

高分子材料 案例合集

Polymer materials



MedeA 在 高分子材料中的应用

有机材料密度、内聚能、汽化热的分子动力学研究

1. 研究背景

高分子有机材料广泛应用在我们生活中的各个领域，比如玻璃，塑料，胶水等，其形态和性质也会各不相同。因此，能够准确预测有机材料的各种理化性质一直受到关注。其中，简单烃类化合物常被作为溶剂、燃料等方面应用，实验数据较为完善，因此特别适合用于验证模拟方法的可靠性。模拟技术经验表明，烃类化合物的模拟精确度在一定程度上也代表了相关有机体系的精确度。

分子动力学基于牛顿力学的计算原理，计算各原子的受力后，对牛顿方程进行积分，从而得到体系性质随时间变化的过程，是基于原子尺度的模拟计算。在分子动力学中，用于计算体系能量和力的函数形式称为力场，力场的精度决定了性质模拟的精确度。采用合适的力场，分子动力学模拟就能够得到高精度的结果。通常来说，模拟与实验的结果吻合度相当高，常在 1% 以内。现代的有机物力场几乎覆盖了所有常见分子体系，并具有高度的适用性。本案例以直链烃化合物为例，详细介绍了的有机液体模型构建、分子动力学计算过程以及详细的结果分析。

2. 有机材料模型

在本案例中，作者通过 **MedeA-Polymer Builder** 建模工具，从标准重复单元结构数据库中选择了烃类化合物单体（图 1 (a)）。然后，通过 **MedeA-Amorphous Materials Builder** 建模工具创建了凝聚态高分子模型（图 1 (b)）。

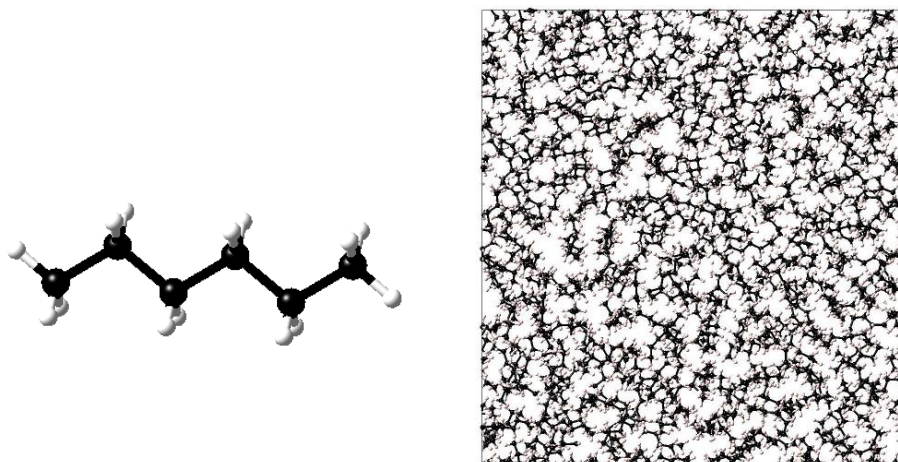


图 1 (a) 烃类化合物单体结构 (b) 聚合物模型结构



3. 选择力场

采用 **MedeA-LAMMPS** 提供的力场，可以确定高分子聚合物的原子类型和电荷类型。其中，力场原子类型可以根据标准模板自动指定。**MedeA-LAMMPS** 免费提供了多种广泛使用的力场。本案例使用的适用于有机烃类物质的 PCFF+力场是在 PCFF 力场基础上进行了精修，所用方法与早期开发的 COMPASS 力场类似。

4. 模拟过程以及计算参数选择

通过 **MedeA-Polymer Builder** 构造出的正己烷聚合物的模型，可以用 **MedeA-LAMMPS** 进行 NPT 系综下的分子动力学计算。在计算过程中，作者评估了不同性质计算对模型大小和模拟时长的敏感性，然后再确定了最佳模拟体系大小和时长。图 2 中，MedeA 提供的 Flowchart 流程图功能，极大地方便了分子动力学模拟的过程。随后，作者使用相同方法研究从正戊烷到正二十烷所有直链烃的分子动力学过程。

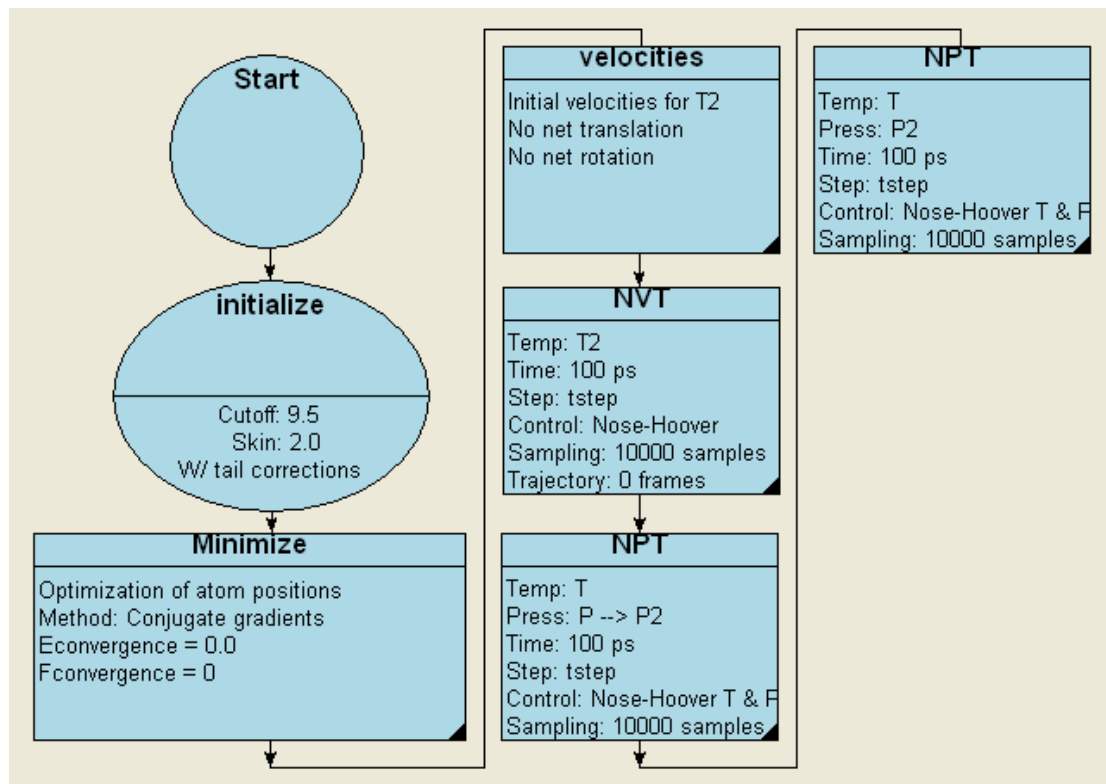


图 2. MedeA-LAMMPS 模拟凝聚相烃类化合物的流程图

第一个 NPT 步骤在 100 ps 时间内，外压从高压减小至设定压力 P2，第二个 NPT 步骤则将压力恒定在 P2 = 1 atm 下

图 3 给出了正己烷密度随体系大小 (a) 和模拟时长 (b) 的变化关系，不确定度可以由模拟过程的涨落给出。很明显，对于正己烷来说，包含 216 个分子的模型和 200 ps 的时长能够很好地描述体系的密度这一性质。经验表明，对于绝大多数体系来说，3500 个原子的体系大小与 200 ps 的 NPT 时长可以给出足够好的结果。实验上正己烷在 298.15K 下的密度是 0.6548 g/cm³，模拟结果得到 0.6547 g/cm³，模拟值仅比实验值低 0.02%。

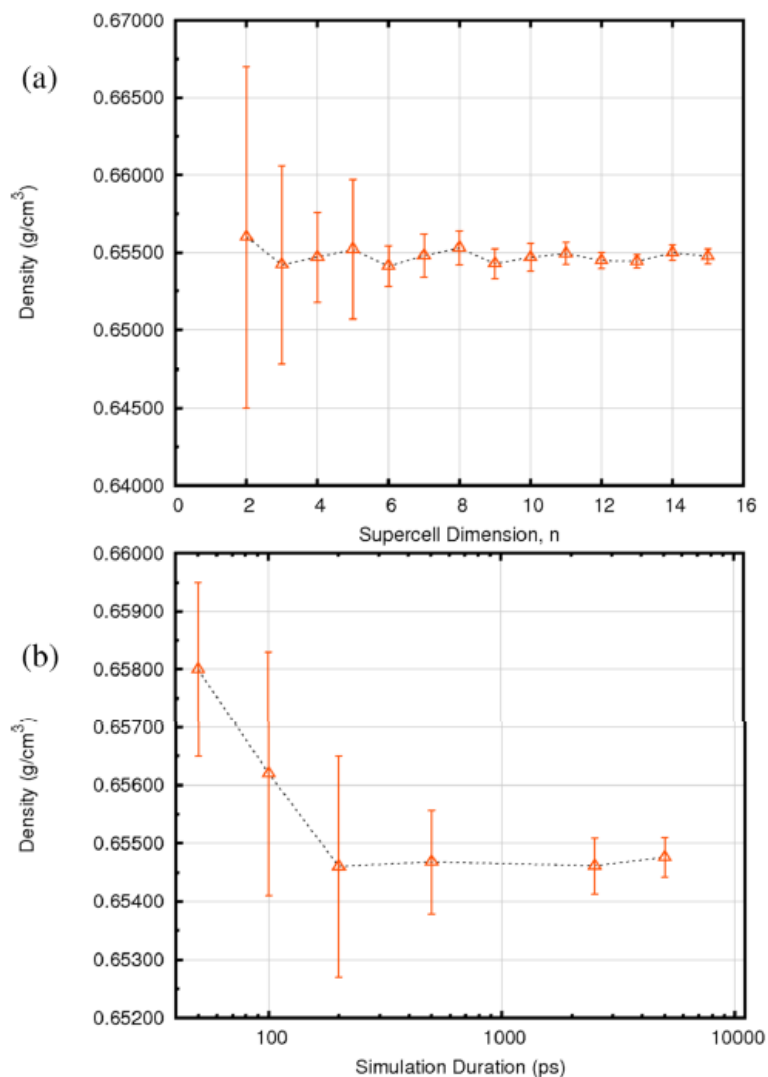


图 3 正己烷密度的计算结果 (25 °C, 1 atm) 随 (a) 体系大小 (分子数为 n) (b) 模拟时长 (ps) 对于正己烷, 216 个分子 (n=6)、200ps 时长即可得到收敛结果

5. 烃类性质计算

采用 **MedeA-LAMMPS** 的流程图方法可以计算气体、液体、固体的分子动力学过程。MedeA 中的流程图可保存, 可重复使用, 这便于将一套完整、类似的模拟过程应用与不同的体系。表 1 为不同碳数的烷烃在 25 °C、1atm 下的密度 (ρ)、内聚能密度 (CED) 和气化热数值 (ΔH_{vap})。PCFF+力场给出的密度数据相对实验值的偏差在 0.5% 以内; 表 1 中也列出了内聚能密度 (CED), 实验上的气化热与内聚能密度密切相关, 使用 PCFF+力场的计算数据与实验值偏差小于 1%。PCFF+给出密度和气化热的平均绝对误差分别为 0.23% 和 0.28%, 使用 PCFF+比 COMPASS 力场得到了更准确的结果。



Material	ρ expt. (g/cm ³)	ΔH_{vap} expt. (kJ/mol)	PCFF+					COMPASS				
			ρ calc. (g/cm ³)	$\Delta\rho$ %	CED calc. (J/cm ³)	ΔH_{vap} calc. kJ/mol	$\Delta\Delta H_{\text{vap}}$ %	ρ calc. (g/cm ³)	$\Delta\rho$ %	CED calc. (J/cm ³)	ΔH_{vap} calc. kJ/mol	$\Delta\Delta H_{\text{vap}}$ %
C ₅ H ₁₂	0.6214	26.75	0.6207	-0.12%	208.1	26.7	-0.32%	0.6121	-1.50%	198.4	25.9	-3.29%
C ₆ H ₁₄	0.6548	31.73	0.6547	-0.02	221.9	31.7	-0.13	0.6481	-1.02	215.4	31.1	-1.94
C ₇ H ₁₆	0.6795	36.66	0.6796	0.01	231.8	36.7	-0.02	0.6745	-0.73	227.7	36.3	-0.96
C ₈ H ₁₈	0.6985	41.53	0.6987	0.03	239.2	41.6	0.15	0.6943	-0.60	237.0	41.5	-0.14
C ₉ H ₂₀	0.7138	46.43	0.7144	0.09	245.4	46.5	0.24	0.7102	-0.50	244.5	46.6	0.42
C ₁₀ H ₂₂	0.7263	51.39	0.7273	0.14	250.1	51.4	0.05	0.7228	-0.47	250.0	51.7	0.58
C ₁₁ H ₂₄	0.7366	56.43	0.7380	0.20	255.1	56.5	0.15	0.7351	-0.20	257.2	57.2	1.29
C ₁₂ H ₂₆	0.7452	61.51	0.7476	0.33	259.5	61.6	0.14	0.7442	-0.13	262.1	62.5	1.56
C ₁₃ H ₂₈	0.7528	66.43	0.7549	0.28	262.5	66.6	0.23	0.7518	-0.13	265.9	67.7	1.88
C ₁₄ H ₃₀	0.7593	71.30	0.7618	0.33	265.6	71.7	0.49	0.7591	-0.03	269.8	73.0	2.36
C ₁₅ H ₃₂	0.7650	76.11	0.7672	0.29	267.8	76.6	0.66	0.7650	0.00	273.0	78.3	2.84
C ₁₆ H ₃₄	0.7700	81.38	0.7724	0.32	269.6	81.5	0.17	0.7715	0.19	276.8	83.7	2.89
C ₁₇ H ₃₆	0.7745	86.02	0.7778	0.43	272.7	86.8	0.89	0.7749	0.06	278.2	88.8	3.23
C ₁₈ H ₃₈	0.7785*	-	0.7810	0.32	273.7	91.7	-	0.7787	0.03	280.1	94.0	-
C ₁₉ H ₄₀	0.7821*	-	0.7853	0.41	275.7	96.7	-	0.7824	0.04	281.9	99.2	-
C ₂₀ H ₄₂	0.7853*	-	0.7884	0.39	276.6	101.6	-	0.7850	-0.04	282.9	104.3	-
Mean Absolute Error			0.23%			0.28%			0.36%			1.80%

表 1 计算得到的烷烃在 25 °C、1atm 下的密度 (ρ)、内聚能密度和汽化热。
 $\Delta\rho\%$ 和 $\Delta\Delta H_{\text{vap}}\%$ 为实验和计算值的偏差。

表 1 的结果显示烃类化合物的性质计算可以得到与实验数值吻合的密度、内聚能密度和汽化热。很多其他理化性质例如热导率、粘度、密度随压力的变化函数等也可以得到，而且模拟得到的结果与实验符合得很好。此外，小分子（少于 15 个碳原子）扩散性质也可以用类似方法得到，相应的自扩散系数可以直接用分子动力学方法给出。分子模拟在材料性质预测上的成功结果有效地帮助了实验上对各种材料的初步虚拟筛选，从而加快实验上的材料合成。

6. 总结与展望

通过分子动力学，可以有效地进行高分子有机材料的性质模拟。分子动力学过程轨迹通常在纳秒尺度，因此常常用于模拟缓慢的动态过程，例如高分子体系以及大分子体系的扩散等，难度较大，而且研究体系的大小也通常限制在几千个原子之内。然而，随着计算性能的提升，对于体系尺度的限制也在被逐步打破。**MedeA-LAMMPS** 可以很方便的进行大规模的并行计算，随着超级计算机的发展，分子动力学模拟的时间尺度逐渐进入微秒级别，体系大小也进入上百万个乃至几十亿个原子。事实上，只要采用合理的方法和足够的计算资源，分子动力学在预测与研究有机材料的性质等方面将会起到越来越重要的作用！

参考文献：（对应标准案例-16）

- H. Sun, S. J. Mumby, J.R. Maple, A. T. Hagler, J. Phys. Chem. 99, 5873 (1995)
- H. Sun and D. Rigby, Spectrochimica Acta A153, 1301 (1997)
- D. Rigby, H. Sun, B.E. Eichinger, Polymer International 44, 311 (1997)



H. Sun, J. Phys. Chem. B102, 7338 (1998)

H. Sun, P. Ren, J.R. Fried, Comput. Theor. Polymer Sci. 8, 229 (1998)

S. Plimpton J. Comp. Phys. 117, 1 (1995); LAMMPS 官网: <http://lammps.sandia.gov/>

F. Abraham., R. Walkup., H. Gao., M. Duchaineau., T. D. De La Rubia., M. Seager. Proc. Natl. Acad. Sci. 99, 5783 (2002)

M.L. Klein, W. Shinoda, Science 321, 798 (2008)

使用 MedeA 模块:

- **Welcome to MedeA Bundle**
- **MedeA-Amorphous Materials Builder**
- **MedeA-LAMMPS**
- **MedeA-LAMMPS-CED**



MedeA 在 高分子材料中的应用

用 MedeA 对分子性质进行高通量的计算： PM7 预测有机分子的振动频率、理想气体熵、热容和吉布斯自由能

1. 研究背景

预测大分子的物理化学性质具有很高的工业价值，但其仍是一项很大的挑战。使用量子化学方法可以确定理想气体的非常精确的热力学性质，包括可以计算流体的热力学性质，蒸汽压力，溶剂化热容量，溶解能，以及确定气相反应的化学反应能量和动力学参数等等。在该文章中，使用密度泛函理论（DFT）和半经验（SE）方法对 795 个有机分子的热力学性质进行计算，以及对实验和参考 DFT 数据执行的结果的详细统计分析。

2. 建模及计算方法

在本案例中，作者利用 **Welcome to MedeA Bundle** 的简化分子线性输入规范（**SMILES**）构建分子结构，再用 **MedeA-MOPAC** 模块中的半经验 PM7 的方法对分子进行结构优化，所有的振动频率和计算的热力学性质利用 **MedeA-MOPAC** 在刚性转子谐波近似中实现的

3. 计算结果与讨论

作者通过 **MedeA-MOPAC** 模块对 52 个有机分子的振动频率计算并且和实验值进行比较（图 1），从图 1 可以看出在 2500cm^{-1} 以下的振动频率的计算值和实验值拟合的非常理想。

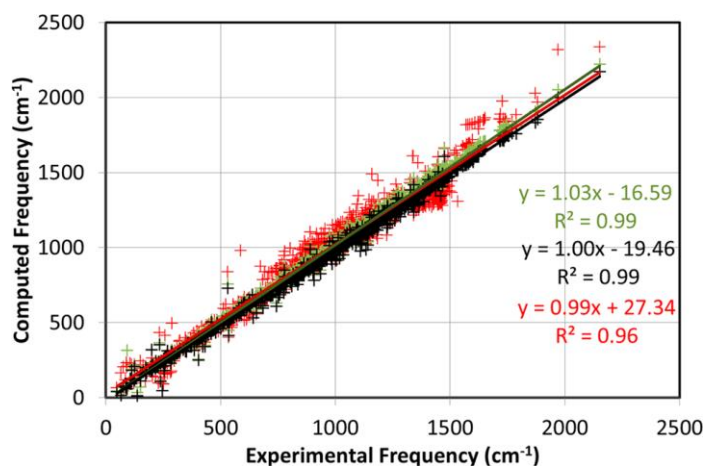


图1 对于52个有机分子在 2500cm^{-1} 以下振动频率的计算值和实验值的对比((绿色: B3LYP/TZVP, 黑色: BP86/TZVP, 红色: PM7))

为了更好的评估计算值和实验值的分布偏差，作者通过 **MedeA-MOPAC** 模块计算出的平均相对误差（ARDs）和均方根误差（RMSD）进行结果的说明，结果可见表 1。从表 1 中我们可以看出来，相比于实验数据，PM7 的振动频率的 RMSD 的改变并不大。PM7（U）和 PM7（S）在低频和高频处具有相当的 RMSD。在高频区，PM7（s）的 RMSD 比



DFT 方法的大约 4.5，并且略差于 PM7 (U)。

表 1: 对于 52 个有机分子的计算值和实验值对比的 ARD 和 RMSD

method	$\nu < 2500 \text{ cm}^{-1}$		$\nu > 2500 \text{ cm}^{-1}$	
	ARD	RMSD	ARD	RMSD
B3LYP/TZVP	1.6	11.3	4.1	1.1
BP86/TZVP	-2.2	8.0	1.9	1.1
PM7(U)	3.0	16.3	-9.9	3.4
PM7(S)	0.0	15.0	0.0	4.9

^aSet 2. In %.

为了核查 PM7 方法是否可以扩展到其他分子，作者通过 **MedeA-MOPAC** 模块评估了 795 个有机分子的振动频率，其结果可见图 2。相比于 BP86/TZVP, B3LYP/TZVP 和 PM7(S) 的 ARD (RMSD) 分别是 0.7(5.0) % 和 1.2(12.1) %。

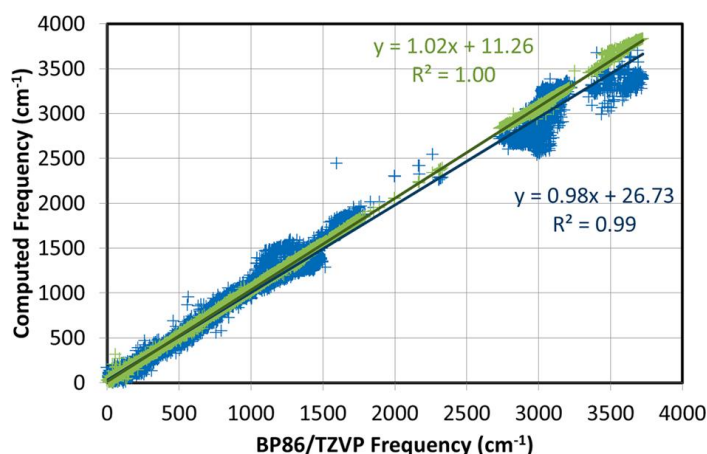


图 2 对于 795 个有机分子，与 BP86/TZVP 相比，计算值（绿色：B3LYP/TZVP、蓝色：PM7(S)）的振动频率的误差

图 3 列出了与实验值相比较，**MedeA-MOPAC** 模块计算 160 个有机分子的四种方法计算的结构优化和频率分析中获得的 C_p 值误差偏离。从图中可以看出，在大于 300K 时，不同方法的 RMSD 都小于 1%，在低于 300K 的时候，误差在 2%—4%之间。

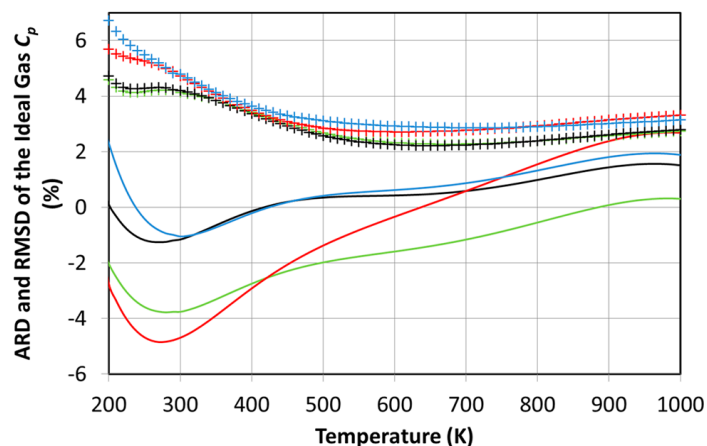


图 3 对于 160 个有机化合物的理想气体的恒压热容 C_p 的实验值和计算值（绿色 B3LYP/TZVP, 黑色 BP86/TZVP、红色 PM7(U)、蓝色 PM7 (S)）的 ARD(实线)以及 RMSD (交叉)



对于 795 个有机分子的熵值的比较可见图 4 (MedeA-MOPAC 模块), 图中呈现的是 DFT (B3LYP 绿色)、半经验 (PM7 (U) 红色和 PM7 (S) 在蓝色) 与 BP86 / TZVP 的比較的 ARD (实线) 和 RMSD (交叉), 由图可知, 从 200K 到 1000K , PM7 (U) 的 RMSD 从 7%降低到 5%, PM7(S)的 RMSD 会比 PM7 (U) 小 1%左右。

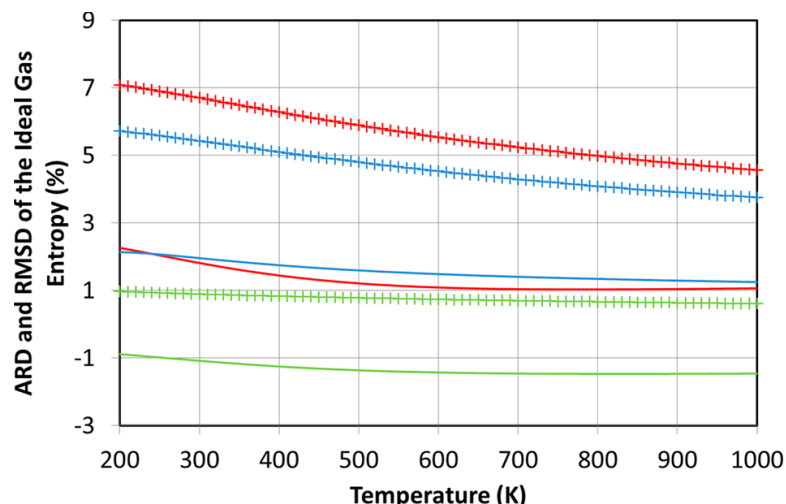


图 4 对于 795 有机分子的理想气体熵, DFT (B3LYP 绿色) 和半经验 (PM7 (U) 红色和 PM7 (S) 在蓝色) 与 BP86 / TZVP 的比較的 ARD (实线) 和 RMSD (交叉)

作者利用 MedeA-MOPAC 模块计算了在 200K 到 1000K 的 795 个有机分子的吉布斯自由能的比较 (图 5), 由图可知, PM7(S) 和 PM7(U)的 RMSD 较小, 在 200K 到 1000K 之间, PM7 (s) 的计算结果较 PM7 (U) 都小一点。另外, 想对于 BP86/TZVP 来说, 在 200K—1000K 时, PM7 半经验方法的 ARD 大概从 -5 kJ mol^{-1} 到 -12 kJ mol^{-1} 。

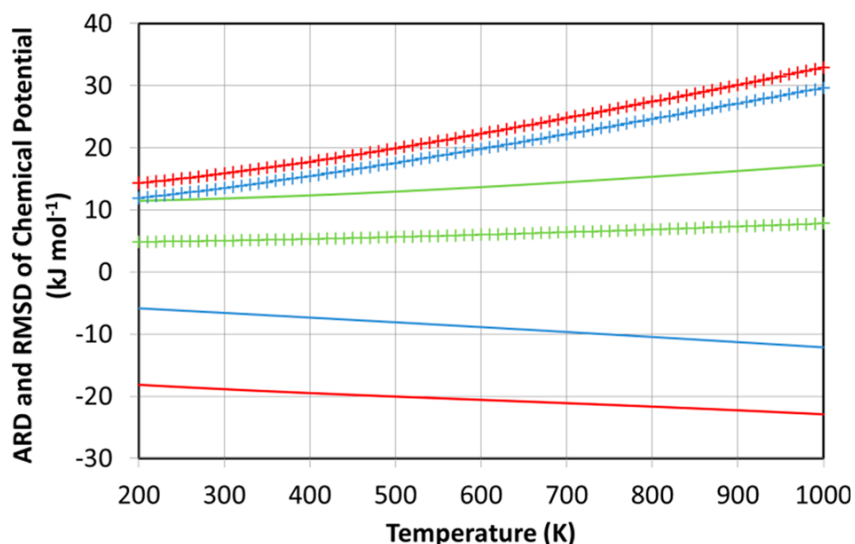


图 5 对于 795 有机分子的吉布斯自由能, DFT (B3LYP 绿色) 和半经验 (PM7 (U) 红色和 PM7 (S) 在蓝色) 与 BP86 / TZVP 的比較的 ARD (实线) 和 RMSD (交叉)



4. 总结与展望

在本篇文献中，作者为了验证 **MedeA-MOPAC** 中的 PM7 半经验的方法的准确性，将其和实验值以及 DFT 的计算值进行对比。利用 PM7 计算 795 有机分子在 200 K 和 1000 K 之间振动频率和热力学性质即零点能量和理想气体恒压热容，并进行了结果的统计分析。然后对熵值进行计算，发现在 300K 到 1000K 时，PM7 的误差 (RMSD) 是 4% 到 5% 之间。就吉布斯自由能而言，在 300K 和 1000K 时，PM7 和 DFT 计算值相比，RMSD 分别是 15 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 30 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

5. 参考文献：（对应标准案例-25）

Rozanska X, Stewart J J P, Ungerer P, et al. High-throughput calculations of molecular properties in the MedeA environment: Accuracy of PM7 in predicting vibrational frequencies, ideal gas entropies, heat capacities, and Gibbs free energies of organic molecules[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2014, 59(10): 3136-3143.

使用 MedeA 模块:

- **Welcome to MedeA Bundle**
- **MedeA-MOPAC**



MedeA 在 高分子材料之重油体系中的应用

重油体系黏度特性的分子动力学研究

1. 研究背景

润滑油基础油被广泛应用于机械加工领域，其化学成分包括高沸点、高分子量烃类和非烃类混合物，分子中碳原子数量一般在 20-40 之间。这些重质液体对于核燃料循环设施至关重要，可能会影响当地的中性环境。此外，分子结构的变化会影响重油的动态特性，使建模过程具有挑战性。在这项工作中，作者构建了特殊的石蜡油分子模型，使用 **MedeA-LAMMPS** 材料设计平台构建了分子集合，并计算了体系的静态和动态性质(密度，粘度，粘度指数以及扩散系数)。

2. 结果与讨论

2.1. 模型构建

如图 1 (a)(b)所示，作者利用 **Amorphous Materials Builder** 模块，将四种类型的烷烃分子链按其 在重油中的真实比例分布构建了重油体系的超胞模型。

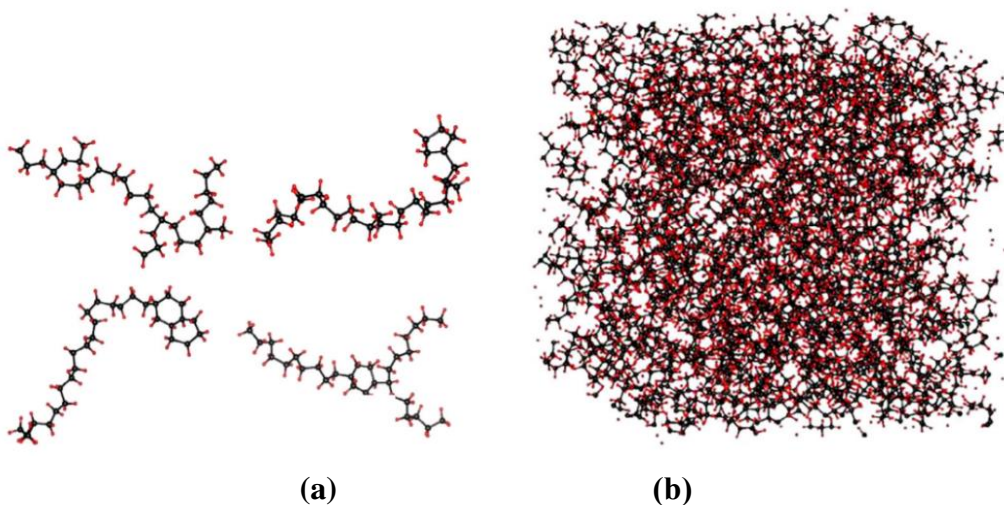


图 1 (a) 四种烷烃分子链(顺时针): 线性支链烷烃、环烷烃、芳香烷烃和二环烷烃; (b) 重油体系的超胞模型

2.2. 力场选择

作者选用了专门描述有机小分子以及聚合物运动的 COMPASS 力场来研究重油体的分子动力学过程。通过 **Forcefield—Read/Choose** 将力场导入并匹配到结构中。如图 2 所示，为在 COMPASS 力场中描述有机分子骨架振动的各种键合相互作用，包括键伸缩振动能、键角振动能、二面角扭转能以及面外振动能。

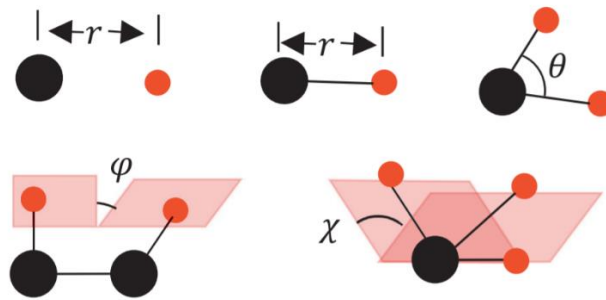


图2 COMPASS 力场中的相互作用能项

2.3. 平衡模拟

作者将构建好的重油体系超胞模型在 313K 温度下做 NPT 系综模拟，如图 3 所示，在 400ps 后，体系的温度、压力以及能量到基本收敛，到达平衡状态。如表示 1 所示，体系在温度 293K 的平衡密度为 0.86g/cm^3 ，与实验值的误差在 5% 以内。

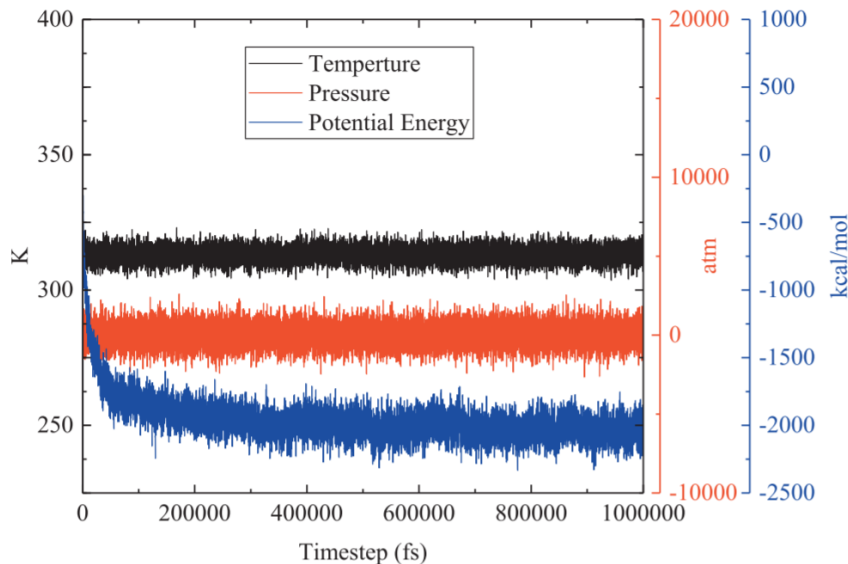


图3 重油体系在 313K 下的 NPT 平衡模拟

表 1 体系的平衡密度

Table 1

Density comparison.

Property	Target Value ChevronTexaco Canopus® 19 (2018)	This Work
Density (293 K) [g/cm^3]	0.86	0.829 ± 0.004

2.4. 非平衡模拟

作者通过平衡模拟得到了体系的静态性质(密度)，对于体系动态性质(粘度)的计算，作者使用了非平衡模拟方法，在体系中施加了剪切应力用于计算各种流体运输性质。如图 4 所示，体系被施加恒定的剪切应变速率，在 **MedeA-LAMMPS-**



Viscosity 模块中利用随时间变化的剪切应力来计算粘度。粘度由公式(1)给出。

$$\eta = \frac{-\tau}{\dot{\gamma}} \left(\frac{1}{\rho} \right) \quad (1)$$

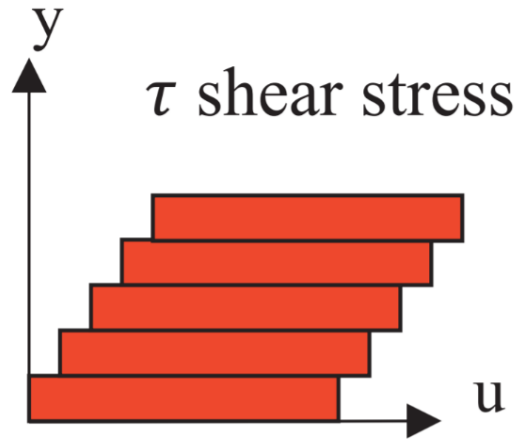


图 4 体系对剪切应力 τ 的响应, u 为剪切速率, y 为层的垂直方向。

如图 5(a)所示, 利用上述方法, 作者得到了 313K 和 373K 温度下粘度随剪切速率的变化关系。并通过粘度-剪切速率曲线外推得到零剪切粘度(外推线与 y 轴的交点截距), 表明温度升高会降低重油体系的粘度大小。如图 5(b)所示, 将 313K 和 373K 温度下计算的粘度与实验值对比, 并分析了误差, 发现误差在 10% 以内。表明这种非平衡方法计算粘度的鲁棒性。

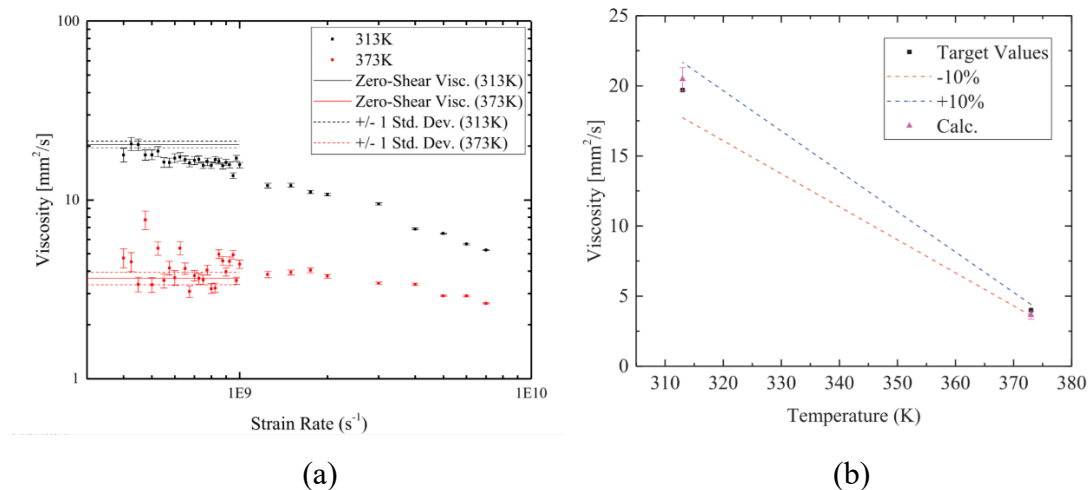


图 5 (a) 313K 和 373K 下重油体系的粘度随剪切速率的变化图; (b) 313K 和 373K 温度下粘度计算值与实验值对比的误差分析

如图 6 所示, 作者最后利用 **MedeA-LAMMPS-Diffusion** 模块, 通过计算两个氢离子均方位移(MSD)研究了氢气分子在重油体系以及水中的扩散行为, 得到了氢气分别在重油体系和水中的扩散系数, 见表 2。可以看出氢气在水中的扩散系数比在重油中的扩散系数高两个数量级。与粘度计算的结果一致。

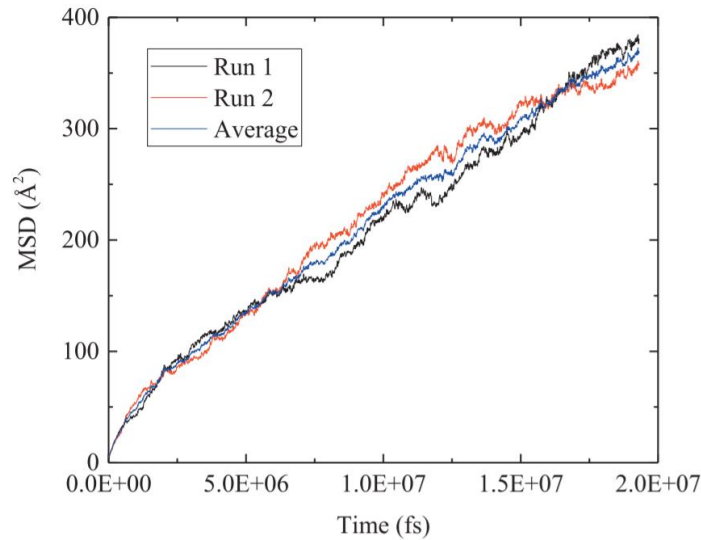


图 6 氢原子扩散的均方位移(MSD)

表 2 氢气在水和重油中的扩散系数

Diffusivity comparison of hydrogen around room temperature in heavy paraffinic oil and light water.

Component	Diffusivity [cm ² /s]
H in Paraffinic Oil	2.78×10^{-7} [300 K] [This Work]
H in Water	2.30×10^{-5} [298 K] Krynicki (1978)

3. 结果与展望

在这项工作中，建立了石蜡油的分子模型并用于分子动力学模拟，并计算了体系的静态性质和动态性质(密度、粘度、扩散系数)，通过与实验值的对比以及误差分析，表明了分子动力学模拟用于重油运输性质计算的鲁棒性。

参考文献：（对应标准案例-53）

Manring C A, Hawaii A I. Assessment of thermal neutron scattering in a heavy paraffinic molecular material [J]. Annals of Nuclear Energy, 2019, 128(JUN.): 140-147.

使用 MedeA 模块:

- MedeA-Environment
- MedeA-LAMMPS
- Amorphous Materials Builder
- MedeA-Forcefield
- MedeA-LAMMPS-Viscosity
- MedeA-LAMMPS-Diffusion



MedeA 在电池材料领域之电解质的应用

聚合物电解质 PEO-Li-TFSI 的分子动力学模拟研究

关键词：固态电解质、锂电池、PEO-Li-TFSI、分子动力学、LAMMPS、MedeA

1. 研究背景

环保型电动汽车的电池系统要求具有安全性，高能量密度和高功率等特点，而电池的效率、功率和安全性很大程度上是由电解质的性质决定的。固态非晶聚合物材料具有低密度、可加工性和低可燃性，被视为取代当前液体电解质的最佳候选者材料。以聚环氧乙烷(PEO)为基础的聚合物电解质近年来引起学者的广泛关注。在本文中，作者利用分子动力学模拟研究了固态电解质 PEO-Li-TFSI 体系，并探讨了阳离子配位、协同运动和团聚对离子运输的影响。

2. 建模与计算方法

作者首先用 MedeA 中的 **Polymer Builder** 模块创建了 PEO 的分子链模型，随后用 **Amorphous Materials Builder** 模块创建了 PEO 与 Li-TFSI 混合的无定形模型。在 **MedeA LAMMPS** 中做 NVT 系综模拟得到平衡结构，并分析 PEO 周围 TFSI 的配位数分布和径向分布函数。

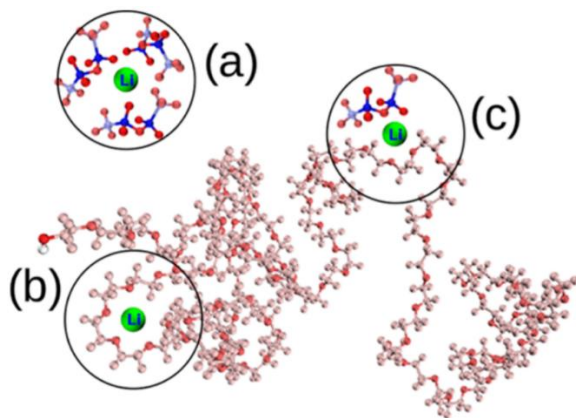


图 1 锂离子不同配位环境的示意图。



3. 结果与讨论

3.1 浓度对阳离子配位的影响

作者计算了阳离子的配位分布，可以看出阴离子在 Li 的配位中起着重要的作用，特别是对于部分被 PEO 氧欠配位的阳离子。另外，锂离子没有与聚合物主链中的任何氧进行配位(见图 1b, 左)，而是只与 TFSI 阴离子缔合，尤其是在盐浓度较高的情况下。说明阴离子的存在显著地改变了阳离子移动的环境，这对它的流动性有很强的影响。

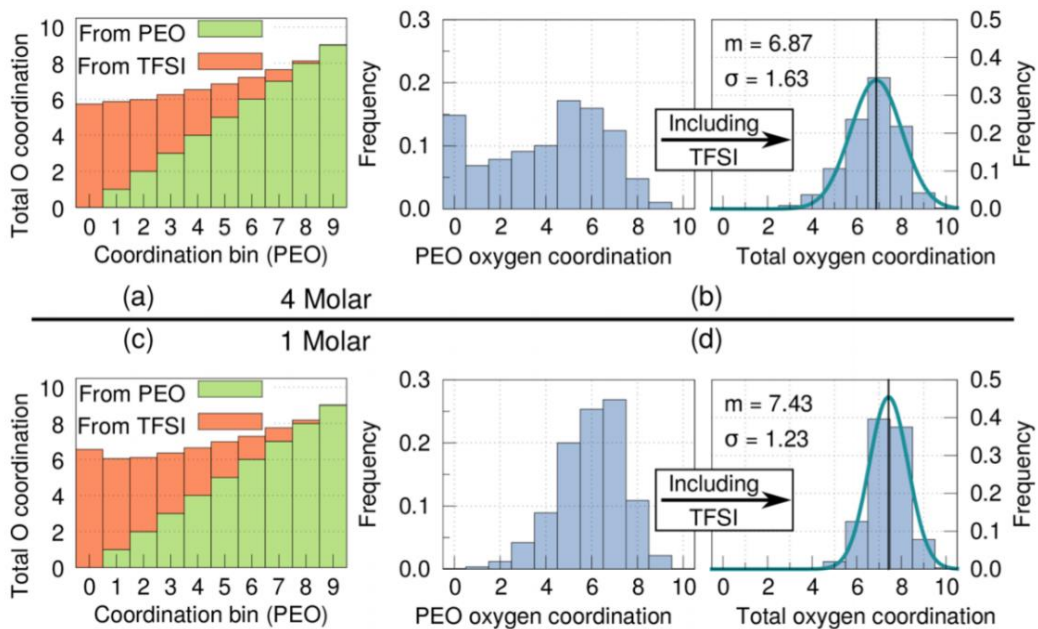


图 2 (a) TFSI 负离子和 PEO 主链的氧对 Li 阳离子总配位的贡献; (b, 左)只考虑来自聚合物氧贡献的配位分布, (b, 右)同时计算阴离子和聚合物氧贡献时的总配位分布。盐浓度从上到下分别为 4.00 和 1.00 M

3.2 浓度对离子运动的影响

通过研究构型中阳离子的迁移率来分析不同阳离子配位环境的动力学。如图 2, 发现在较低的盐浓度下, 得到了比在高浓度情况下更高的阳离子迁移率, 这与实验观察一致。另外, 对于低浓度情况而言, 不同的配位环境不会导致移动性的显著差异。

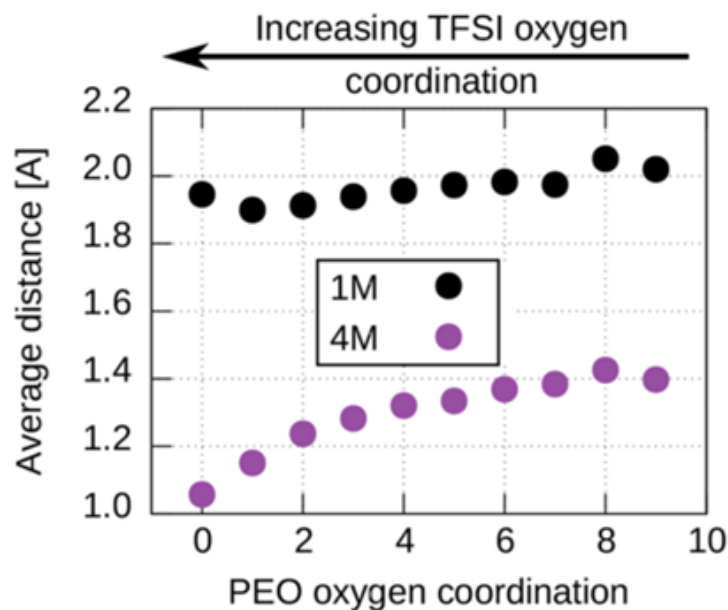


图 3 特定氧(来自聚合物主链)配位结构中阳离子移动的平均距离

4. 总结与展望

作者利用完全原子分子动力学模型, 讨论 PEO-Li-TFSI 电解质中的 Li 配位、离子-盐聚类和协同运动等结构动态行为。为聚合物电解质的离子聚集和输运机理提供了合理的解释。

参考文献: (对应标准案例-72)

DOI: [10.1021/acs.chemmater.8b01955](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01955)

使用MedeA模块:

- MedeA Environment
- MedeA Polymer Builder
- MedeA Amorphous Materials Builder
- MedeA LAMMPS



- 更多 MedeA 技术资料，请关注微信公众号：源资科技 VASP

**VASP&MedeA
官方公众号**

源资科技——VASP&MedeA在中国的官方代理商

- 中国地区只授权一家，可提供正规授权函
- 联系邮箱support@tri-ibiotech.com

- 更多 MedeA & VASP 教学视频和培训班讲座视频，请前往源资科技 B 站空间观看
电脑端：<https://space.bilibili.com/511987491>

手机端：

**进入源资科技-B站视频空间，
观看所有教学视频！**

方法1：登录哔哩哔哩网站或APP，搜索源资科技；

方法2：长按下方二维码直接观看。

- 如需 MedeA 试用/询价：

MedeA 试用/询价申请流程

在本公众号回复“试用”或“询价”；

即可收到试用及询价链接文章，点击进入扫描二维码；

准确填写您的信息，工作人员将在一个工作日内与您联系。

- 更多 MedeA 模块功能及资讯，请前往：

源资科技官网：http://www.tri-ibiotech.com.cn/medea/product_31.html

MedeA 官网：www.materialsdesign.com



MedeA 在 高分子材料之树脂固化交联中的应用

复合应力状态下环氧树脂空化现象的研究

关键词：环氧树脂、交联、固化、力学性能、分子动力学、LAMMPS、MedeA

1. 研究背景

树脂与固化剂交联形成的三维网状环氧树脂具有许多优良的热、力学性能，目前已经作为涂料、封装材料、交联剂等广泛应用于国防及民用工业的各个领域。负载条件下环氧树脂膨胀、老化、力学性能下降及由此导致的界面开裂等问题日益凸显。本文作者采用分子动力学方法研究了不同负载条件下环氧树脂内部的空化现象和破坏机理，对实际工程问题具有指导意义。

2. 建模与计算方法

作者首先用 MedeA 中的 **Amorphous Materials Builder** 模块创建了双酚 A 与交联剂分子混合的无定形模型，随后用 **Thermoset Builder** 模块对体系进行交联反应模拟创建环氧树脂的固化模型。最后，结合 **MedeA LAMMPS** 和 **Deformation** 模块研究不同应变大小和不同温度下的单轴、等双轴和等三轴拉伸过程，并计算了应力应变曲线。

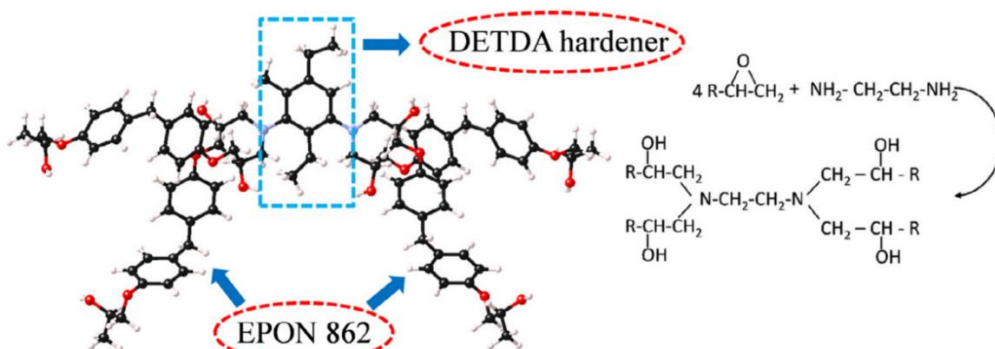


图 1 环氧树脂与固化剂模型

3. 结果与讨论

3.1 单轴载荷



在单轴载荷条件下，当应变达到 125%时，在应变软化区附近(f)开始出现了空洞。在应变软化区域，由于已成核的孔洞的扩大，孔洞体积分数增加。

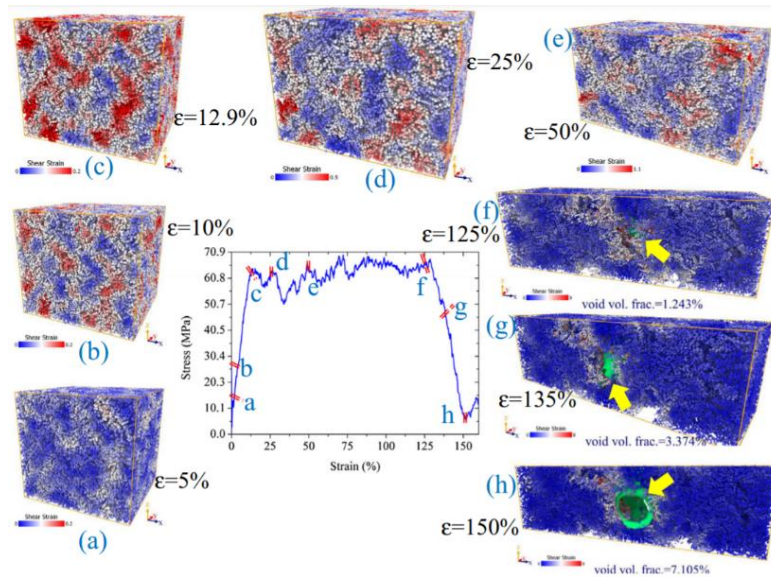


图 2 单轴载荷下环氧树脂的空化现象和应力应变曲线

3.2 等双轴载荷

与单轴响应相比(图 2)，等双轴载荷下体系显著特征是没有出现应变硬化，软化区域紧跟着弹性形变区。与单轴载荷情况相比，软化状态下出现空洞的时间较早，当应变为 60% (d)和 100% (e)时出现空洞。在双轴加载条件下，空洞体积分数的增加是由于已经成核的空洞的扩大和新的空洞的形成所导致的。

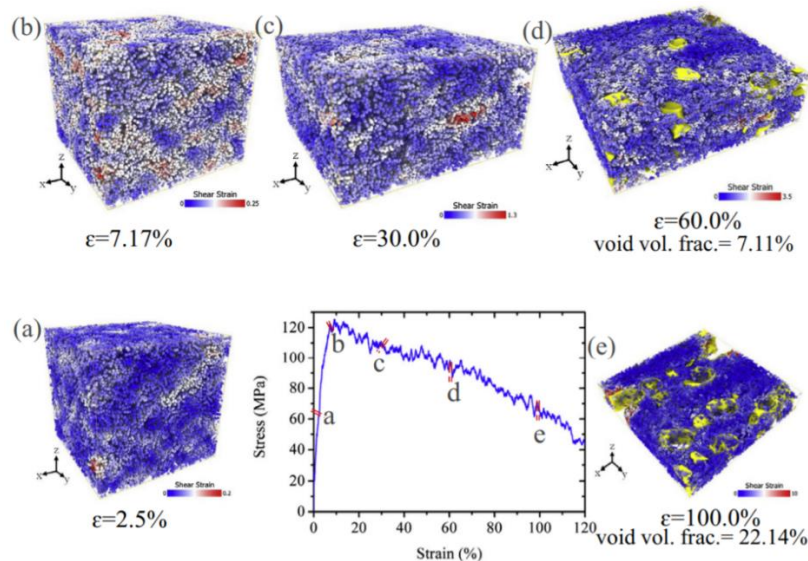


图 3 等双轴载荷下环氧树脂的空化现象和应力应变曲线



3.3 等双轴载荷

在等三轴加载条件下，没有出现应变硬化，应变软化比前两种情况更明显，观察到空洞在软化区域成核和演化，应变量 7.5%之前没有形成空隙。与单轴和等双轴情况相比，相同应变下的孔隙体积分数显著增大。此外，空洞体积分数的快速增加是由于孔隙的扩大、倍增与合并导致的，其脆性行为与单轴情况下观察到的延展性行为有显著不同。

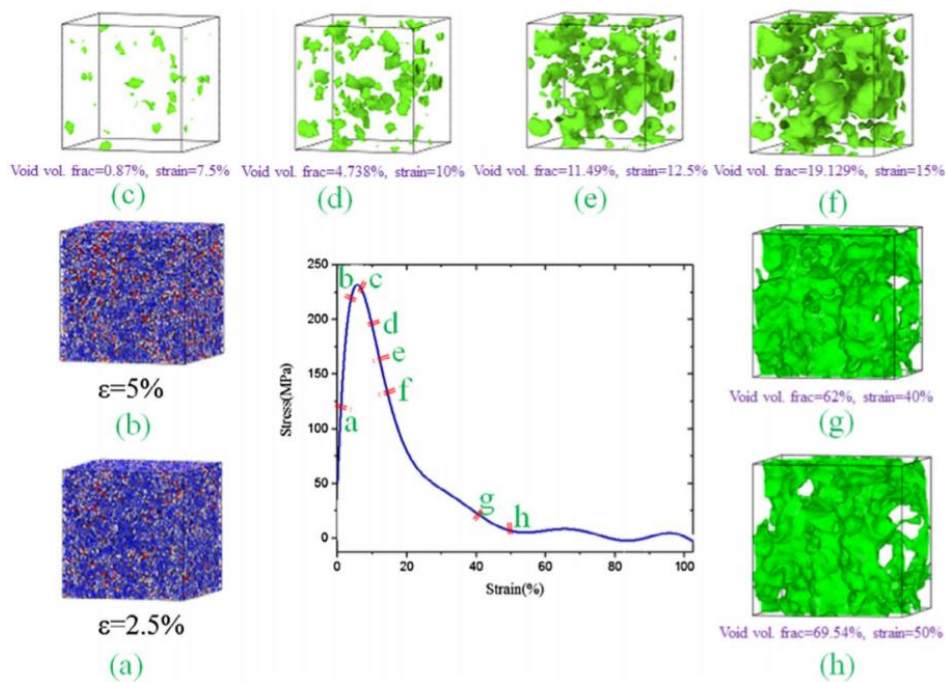


图 4 等三轴载荷下环氧树脂的空化现象和应力应变曲线

4. 总结与展望

在本文中，作者通过分子动力学模拟证明了环氧树脂(EPON-862+DETDA)的变形响应和潜在机制显著依赖于宏观应力状态，该研究为环氧树脂的空化脆性断裂以及韧性应变硬化型响应提供了合理的解释。



参考文献：（对应标准案例-73）

<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.12.003>

使用MedeA模块：

- **MedeA Environment**
- **MedeA Amorphous Materials Builder**
- **MedeA Thermoset Builder**
- **MedeA LAMMPS**
- **MedeA Deformation**



MedeA 在 高分子材料之非晶纳米合金中的应用

非晶 FePt 纳米合金的尺寸稳定性和表面能

关键词：非晶纳米合金、FePt、玻璃化温度、分子动力学、LAMMPS、MedeA

1. 研究背景

纳米合金或纳米团簇(NPs)在各个领域发挥着重要作用，因其尺寸可调和性能可控等优点引起学者广泛关注。一般而言，纳米颗粒具有特殊的尺寸依赖性，而合金具有特定的成分依赖性，纳米合金的一个重要问题是其稳定性，除了与尺寸、温度和制备方法外有关，还取决于纳米颗粒内各种金属元素之间的化学顺序或无序性。本文作者通过分子动力学模拟对非晶玻璃化转变温度的计算和预测进行了尝试，发展了 FePt 纳米粒子的 EAM-MD 模拟方法。

2. 建模与计算方法

作者首先采用 **MedeA Environment** 中的 **InfoMaticA** 搜索了 FePt 晶胞模型，然后调用 **Supercell builder** 创建 FePt 合金模型。随后在 **MedeA LAMMPS** 中作分子动力学模拟得到平衡结构，采用适用于金属合金体系的 **EAM** 势。接着从已弛豫好的非晶金属体相中提取金属纳米团簇。最后，采用 **MedeA LAMMPS** 和 **EAM** 将纳米合金和纳米团簇在不同的温度下平衡模拟得到体积-温度曲线，并计算了 Fe-Fe、Fe-Pt 以及 Pt-Pt 的径向分布函数。

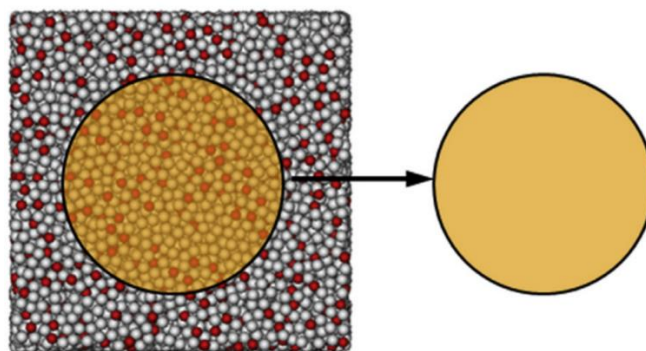


图 1 从非晶金属的体相中提取金属纳米粒



3. 结果与讨论

3.1 体相和纳米结构的径向分布函数

径向分布分析表明 Fe-Fe、Fe-Pt 和 Pt-Pt 原子对的 PRDF 在所有温度下几乎完全相同。Fe₅₀Pt₅₀ NPs 尺寸为 2 nm 和 6 nm 时，也发现了这种现象，表明在非晶 Fe₅₀Pt₅₀ NPs 中，Fe 和 Pt 中心原子被相同数量的 Fe 和 Pt 原子包围。

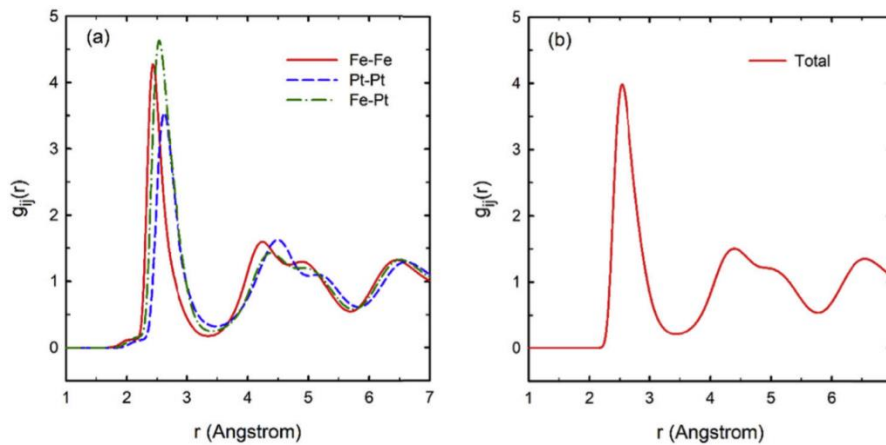


图 2 非晶 FePt 合金体相结构中的(a)原子对径向分布函数；(b)总原子对径向分布函数

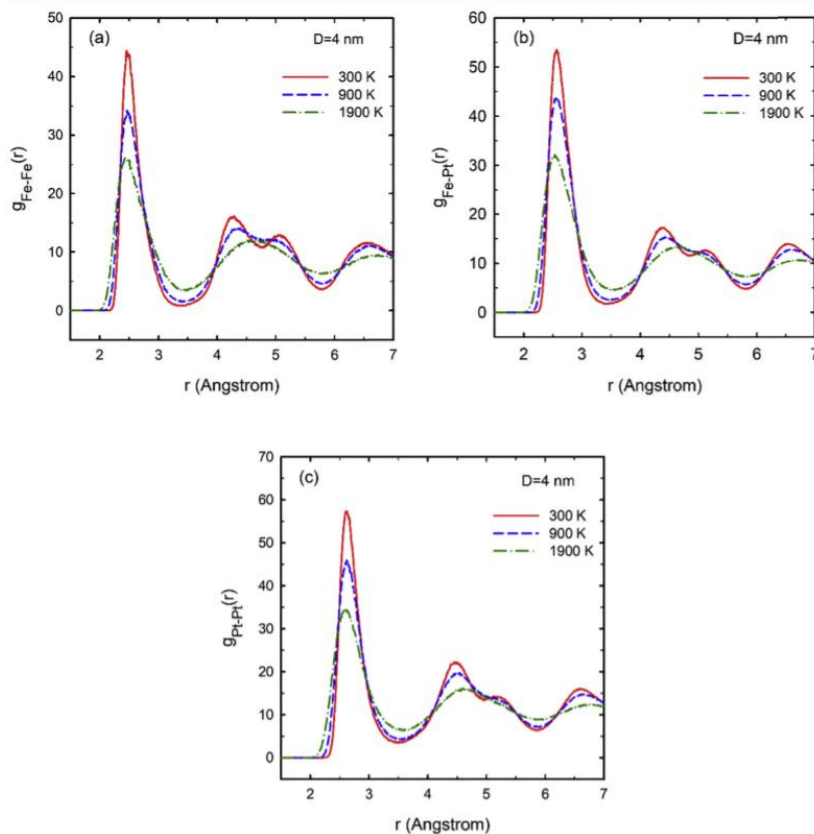


图 3 不同温度下的各个原子对的 PRDF



此外，不同温度下的 PRDF 表明，三对原子的第一个最近邻(主)峰位置几乎不变，且不随温度变化，但随着温度从 1900K 降至 300K，主峰的强度显著增加。与非晶结构特征直接相关的第二和第三近邻峰的位置和几何形态随温度的变化而显著变化。Fe₅₀Pt₅₀ NPs 在退火至室温下，依然存在中程序与近程序结构。

3.2 玻璃化温度

让 FePt 纳米合金在 2700k 时充分平衡得到液相结构，随后将模型系统从 2700k 冷却到 300K，得到整个冷却过程体积-温度曲线。如图 4(a)，通过液体和固体计算的数据点的外推线的交点得到玻璃化温度 $T_g=1050$ K。从纳米粒 Fe₅₀Pt₅₀ NPs 的势能/尺寸-温度曲线同样得到了玻璃化转变的转折点。

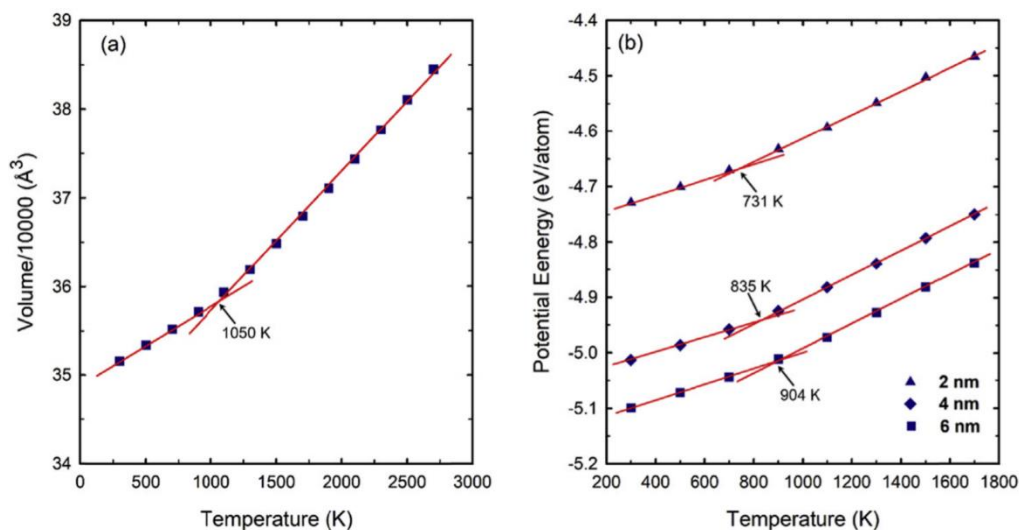


图 4 (a)计算了 Fe₅₀Pt₅₀ 合金在分段冷却过程中随温度的体积变化；(b) Fe₅₀Pt₅₀ NPs 的势能随尺寸和温度的变化

4. 总结与展望

本文作者采用 EAM-MD 方法，研究了金属颗粒尺寸(2-6 nm)和温度(300-2700 K)对液态和非晶态等原子 Fe-Pt 块体/纳米合金稳定性和局部结构演变的影响，金属纳米颗粒的尺寸效应提供合理解释。



参考文献：（对应标准案例-74）

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.271>

使用MedeA模块：

- **MedeA Environment**
- **MedeA LAMMPS**
- **MedeA EAM**



MedeA 在 高分子材料之润滑剂中的应用

纳米 Al_2O_3 与 MoS_2 在 Fe 表面间的协调润滑效应

关键词： Al_2O_3 、 MoS_2 、Fe、润滑剂、摩擦磨损、扩散、分子动力学、MedeA LAMMPS

1. 研究背景

摩擦磨损现象普遍存在于材料加工、机械制造等领域。随着纳米技术的发展，作为润滑剂添加剂的纳米颗粒(1-100nm)引起学者广泛关注，包括碳基材料、金属纳米颗粒、非金属纳米颗粒和新型纳米复合材料。纳米颗粒分散在润滑液中，可以提高润滑液的减摩性能。润滑剂的抗磨性能研究，特别是在混合润滑条件下的抗磨性能对于材料界面的减摩效果有着重要意义。本文作者创建了 Al_2O_3 、 MoS_2 和杂化纳米颗粒 Al_2O_3 - MoS_2 三种摩擦模型，采用 NEMD 模拟方法研究了板坯间的摩擦磨损行为。分析了纳米颗粒的运动规律，揭示了纳米颗粒的协同润滑作用。

2. 建模与计算方法

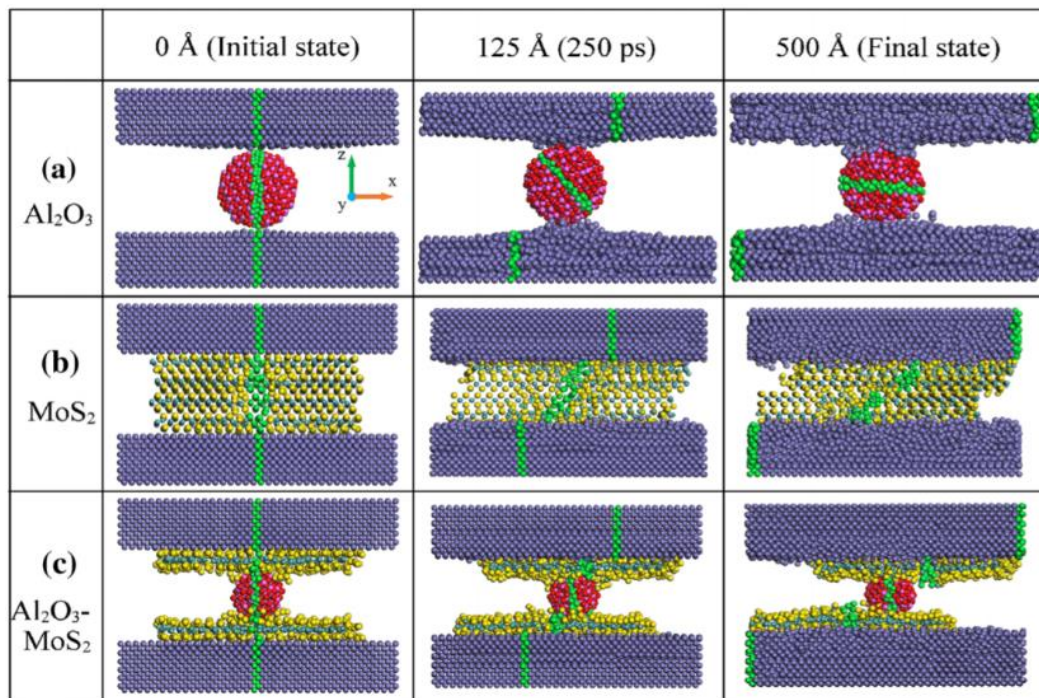


图 1 三种摩擦模型的静态图像



作者首先采用 **MedeA Environment** 创建了 Al_2O_3 纳米团簇和 MoS_2 二维层状模型，并与 Fe 表面结合创建界面模型。随后在 **MedeA LAMMPS** 中作分子动力学模拟 NEMD，并计算界面摩擦力以及刚性层上沿 z 方向的正应力随滑动距离的变化图。利用 **MedeA Diffusion** 计算了 S 与 Al 原子的均方位移 MSD，拟合得到扩散系数。

3. 结果与讨论

3.1 不同纳米团簇的摩擦性能

在摩擦力方面，混合 Al_2O_3 和 MoS_2 NPs 比单一纳米颗粒具有更好的润滑效果。与 Al_2O_3 和 MoS_2 NPs 相比，平均摩擦力分别减少了 71.9% 和 57.1%。这个结果与作者之前的实验结果一致。说明同时含有 Al_2O_3 和 MoS_2 NPs 的摩擦体系更加稳定。

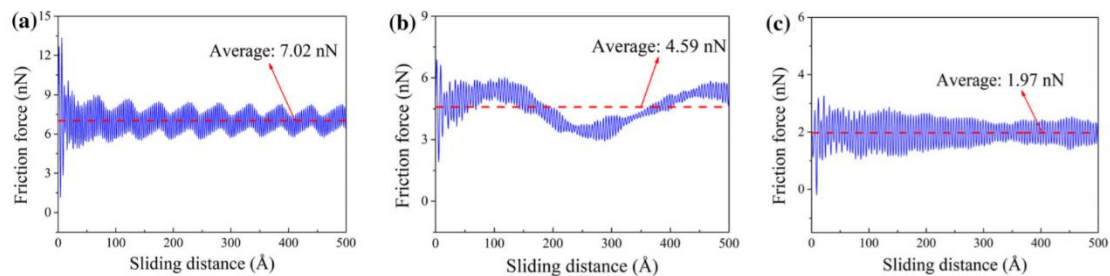


图 2 不同 NPs 模型界面滑动产生的摩擦力: (a) Al_2O_3 ; (b) MoS_2 ; (c) Al_2O_3 - MoS_2

作者还研究了刚性层沿 z 方向的正应力，如图 3 所示。摩擦力平均值的大小为: Al_2O_3 润滑条件下摩擦力最高，其次是 MoS_2 润滑条件，混合润滑条件下摩擦表面法向压力最低。 Al_2O_3 润滑模型的法向应力振荡剧烈，且与摩擦力有很强的相关性。推测其原因是 Al_2O_3 NPs 具有很高的硬度，因此在压力下容易嵌入较软的铁表面。

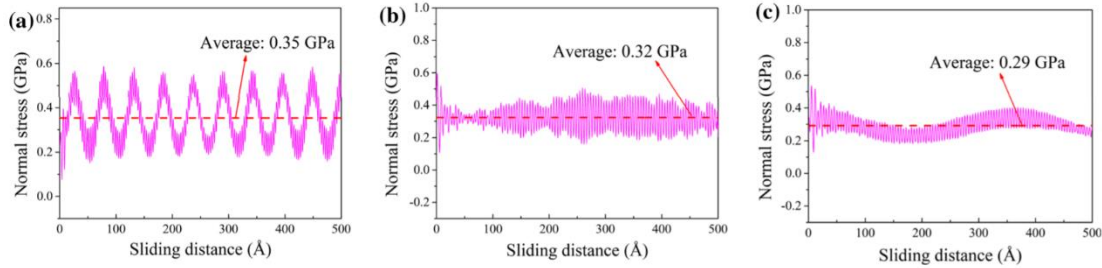


图 3 不同 NPs (a Al_2O_3 , b MoS_2 和 c Al_2O_3 - MoS_2)的刚性层沿 z 向的正应力

3.2 摩擦界面原子的扩散和摩擦膜的形成

在界面处观察到明显的摩擦膜。S 原子和 Fe 原子扩散到摩擦膜中呈均匀分布,在一定程度上反映了摩擦膜的稳定性。由图 4 可知两种模型中 Al 原子的 MSD 和扩散系数均比 S 原子低一个数量级(约为 1/50),这也说明 MoS_2 具有较高的化学活性。

在高温摩擦过程中, MoS_2 NPs 容易与摩擦表面发生反应,形成保护性摩擦膜,而 Al_2O_3 NPs 在高温摩擦过程中保持化学稳定,无明显变化。

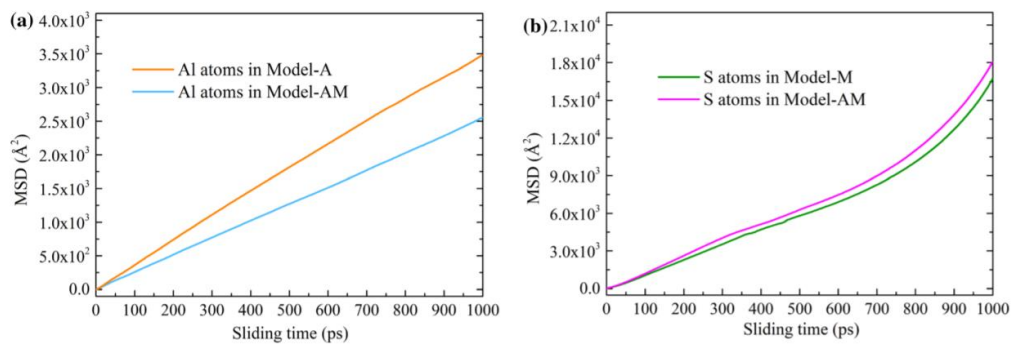


图 4 不同摩擦模型下(a) Al 原子和(b) S 原子的 MSD

4. 总结与展望

本文作者创建了 Al_2O_3 、 MoS_2 和杂化纳米颗粒 Al_2O_3 - MoS_2 三种摩擦模型,采用 NEMD 模拟方法研究了板坯间的摩擦磨损行为。分析了纳米颗粒的运动规律,揭示了纳米颗粒的协同润滑作用。还讨论了摩擦过程中原子在纳米粒子与表面之间的扩散,为阐明原子水平的摩擦机理提供了理论依据。



参考文献：（对应标准案例-77）

<https://doi.org/10.1007/s10853-021-05889-z>

使用MedeA模块：

- **MedeA Nanotube Builder**
- **MedeA LAMMPS**
- **MedeA Diffusion**



MedeA 在 高分子材料之碳纳米管改性中的应用

聚乳酸纳米复合材料和氮掺杂碳纳米管的相互作用研究

关键词：聚乳酸、碳纳米管、改性、分子动力学、LAMMPS、MedeA

1. 研究背景

碳纳米管是由碳原子组成的具有螺旋状结构的材料，因其优良的电学、热学和力学性能受到学者广泛关注。因此碳纳米管被用于改善聚合物性质，如聚乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚氧乙烯共混物、聚丙烯和聚苯乙烯等等。这些应用中，碳纳米管的化学性质对复合材料性能中起着关键作用。本文作者结合分子动力学模拟和实验结果，解释了碳纳米管(CNTs)和氮掺杂碳纳米管(N-CNTs)在聚乳酸(PLA)纳米复合材料中的填充效应。

2. 建模与计算方法

作者分别采用 MedeA 中的 **Polymer Builder** 和 **Nanotube Builder** 模块分别创建了聚乳酸 PLA 的分子结构和碳纳米管结构，然后再创建相互作用模型。随后采用 **MedeA LAMMPS** 中做平衡模拟，并计算了 PLA 与碳纳米管的相互作用能以及径向分布函数。

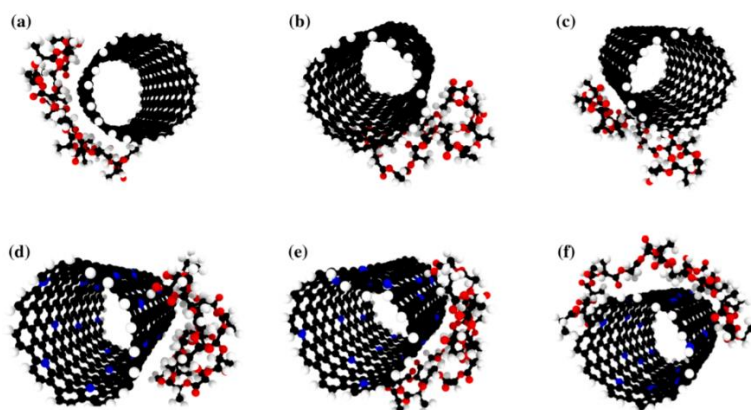


图 1 聚乳酸 PLA 与碳纳米管/N 掺杂碳纳米管的作用示意图



3. 结果与讨论

3.1 PLA 与 CNT 的相互作用

结果表明 N-CNT 与 PLA 之间表现出更强的吸引作用，这对掺杂碳纳米管在聚合物基体中的分散有积极的影响，因为它们之间的低排斥行为，说明再 N-CNT 与 PLA 之间形成了氢键，这些氢键可以解释纳米复合材料在不同环境条件下的聚集行为。

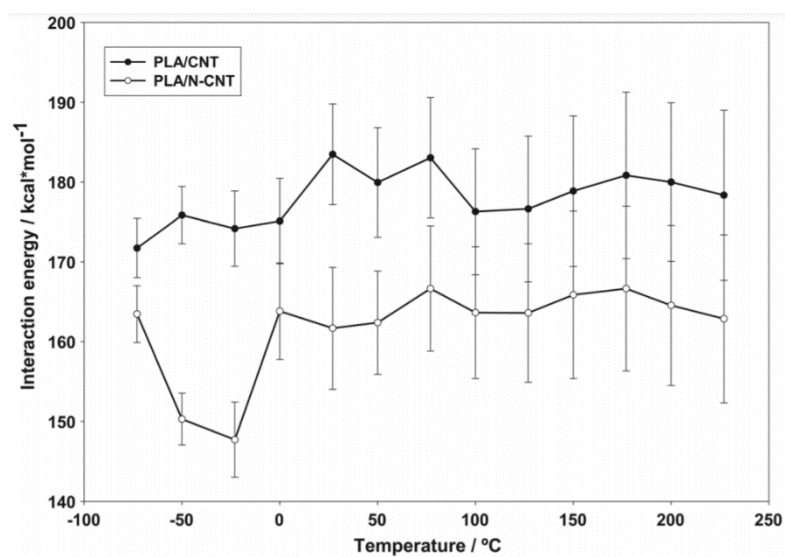


图 2 PLA 与 CNT/N-CNT 之间的相互作用能

3.2 PLA 的链结构

从径向分布函数看出，在 -73°C 以下观察到 PLA 链的显著结构变化，观察到由于受到 N-CNT 上氮原子的影响，PLA 的侧甲基倾向于接近主链上的碳原子。在更高的温度下，没有观察到 PLA 链的显著变化。表明纳米复合材料的结构变化不仅是由于温度对分子链构象的影响，还受到 PLA 与碳纳米管(主要是氮掺杂的碳纳米管)之间形成氢键的影响。

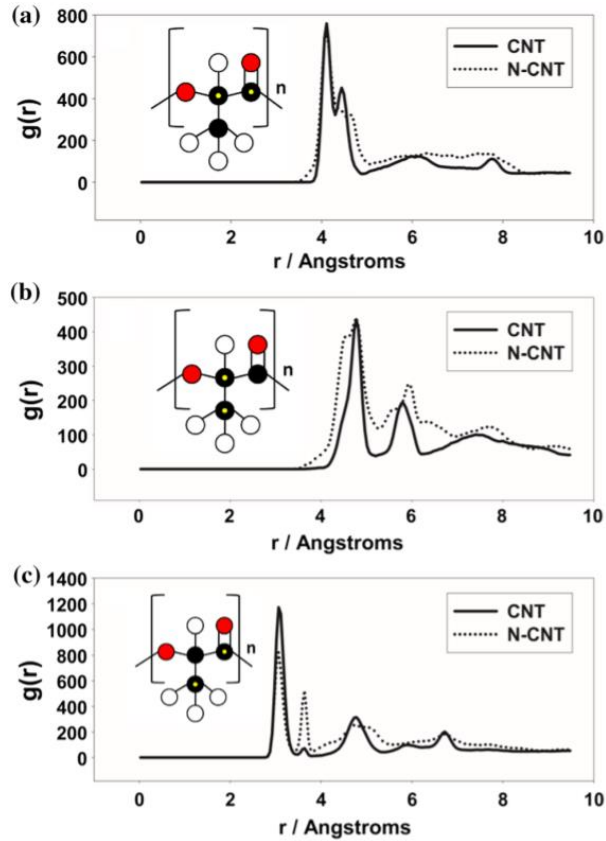


图 3 PLA 的侧甲基碳与主链碳之间的径向分布函数

4. 总结与展望

本文作者通过分子动力学模拟解释了碳纳米管(CNTs)和氮掺杂碳纳米管(N-CNTs)在聚乳酸(PLA)纳米复合材料中的填充效应。

参考文献：（对应标准案例-76）

<https://doi.org/10.1007/s10853-019-04245-6>

使用MedeA模块：

- MedeA Polymer Builder
- MedeA Nanotube Builer
- MedeA LAMMPS



MedeA 在电池材料领域中之电解质的应用

聚合物电解质中 Li 离子输运性质的分子模拟研究

关键词：锂电、聚合物、电解质、Li 离子扩散、分子动力学、MedeA LAMMPS

1. 研究背景

聚合物基电解质是目前有机溶剂基锂离子电解质的潜在替代品，由于具有可加工性、灵活性和安全性受到研究者关注。此外，与固态无机电解质相比，它们能更好地适应脱嵌锂期间电极的体积变化。以聚(环氧乙烷)为主要原料的新型锂离子导电聚合物电解质(PEO)在室温下的离子电导率约为 $10^{-5} \sim 10^{-4}$ S/cm。添加增塑剂能略微提高电导率，但降低了电池的机械性能。在这项工作中，作者对 PEO 进行了化学修饰，将 PEO 转变为一种交替共聚物，从而改变溶剂、阴离子和阳离子之间的相互作用，控制离子电导率和锂转移数。利用经典的分子动力学模拟，计算了一系列相关的输运性质，包括扩散系数、离子电导率和阳离子迁移数。

2. 建模与计算方法

作者首先利用 MedeA 中的 **Polymer Builder** 创建了 PEO、SUL 和 CAR 的聚合物结构。随后采用 **Amorphous Materials Builder** 创建了电解质溶液的无定形模型。在 MedeA LAMMPS 中作平衡模拟，利用 **Diffusion** 模块计算了 Li⁺ 和 TFSI⁻ 在各中聚合物中的扩散系数。最后在 MedeA VASP 中计算了 Li 离子与各个聚合物分子间的结合能

3. 结果与讨论

3.1 输运性质



与电解质中离子输运有关的主要性质见图 1。从均方位移(图 1A)和扩散系数(图 1E)可以看出, 在 PEO 电解质中, 阳离子和阴离子的扩散速度都最快。此外, PEO 的理想电导率和 cNE 电导率(图 1B)是最高的。

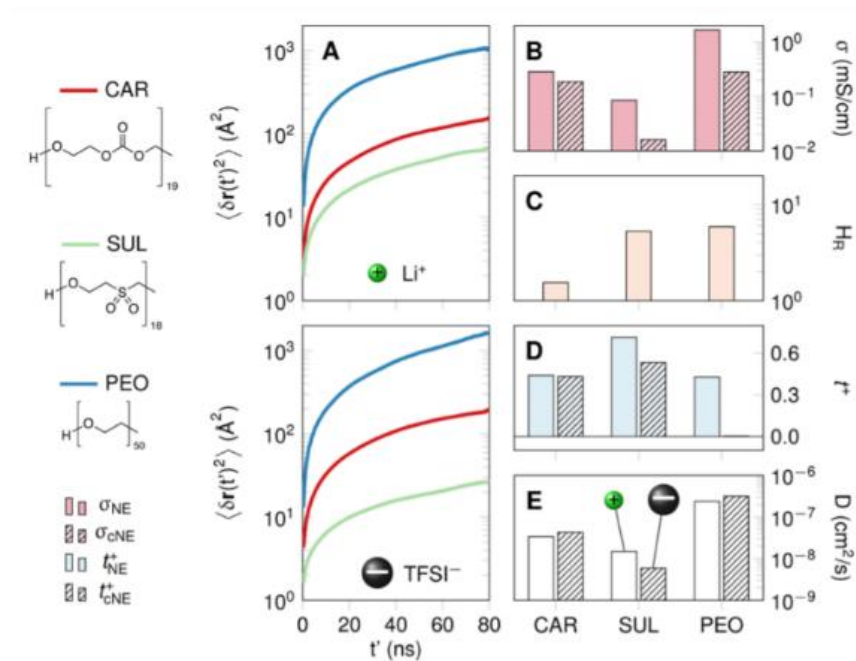


图 1 三种聚合物电解质的输运性质, 左栏:化学结构

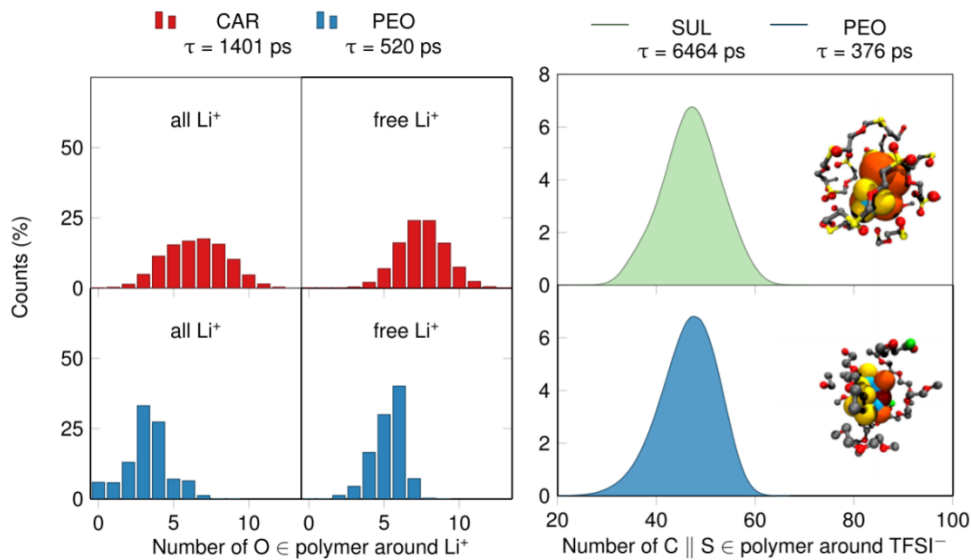








图 2 (左)Li⁺和(右)TFSI⁻在三种不同聚合物电解质中的配位贡献

作者还对 PEO、SUL 和 CAR 电解质中离子的局部环境进行了研究。从配位环境分析中可以看出, CAR 负责更紧密的 Li 离子配位, CAR 的 Li 溶剂化壳层中



O 原子比 PEO 中多。此外, $\text{Li}^+ - \text{O}$ 相互作用的时间几乎是 CARs 存在时的三倍。虽然聚合物和阳离子之间更强的相互作用有利于减少离子缔合, 从而增加电导率, 但同时减缓了离子动力学过程。在非晶态聚合物电解质中, 链的分段运动驱动离子扩散, 因此在离子缔合和离子迁移率之间有着平衡关系, 这可以通过聚合物和离子之间的结合强度来调节。

表 1 聚合物结构单元与 Li^+ 的结合强度

Polymer	Fragment	Li^+ binding energy (eV)	ESP map	ESP minimum (eV)
PEO		-1.86		-1.92
CAR		-1.99		-1.77
SUL		-2.33		-1.90

作者利用 DFT 方法计算了 Li 离子与各个聚合物分子间的结合能以及电离能。如表 1 所示, 发现 SUL-TFSI 间的结合能(-0.71eV)是 EO-TFSI 间结合能(-0.35eV)的两倍。

4. 总结与展望

在这项工作中, 作者对 PEO 进行了化学修饰, 将 PEO 转变为一种交替共聚物, 从而改变溶剂、阴离子和阳离子之间的相互作用, 控制离子电导率和锂转移数。利用经典的分子动力学模拟, 计算了一系列相关的输运性质, 包括扩散系数、离子电导率和阳离子迁移数。揭示了聚合物电解质的导电机制。

参考文献: (对应标准案例-78)

<http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b02645>



使用MedeA模块:

- **MedeA Polymer Builder**
- **MedeA Amorphous Materials Builder**
- **MedeA LAMMPS**
- **MedeA Diffusion**
- **MedeA VASP**



➤ 更多 MedeA 技术资料，请关注微信公众号：源资科技 VASP



VASP&MedeA
官方公众号



● 源资科技——VASP&MedeA在中国的官方代理商

- 中国地区只授权一家，可提供正规授权函
- 联系邮箱support@tri-ibiotech.com

➤ 更多 MedeA & VASP 教学视频和培训班讲座视频，请前往源资科技 B 站空间观看
电脑端：<https://space.bilibili.com/511987491>



手机端：

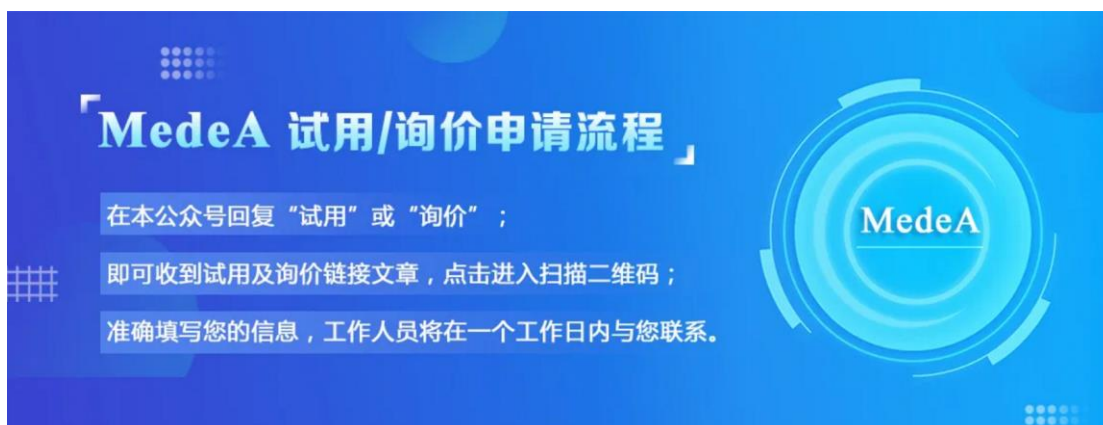
**进入源资科技-B站视频空间，
观看所有教学视频！**

方法1：登录哔哩哔哩网站或APP，搜索源资科技；

方法2：长按下方二维码直接观看。




➤ 如需 MedeA 试用/询价：



MedeA 试用/询价申请流程

1. 在本公众号回复“试用”或“询价”；
2. 即可收到试用及询价链接文章，点击进入扫描二维码；
3. 准确填写您的信息，工作人员将在一个工作日内与您联系。



➤ 更多 MedeA 模块功能及资讯，请前往：
源资科技官网：<https://www.tri-ibiotech.com/ai/1190>
MedeA 官网：www.materialsdesign.com



源资信息科技(上海)有限公司

+86-21-32504385

www.tri-ibiotech.com

support@tri-ibiotech.com

上海总公司 上海市长宁区天山路18号701

北京分公司 北京市顺义区安泰大街融慧园15-3

重庆分公司 重庆市九龙坡区杨家坪西郊路19号2楼C252