的新珠子类型结构对应着端基为羟基的氧化乙烯，可以将名字改为更具有描述性的。

在 Bead Typing.std 中将 Bead Type Name 中的 OXYE 2 改为 oxyethylene terminator 2。

接着将周期性结构进行粗粒化，

激活 polyoxyethylene_cinnamide.xsd，打开 Coarse Grain 对话框，然后点击 Build 按钮。

生成一个新的 polyoxyethylene_cinnamide CG.xsd 文件，包含粗粒化的聚合物和从图样结构自动粗粒化的肉桂。

粗粒化练习到此结束。

2. CASTEP 和 Dmol³ 模块的使用

2.1 BN 的弹性常数计算

目的：说明如何利用 CASTEP 计算弹性常数。

模块：Materials Visualizer, CASTEP

背景：最近密度泛函理论（DFT）在大周期体系的研究进展，尤其在解决材料设计和加工问题上的应用变得越来越重要。DFT 计算模拟工具可以被用来指导新材料的设计，使研究人员可以解释理解变化过程下的化学和物理本质。

介绍：在本练习中，你将会学习如何利用 CASTEP 计算弹性常数和其他的力学性质。首先要优化立方 BN 的结构，然后你将计算其弹性常数。

2.1.1 开始

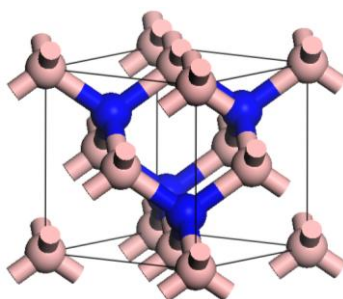
打开 Materials Studio 并新建一个 project。

打开 New Project 对话框，键入 BN_elastic 作为 project name，单击 OK 按钮。

新 project 将会创建并显示在 Project Explorer 中。下一步是导入立方 BN 的结构。

选择菜单 File | Import... 打开 Import Document 对话框。浏览并选择 Structures/semiconductors/ BN.msi，单击 Open 按钮导入结构。

窗口中显示立方 BN 的晶体结构




这是 Conventional cell 的形式，为了节省计算时间，可以将其转换为 Primitive cell 的形式。

选择菜单 Build | Symmetry | Primitive Cell。

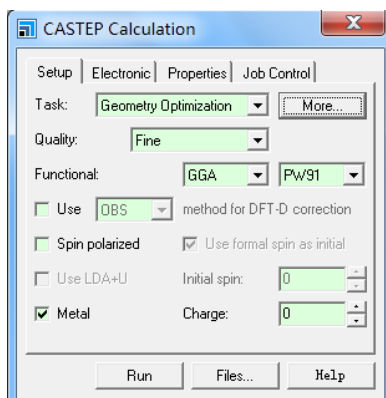
2.1.2 优化立方 BN 的结构

在弹性常数计算前的几何结构优化并不是必须的，这样你将得到以实验得到的结构的 C_{ij} 数据。但是更为合理的结果是首先进行充分的几何结构优化（包括元胞优化），然后计算相应的理论基态结构的弹性常数。

弹性常数尤其是剪切常数的计算精度，强烈依赖于 SCF 计算的精度，尤其是 Brillouin zone 取样的质量和波函数的收敛程度。因此，SCF tolerance 应该采用 Fine 设置，同时 k-point 取样也应该采用 Fine 设置。

单击工具栏中的 CASTEP 按钮 ，并从下拉菜单中选择 Calculation，或选择菜单 Modules | CASTEP | Calculation。

打开 CASTEP Calculation 对话框。




在 Setup 选项卡中，设置 Task 为 Geometry Optimization，Quality 为 Fine，Functional 为 GGA 和 PW91。

单击 More...按钮打开 CASTEP Geometry Optimization 对话框，勾选 Optimize cell 并关闭对话框。

在 Job Control 选项卡选择你想运行 CASTEP 计算任务的 Gateway。

单击 Run 按钮开始 CASTEP 计算。


计算完成后，打开优化完成的结构文件 BN.xsd。

在窗口空白处右击，选择 Lattice Parameters 。

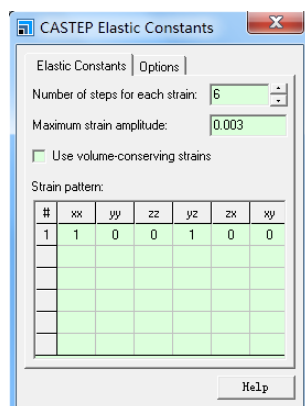
可以看到完成优化后，晶体结构的晶胞参数约为 $a = b = c = 2.575 \text{ \AA}$ 。

现在你可以在优化后的结构基础上继续进行弹性常数的计算。

2.1.3 计算立方 BN 的弹性常数

选择 CASTEP  | Calculation 对话框中的 Setup 选项卡，设定 Task 为 Elastic Constants，单击 More...按钮。

打开 CASTEP Elastic Constants 对话框。



增加 Number of steps for each strain 到 6，关闭对话框。确定几何优化后的机构文件 BN CASTEP GeomOpt/BN.xsd 为当前活动窗口，单击 Run 按钮进行计算。

注意：如果结构文件 BN CASTEP GeomOpt/BN.xsd 在设置之前已经打开并激活，那么


Strain pattern 中将显示相应的数值。

CASTEP 进行弹性常数计算将返回一系列的.castep 结果文件。每个结果文件均对应施加了一个给定应变的固定元胞的几何优化结果。这些结果文件的命名规则是：

seedname_cij_m_n

其中，m 表示当前的应变模式，n 表示给定模式下的应变幅度。

CASTEP 会利用这些结果分析应力张量，并得到弹性性质的信息。

选择工具栏中的 CASTEP 按钮 ，在下拉菜单中选择 Analysis，或依次打开菜单 Modules | CASTEP | Analysis。

选择 Elastic constants 并单击 Calculate 按钮。

立方 BN 的弹性常数结果会自动的显示在窗口中。一个新的文本文件“BN Elastic Constants.txt”同样会在结果文件夹中创建。

此结果文件中包括输入的应变和计算得到的应力的概述，每个应变模式的线性拟合结果及拟合质量，给定对称性下计算得到的应力与弹性常数的相关性，弹性常数和弹性顺序。同样还会有其他导出的性质，如体模量及其倒数压缩性，三个方向的杨氏模量和泊松比，各向同性模型的拉梅常数。

2.1.4 弹性常数结果文件的描述

对于此晶格需要计算两个应变模。应变模下计算得到的应力将会总结得出：

```
=====
Elastic constants from Materials Studio: CASTEP
=====
```

```
Summary of the calculated stresses
```

```
*****
```

```
Strain pattern:      1
```

```
=====
Current amplitude: 1
```

```
Transformed stress tensor (GPa) :
```

```

-12.255858      -0.000000      -0.000000
-0.000000      -14.094398       1.282706
-0.000000       1.282706      -14.094398
```

```
Current amplitude: 2
```

```
Transformed stress tensor (GPa) :
```

```

-13.154269      -0.000000      -0.000000
-0.000000      -14.247919       0.764497
-0.000000       0.764497      -14.247919
```

```
Current amplitude: 3
```

```
Transformed stress tensor (GPa) :
```

-14.042415	-0.000000	-0.000000
-0.000000	-14.414859	0.246872
-0.000000	0.246872	-14.414859

Current amplitude: 4

Transformed stress tensor (GPa) :

-14.910298	-0.000000	-0.000000
-0.000000	-14.542428	-0.253306
-0.000000	-0.253306	-14.542428

Current amplitude: 5

Transformed stress tensor (GPa) :

-15.792607	-0.000000	-0.000000
-0.000000	-14.699735	-0.769431
-0.000000	-0.769431	-14.699735

Current amplitude: 6

Transformed stress tensor (GPa) :

-16.686454	-0.000000	-0.000000
-0.000000	-14.849504	-1.266391
-0.000000	-1.266391	-14.849504

同时应力、应变与弹性常数张量间关联也将得到。现阶段，每个弹性常数将表示为一个简约的指标，而不是一对 ij 指标。这种简约符号与传统指标之间的关系也会在结果文件中有所体现：

Stress corresponds to elastic coefficients (compact notation):

1 7 7 4 0 0

as induced by the strain components:

1 1 1 4 0 0

每个应力组元的应力-应变的线性拟合会随后以以下形式给出：

Stress index	Cij index	value of stress	value of strain
1	1	-12.255858	-0.003000
1	1	-13.154269	-0.001800
1	1	-14.042415	-0.000600
1	1	-14.910298	0.000600
1	1	-15.792607	0.001800
1	1	-16.686454	0.003000
C (gradient)	:	736.568500	

Error on C	:	1.743124		
Correlation coeff:		0.999989		
Stress intercept :		-14.473650		
2	7	-14.094398	-0.003000	
2	7	-14.247919	-0.001800	
2	7	-14.414859	-0.000600	
2	7	-14.542428	0.000600	
2	7	-14.699735	0.001800	
2	7	-14.849504	0.003000	
C (gradient)	:	125.203500		
Error on C	:	1.761830		
Correlation coeff:		0.999604		
Stress intercept :		-14.474807		
3	7	-14.094398	-0.003000	
3	7	-14.247919	-0.001800	
3	7	-14.414859	-0.000600	
3	7	-14.542428	0.000600	
3	7	-14.699735	0.001800	
3	7	-14.849504	0.003000	
C (gradient)	:	125.203500		
Error on C	:	1.761830		
Correlation coeff:		0.999604		
Stress intercept :		-14.474807		
4	4	1.282706	-0.003000	
4	4	0.764497	-0.001800	
4	4	0.246872	-0.000600	
4	4	-0.253306	0.000600	
4	4	-0.769431	0.001800	
4	4	-1.266391	0.003000	
C (gradient)	:	424.939214		
Error on C	:	1.471105		
Correlation coeff:		0.999976		
Stress intercept :		0.000824		

梯度给出了弹性常数的数值(或弹性常数的线性组合);拟合的质量,即 Correlation coeff,给出了这些拟合结果的统计不确定性。应力截断在后面的分析中不会使用,它简单的指示收敛后的结构同初始结构之间的差别。

应变模的结果最后总结为:

Summary of elastic constants

id	i	j	Cij (GPa)
1	1	1	736.56850 +/- 1.743
4	4	4	424.93921 +/- 1.471
7	1	2	125.20350 +/- 1.246

只有当应变幅度大于 2 个时才会有误差, 因为两个点之间的线性拟合不存在统计不确定性。

弹性常数以常见的 6×6 张量矩阵形式显示, 随后还有类似形式 6×6 的顺度矩阵:

Elastic Stiffness Constants Cij (GPa)

736.56850	125.20350	125.20350	0.00000	0.00000	0.00000
125.20350	736.56850	125.20350	0.00000	0.00000	0.00000
125.20350	125.20350	736.56850	0.00000	0.00000	0.00000
0.00000	0.00000	0.00000	424.93921	0.00000	0.00000
0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	424.93921	0.00000
0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	424.93921

Elastic Compliance Constants Sij (1/GPa)

0.0014282	-0.0002075	-0.0002075	0.0000000	0.0000000	0.0000000
-0.0002075	0.0014282	-0.0002075	0.0000000	0.0000000	0.0000000
-0.0002075	-0.0002075	0.0014282	0.0000000	0.0000000	0.0000000
0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0023533	0.0000000	0.0000000
0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0023533	0.0000000
0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0023533

结果文件的最后部分为根据弹性常数导出的力学性质:

Bulk modulus = 328.99183 +/- 1.014 (GPa)

Compressibility = 0.00304 (1/GPa)

Axis	Young Modulus (GPa)	Poisson Ratios
X	700.18784	Exy= 0.1453 Exz= 0.1453
Y	700.18784	Eyx= 0.1453 Eyz= 0.1453

Z 700.18784 E_{zx}= 0.1453 E_{zy}= 0.1453

Elastic constants for polycrystalline material (GPa)

		Voigt	Reuss	Hill
Bulk modulus	:	328.99183	328.99183	328.99183
Shear modulus (Lame Mu)	:	377.23653	367.57761	372.40707
Lame lambda	:	77.50081	83.94009	80.72045

本练习结束。

2.2 第一性原理预测 BN 的 core-level 光谱

本节练习目的在于介绍 CASTEP 模块中 core-level 光谱特点。

密度泛函理论为 core-level 光谱的计算提供了一个强大的和可靠的框架。这种技术已被应用到许多体系并得了具有良好的效果 (Gao et al, 2008)。DFT 作为一种方法在某种程度上也是有限的, 最近 core-level 谱计算方法中应用了 Bethe-Salpeter 方程或时间依赖密度泛函理论 (或两者的结合), 为 core-level 谱的计算提供了更严格的计算方法。在这些方法中, 多体的效果可以考虑在内, 如由于电子-空穴的寿命的光谱展宽。虽然已经取得了与实验一致的结果, 但这必然带来比标准基态 DFT 计算更大的计算负担。

芯孔效应的系统观察和材料的芯孔强度的定量估计可以协助 core-level 谱的模拟和解释。应用经验规则, 芯孔效应不可能很大程度上影响 core-level 谱, 所以, 物质基态电子结构的信息可以直接从实验光谱推断。在这种情况下, 传统的基态的计算应预测实验结果的主要特征, 并允许对光谱进行解释。如果不是这种情况, 芯孔的影响包含在理论模拟中是必不可少的。实验结果分析应该考虑到近边精细结构的超出了基态电子结构的核心激发过程的影响。

对于 core-level 光谱的更广泛讨论和操作细节, 请参阅 S.-P. Gao et al. 2008。

CASTEP 能够计算固体中离子的电子从核心层跃迁到导带 (X 射线吸收) 及价带到核心层跃迁 (X 射线辐射) 的光谱性质。这可以被用来描述连接到这样的流程各种各样的实验结果。核心的孔, 可通过 X-射线或电子入射辐射创建。

核心层是局部的, 所以 core-level 光谱能够给出指定原子位置的局域电子结构的详细的特定元素画面。在体系中没有其他原子的贡献, 因此指定原子的电子态可以被研究。

在各向异性体系角度依赖性实验中, 能够使涉及的轨道的不同对称性的状态分离。一个重要的结论就是, 仅仅来自化学键的对称态可以被研究。欲了解更多信息, 请参阅 core-level 光谱的理论部分。

本教程演示了如何使用 CASTEP 在 Materials Studio 软件中使用的量子力学方法确定材料的晶体结构。将学习如何建立晶体结构, 并设置一个 CASTEP 的能量计算, 其次是 core-level 光谱的计算, 及结果分析。

2.2.1. 生成一个新的 project

打开 Materials Studio, 建立一个新的 project, 命名为 BN。

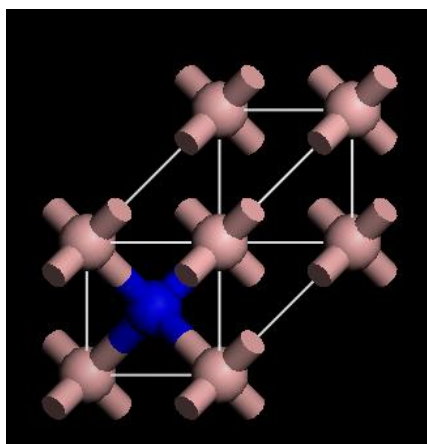
在 Project Explorer 中创建了 BN 任务, 接下来输入计算中所需的结构。

从菜单栏选择 File/Import 打开 Import Document 对话框, 选择 Structures/semiconductors/BN.msi, 点击 Open 按钮。


在 3D 窗口中的晶体结构是含有 8 个原子的传统原胞, 晶格为立方对称性。如果不存在的情况下, CASTEP 使用晶格的完全对称性, 所以每个原胞含有两个原子的原始晶格可以使用, 不管如何定义的原胞, 每个原子的电荷密度、键长和总能量是相同的, 所以使用更少的原子在原胞中, 计算时间会下降。

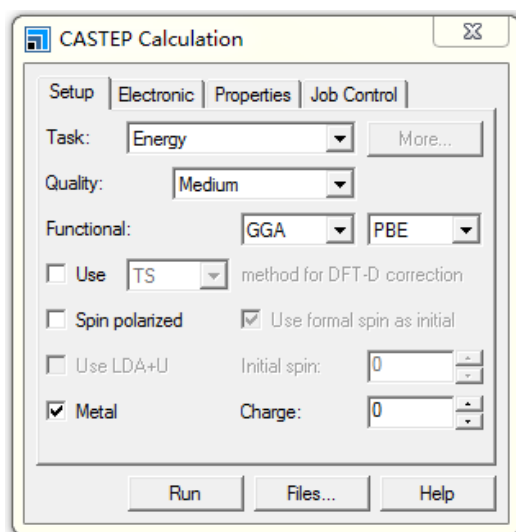
注意: 当计算磁性体系的自旋极化时, 电荷密度自旋波具有周期性, 需要多个初始原胞。

从菜单栏中选择 Build/Symmetry/Primitive Cell, 3D 窗口显示初始原胞, 如下图所示:



2.2.2. 设置和运行 CASTEP 计算

在模块工具栏中点击 CASTEP 按钮 , 在下拉菜单中选择 Calculation; 或者选择 Modules /CASTEP / Calculation, 打开 CASTEP 计算对话框。



在 CASTEP 计算对话框中的 Setup 菜单中, 将 Task 设置为 Energy; Quality 设置为 Medium。

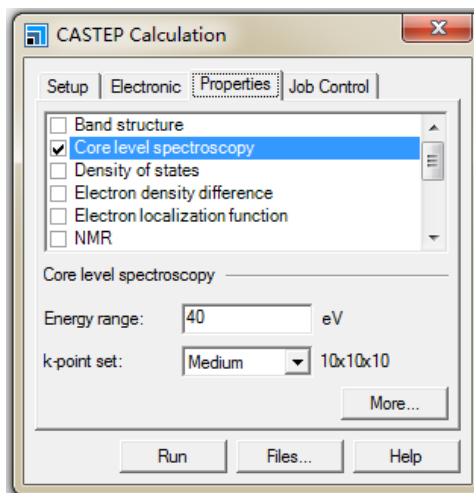
如果要改变精度, 从其他参数的变化可以观察到。接下来, 指定计算中的电子选项。

在 Electronic 菜单中的 Pseudopotentials 选项的下拉菜单中选择 On the fly。

在计算 core-level 光谱时，研究 On the fly (OTFG) 赝势。如果选择不同的赝势，core-level 光谱的计算将不能完成。

接下来指定想要计算的性质。

在 Properties 菜单，选择 Core level spectroscopy；并将 Energy range 设为 40 eV。



core-level 谱的能量范围为 40 eV，意味着允许获得的能量高达费米能级之上 40 eV。

在 Job control 菜单中点击 More...按钮，打开 CASTEP Job Control 对话框。将其中的 Update interval 改为 30.0 s，然后关闭对话框。

如果想要在远程服务器进行计算，可以在 Job Control 菜单中进行指定。

点击 Run 按钮，关闭对话框。

数十秒之后，在 Project Explorer 中生成一个新的文件夹，其中包括计算的所有结果。在 Job Explorer 中可以观察任务的运行状态。

当任务结束时，文件会自动下载到客户端，由于文件的大小可能需要一定时间。当结果下载完成后，就会看到以下这些文件：

BN.xsd-晶体结构文件；

BN.castep-CASTEP 能量计算的输出文件；

BN_EELS.castep-CASTEP 的 core-level 计算的输出文件；

BN.param 和 BN_EELS.param-输入信息，输入保存文件进行计算之前创建这些文件，可以对它们进行编辑。

2.2.3. 设置芯孔

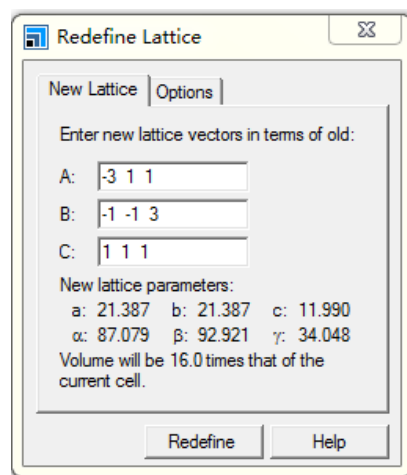
为了模拟芯孔的影响，应该创建一个尺寸足够大的超晶胞，这样可以减少含有芯孔原子周期性结构之间的相互作用的。然而，大的超晶胞计算是非常费时的，所以在本教程中采用含有 32 原子超晶胞 (6Å)。

注意：在研究中，如果有更好的计算资源可以使用时，应该使用更大的超晶胞，以获得更准确的结果。

接下来通过制定晶格的范围从初始原胞构建超晶胞。

在 Project Explorer 中当前文件夹中激活 BN.xsd 文档。

从菜单栏中选择 Build / Symmetry / Redefine Lattice，打开 Redefine Lattice 对话框。在 A 处输入 -3 1 1；B 处 -1 -1 3；C 处 1 1 1。点击 Redefine，然后关闭对话框。



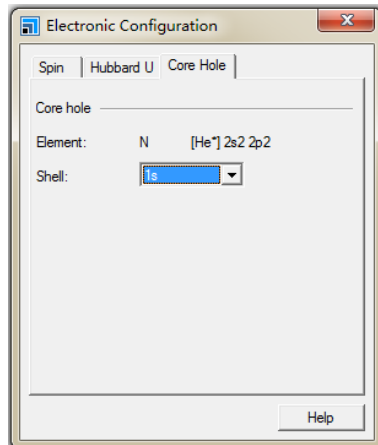
从菜单栏中选择 File/Save As...，保存 3D Atomistic Document 为 BN_N hole.xsd。重复保存文件为 BN_B hole.xsd。

从菜单栏中选择 Window/Close All，在 Project Explorer 中双击 BN_N hole.xsd。

需要在 N 原子上创建芯孔，以确保对称性恰当应用。

在超晶胞中选择任意的一个 N 原子。

从菜单中选择 Modify/Electronic Configuration，打开 Electronic Configuration 对话框。在 Core Hole 菜单中的 Shell 选项中选择 1s，然后关闭对话框。



从菜单中选择 Build / Symmetry / Find Symmetry...，打开 Find Symmetry 对话框。在 Options 菜单中 properties 选项选择 Core Shell With Hole。在 Find 菜单中点击 Find Symmetry 按钮，然后点击 Impose 按钮，关闭对话框。

现在应该在 B 原子上创建了芯孔，确保对称性被正确指定。

对 BN_B hole.xsd 结构重复上述操作在。

从菜单中选择 File/Save Project。

2.2.4. 设置和运行 CASTEP 的芯孔计算

需要重复之前的 CASTEP 的能量计算进一步确定 core-level 谱，但是需要考虑 B 和 N 的芯孔。

激活 BN_N hole.xsd 文档。

打开 CASTEP Calculation 对话框，在 Electronic 菜单中选择 Use Core hole。

点击 Run 按钮，点击 Yes 将结构转为初始原胞，关闭对话框。

这是相当耗时的工作，依据计算所使用的机器，可能需要几个小时。

当计算技术时，结果会下载到客户端。

激活 BN_B hole.xsd 文档，点击在 CASTEP Calculation 对话框中再次点击 Run 按钮。

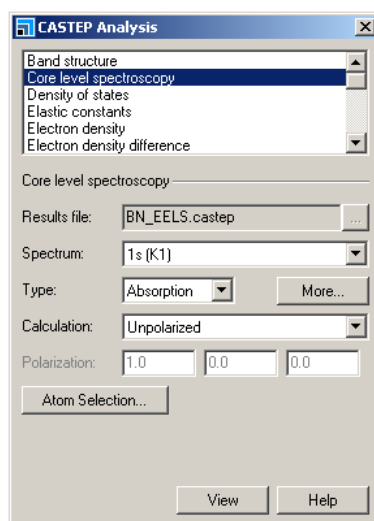
从菜单中选择 File/Save Project，接着 Window/Close All。

2.2.5、分析结果

现在可以分析和观察 CASTEP 计算结果。

激活 BN CASTEP Energy/BN.xsd 文件，选择 N 原子。

从菜单栏中选择 Modules /CASTEP /Analysis，打开 CASTEP 分析对话框。



选择 Core level spectroscopy，确保 BN_EELS.castep 为指定的结果文件。从 Spectrum 下拉菜单中选择 1s (K1)；从 Type 中选择 Absorption。点击 More...按钮，打开 CASTEP EELS 分析对话框。将 Instrumental smearing 改为 0.8，关闭对话框。

1s[K1]谱对应着 1s 轨道中核心电子的 core-level 谱。吸收光谱模拟了在芯孔创建过程中吸收所需要的能量；一个发射谱将反映在松弛的芯孔返回到基态的过程中发出的 X-射线光子的能量。CASTEP 中所施加的拖尾现象，是计算结果中的一个高斯扩展。立方晶系，如 BN，极化和非偏振光入射辐射会产生相同的 core-level 谱。

点击 View 按钮。

BN 中的 N 的 core-level 以一个图表的显示在窗口，接下来对 B 画出相同的光谱。

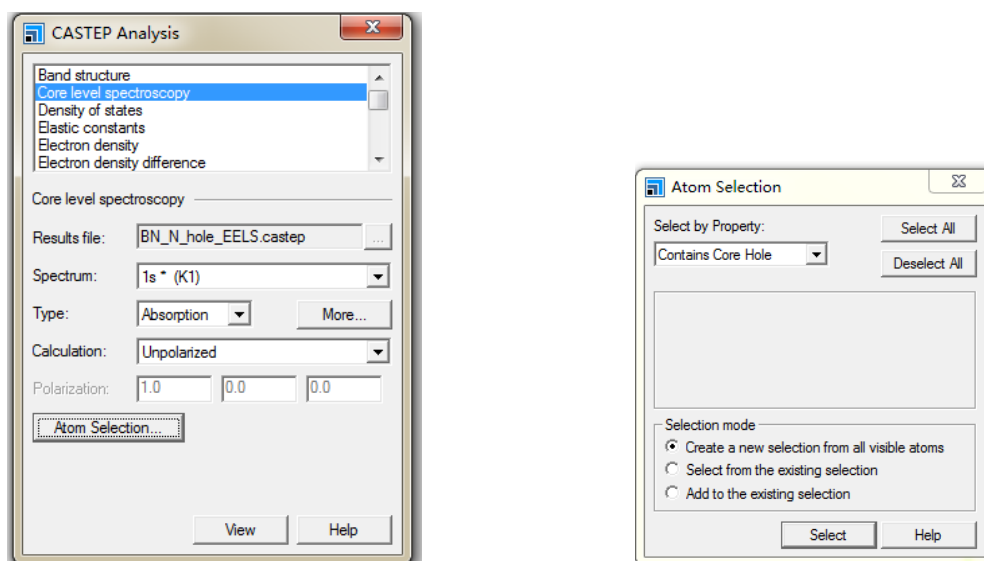
选择 BN CASTEP Energy/BN.xsd 文件中的一个 B 原子，在 CASTEP Analysis 对话框中，点击 View 按钮。

BN 中的 B 的 core-level 以一个图表的显示在窗口。创建了 B 和 N 考虑 1s 芯孔的 core-level 谱。为了确保芯孔是所需要的，需要选择正确的原子。

激活 BN_N hole CASTEP Energy/BN_N hole.xsd 文件。

在 CASTEP Analysis 对话框中点击 Atom Selection 按钮，打开 Atom Selection 对话框。从

Select by Property 下拉菜单中选择 Contains Core Hole， 点击 Select 按钮。



现在可以看到具有 1s 芯孔的 N 原子的 core-level 谱。

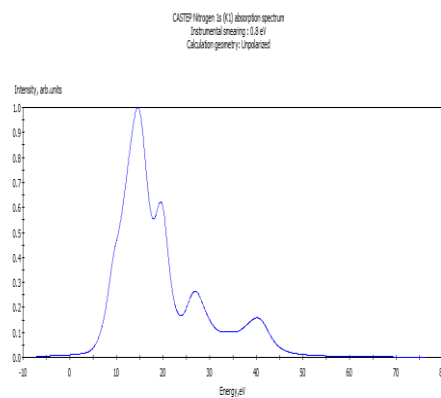
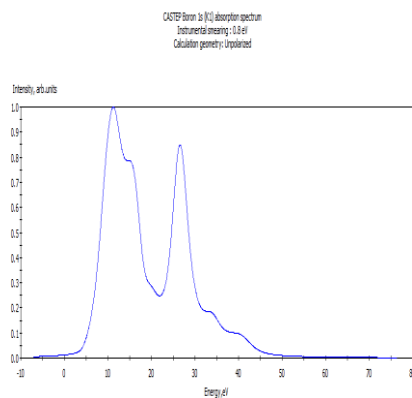
在 CASTEP Analysis 对话框中，点击 View 按钮。

对 BN B hole CASTEP Energy/BN B hole.xsd 重复芯孔原子的选择和 CASTEP 分析。

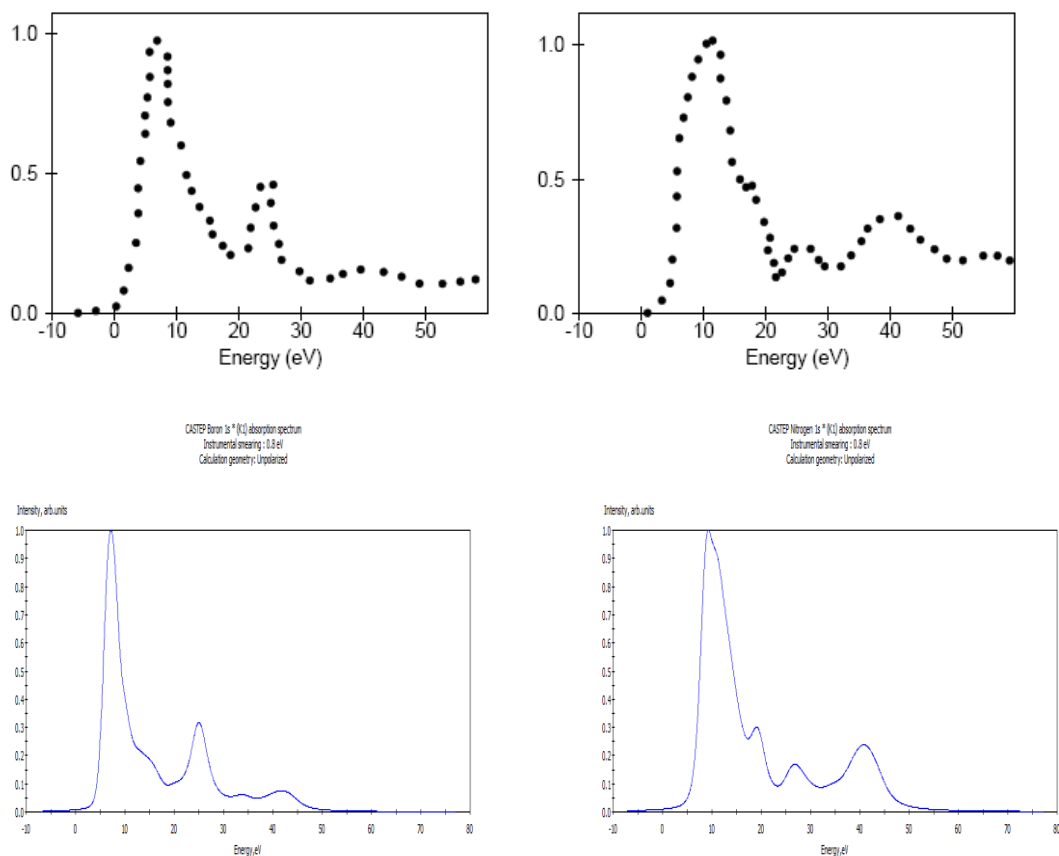
2.2.6. 计算结果与实验数据的比较

上述已经提供了 BN 有无考虑芯孔影响的 core-level 谱性质，可以与实验收集的数据进行比较 (Jaouen et al., 1995)。

没有考虑芯孔的 core-level 谱：



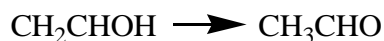
实验数据：



2.3 用 LST/QST 搜索过渡态

对任何反应的势能面的探索都要求知道反应进程中每一步的结构和能量的, 或者运动学或者热力学的快照(snapshots)。特别重要的是决定反应速率的那一步, 这通常需要找到那些难以捕获的过渡态结构。有一些方法对找到过渡态结构是很有效果的, 其中比较知名的就是线性同步转变 (linear synchronous transit, LST)和二次同步转变(quadratic synchronous transit, QST)方法。

本例中, 我们将介绍 DMol³ 中的 LST 和 QST 工具的使用, 将会看到使用 LST/QST 如何搜索 H 从乙烯醇转移到乙醛反应的过渡态结构。



本例包括以下内容:

- 建立计算模型
- 几何优化该结构
- 定义原子配对
- 用 LST/QST 的方法计算过渡态
- 精修过渡态

2.3.1 建立计算模型

在本中，你要在两个不同的 3D 界面中建立反应物和产物模型。第一步就是打开一个新的 3D 界面，构建反应物乙烯醇 (vinyl alcohol)。

点击工具栏里的 New button，选择 3D Atomistic。

点击 Sketch 工具条里的 Sketch Atom 按钮，连续点击三次鼠标，画三个连接的碳原子。

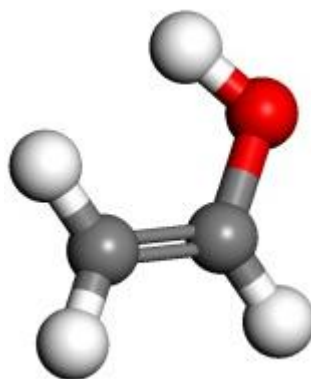
按一下键盘上的 ESC 键。

按下 Shift 键不放，点击选择第三个 C 原子。点击 Modify Element 按钮上的选择箭头，选择氧元素。

刚才被选的原子由碳原子变成了氧原子。

按下 Shift 键，双击别处，取消选择氧原子。按下 Shift 键，点击碳-碳键一次，点击 Sketch 工具条上的 Modify Bond Type 键，选择双键，从而把单键变成双键。点击别处，取消选择碳-碳键。

按下 Adjust Hydrogen 按钮，点击一次 Clean 按钮，拖动结构模型，使得和下图相似，以球棍模型显示。



在工作浏览器内，右击 3D Atomistic.xsd，将其重新命名为 reactant.xsd。

双击乙烯醇结构中的任何一个原子。

这样乙烯醇的每一个原子都被选上，颜色显示为黄色。

在键盘上按下 Ctrl + C。

现在文件被重新命名了，并且被复制到了剪贴板。

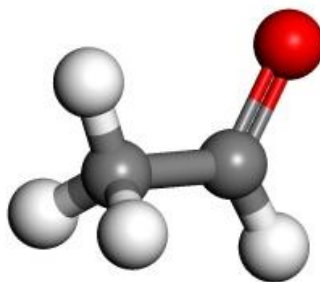
打开一个新的 3D Atomistic 文件，按下键盘上的 Ctrl + V。

结构模型被粘贴到刚刚新打开的 3D 界面上。现在需要改变化学键和对原子重新排布以得到产物结构。

在这个新的 3D 界面文件中，点击 O-H 键。按下键盘上的 Delete 键。点击 Sketch Atom 按钮，然后点击孤立的 H 原子，以及亚甲基团中的 C 原子。

点击一次 C-O 键，把键级由单键改为双键。连续双击 C-C 键，C-C 键就会由双键变为三键，然后又变成单键。点击一次 Clean 按钮。

现在结构就和下面的看上去一样了。



现在需要把该结构的文件名改为 product.xsd。

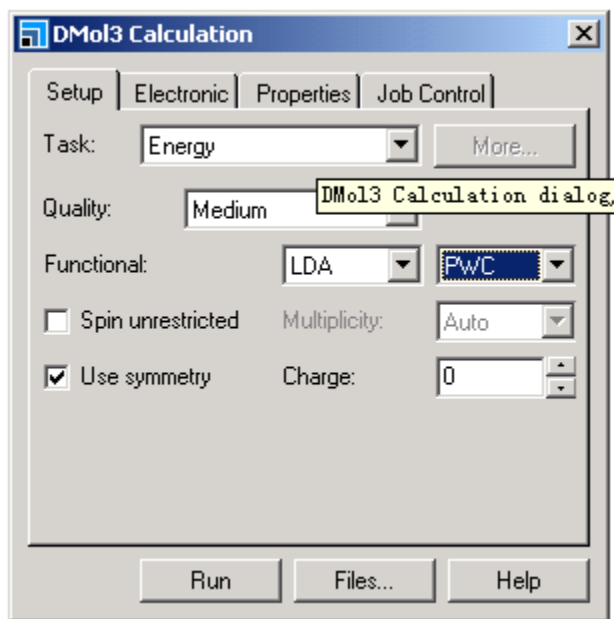
右击工作浏览器内的 3D Atomistic.xsd，将其名称改为 product.xsd，回车。

2.3.2 几何优化

为了得到优化了的 LST/QST 计算结果，需要对反应物和产物的结构进行优化。这个工作可以通过 DMol³ 的几何优化功能来完成。

点击别处，取消选择结构。按下工具条上的 DMol³ 按钮，然后选择下拉条中的 Calculation。

DMol³ 的计算对话框显示出来。



将 Task 由 Energy 改为 Geometry Optimization。确认 Quality 设为 Medium。将泛函 (Functional) 由 GGA 改为 BP。

刚才指定了使用的哈密顿函数和计算的精度水平。这个精度决定了使用的基组—这里是 DND 基组，和轨道截断。可以在 Electronic 栏里检查这些参数的设置。现在需要优化结构的收敛行为。

点击 Electronic 标签。检查 SCF 是不是设为 Medium。按下 More... 按钮，显示了 DMol³ 的 Electronic 选项对话框。在 SCF 标签栏里，勾选上 Using smearing 选项。关闭 DMol³ Electronic 选项对话框。

现在准备开始计算了。

让 reactant.xsd 成为当前工作文件。点击 Job Control 标签。按下 More...按钮，显示了 DMol³ 的工作控制选项对话框。确认 Update structure, Update graphs 和 Update textual results 三项被勾选上。关闭 Job Control 选项对话框，点击 Run 按钮。

当第一个计算结束后，对 product.xsd 重复刚才的操作。

把当前工作文件换为 product.xsd，点击 DMol³ 计算对话框上的 Run 按钮。

计算过程中，计算的进程用图表和文本文件的形式展现出来。

当两个计算都完成的时候，两个新的文件夹出现在工作浏览器中，分别叫做 reactant DMol³ GeomOpt 和 product DMol³ GeomOpt。最后的优化结构包含在 reactant.xsd 和 product.xsd 文件中，计算的输出结果在 reactant.outmol 和 product.outmol 文件中。

几何优化文件夹包含了 .xtd 文件。这是最小化过程中的轨迹文件。在继续工作之前，需要关闭 Materials Visualizer 中的所有文件。

关闭 DMol³ 计算对话框。选择 File | Save Project，然后 Window | Close All。双击几何优化子文件夹中的 reactant.xsd 和 product.xsd。

现在工作区域中只有两个优化了的结构。

2.3.3 定义原子配对

对 DMol³ 执行过渡态搜索来说，反应物和产物的所有原子都必须配对对应。这个可以通过使用工具栏里的反应预览(Reaction Preview)功能实现。

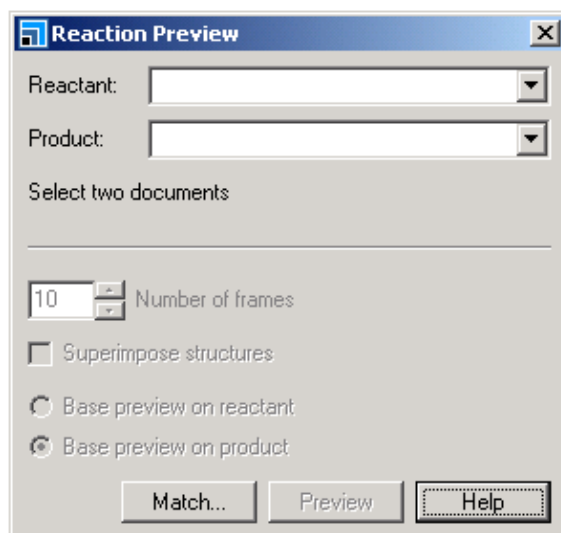
首先，反应物和产物用肩并肩的形式显示。

从菜单条中选择 Window | Tile Vertically。

现在准备开始对反应物和产物结构中的原子进行对应配对。

从菜单条中选择 Tools | Reaction Preview。

反应预览(Reaction Preview)对话框如下显示。



分别从 Reactant 和 Product 下拉树形图中的几何优化文件夹中选择 reactant.xsd 和 product.xsd。按下 Match...按钮。

寻找等价原子 (Find Equivalent Atoms) 对话框显示出来了, 从中可以看到, 一个原子匹配了, 而仍有六个原子没有匹配。

双击反应物柱(reactant column)中的 2xC。

在产物柱里的对应的文件夹同时打开了。反应物柱包含了 1:C 和 2:C, 它们应该直接和产物栏里的对应物相匹配, 以下的步骤将对此加以确认。

把优化后的 reactant.xsd 和 product.xsd 两个 3D 文件打开, 点击反应物框里的 1:C; 点击产物框里的 1:C。

两个对话框里的碳原子被选上, 并且两个 3D 文件里的碳原子是一致的。

点击 Auto Find。

寻找等价原子 (Find Equivalent Atoms) 算法匹配了把所有剩下的重原子。

小技巧: 如仍有原子没有匹配, 重复上面的手动匹配步骤; 点击 Set Match。重复这个过程来匹配剩下的没有配对的原子或者 Auto Find。

预览一下反应物和产物之间的匹配了的原子。

点击反应物或者产物柱中列表里的任意一个原子, 预览匹配的合适程度, 直到满意为止。

关闭 Find Equivalent Atoms 对话框。

运用 DMol³ LST/QST 来执行过渡态搜索功能, 需要在反应物和产物之间创建一条通道, 这也是 DMol³ 计算时所要求的输入条件。

在反应预览对话框中, 把帧数提高到 100。勾选上 Superimpose structures。关闭预览。

在几秒钟内, 一个名为 reactant-product.xtd 的新的 3D Atomistic Trajectory 文件显示出来; 可以对这个文件进行 DMol³ 计算; 可以使用动画(Animation)工具条来播放轨迹文件。

关闭反应预览 Reaction Preview 对话框。

如果动画 (Animation) 工具条是不可见的, 就使用观看 (View) 菜单让它显示。动画用 Bounce 模式观看效果最佳。

把化学键控制 (bond monitoring) 打开, 这样就会对化学键重新计算。点击 Build | Bonds 并且勾选上化学键计算对话框上的 Monitor bonding。关闭对话框, 按下动画工具条上的 Play 按钮。

看完后按下 Stop 按钮。

注: reactant product.xtd 包含了 DMol³ 需要的重要信息, 第一帧是反应物的, 最后一帧是产物的。

2.3.4 使用 LST/QST/CG 方法计算过渡态

现在准备设置使用 DMol³ 计算过渡态。

从菜单条中选择 Modules | DMol3 | Calculation, DMol³ 计算对话框就显示出来。在设置标签栏里, 把 Task 由几何优化改为 TS Search。确定计算精度为 Medium, 泛函为 GGA 和 BP。

改变了计算任务需要对更多参数进行设置, 可以通过 More...来达成。

点击 More...按钮显示 DMol³ 过渡态搜索 (DMol³ Transition State Search) 对话框。确认搜索协议 (Search protocol) 设置为 Complete LST/QST, 精度为 Medium。关闭 DMol³ Transition State Search 对话框。

电子 Hamiltonian 设置与几何优化计算的设置一样。这次需要计算频率 (Frequency) 相关的性质。

点击 Properties 标签栏, 勾选上 Frequency。

最后, 需要对工作描述 (Job Description) 加以设置。

点击 Job Control 标签, 确认 Automatic 没有被勾选上; 在 Job Description 一栏里打上 TS。

按下 Run 按钮。关闭 DMol³ Calculation 对话框。

等待计算完毕。

注: 在计算期间, 数个不同的文件和一个 LST/QST 图显示在工作区。它们报告了计算状态。特别地, LST/QST 图控制了过渡态搜索的进程, 显示了 energy vs. path 的图像, 同时含有 LST, QST, 和 CG (conjugate gradient, 共轭梯度)。

当 LST/QST 计算完成, 打开 TS.xsd 文件就可以看到过渡态。

如果文件没有自动显示出来, 双工作浏览器内的 TS.xsd。

一个 3D Atomistic 文件打开了, 显示了使用 BP/DNP 理论水平计算得到的该反应的过渡态的结构。

可以在 TS.outmol 文件里看到计算文本结果。

如果该文件没有自动显示出来, 双击工作浏览器内的 TS.outmol。按下 CTRL + F, 搜索能量势垒。

反应能量大约为 $-14 \text{ kcal mol}^{-1}$, 能量势垒大约在 53 kcal mol^{-1} 。

在过渡态, 一个虚频率出现在红外谱上。这个频率对应为反应模式, 这个反应模式可以用动画显示出来。

双击工作浏览器内的 TS.xsd。从菜单里选择 Tools | Vibrational Analysis, 显示了振动分析 (Vibrational Analysis) 对话框, 按下 Calculate 按钮。

计算的当量模式出现在对话框上的格子里。有一个虚频率大约是 -2000 cm^{-1} 。

点击虚频率, 使其变亮, 点击鼠标, 按下动画 (Animation) 按钮。

2.3.5 精修过渡态

在前一个部分搜索到的过渡态将在本部分被精修。

从菜单中选择 File | Save Project then Window | Close All。关闭 Vibrational Analysis 对话框。双击 TS.xsd。

在 DMol³ Calculation 对话框的 Setup 标签栏里, 把 Task 换成 TS Optimization。其它的设置不变, 点击 Run。

过渡态优化的任务被启动。

由于非常接近优化后的过渡态, 计算任务在比较短的时间内就结束。检查 TS 优化的.outmol 文件, 搜寻最后的总能量。记录下这个能量, 把这个能量与 LST/QST/CG 优化后

的过渡态能量进行对比。使用转换因子 $1 \text{ hartree} = 627.51 \text{ kcal mol}^{-1}$ ，会发现能量的差别只有大约 $0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ，因此优化后的能量势垒大约是 52 kcal mol^{-1} 。

最后，可以观看反应模式的动画，这对应于在第四部分里描述的虚频率。

2.4 Coumarin 紫外可见光谱性质的计算

香豆素(Coumarin)，即氧杂萜邻铜，及其衍生物是最初在植物中发现的一族具有光学特性的化合物。Coumarin 经常作为处理胶乳和脂质体的标准参考化合物。

本例中，我们将介绍如何使用 DMol³ 计算 Coumarin 分别在真空中和在水中的光学特性。首先进行几何优化，然后分别使用和不使用 COSMO 溶剂化模型进行 TD-DFT 计算。

本例包括以下内容：

- 准备
- 创建和优化输入构型
- 计算 Coumarin 在气态的光学谱
- 计算 Coumarin 在有水存在时的光学谱

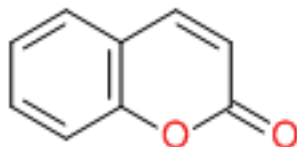
2.4.1 准备

开始 Materials Studio，创建新的 Project。

打开新的 New Project 对话框，输入文件名 DMol3_optical，点击 OK 按钮。

2.4.2 创建和优化输入构型


使用 Sketching 工具条来画 Coumarin 分子



打开一个新的 3D Atomistic Document，画 Coumarin 分子的结构。并使用 Adjust Hydrogen 和 Clean 工具修缮该结构。

重新命名文件名 coumarin.xsd。

对于易变形的分子，首先需要使用高精度的力场，例如 COMPASS，来预先优化几何结构。然而，对于 Coumarin 分子，是非常刚性的，因此可以直接进行初始的几何优化。

点击模块工具条中的 DMol³ 按钮 ，选择 Calculation，打开 DMol3 Calculation 对话框。

计算中使用 PBE 泛函进行几何优化。

在 Setup 标签中选择 Task 下拉菜单中的 Geometry Optimization，并且，设计泛函为 GGA PBE。

为了提高计算精度，可以修改基组。此外，光学性质的计算需要使用 4.4 basis file。

选择 Electronic, Basis set 设置为 DNP, Basis file 设置为 4.4。

现在可以进行初始几何优化了。

在 DMol3 Calculation 对话框中, 点击 Run 按钮。

计算可能几分钟就结束了, 这取决于所使用的计算机的速度。当任务结束时, 返回计算结果。它包含优化的几何构型 coumarin.xsd、优化轨迹、含有各种计算信息的图表和文本等。

选择菜单中的 File | Save Project, 然后 Window | Close All, 关闭 DMol³ 计算对话框。

2.4.3 计算 Coumarin 在气态的光谱

在这部分, 我们将执行单点能计算, 并且在真空条件下计算 Coumarin 的光谱。

打开优化好的 coumarin.xsd。


在 DMol3 Calculation 对话框中选择 Properties 标签, 选上 Optics, 并且把 Calculate lowest states 值设为 25。

这将计算 25 个最低的激发态, 还有它们的能量和性质, 例如跃迁强度。在计算中增加态的数目, 将增加计算时间。

注: 这里也可以计算线性极化率。这需要包括所有可能的激发, 因此需要较大的内存和较长的时间。

选择 Setup 标签, 并且在 Task 下拉菜单中选择 Energy。点击 Run 按钮, 然后关闭对话框。

因为这是一个单点计算, 返回很少的文件。你可以使用 DMol3 Analysis 来计算光学谱图。

打开 coumarin DMol3 Energy\coumarin.xsd 文件。点击模块工具条中的 DMol3 按钮 , 选择 Analysis 来打开 DMol3 Analysis 对话框。选择 Optics 性质, 点击 View spectrum 按钮。关闭对话框。

一个谱图展示出来, coumarin Optical Spectrum.xcd.

从菜单中选择 File | Save Project, 然后选择 Window | Close All。

2.4.4 计算 Coumarin 在水存在时的光学谱图

当使用 COSMO 方法计算光学性质时, DMol³ 允许我们考虑溶剂效应。我们需要打开 COSMO 去优化 Coumarin 构型, 然后重新计算光谱, 这能通过一步完成。

使用最初画的 coumarin.xsd 构型, 打开 DMol3 Calculation 对话框, 在 Setup 标签中把 Task 改为 Geometry Optimization。

我们可以使用似导体屏蔽模型 COSMO (COnductor-like Screening MOdel) 来模拟一系列的溶剂。在 COSMO 中, 溶质分子在具有给定介电常数的用来代替溶剂的连续绝缘介质中形成一个腔。

选择 Electronic 标签, 选择 Use solvation model 标签, 点击 More... 按钮, 打开 DMol3 Electronic Options 对话框, 选择 Solvent 标签。

使用水作为溶剂。

确保在 Solvent 下拉菜单中选上 Water, 关闭对话框。在 DMol3 Calculation 对话框中, 点击 Run 按钮。

这个计算需要花几分钟才能完成。当计算结束时，就能够分析结果，从而产生光学谱图了。

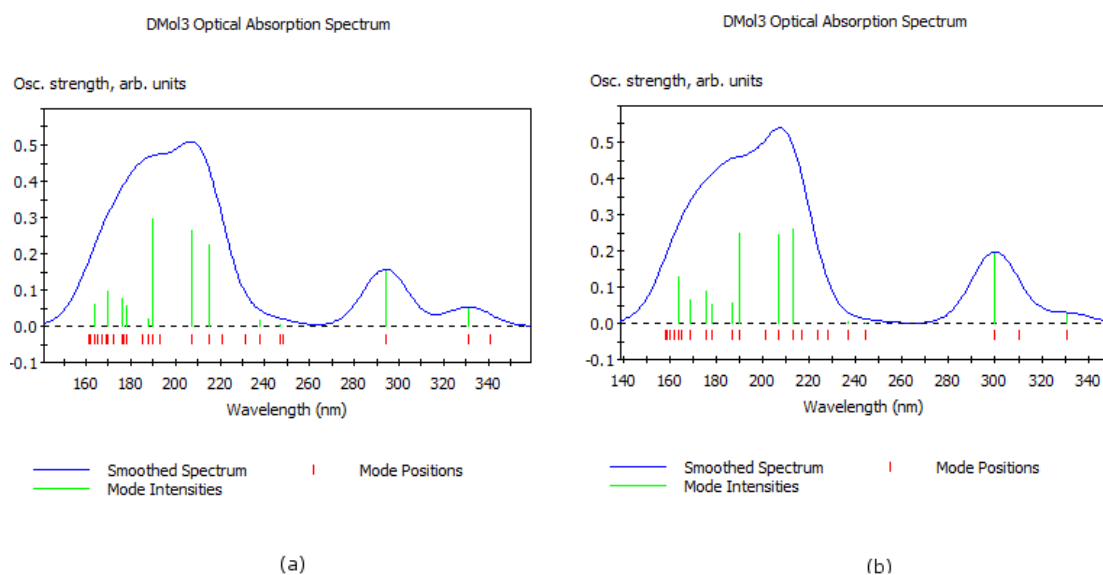
打开 coumarin DMol3 GeomOpt (2)\coumarin.xsd，同时打开 DMol3 Analysis 对话框，选择 Optics 性质，点击 View spectrum 按钮。

可以把两个谱图肩并肩的放在一起比较，

从菜单中选择 File | Save Project，然后，选择 Window | Close All。

同时打开谱图文件，选择 Window | Tile Vertically。

通过比较可以看到这两个谱图有点不同，考虑溶剂化效应的吸收谱向更高吸收带移动。溶剂引起的吸收光谱的移动通常是比较小的 (大约为 5-15nm)。



Coumarin 的光学谱图: (a) 分子在真空中, (b) 分子在溶剂中

3. Forcite Plus 和 Mesocite 模块的使用

3.1 气体在聚合物中扩散的测量

本节介绍如何使用力场方法来计算气体在材料中的扩散系数。在这个例子中，涉及的模块有 Materials Visualizer, Forcite Plus, Amorphous Cell, COMPASS。相关背景如下：

气体在有机溶剂、聚合物或沸石中的扩散率可以通过分子动力学模拟计算气体在材料中的均方位移得到，进而得到气体的自扩散系数。当进行分子动力学计算的时候，可以分析温度、压力、密度、渗透尺度和结构对扩散的影响。在本教程中，通过构建一个包括甲烷和 poly(cis-1,4-butadiene) (PBD) 的无定形晶胞来计算甲烷在 PBD 中的扩散系数。当构建了晶胞以后，将进行分子动力学模拟并计算甲烷分子的均方位移。本教程基于 Meunier(1998)年发表的一篇研究气体在二烯烃聚合物中扩散的文章。

a) 开始

打开 New Project 对话框，输 gas_polymer 作为 project 的名称，然后点击 OK 按钮。一个新的名为 gas_polymer 的任务将会显示在任务工具栏中，下面输入需要的结构。

b) 构建初始结构

首先建立并优化一个甲烷分子和 PBD 聚合物。

采用 Homopolymer building 工具从 dienes 库中建立含 20 个重复单元的 c_butadiene，设定 Random 扭矩。创建一个新的 3D Atomistic 文档，画一个甲烷分子，并重命名为 methane.xsd。

注意：本教程中可以采用 charge groups，在没有损失精度的同时，来提高计算速度。

聚合物的 Charge groups 可自动计算并可通过 Display Style 对话框进行显示。

确定 Polyc_butadiene.xsd 为活性文件，右击 3D Viewer 选择 Display Style 打开 Display Style 对话框。将 Color by 为 Charge Group，然后关闭对话框。设定 methane.xsd 为活性文件，选择 Modify|Charges 打开 Charges 对话框，在 Charge Groups 栏点击 Calculate 按钮关闭对话框。

状态栏的信息表明 charge groups 已经被成功的设定。

在继续几何优化上述两种结构前，需要设定 Forcite 来用 charge groups 代替默认的 options 进行非键截断计算。

选择 Modules | Forcite | Calculation 打开 Forcite Calculation 对话框。在 Task 中选择 Geometry Optimization。在 Energy 栏选择 COMPASS 力场，对于 Electrostatic 和 van der Waals 加和方法均选为 Group based。设置 methane.xsd 为活性文件点击 Run。

新的名为 methane Forcite GeomOpt 将会产生，且当计算结束后，优化好的结构保存在此文件夹中。

设定 Polyc_butadiene.xsd 为活性文件，点击 Run，关闭 Forcite Calculation 对话框。同样将会产生 Polyc_butadiene Forcite GeomOpt/Polyc_butadiene.xsd。选择 File | Save Project，然

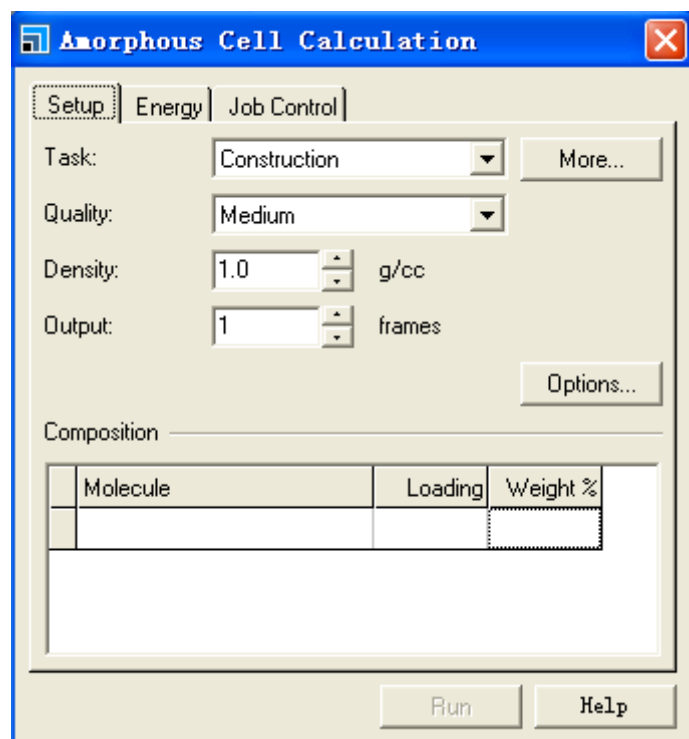
后选择 **Window | Close All**。

打开优化好的 methane Forcite GeomOpt/methane.xsd 和 Polyc_butadiene Forcite GeomOpt/Polyc_butadiene.xsd。

c) 建立无定型单胞

采用 Amorphous Cell 模块构建上述两种分子的无定形模型。

点击 **Modules/Amorphous Cell/Calculation**。打开 Amorphous Cell Calculation 对话框。



首先需要定义分子的组成和特征, 设定包含 4 分子的甲烷和 10 分子的 PBD, 设置 **Density** 为 0.95 g/cc。

如果希望同时获得多种构象, 可以采用 **Refine configurations following construct** 选框来进行一个能量优化和一个 MD 模拟。

点击 **Options...** 按钮, 打开 **Amorphous Cell Options** 对话框。取消选择 **Optimize geometry**, 设置温度为 300 K。选择 **Check close contacts**, 并将 **Scaled sum of vdW radii** 设置为 0.1 关闭对话框。

在 **Amorphous Cell Calculation** 对话框的 **Energy** 栏中选择 **COMPASS** 力场。

无定形单胞建立时, 默认名字为第一个构建的分子的名字, 在这, 将名字改为 cell。在 **Job Control** 栏取消选择 **Automatic**, 键入 cell 为文件名, 点击 **Run** 关闭对话框。名为 AC Construct 将会产生。计算结束后, 轨迹文件 cell.xtd 将会产生。

注意: 如果获得多重构象, 均保存在 .xtd 文件中, 可采用 **Animation toolbar** 来放映观察。

双击 **cell.xtd**。包含 10 个 PBD 分子的低聚物和 4 个甲烷分子的无定形单胞将会产生。选择 **File | Save** 然后 **Window | Close All**。

d) 松弛单胞

构建好无定形单胞后，需要对其进行分子力学和分子动力学优化，来得到最优的构象，这个过程称之为松弛。

双击 cell.xtd 选择 File | New..., 选择 3D Atomistic document 重新命名为 cell.xsd。设定 cell.xtd 为活性文件点击 Ctrl + A 然后点击 Ctrl + C 选择复制。在 cell.xsd 右击选择 Paste。

产生一个新的 3D Atomistic 文件，其非键设置为默认值。cell.xsd 在模拟前需要重新配置。

打开 Forcite Calculation/ Energy 栏，将 Electrostatic 和 van der Waals 加和方法设定为 Group Based。点击 Run。

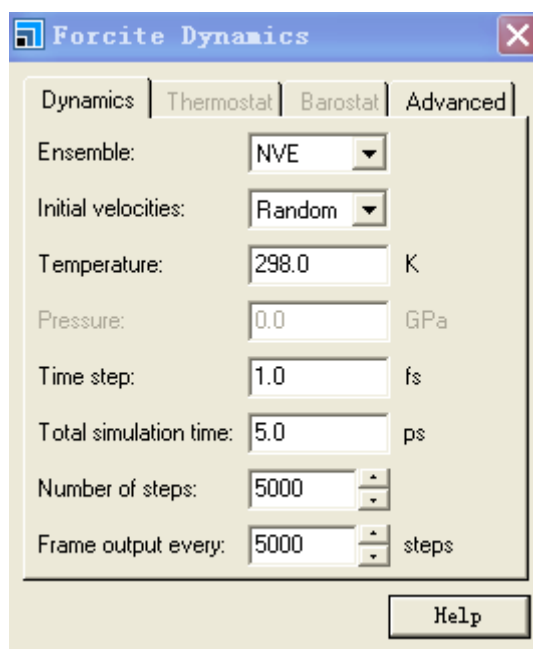
注意：对于轨迹的 geometry optimization 最小化计算优化的是所有构象。

工作结束后，最终的结构被保存在 Forcite GeomOpt。现在需要对结构进行 anneal 来为 MD 模拟做准备。

在 Setup 中选择 Anneal 任务，点击 More...按钮，打开 Forcite Anneal Dynamics 对话框。设置 Annealing cycles 为 1, 初始温度 300 K, 中间循环温度为 500 K.关闭对话框。点击 Run。

下面进行分子动力学模拟。在此目录下重新产生名为 cell Forcite Anneal 的文件夹。

打开 Relaxation folder 中的 cell.xtd, 在 Forcite Calculation/ Setup 栏选择 Dynamics 任务点击 More...按钮打开 Forcite Dynamics 对话框。



存在不同的动力学模拟类型 NVE, NVT, NPT 和 NPH. 字母含义如下：

N = 固定分子数；V = 固定体积；E = 固定能量

T = 定温；P = 定压；H = 定焓

注意：NPT 用来研究平衡过程中体系的密度变化；如果体系以正确的密度构建，NVT 将会被选择。

为了平衡用于扩散计算的一个单胞，最好采用 NPT。然而，对于本教程采用 NVT 来节省时间。

选择 NVT，并将温度设置为 300。默认 5000 步耗时较长，在本教程中将其改为 2000。然后点击 Run。

注意：在实际的模拟过程中，需要采用最少 50 ps 来平衡单胞，这也依赖于体系的尺寸，对于较大的体系，需要更长的时间。对于 NVT 系统，当能量保持恒定时体系达到平衡，在平衡过程中也可以选择 velocity-scale thermostat。

选择 File | Save Project 然后 Window | Close All。双击 Forcite Dynamics 文件夹中的 cell.xtd。

e) 执行分子动力学计算并分析结果

当体系平衡后，我们仅对最终结构感兴趣。然而为了计算甲烷分子在单胞内的均方位移，需要许多构象来分析甲烷分子在哪运动。可以采用 MD 模拟来获得一个轨迹文件，采用 Forcite Analysis 工具。

之前,选择 NVT 系统，但是，对于平衡计算最好选择 NVE 系统。这是因为 NVE 动力学没有人为干扰体系热动力学作用，因为其不存在恒温器。



在 Forcite Dynamics 中选择 NVE。

需要增加平衡步数。

提示：对于真实的模拟过程需要增加平衡步数，时间最少为 50 ps。

将步数变为 5000 且每 250 输出一次，关闭对话框，点击 run。

计算中生成两个图表文件。一个是关于非键能和势能与时间关系的，另一个是关于温度的。因为是 NVE 计算。因此，能量保持恒定，但是温度在目标温度上下浮动。计算结束可以分析结果。

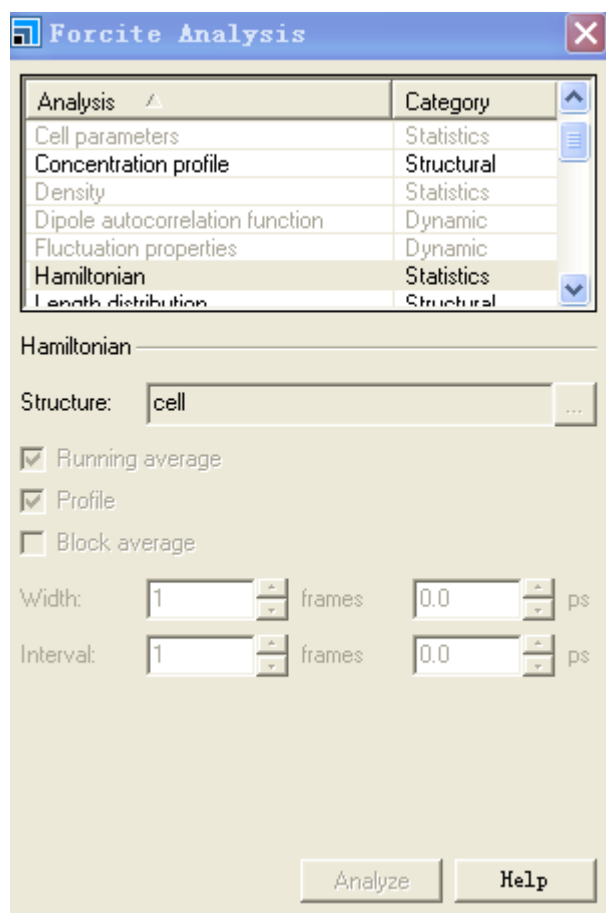
设定 cell.xtd 为活性文件，点击 Animation/Play 按钮 。可预览动力学过程。结束观察点击 Stop 按钮 。

为了计算甲烷分子的均方位移，首先需要将其从聚合物中区别出来，通过定义它们为一个 set。

打开 Display Style 将 Color by 设定为 Linear Chain，仅仅甲烷分子以元素颜色标定。选择所有的甲烷分子（ALT 键+ 双击任一分子）。

选择 Edit | Edit Sets 打开 Edit Sets 对话框,选择 New... 按钮,键入 methane, 点击 OK, 关闭对话框。点击轨迹文档任意地方取消选择，在 Display Style 中将 coloring method 改回 Element 关闭对话框。

现在将所有甲烷定义为了一个 set。点击 Modules/ Forcite/Analysis 打开 Forcite Analysis 对话框。



可以计算很多特征，共分为三大类：结构，统计和动力学。均方位移属于动力学部分。选择 Mean squared displacement 设置 Length 为 21。计算前最后一步是选择所用 set。在 Forcite Analysis 对话框，在 Sets 栏选择 methane 点击 Analyze 按钮，关闭对话框。

Forcite Analysis 计算均方位移将会产生一个图表文件 Forcite MSD.xcd 包含甲烷分子的均方位移与时间的关系。一个 study table, cell Forcite MSD.std 也将产生。在给定时间的均方位移是对所有相同长度的时间段和那个组里的所有原子作平均得到的。

f) 输出数据并计算扩散率

本教程的最后一部分包括一种电子表格或画图软件的使用。你可以用它来检验均方位移的计算是否正确，在此基础上再来计算扩散系数。

复制并粘贴图表文档到你的电子表格中。

右键点击 plot，并从 context menu 中选取 Copy。打开新的电子表格，右键点击它并选择 Paste。

在你的电子表格中有两列数。第一列是时间，第二列是总的均方位移。

注意：在实际计算中，你要检查计算结果是否可靠。你可以画出 $\log(\text{MSD})$ 对 $\log(\text{time})$ 的曲线。如果你的计算收敛了，那么你将得到一条直线。不然，你就要重新计算了。

计算甲烷在 PBD 中的扩散率，你要画出 MSD 对时间的曲线，拟合后计算斜率。画出 MSD 对时间的曲线。线性拟合成直线 $y=ax+b$ ，记下斜率 a 。扩散系数由下面式子给出：

$$D_{\alpha} = \frac{1}{6N_{\alpha}} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^{N_{\alpha}} \left\langle \left[r_i(t) - r_i(0) \right]^2 \right\rangle$$

其中 N 是系统中扩散原子的数目。上式中的微分近似用 MSD 对时间微分的比率来代替，也就是曲线的斜率 a 。由于 MSD 的值已经对扩散原子数 N 作了平均，所以公式可以简化为：

$$D = a/6$$

甲烷扩散到 PBD 中的扩散系数的计算值在 $2.25 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 到 $7.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 范围内 (Meunier, 2005), 这是通过 4 个甲烷分子和 10 条 30 重复单元的 PBD 聚合物链的无定形单胞采用温度循环法平衡得到的, NPT 退火循环再 400-250K (25K 一步), 大于 5-10ps。然后 NVT 模拟 250-400K (25K 一步) 大于 3ns。时间步长为 3fs 温度和压力采用 Berendsen's 方法控制。

计算结果很可能和这个有很大差别, 因为你取的聚合体太短, 晶格尺度太小, 运算时间太短以至于 Einstein 扩散没有时间发生。本教程结束。

3.2 计算两个聚合物之间的可溶性

本节介绍如何采用无定形模块和 MD 来计算聚合物特征。在这个例子中, 涉及的模块有 Materials Visualizer, Forcite Plus, Amorphous Cell。相关背景如下:

在聚合物科学中采用模拟工具可以预测聚合物的溶解性。聚合物共混更容易制备新型聚合物并试图克服本身存在的缺陷。聚合物共混以希望得到优于聚合物本身任意组分的特征。MS 软件可以用来确定许多聚合物的溶解度参数、内聚能密度、Flory-Huggins 相互作用参数。本教程采用聚合物建模工具来构建两个聚合物, 然后采用 AC 和 Forcite Plus 模块来创建无定形共混单胞。最后, 采用 MD 模拟计算并分析内聚能密度。

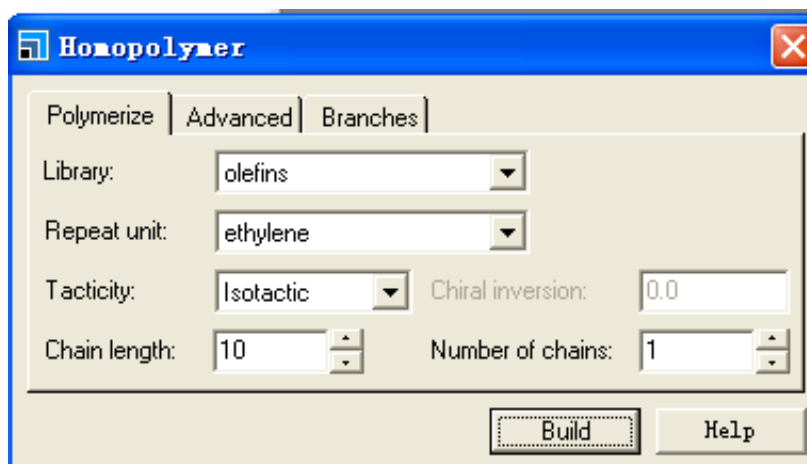
a) 开始

打开 New Project 对话框, 输 miscibility 作为 project 的名称, 然后点击 OK 按钮。一个新的名为 miscibility 的任务将会显示在任务工具栏中, 下面输入需要的结构。

b) 构造两个无规共聚物

第一步是采用聚合物建模工具构建两个聚合物聚苯乙烯和聚丙烯。

选择 Build | Build Polymers | Homopolymer 打开 Homopolymer 对话框。



构建 18 个重复单元的聚丙烯。

在 Repeat unit 中选择 propylene, 将 Chain length 设置为 18。在 Tacticity 中选择 Syndiotactic 点击 Build 按钮。

产生一个名为 Polypropylene.xsd 的文件, 重复上述过程得到 polystyrene。

在 Library 中选择 vinyls, 设置 Repeat unit 为 styrene. 点击 Build, 关闭对话框。

产生一个名为 Polystyrene.xsd 的文件。

c) 优化几何结构

当构建完聚合物后, 并没有执行几何优化。因此, 在构建无定形共混单胞前, 需要对初始结构进行几何优化。

点击 Modules/Forcite/Calculation。

打开 Forcite Calculation 对话框, 执行 geometry optimization 计算。

默认的最大步数间隔为 500, 但是在这的目的仅仅是得到一个初始的结构, 因此执行 200 步就可。

将 Task 设为 Geometry Optimization, 点击 More... 打开 Forcite Geometry Optimization 对话框, 将 Max. iterations 改为 200 关闭对话框, 点击 Run。

如果 Job Explorer 没有打开, 将会显示。在这提供了工作进度的基本信息。一个新的名为 Polystyrene Forcite GeomOpt 的文件夹将会产生。一个文本文件和两个图表文件将会显示, 可以观察工作进程。

工作结束后, 几何最优结构将会显示在 Forcite GeomOpt/Polystyrene.xsd 中。一个文本文件 Polystyrene.txt 也会产生, 这包含了计算中所有的能量信息。同理对聚苯乙烯进行同样的几何优化。

在 Project Explorer 栏, 双击 Polypropylene.xsd 点击 Run 按钮。选择 File | Save Project, 选择 Window | Close All。

打开 Polystyrene Forcite GeomOpt/ Polystyrene.xsd。打开 Polypropylene Forcite GeomOpt/ Polypropylene.xsd。

d) 构建无定形共混单胞

下面建立两种聚合物的无定形单胞。

选择 Modules | Amorphous Cell | Calculation, 打开 Amorphous Cell Calculation 对话框。

首先,需要定义加入单胞内的聚合物。

在 Composition 格子中, 分别在第一栏和第二栏选择优化好的 Polystyrene.xsd 和 Polypropylene.xsd, 设置 target Density 为 0.9 g/cc。

当改变密度时, 单胞参数也会随之改变。

点击 Run 关闭对话框。

几秒钟后, 产生一个新的名为 Polystyrene AC Construct 的文件夹。

在 Job Explorer 中显示的是正在进行的工作.显示了如服务器、工作进度, 也可以随时进行任务终止。如果在 refinement options 中采用了 MD 计算, 将会花费一小段时间。

e) 分子动力学模拟计算

当构建了一个无定形单胞后, 分子并不是在单胞内均匀分配, 存在很多真空区域。为了纠正这种结构, 需要采用一个短的 minimization 来优化单胞。在最小化后, 执行一个短期的 MD 来平衡单胞.这个最小化和 MD 的过程称之为松弛结构, 应该在建立任意无定形单胞后执行。

假定经过构建的单胞已经是平衡好的结构, 下面需要对单胞进行精确模拟计算, 目的是获得内聚能密度的数值。在本教程中, 需要执行短的平衡计算和一个短的生产计算。

注意: 随着体系的平衡, 更长时间的生产计算将会给出更准确的结果。

打开 Forcite Calculation 对话框, 将 Task 设为 Dynamics。点击 More...打开 Forcite Dynamics 对话框, 将 Frame output every 设为 500 关闭对话框。这意味着轨迹文件将会包括 10 个构象。确保 Amorphous Cell Construction/trajectory 是活性文件, 点击 run 按钮。当计算完成后, 将会保存任务。选择 File | Save Project。

f) 内聚能密度的计算

一旦得到了平衡的轨迹文件, 可以计算其内聚能密度。

在 Forcite Calculation 对话框中选择 Cohesive Energy Density。

或者可以采用分析工具来分析当前结构或者轨迹的内聚能密度。Logical trajectory option 允许将同一个结构 MD 得到的多重构象同时分析。在本教程中, 将会定义一个包含动力学模拟所有构象的 logical trajectory。

打开 Forcite Dynamics 计算, 得到的 Polystyrene.xtd 输出文件。保持构象 filter 设置为 ALL, 点击 More...打开 Forcite Cohesive Energy Density 对话框, 点击 Include structure in study table 栏关闭对话框。

study table 中包含了计算的结果以及每一个分析的构象结构。

点击 Run 关闭对话框。

采用客户端-服务器计算内聚能密度, 最终结果保存在 Polystyrene Forcite CED 文件夹中, 同时保存的还包括轨迹文件, study table 和文本文件。在 Polystyrene.txt 中, 滑动鼠标

可以发现"-Cohesive energy density & solubility parameters -"。文本文件计算了内聚能密度 J/m^3 。内聚能密度用来确定聚合物的溶解性，混合能与共混体系和纯组分的内聚能密度有关：

$$\Delta E_{mix} = \varphi_A \left(\frac{E_{coh}}{V} \right)_A + \varphi_B \left(\frac{E_{coh}}{V} \right)_B - \left(\frac{E_{coh}}{V} \right)_{mix}$$

φ_A 和 φ_B 表示体系中 A 和 B 的体积分数。本教程结束。

3.3 采用 Materials Studio 软件来编辑力场

练习目的：通过编辑 Dreiding 力场的力场参数来提高晶体结构计算值与实验数据的匹配性

使用模块：Materials Visualizer, Conformers, Forcite Plus, DMol³

练习时间：三课时

力场是经典力学计算的核心，它定义了结构中的每种类型的原子与它们周围的原子之间的相互作用。对于体系的每个原子而言，指派力场类型来描绘原子所处的环境。一个力场包含了多种描述性质的信息，如两个不同力场类型原子对之间的键长和静电相互作用。典型来说，力场分为覆盖了许多体系的普适力场，或者为解决某一特殊问题而定义的特殊性力场。一个普适力场，如 Dreiding 力场，存在许多不同环境下的原子参数。但是，对于一些特殊的例子而言，描述性不如仅仅对这些例子而进行参数化的力场。因此，编辑一个力场来描述没有参数化的体系是非常有意义的。这在许多情况下都会出现：如你想通过力场参数化模拟小分子在沸石骨架中的吸附等温线；你可能想用实验的晶体数据来提高 Polymorph 预测计算的准确性或者你可能希望通过改变一个力场来更好的描述聚合物的密度。在上面所有的例子中，你都需要编辑一个有代表性的力场来观察这些改变带来的结果。

本节介绍如何通过编辑 Dreiding 力场的力场参数来提高晶体结构计算值与实验数据的匹配性，使用模块包括 Materials Visualizer, Conformers, Forcite Plus, DMol³。

由于力场中存在许多明确和隐含的耦合相互作用，因此编辑力场是一个复杂的工作。例如，能量与自旋扭矩关系曲线不仅仅依赖于扭曲量也依赖于非键相互作用能。因此，获得正确的参数需要相当长的时间并包含许多不同的计算。最佳的方法是做一些有规律的的小的变化来查看其对体系的影响。正如所有参数化形式，在获得的结果与拟合之间也存在一个均衡。

在本教程中，你将会修改一个小分子的单一的扭矩来改善优化的模型与晶体的结构之间的匹配性。首先，你将会采用 Dreiding 力场来优化一个炸药材料 triaminotrinitrobenzene (TATB) 的晶体结构，然后对 Dreiding 力场进行修改来改善晶体结构与力场优化的模型之间的匹配

性。你将会采用与 Conformers 模块结合来预测扭矩-能量关系，DMol3 模块提供了从头计算的数据，Forcite 来优化晶体的结构。

本教程包括以下内容：

- ◆ 开始
- ◆ 优化晶体结构
- ◆ 观察扭矩
- ◆ 查看非键项
- ◆ 修改范德华项

3.3.1 开始

在打开 MS 软件时，需要创建一个新的 project。

打开 New Project 对话框，输入 ff_edit 作为 project 的名称，然后点击 OK 按钮。

一个新的名为 ff_edit 的任务将会显示在任务工具栏中，下面输入本教程中使用的晶体结构，炸药材料 TATNBZ。

从菜单栏中选择 File|Import... 点击 Import 按钮打开 Import Document 对话框。选择 Examples\Documents\3D Model 然后选择 TATNBZ.xsd，最后点击 Open 按钮。重新命名为 TATNBZ_crystal.xsd。

3.3.2. 优化晶体结构

在将修改后的力场应用于晶体结构来观察变化之前，所有的力场编辑工作均是针对孤立的分子展开的。因此，需要复制一份孤立分子。

在 Project Explorer 中，右击选择 New|3D Atomistic 文件。
在 TATNBZ_crystal.xsd 中，点击一个原子，右击选择 Select Fragment 选择此分子，将其复制粘贴到新的原子文件中，重命名为 TATNBZ_molecule.xsd。

观察此晶体结构将会发现硝基官能团在苯环的平面中，下面将会采用 Forcite 模块，Dreiding 力场来优化结构。

确保 TATNBZ_crystal.xsd 为活性文件，点击 Modules /Forcite/Calculation 打开 Forcite Calculation 对话框。

将 Task 设为 Geometry Optimization。在 Energy 栏，设置 Forcefield 为 Dreiding，Charges 为 Charge using Gasteiger。

你也可以采用更加复杂的电荷方法，如在 DMol³ 中采用 ESP charges, 但是 Gasteiger charges 对于力场编辑较为合适。

点击 Run 按钮，工作完成后打开优化后的 TATNBZ_crystal.xsd。

你将会发现硝基官能团与苯环不再处于一个平面中。这种情况将会对分子在晶体中的排列方式有影响，所以保持共面试非常重要的。

在硝基与苯环之间仅仅存在一个扭矩，这将会控制官能团的平面性。因此，修改控制此扭矩的参数将会是本教程的目的。

3.3.3. 观察扭矩


现在需要鉴别希望改变的扭矩，并在能量-扭矩关系曲线中获得更多信息。Conformers 将会计算扭矩旋转 360°下的单点能量，来得到关系曲线。

右击 TATNBZ_molecule.xsd 选择 Label 打开 Label 对话框，确保 Object type 为 Atom，Properties 中选择 Name，点击 Apply。

采用 Measure/Change 工具定义硝基上的一个扭矩，原子序列为 O5-N5-C5-C4。

在 Label 对话框点击 Remove 并关闭此对话框。


下面采用 Conformers 模块来有规律的旋转扭矩并计算单点能。

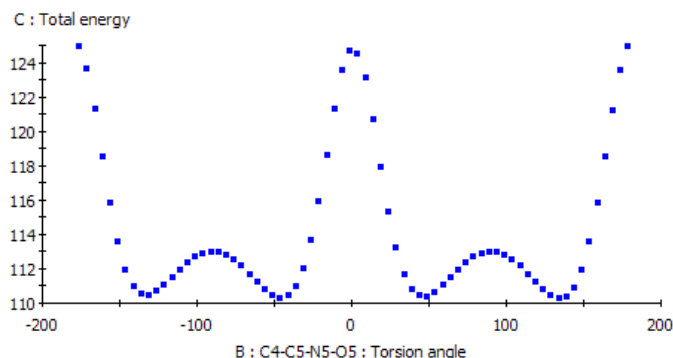
点击 Conformers 按钮  选择 Calculation 打开 Conformers Calculation 对话框，点击 Torsions... 按钮打开 Conformers Torsions 对话框。

将# Steps 设置为 72，关闭此对话框。

在 Energy 栏选择 Dreiding 力场，Charge 为 Charges using Gasteiger，点击 Run 按钮关闭对话框。

当计算结束后，你可以画扭矩-能量曲线。

选择 study table 中的 columns B 和 C 点击 Quick Plot 按钮 ，重命名此图表文件为 Dreiding_Original.xcd。



扭矩-能量曲线

从上图可以看到在 0 和 180 度时对应能量最大值，并给出一个旋转能垒大约为 14 kcal mol⁻¹。考察晶体结构后，将会希望在 0 和 180 度时存在一个能量最小值而不是如上图显示的最大值。

你也可以比较采用 DMol3 预测的势能表面。因为你已经获得了一个包含构象的 Study table 文件,可以采用 DMol3 模块来计算每一个构象的能量。

注意：因为本计算要求准确的能量值，因此采用 fine 设置，本计算大约花费 1 个多小时时间。一个包含计算结果的 study table 文件将会在 Examples\StudyTables 中提供，如果你希望这个来代替，请跳过下面的两步。

在 study table 中，选择 column A，点击 Models 按钮打开 Models 对话框。选择 DMol3 Molecular Energy 并双击编辑它。


对于本计算，因为需要准确的能量，所以需要采用一个较好的函数和一个好的收敛水平。

在 Inputs 栏选择 Model Editor - DMol3 Molecular 对话框，将 Functional 设置为 BLYP，Quality level 为 Fine。点击 Save 按钮关闭对话框。点击 Run 按钮。

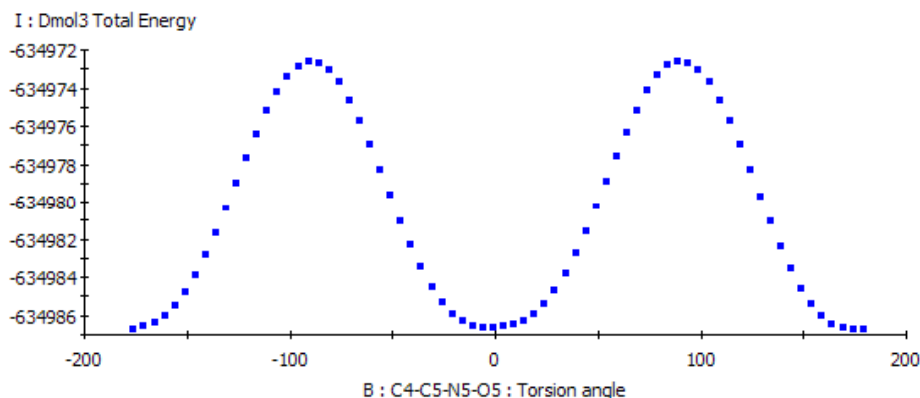
这个 Fine quality 水平不但改变 SCF 收敛标准，而且改变了 basis set 设置。计算将会花费一些时间来完成，推荐采用远程计算或者运行一整夜的时间。在进行下一步之前需要等待计算结束。

打开 study table 文件或者引入 Examples\StudyTables\TATNBZ conformers.std 文件。

你将会发现总能量(DMol3 Molecular) 以 Hartree 为单位，所以需要转变为 Kcal mol⁻¹ (1 Hartree = 627.51 kcal mol⁻¹)单位。假定总能量列为 column D，需要定义一个函数 D×627.51。一旦转化完成，需要像原来的 Conformers 图一样做能量-扭矩关系曲线。

点击 Define Function 按钮 , 打开 Define Function 对话框, 在 Expression 文本范围, 设置 $D*627.51$ 。键入 DMol3 Total Energy (kcal/mol) 为 Name, 点击 OK 按钮。选择包含扭矩的列, 点击 Quick Plot 按钮作图。

注意: 绝对能比没有经过 DMol3 优化的能量要高。但是, 我们仅仅对能垒感兴趣, 而并不是绝对能的值。



采用 DMol3 单点能计算得到的 Dihedral-energy 图

从上图中, 你将会发现能垒大约为 14 kcal mol^{-1} , 在本教程后面, 力场计算中试着获得同样的能垒。

现在你有通过 Conformers 和 DMol3 预测的能量值。可以在 Dreiding 力场中通过扭矩比较上述两种能量值。采用 Forcefield Manager 来获得一个可进行编辑的标准力场。

点击 Forcite 按钮, 选择 Forcefield Manager, 在 Standard Forcefields 部分, 选择 Dreiding。点击 >> 按钮, 关闭对话框。

Dreiding 力场将会被复制, Dreiding.off 力场将会打开并可进行编辑。力场文件包括下面三个部分:

Summary—包括描述力场的简单文本

Types—包括力场的类型与特征以及他们的结合

Interactions—包含主要的相互作用, 如键合项和非键项

在编辑一个力场之前, 重命名力场文件。

在 Project Explorer 中, 将力场的名字改为 Dreiding_new.off。

下面准备探究此力场文件。

在 Dreiding_new.off 中，选择 Types 栏。

这包含了在 Dreiding 力场中用到的力场类型，描绘了每个力场类型的种类、元素和范德华参数。其它特征的显示可以采用 Forcefield Type Properties 对话框进行转化，例如杂化、电荷和氢键。

有许多力场类型来描绘每个元素不同的周围环境，如对于某些元素存在一种以上的力场类型。从头到尾的转动显示将会很费时，所以你可以通过力场类型来筛选显示种类。在力场文件中 Filter 栏以黄色显示。

在黄色的 Type Filter 中，键入 C * 类型点击 Enter 键。

仅仅与 C 原子结合的原子类型将会显示在 Types 对话框中。

将 Type Filter 变回*。

将会显示所有存在在 3D Model 文件中的力场类型。

选中 Filter by selection in 选择 TATNBZ_molecule.xsd。

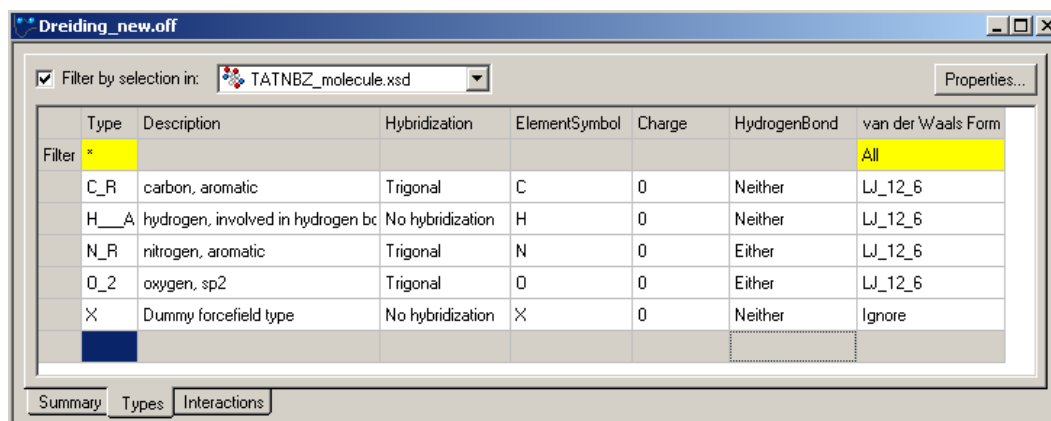
你将会发现一个警告对话框，这是因为对于此分子中的原子并没有指派的力场类型，可以采用 Forcite Calculation 对话框来指派力场类型。

打开 Forcite Calculation 对话框，在 Energy 栏点击 Forcefield 后的 More... 按钮打开 Forcite Preparation Options 对话框，取消选择 Forcefield types/Calculate automatically，确定 TATNBZ_molecule.xsd 为活性文件，点击 Calculate 按钮，然后在选择 Calculate automatically，关闭上述两个 Forcite 对话框。

这将会计算 TATNBZ_molecule 中原子的力场类型，你需要在力场文件中更新力场类型。

点击 Dreiding_new.off，重新选择 TATNBZ_molecule.xsd。

现在你将会发现表示文件中原子的四个力场类型和一个仿制的力场类型。



Dreiding_new 力场文件显示力场类型信息

在这我们仅仅对芳香环碳 C_R 和芳香氮 N_R 之间的扭矩感兴趣。

选择 Interactions 栏，将 Show interaction 变为 Torsion。

存在六个不同的扭曲项组合。你可以改变 Functional Form filter 来显示不同的类型。

点击 Functional Form 选择 Dihedral。

采用 Dihedral 函数形式描述扭矩所用的参数值将会显示。这些参数均是在在线帮助中得到的。

选择一个显示行点击 F1 键。

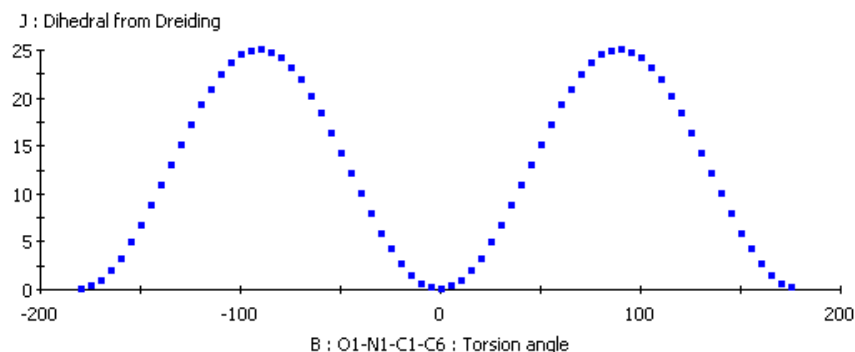
Help 文档将会打开显示不同的函数形式，Dihedral 扭曲函数形式如下：

$$E = \sum_j \left\{ \frac{B_j (1 - d \cos[n_j \phi])}{2} \right\}$$

可以采用先前得到的 Conformers study table 来画扭矩-能量图，比较 Conformers 和 DMol3 衍生得到的能量表达的函数形式。对于力场相互作用，采用 25 来代替上式中的 B_j，d 为 1，n_j 为 2。你可以采用在 study table 中 Column B 的扭矩的值将其转化为弧度。

确定 TATNBZ_molecule.std 为活性文件，打开 Define Function 对话框。在 Expression 文本区域，键入(25*(1-1*cos(2*B*0.0174532925)))/2。在 Name 区域键入 Dihedral from Dreiding，点击 OK 按钮，选择 columns B 和 D 点击 Quick Plot 按钮。

图表文件如下图所示。最小值与最大值与 DMol3 图中一致，但是能垒比预期的要大。



Dihedral-energy 图

从上图中可以看出，dihedral 扭曲较为合理。这也意味着问题出现在其它的地方。在下面的部分中，将会考察非键项来观察它们对扭曲能的影响。

3.3.4. 考察非键项相互作用

你可以采用力场编辑来考察体系中不同相互作用类型的扭矩-能量曲线的贡献。如当你仅仅改变一个末端的扭矩，贡献将会变化，除了扭矩本身对能量的影响外，还有非键项的影响。因此，你将考虑非键能项来考察其对扭矩-能量曲线的影响。

因为硝基上的 O 原子与邻近的胺类可能存在很强的氢键相互作用，所以首先考虑忽略氢键作用。

打开 Dreiding_new.off，在 Interactions 栏点击 More...按钮。打开 Forcefield Preferences 对话框，取消选择 Use hydrogen bond。

提示：在采用力场来进行模块（如 Conformers; Forcite）计算之前，不需要保存力场文件，如果对其进行了许多变化，建议进行保存。

下面需要针对新的力场进行另一个 Conformers 计算，来查看忽略氢键相互作用项的影响。

选择 TATNBZ_molecule.xsd，打开 Conformers Calculation 对话框，选择 Energy 栏，选择 Forcefield/Browse... 打开 Choose Forcefield 对话框，选择 Dreiding_new.off 力场，Charges 设置为 Charge using Gasteiger。

在 Forcefield 盒子中，你将会发现\Dreiding_new。后面的斜线表示了选择的力场不是一个标准化的力场。

注意：当计算任务时，力场将会被传递到服务器上，工作结束后，将会回归到一个新的结果文件夹中。

在 Conformers Calculation 对话框，点击 Run 按钮。

当工作结束后，打开 TATNBZ_molecule.std 并对 columns B 和 C 作图，与 Dreiding_Original.xcd 进行比较。

你将会发现忽略氢键相互作用对扭矩-能量曲线影响很小，因此，下一步尝试忽略静电相互作用。

打开 Dreiding_new.off，在 Forcefield Preferences 对话框中，取消选择 Use electrostatic，然后确保 TATNBZ_molecule.xsd 为活性文件，打开 Conformers Calculation 对话框 Energy 栏。

选择编辑的力场，点击 Run。当工作结束后作图并与 Dreiding_Original.xcd 进行比较。

你将会发现能垒有所增加。同时也会发现总能量有所增加。

最后，忽略范德华相互作用并查看结果。

打开 Dreiding_new.off 取消选择 Use van der Waals，对 TATNBZ_molecule.xsd 进行 Conformers 计算，在输出的 study table 文件中，做扭矩-能量图并与 Dreiding_Original.xcd 进行比较。

当你忽略范德华相互作用时，将会发现其对扭矩-能量图产生较大的影响。这个曲线与 Dihedral 相互作用得到的曲线非常类似，这表明了范德华相互是扭矩-能量曲线中一个主要的部分，修改范德华项将会是下一部分的重点。

打开 Dreiding_new.off，选择 Use van der Waals， Use hydrogen bond 和 Use electrostatics 并关闭 Forcefield Preferences 对话框。

忽略范德华作用对硝基上的 O 原子与氨基上的 H 原子之间的距离有影响。通过修改范德华项来获得一个更短的平衡距离，因此会产生更小的排斥。你将会发现 Conformers 图将会与 DMol3 预测的更加匹配。

确保 TATNBZ_molecule.xsd 为活性文件，采用 Measure/Change 工具在氧原子与邻近的 H 原子之间增加一距离监控。

距离大约为 1.8 Å，当下部分修改范德华项时采用此信息。

3.3.5. 修改范德华项

Dreiding 中的范德华项依赖于每种力场类型的参数自动进行计算。因为参数被保存在每种力场类型中，它们将会在力场文件的 **Types** 栏中显示，你也可以增加你自己特殊定义的原子对之间的范德华项，这将会替代自动计算的参数。

在 Dreiding_new.off 中，打开 Types 栏，点击黄色的 filter 中 van der Waals Form 选择 LJ 12 6。

注意：你将会发现你或者选择显示函数形式或者忽略相互作用，如果你选择 Ignore，相互作用能在能量表达式中将不会被计算，对范德华项力场类型选择 Ignore 将会忽略所有这些类型的范德华相互作用，尽管这看起来对本例改变很大，ignore 在你想去掉个别的相互作用还是很有用的。

你可以设置一个函数形式或者选择忽略范德华作用参数，Dreiding 采用了一个简单的 Lennard-Jones12-6 形式的函数来计算范德华相互作用，在这参数 D0 为 well-depth，R0 为平衡距离。

注意 H_A 和 O_2 的 D0 和 R0 的值。

你将会发现 H_A 的 D0 值与 O_2 比较小，组合的参数经常采用一个均衡算法进行计算，但是，正如氢的 well depth 值小，在本教程中，well depth 参数的几何学组合将会更好的表达范德华相互作用。

对于 H_A 和 O_2，几何平均结果为 0.0031。

打开 Interactions 栏，将 Show interaction 设为 van der Waals，将 Functional Form 设为 LJ 12 6。

你将会注意到对于 Dreiding 力场并没有明确的范德华定义参数。为了引入一个明确的范德华项，力场的类型首先需要明确。

点击第一个排的 Fi, 选择 H_A; 点击 Fj 选择 O_2, 点击 Functional Form 选择 LJ 12 6, 设置 D0 为 0.0031。

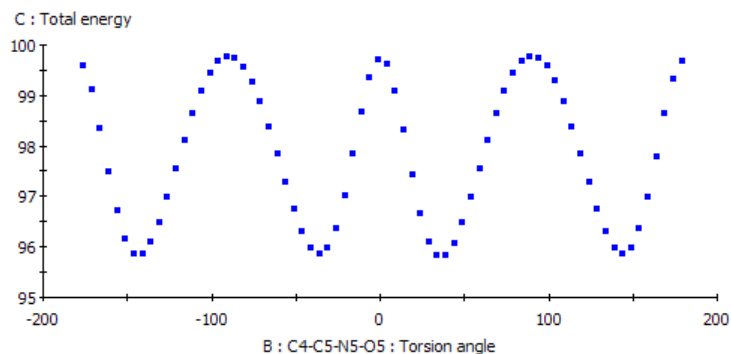
对于本计算，采用算术平均计算 R0 值，结果为 3.29。

设置 R0 为 3.29，对 TATNBZ_molecule.xsd 分子进行 Conformers 计算，并画图得到扭矩-能量图。

你将会发现能量极小值的高度提升了大约 $0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ，但是对曲线影响还是不大。其它改变函数的方法是降低平衡距离的值。前面计算得到的分子中 O 原子与邻近的 H 原子距离为 1.8 \AA ，与 R0 为 3.29 \AA 比较，表明范德华排斥对扭矩影响较大。所以需要降低 R0

的值，我们没有直接设置为测得的平衡距离值，这是因为会导致结构过分合适使得整体结构发生变化。实际上，可以从高到低进行猜测。对于本教程 R0 在 2.7 Å 较为合适。

在 Dreiding_new.off 中,将 R0 设为 2.7。执行 Conformers 计算，画扭矩-能量图。



仅仅调整范德华参数得到的扭矩-能量图

上图表明改变平衡距离对扭矩-能量图的影响较大。但是，能垒比 DMol³ 预测的要低一些，为了弥补这些，需要增加能垒。

在 Dreiding_new.off 中,将 Interaction 选择 Torsion, Functional 设为 Dihedral。将 X N R C R X 的 B 值改为 50。执行 Conformers 计算并画图。

你将会发现新得到的图与先前 ab-initio 计算得到的有所差别，在 0-180 度之间也存在两个能量最小值，这会导致结构的变形。但是，改变 H_A O_2 范德华相互作用不再有效果。

这也暗示着硝基上的氧原子与其它原子间存在着排斥力。

打开 TATNBZ_molecule.xsd 文件，在 O 和邻近的 N 原子之间增加一个距离监控。

距离大约为 2.5 Å。随着氧和氢的相互作用，这将会小于力场的平衡距离。这个距离意味着范德华排斥很大，会导致更小的能量最大值。

打开 Dreiding_new.off 文件，在 Types 栏记下 N R 和 O 2 的 D0 和 R0 值。

打开 Interactions 栏，仅仅显示范德华作用。点击黄色的 filter 盒子的 Functional Form 选择 LJ 12 6。点击空的 Fi 选择 N R，Fj 选择 O 2。在 Functional Form 选择 LJ 12 6。设置 D0 为 0.086，R0 为 2.7。执行 Conformers 计算并画图。

新得到的图的形状与先前 DMol³ 得到的类似，且在 0-180 度之间不存在能量最小值。但是，随着你改变 O 与 N 的范德华函数参数，能垒将会抬高，从 DMol³ 计算结果看，希望能垒为 14 kcal mol⁻¹。

打开 Dreiding_new.off 文件, 在 Interactions 栏, 选择 Torsion 相互作用, 在 Functional Form 中选择 Dihedral。将 X N R C R X 中 B 值改为 35。执行 Conformers 计算并画图。

给出的能垒大约为 14 kcal mol^{-1} 。你可以继续调整参数来改善力场, 但是这个对晶体结构已经较为适用了。

打开原先的 TATNBZ_crystal.xsd 文件, 采用 Forcite Calculation 对话框, 在 Energy 栏选择 Dreiding_new.off 力场, 点击 run。

当计算结束, 在晶体结构中硝基官能团与苯环平面基本上是对齐的。

在这, 你可以在新的力场下执行一个 Polymorph Prediction 计算。

本教程结束。

3.4 磷脂双分子层的粗粒度分子动力学模拟 (CGMD)

练习目的: 使用 Mesocite 模块建立并模拟磷脂双分子层。

使用模块: Materials Visualizer, Mesocite

时间: 3h

准备工作: 构建介观分子

背景介绍

相比于基于原子的分子动力学模拟方法, CGMD 方法将一组原子以单一“珠子”代替, 从而使得模拟的时间范围更长, 颗粒尺度更大。参数化的力场用来描述体系中每种类型珠子之间的相互作用。一般说来, 粗粒度的力场必须进行参数化, Mesocite 中提供由 [Marrink 等人](#) 专为生物分子材料开发的 MARTINI 力场, 对于多种有机基团已经进行参数化处理。MARTINI 力场有四个主要的力场形式: 无极化、非极化、极化和带电荷。每种形式的力场又有数个子形式, 这就使得 MARTINI 可以被用于对多种不同的有机分子进行模拟计算。

二棕榈酰磷脂酰胆碱 (DPPC) 是磷脂和肺表面活性物质的主要成分。本教程中, 以此种化合物为模型进行脂质体、脂质双层和生物膜模型的研究。

Materials Studio 中的 MS Martini 力场是在 MARTINI 力场基础上稍作修改的版本, 可以进行粗粒度珠子结构的分子动力学模拟。

本教程涵盖的内容

本教程用来说明如何使用 Mesocite 模块和 MS Martini 力场对研究对象磷脂双分子层进行分子动力学模拟。使用 mesostructure 构建工具搭建初始结构并进行双分子结构的优化。

- 开始
- 建立液态和溶剂分子
- 应用并修改力场
- 创建双分子层结构
- 优化构建的结构
- 模拟并分析结果

3.4.1. 开始

双击桌面上的 **MS Modeling** 图标  以启动程序，或者点击开始/程序/Accelrys **MS Modeling**[版本号]选择 **MS Modeling** 启动程序。


启动画面加载后，会弹出一个对话框，询问是否创建一个新的 project，或者打开一个已有的 project。这里，请选择创建一个新 project。

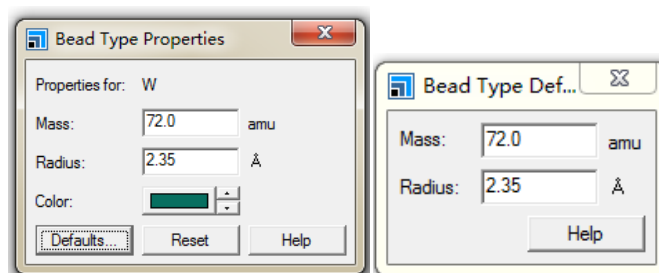
选择 **Create a new project** 并点击 **OK**。在 **New Project** 对话框中输入 **CG bilayer** 作为该 Project 的名称，点击 **Save**。

可以利用 **Build** 菜单中的介观结构构建工具 **Build Mesostructure** 或者在工具栏中显示出它的快捷方式从而构建结构。显示的方法为从标题栏中选择 **View-Toolbar-Mesostructure**。

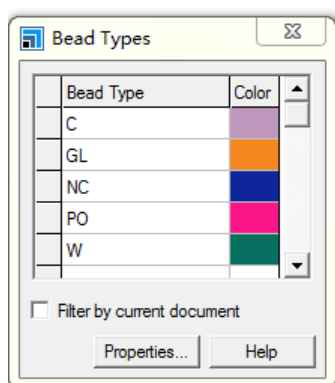
3.4.2. 建立磷脂和溶剂分子模型

首先需要定义构建磷脂和溶剂分子时所使用的珠子的类型。这个练习中将利用与 **Marrink** 等人相同的方式构建，一个珠子近似代表四个重原子，珠子的平均重量为 72 g/mol，半径为 2.35 Å。

在 **Mesostructure** 工具栏里点击 **Bead Types**  按钮打开 **Bead Types** 对话框，点击 **Properties** 按钮出现 **Bead Type Properties** 对话框，点击 **Defaults** 按钮打开 **Bead Type Defaults** 对话框，设置 **Mass** 的数值为 72.0，**Radius** 为 2.35。如下图所示：



然后关闭 **Bead Type Defaults** 和 **Bead Type Properties** 对话框。在 **Bead Types** 对话框中定义新的珠子类型: C、GL、NC、PO 和 W。



关闭对话框。

定义了珠子类型之后，接下来将构建磷脂和溶剂的初始珠子。在 **Mesostructure** 工具栏中点击 **Mesomolecule** 按钮  打开 **Build Mesomolecule** 对话框。

分三个步骤构建磷脂分子的特有构象。首先以 **phosphate** 和 **choline** 首基开始。

定义一个含有一个 **PO** 和一个 **NC** 的重复单元，点击 **Build** 按钮。

接下来向 **phosphate** 官能团中添加两个 **glycerol** 珠子。

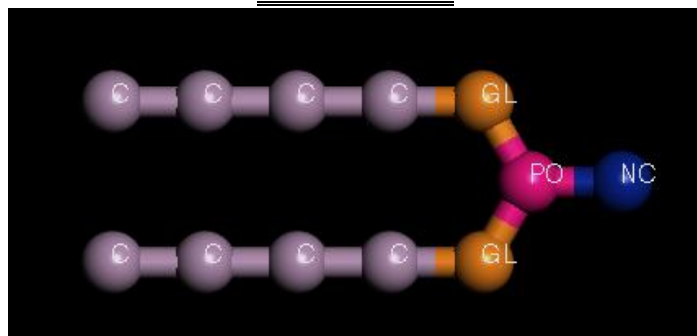
在 **Build Mesomolecule** 对话框中使用 **Delete** 键删除已经存在的珠子类型，重新定义一个含有一个 **GL** 类型珠子的单元，选择刚构建的结构中的 **PO** 珠子，在 **Build Mesomolecule** 对话框中勾选 **Add to branch points** 复选框。单击 **More...** 按钮，打开 **Mesomolecule Branches** 对话框，点选 **Branch from selected beads**，更改 **Number of branches to attach** 为 2。单击 **Build** 按钮。

注意： 可以使用 **Label** 对话框对结构中珠子类型进行标记。

最后，向结构中的每一个 **glycerol** 珠子上添加碳链。为了得到一个合适的初始结构，将会有四个重复碳链添加到结构中，需要将其中的两个删除。

在 **Build Mesomolecule** 对话框中删除已经存在的重复单体，重新定义含有四个重复碳的单体。选择结构中的两个 **GL** 珠子，单击 **Build** 按钮。删除其中的两条碳链，最后得到的结

构如下图所示。



到此，已经构建了初始的 lipid 结构，结构以球棍模型显示，并且标记了珠子类型。

保存这一结构关闭文件。在 Project Explorer 中将结构重命名为 DPPC.xsd。

最后，构建 solvent 分子模型。模型只含有一种珠子类型 W，代表四个水分子。

在 Build Mesomolecule 对话框中删除已经存在的重复单体，重新定义含有 1 个 W 珠子的单体。点击 Build 按钮，关闭对话框。

保存并关闭该结构文件，将其重命名为 solvent.xsd。

3.4.3. 应用并修改力场

在这一教程中，将使用 MS Martini 力场进行所有的计算。MS Martini 是由 [Marrink 等人](#)基于 MARTINI 力场发展的已经进行参数化的力场，可用于研究磷脂双分子层和其它有机基团。对于所有类型的力场，其基本力场的平衡键长设置为 4.7 Å，平衡键角为 180°。对于非线性的键（例如顺式不饱和键），[Marrink 等人](#)将键角定义为 120°，并将这一非线性顺式键角来表征 GL-PO-GL 的键角。然而这一非线性的顺式键角并不包含在 MS 默认的 Martini 力场中，因此需要对力场做细微的修改。

当要对 MS Martini 力场修改时，需要将 MS Martini 调入到 Project.

在主菜单中选择 Modules | Mesocite | Forcefield Manager 打开 Mesocite Forcefield Manager 对话框。选择 MS Martini 并单击  按钮，打开力场，而后关闭该对话框。

保存并关闭力场文件，将其重命名为 MS Martini CIS.off。

首先需要给珠子定义力场类型，以下是在 MARTINI 参数化 DPPC lipid 文件中列出的珠子类型。

BeadTypeName	MS Martini Forcefield Type	Charge
C	C1	0
GL	Na	0
PO	Qa	-1.0
NC	Q0	1.0
W	P4	0

因为在 Mesocite 中没有珠子输入规则，所以需要手动分配珠子的力场类型，需要利用 Properties Explorer 或者 Mesocite 对话框完成这一步骤。接下来首先使用 Mesocite 对话框。

从主菜单中选择 Modules/Mesocite/Calculation。打开 Mesocite Calculation 对话框。

在 Setup 选项中可以设置 task， Energy 选项可以进行力场选择和非键设置。因为要更改力场，所以需要选择引入 Martini 版本，而不是直接使用 Martini 标准版。

在 Energy 选项中的 Forcefield 下拉菜单中选择 Browse...选择刚刚进行重命名的 MS Martini CIS.off.力场。

点击 Forcefield 右边的 More...按钮打开 Mesocite Preparation Options 对话框。

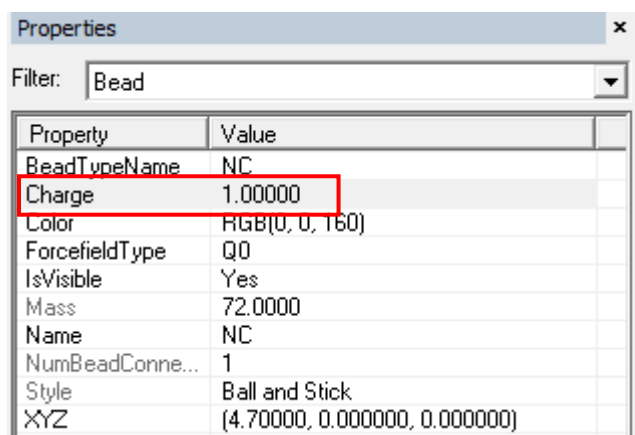
在 Mesocite Preparation Options 对话框中列出了当前所有的力场类型。接下来将要为 lipid 和 solvent 结构中选择的珠子分配力场类型。

打开结构文件 DPPC.xsd 文件，在这个三维结构图中，按住 ALT 键并且双击 C 珠子。则所有的名称为 C 的珠子被选中。

在 Mesocite Preparation Options 的 forcefield types 中选择 C1 并单击 Assign 按钮。重复这一操作，为结构中的 GL、 PO、和 NC 珠子选择如上表所示的珠子类型。

对 NC 和 PO 珠子，还需要进行电荷的分配.可以在 Properties Explorer 或者 Charges 对话框中进行电荷的分配

选择 PO 珠子，在 Properties Explorer 中设置 Charge 为-1.重复这一操作为 NC 珠子分配 Charge 为 1，如下图所示.保存并关闭文件。

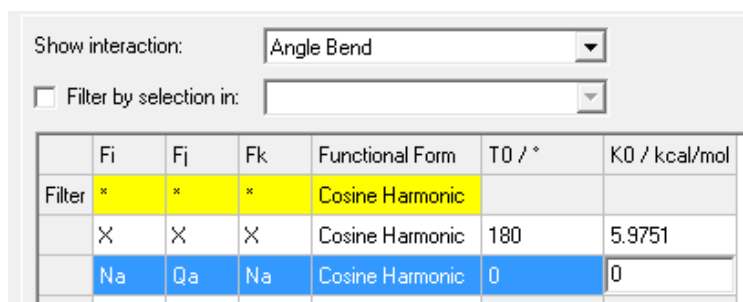


最后，向 solvent 珠子分配 high polarity 的 P4 力场类型

打开 solvent.xsd 结构文件, 在 Mesocite Preparation Options 对话框中选择力场类型为 P4, 单击 Assign 按钮, 关闭对话框, 保存结构并关闭。

现在, 需要通过为 GL-PO-GL 添加一个明确的键角来改变力场, 这一键角对应于力场类型中 Na-Qa-Na 之间的键角。

打开力场文件 MS Martini CIS.off 并选择 Interactions 选项。在 Show interaction 选项的下拉菜单中选择 Angle Bend 选项, 在空白行中设置 Fi 和 Fk 为 Na, 设置 Fj 为 Qa. 将 Functional Form 改为 Cosine Harmonic. 如下图所示:



对于 GL-PO-GL 键角, Marrink 等人使用的平衡键角或者说是 T0 为 120°; 力常数为 force constant 为 10.8 kcal/mol (45 kJ/mol).

设置 T0 为 120, K0 为 10.8, 保存并关闭力场文件。

现在可以利用 Mesostructure Template builder 工具将介观分子构建成块体结构。

3.4.4. 建立双分子层

在这一部分的教程中，将要使用 Mesostructure builder 工具构建包含 bilayer 和 water 体相结构。块体的盒子大小为 $64 \times 64 \times 100 \text{ \AA}$ 。向盒子中添加 DPPC lipid 构建 slab 形式的结构。

使用实验中每个 lipid 的面积计算 slab 的厚度，值为 65 \AA^2 。事实上，在 Martini 中一个 solvent 代表了四个水分子 (Marrink et al.)。首先利用水的密度和摩尔质量确定珠子的体积。

水的密度为 1 g/cm^3 ，摩尔质量为 18 g/mol 。因此一个水分子的体积为 $18/N_{\text{av}} \text{ cm}^3$ ，或者为 $18/N_{\text{av}} 10^{24} \text{ \AA}^3 = 29.9 \text{ \AA}^3$ ，这里 $N_{\text{av}} = 6.02 \times 10^{23}$ 是阿佛加德罗常数。因为每个珠子中包含四个水分子，所以一个珠子的体积为 $4 \times 29.9 = 119.6 \text{ \AA}^3$ 。

下面利用实验中每个 lipid 的面积，确定 lipid 珠子的数目。

Slab 的总面积为 $64 \times 64 = 4096 \text{ \AA}^2$ 。因为每个 lipid 的面积为 65 \AA^2 ，所以在双分子层的每一边均有 $4096/65 = 63$ 个 lipids，共有 $2 \times 63 = 126$ 个 lipids。每一个 lipid 含有 12 个珠子，因此 slab 共含有 $126 \times 12 = 1512$ 个珠子。

利用珠子数和它们的体积，便可以计算 slab 的厚度。

共有 1512 个珠子，每个珠子的体积为 119.6 \AA^3 ，所以总的体积为 $1512 \times 119.6 = 180835 \text{ \AA}^3$ 。因为面积为 4096 \AA^2 ，所以计算的厚度为 $180835/4096 = 44 \text{ \AA}$ 。

现在开始搭建介观模板，从之前体系开始。

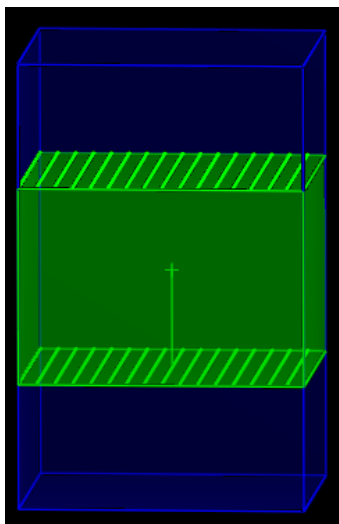
在主菜单中选择 Build/Build Mesostructure/Mesostructure Template 打开 Build Mesostructure Template 对话框，设置 X 和 Y 为 64，Z 为 100。在 Filler 文本框中输入 solvent，单击 Build 按钮。

生成了一个新的 template 文件，此文件包含一个蓝色体系。向这个 template 中添加厚度为 44 \AA 的 slab。

将 Former type 的类型改为 Slab。将厚度值设 44，Orientation 设置为 Along Z。

接下来需要利用 surface packing 向两个表面中堆积 lipid 珠子。

勾选 Enable surface packing 复选框，在 Filler 对话框中输入 lipid，单击 Add 按钮，然后关闭对话框，保存文件。得到的结构如下图所示：



接下来向这个结构中添加介观分子。

在主菜单中选择 Build | Build Mesostructure | Mesostructure 打开 Build Mesostructure 对话框。

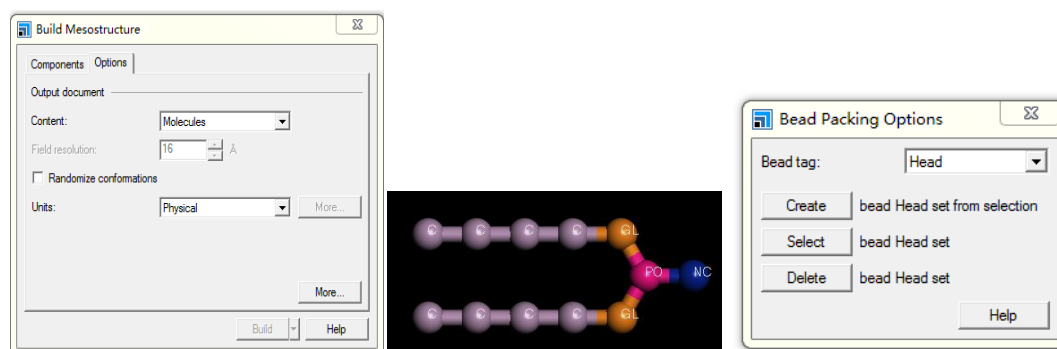
此时需要指定与 fillers 相关联的 components。

在与 solvent filler 相对应的 Mesoscale Molecule 列中选择 solvent.xsd. 在 lipid filler 中选择 DPPC 结构。设置 target Density 为 1 g/cm³。

在 Options 选项中，不勾选 Randomize conformations 复选框。

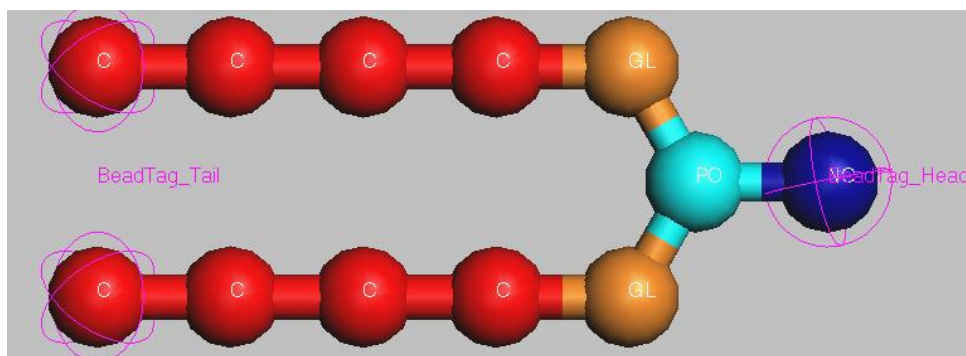
注意：在构建介观结构之前，需要指定 lipid 的头珠子（head bead）和尾珠子（tail bead）以使 lipid 的头 stick to the surface of the slab former.

单击 Build Mesostructure 对话框中的 more 选项，打开 Bead Packing Options 对话框。此时需要让 3D 文件显示的结构为 DPPC.xsd。具体显示如下图所示：



在结构中单击选中 NC 作为 head bead，单击 Bead Packing Options 对话框中的 Create bead Head set from selection 按钮。然后选择结构中的两个尾部终端珠子，将 Bead Packing

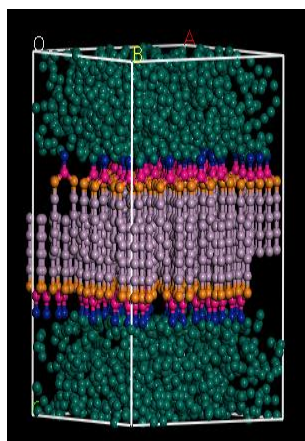
Options 对话框中的 Bead tag 改为 Tail 并单击 Create bead Tail set from selection 按钮, 关闭对话框。已经标记的 DPPC 珠子结构如下图所示:



下面构建介观结构。

激活 template 文件, 在 Build Mesosstructure 对话框中, 单击 Build 按钮, 关闭对话框。

此时生成了一个新的 3D 文件, 结构中含有 solvent 和 lipid 分子且堆积在 template 中不同的区域, 如下图所示:



在 Project Explorer 中, 将此结构重命名为 bilayer.xsd。

在主菜单中选择 File | Save Project, 而后在主菜单中中选择 Window | Close All。

教程进行到这一阶段, 已经构建的初始结构。接下来将要优化平衡结构和 perform a production run.

3.4.5. 优化平衡结构

由 Mesostructure Builder 构建的结构是非常粗糙的，会包含重叠珠子。因此，在对这一结构进行动力学模拟前，需要首先对构建的结构进行优化，以移除过密堆积的现象和结构的初始应力。

进行结构优化最好分两个步骤进行，第一步：保持内部构象为刚性的情况下，优化分子间的作用。第二步：优化所有的自由度。这样做的目的是可以减少引入偏离实际的键长或角度来解决重叠珠子的问题。

打开 Mesocite Calculation 对话框,在 Setup 选项中,将 Task 改为 Geometry Optimization 并单击 More... 按钮打开 Mesocite Geometry Optimization 对话框,勾选 Keep motion groups rigid 复选框。

通过 keeping motion groups rigid,使优化过程中所有运动组中的原子之间的距离是固定的。为使所有的分子为刚性分子,需要为每一个分子定义 motion group。

激活 bilayer.xsd 结构文件,单击 More...选项,打开 Motion Groups 对话框,单击 Assign automatically 按钮,关闭对话框并关闭 Mesocite Geometry Optimization 对话框。

现在可以开始进行初始结构优化。

在 Mesocite Calculation 对话框中,点击 Run 按钮。

优化这一结构可能需要几分钟的时间。优化过程中能量文件是实时更新的,可以观察能量的变化。

打开 bilayer Energies.xcd 文件。

从能量的变化曲线中可以发现,初始结构的能量很高,并呈现快速下降的趋势。这是因为初始构建的结构中重叠的珠子在优化的过程中被逐渐地移除。

结构优化完成后需要进行的下一步工作是进行另一个最小化过程。这一过程没有约束 motion groups,并且对晶胞参数进行优化。

打开第一步结构优化的文件夹 bilayer Mesocite GeomOpt 中的结构文件/bilayer.xsd。

打开 Mesocite Geometry Optimization 对话框,不勾选 Keep motion groups rigid 复选框。勾选 Optimize cell 复选框,点击 Run 按钮。

现在已经利用结构优化移除了主要的重叠。在这一基础上可以进行固定温度和压力的动力学模拟使结构达到进一步的平衡。

激活第二次结构优化文件 bilayer Mesocite GeomOpt/bilayer Mesocite GeomOpt/bilayer.xsd 中的结构文件 bilayer.xsd。在 Setup 选项中将 Task 选为 Dynamics，单击 More...按钮，打开 Mesocite Dynamics 对话框。设置 Time step 为 40 fs，选择 Ensemble 为 NPT。

时间步长 (time step) 40 fs 是 Marrink 等人参数化 MARTINI 力场时使用的 time step。选择 NPT 系综来平衡体系压力和温度。首先利用 Velocity scaling thermostat 来平衡体系温度，而后利用 Andersen barostat 来优化体系的残余应力。Velocity scaling 是非常合适的控温 thermostat，可迅速使整个系统更接近平衡状态

选择 Thermostat 选项，设置 Thermostat 为 Velocity Scale。在 Barostat 选项中设置 Barostat 为 Andersen，关闭对话框。

在 Mesocite Calculation 对话框中点击 Run 按钮

进行动力学计算得到的结构适于进行 production run 并分析结果。

3.4.6. 模拟双层分子并分析结果

最终的 production run 是一个长时间的 NPT dynamics，使用 Nose thermostat 和 Andersen barostat。

激活 bilayer Mesocite Dynamics 文件夹中的 bilayer.xtd。

打开 Mesocite Dynamics 对话框设置 Thermostat 选项为 Nose。在 Dynamics 选项中设置 Frame output every 为 250 steps，关闭对话框。

注意：实际的计算中，需要进行一个更长时间的 production run，通过密度的变化曲线判断是否收敛。

可以重新开始进行计算，以使先前模拟得到的原子速度作为此次模拟的初始速度。当已经进行了速度的平衡计算，重新开始计算可以保证重新利用得到的速度。

在 Mesocite Calculation 对话框中，勾选 Restart 复选框，然后单击 Run 按钮。在出现的 warning 对话框中，单击 Yes 按钮。关闭 Mesocite Calculation 对话框。

从开始到计算完成可能需要几分钟的时间。计算完成后，将关注的目光转向轨迹文件并进行一些分析工作。

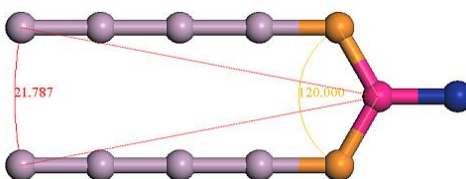
从主菜单上选择 File | Save Project，而后选择 Window | Close All。

下面对结构进行分析。

从分析的结果，会得到 GL-PO-GL 键角和 C-PO-C 键角的角分布的差异。首先，需要编辑 DPPC 分子，添加 GL-PO-GL 和 C-PO-C 角度；需要进行针对轨迹的参数匹配寻找所有的 GL-PO-GL 和 C-PO-C 角，并分析角度分布。

在 bilayer Mesocite Restart 文件夹中打开轨迹文件和初始的 DPPC 结构。

激活 DPPC.xsd 结构文件，按如下图所示定义两个键角，选择 GL-PO-GL 键角。



下面使用参数匹配工具为轨迹文件中的键角创建两个设定：

从主菜单中选择 Edit/Find Patterns 打开 Find Patterns 对话框。在 Pattern document 中选择 DPPC.xsd，同时结构中选择了 GL-PO-GL 键角。将 Match property 设置为 BeadTypeName。激活 bilayer.xtd 结构文件并点击 Find 按钮。

体系中所有的 GL-PO-GL 键角均创建了 Angle monitors，并且都被选定；可以将它们设置为一个 set 以便于选择和之后的分析。

单击 New Sets...按钮，打开 Define New Set 对话框。输入 GLPOGLAngles，单击 OK 按钮。在 bilayer.xtd 结构文件中，取消键角的选择。

现在，可以利用 Find Patterns 工具寻找 C-PO-C 键角并对这些键角创建 set。

回到 DPPC.xsd 并选择 C-PO-C 键角；激活 bilayer.xtd 结构文件，在 Find Patterns 对话框中点击 Find 按钮。

单击 New Sets...按钮，打开 Define New Set 对话框，输入 CPOCAngles 点击 OK 按钮，然后关闭 Find Patterns 对话框。在 bilayer.xtd 结构文件中任意位置单击以取消键角的选择。

通过以上步骤已经创建了包含两个不同键角的两个 sets。接下来可以对键角的分布进行分析。

选择主菜单中的 Modules/Mesocite/Analysis 打开 Mesocite Analysis 对话框。

在分析对话框中可以对轨迹文件进行多种类型的分析工作。在这个例子中，将要分析键角分布。

在 Analysis 列中选择 Angle distribution。在 Sets 下拉菜单中选择 GLPOGLAngles，然后单击 Analyze 按钮。

下一步，在 Sets 下拉菜单中选择 CPOCAngles，然后单击 Analyze 按钮。

进行两次 Analyze 之后将会产生两个不同的图表文件。GL-PO-GL 键角分布的峰值出现在 100°左右，对于 C-PO-C 键角，在 10°到 80°之间出现一个展宽的峰。这表明尾部角度相比约束的头部来说具有更大的灵活性。

此教程结束

参考文献

S.J. Marrink, H.J. Risselada, S. Yefimov, D.P. Tieleman, A.H. de Vries., "The MARTINI forcefield: coarse grained model for biomolecular simulations.", J. Phys. Chem. B, 111:7812-7824, 2007.

4. Sorption 模块的使用

Sorption 提供了一种途径来预测吸附过程中多种基本性质，比如吸附等温线和 Henry 常数，这对研究分离现象是必需的。并且，使用者还可以构建模型在分子水平上对吸附性质作出合理解释。例如，孔径尺寸、分子大小和酸性密度是如何影响分子筛分离分子的能力的。传统的实验表征方法要求根据测量到的各种物理量进行合成；而结合模拟则会使优化系统的时间大大减少，同时实验结果还可以反过来用来指导合理的设计。

4.1. 采用 Sorption 模块预测 CH₄ 在沸石分子筛 MFI 中的吸附

本节介绍如何使用 sorption 计算分子在沸石分子筛内吸附的载荷曲线。涉及到的模块有 Materials Visualizer、sorption。相关背景如下：

Sorption 被用来模拟吸附物（客体分子）小分子在有孔的 3D 多孔构架（主体分子）中的吸附，这些框架主要是一些多孔的无机结构，如沸石类、磷酸铝类，这些材料的行为特征在催化分离领域具有重要的应用价值。Sorption 是为实验科学和计算化学设置的模块，输出分析特征，如自动计算和显示等温线，使得与吸附数据直接比较更为容易。

a) 开始

打开 New Project 对话框，输入 CH₄ MFI 作为 project 的名称，然后点击 OK 按钮。一个新的名为 CH₄_MFI 的任务将会显示在任务工具栏中，下面将要输入需要的结构。

从菜单栏中选择 File | Import... 点击 Import 按钮打开 Import Document 对话框，选择 Structures/organics 然后选择 methane.msi，最后点击 Open 按钮。


同理选择 Structures/zeolites 然后选择 MFI.msi 点击 Open 按钮。

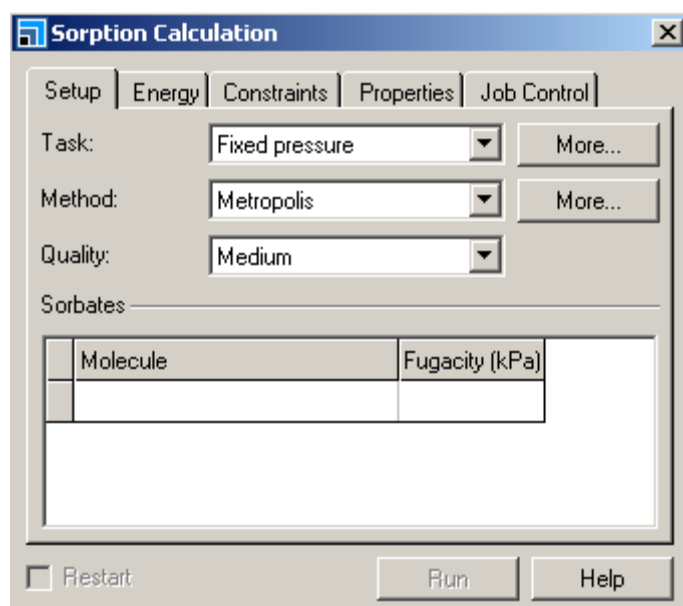
吸附计算要求 P1 晶体结构（没有对称性），因为客体分子的插入将会打破任意对称性。因此需要将 MFI 改为 P1。

确保 MFI.xsd 是活性文件，选择 Build | Symmetry | Make P1。

b) 设置计算参数

下面需要设置计算参数。

点击 Sorption 工具按钮  选择 Calculation，将会打开 Sorption Calculation 对话框。



选择 Adsorption isotherm 作为 Task 和 Metropolis 方法，设置 Quality 为 Coarse。在 Sorbates 部分，点击 molecular 选择 methane.xsd。

注意：Coarse 选项会使得这次计算很快，更好的统计结果需要设定为 Medium 或者 Fine。

需要设置最高和最低的逸出压（fugacities），计算将会在这个设定范围内以一定间隔来采点。本例中采用了一个低的 fugacity 为 1 atm (101.325 kPa) 和一个高的 fugacity 为 10 atm (1013.25 kPa)。

点击吸附物格子的第一个空白栏键入 101.33 kPa 并在其后空白栏中键入 1013 kPa。点击 Task 的 More...按钮，打开 Sorption Isotherm 对话框。设置 Fugacity 步数为 9 并选上 Logarithmic，温度保证为 298 K，关闭对话框。

在 Energy 栏中选择 COMPASS 力场，设置 Charges 为 Forcefield assigned，设置 Quality 为 Medium，确保 Ewald & Group 为 Electrostatic 加和方法，而 van der Waals 加和方法设置为 Atom based。

最后，确保计算的特征被选上。

在 Properties 栏中，确保选上了 Energy distribution，Density field 和 Energy field。设置 Sample interval 为 50，设置 Grid resolution 为 Medium，Grid interval 自动会变为 0.4 Å。

c) 开始计算

在 Job Control 任务栏 Gateway location 中选择适当的路径。点击 Run 按钮关闭对话框。将会生成一个名为 MFI Sorption Isotherm 的新的文件夹。在计算过程中，图表和文本文件将会不断的更新，计算大约花费 5-10 分钟，这决定于电脑 CPU 的速度。

Sorption 将会在 101 kPa-1013 kPa 范围内执行 10 个不同的 fugacity 值的固定压力的计算。

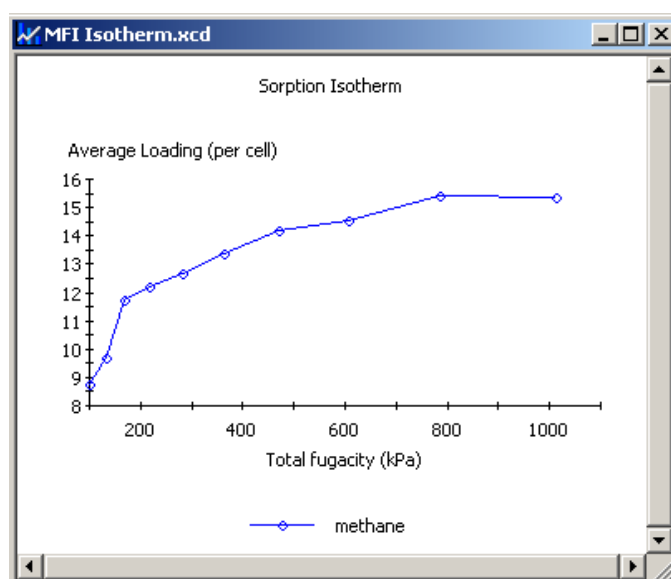
- MFI Etotol.xcd 显示每一 MC 模拟的能量值，总能量和其组分的值均会被显现出来。
- MFI Energy.xcd 显示了能量分布图。
- MFI Loading.xcd 显示了瞬时载荷和平均载荷(每单位元胞内的分子数)。

当设置了足够的 MC 步数时，上述每一个曲线图均会收敛于某一个最终值。当每一步的步数执行完后，程序将会自动进行下一个 fugacity 计算。

注意：Status.txt, MFI Energy.xcd, MFI Etotol.xcd, MFI Loading.xcd 和 MFI.xsd 等临时文件仅与模拟时间有关。当模拟结束后，他们可被忽略。输出文件 MFI.txt, MFI.std 和 MFI Isotherm.xcd 包括了吸附模拟的最终结果。

d) 结果分析

选择 MFI Sorption Isotherm 文件夹中的 MFI Isotherm.xcd。



本教程中吸附等温线并不平滑，主要是因为采用 coarse 设置。采用 Fine 设置后，将会产生一个更加平滑和实际的等温线。

注意：由于 MC 计算结果的偶然性，你计算的结果有可能与本教程中的结果不是非常一致，但是它们的精度类似。

吸附等温线显示了分子在每单位元胞、每个 fugacity 的吸附。在一个典型例子中，曲线将会达到平衡载荷，然后没有分子在吸附在上面，达到饱和吸附。

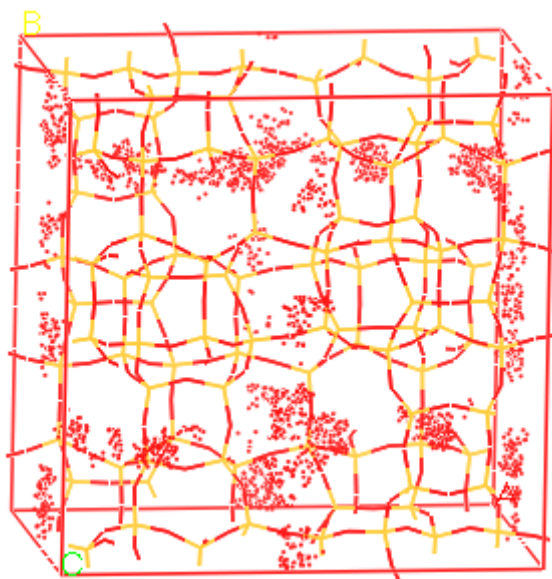
提示：MFI.xsd 的 3D 原子文件为最后 fugacity 的模拟结果。

下面检查密度和能量场。

双击 MFI.std study table document。

载荷曲线上每一个间隔的总能量、fugacity 和能量组分在 study table 文件中均可以看到。

双击第三行中的结构 MFI structure 3。 显示的细节将会与下面显示的图类似。



红色部分为 CH_4 分子在 MFI 格子框架中的密度分布。表现在格子上的密度分布的分辨率为 0.4 \AA 。不管计算模拟的步数是多少，数据显示的总额将会恒定。

提示：可以通过在 Properties 栏中设定一个不同的样品间隔来改变格子分辨率。下面通过改变 volumetric 来使得更好显示。

选择 View/Toolbars/Volume Visualization, 打开 Volume Visualization 工具栏。

在显示细节中存在两个细节，一个 density field 和一个 energy field., 先选择密度场。

点击 Volume Visualization 工具栏  中的 Volumetric Selection 按钮, 打开 Volumetric Selection 对话框, 确定选择了 methane-Density。

现在可以改变区域的显示方式。

右击 MFI structure 3 打开 Display Style 对话框。在 Field 栏中 Coloring 部分选择 Color by field values。

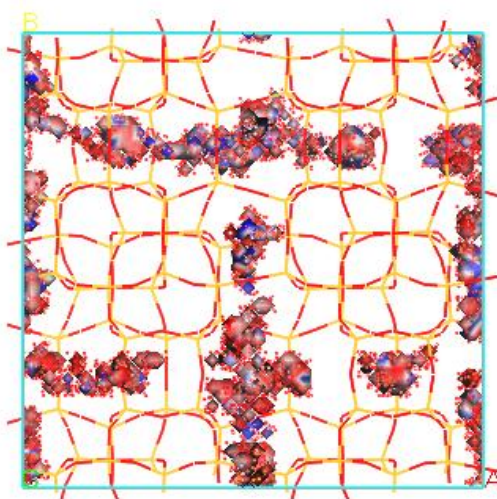
这个 field changes 将会从同一个红色转变为一系类代表不同亮度值的颜色。

注意：看数值与每种颜色的关系，选择 Volume Visualization 工具栏中 Color Maps 按钮 。

现在可以产生一个结合能量和密度分布信息的显示方式。

选择 display style 对话框中 Field 栏中的 Display Style 为 empty。点击 Volume Visualization 工具栏中的 Create Isosurfaces 按钮 , 打开 Choose Fields To Isosurface 对话框, 选择 methane-Density of MFI, 然后点击 OK 产生一个等密度面。当这个 isosurface 出现的话, 点击它一次选中它。在 Display Style 对话框的 Isosurface 栏中, 将 Isovalue 设为 0.02, 在 Mapped field 中选择 methane-Potential of MFI。

现在创建了一个连续密度表面并通过势能给其上色。在这个显示中，深蓝区域有一个最低能量，深红区域能量最高可以用这种方法寻找在多空体系中最合适的束缚位置。



本教程结束。