

介观层次上的计算机模拟和应用³

李有勇 郭森立 王凯旋 徐筱杰^{3 3}

(北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

摘 要 本文综述了近年发展起来的介观层次上的计算机模拟和应用。介绍了两种较为成熟的模拟方法: 介观动力学和耗散颗粒动力学。还介绍了介观模拟方法在胶束形成、胶体絮状物构造、乳化剂、流变学、共聚物和高分子混合形态以及通过多孔介质的流动研究中的应用。

关键词 介观模拟 介观动力学 耗散颗粒动力学

中图分类号: O 64311; TP30 **文献标识码:** A **文章编号:** 10052281X(2000)04203612

15

Mesoscale Computer Simulation and Its Applications

Li Youyong Guo Senli Wang Kaixuan Xu Xiaojie

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University,
Beijing 100871, China)

Abstract This review describes the recent advances of mesoscale computer simulation. Two mesoscale simulation methods, mesodyn and dissipative particle dynamics are introduced. A brief description of the authors' work is reported here. This review also describes the applications of mesoscale computer simulation in micelle formation, colloidal floc building, emulsions, rheology, copolymer and polymer blend morphology, and the flow through porous media.

Key words mesoscale simulation; mesodyn; DPD

一、引 言

长期以来, 化学家致力于从分子水平研究物质及其变化, 而化学工程工作者主要研究物质在宏观体系的行为, 介观层次的化学正是联系微观及宏观的桥梁, 是从分子到材料的必由之路, 同生命过程也有密切的关联。王夔院士提出“分子以上层次的化学”概念在我国化学界引起很大的反响, 国家自然科学基金会也启动了相关的重大项目, 推动了这方面的研究。开

收稿: 1999 年 4 月, 收修改稿: 2000 年 8 月

³ 国家自然科学基金重大项目资助

^{3 3} 通讯联系人

展多尺度、多层次的化学研究,必将使化学具有更大的活力,更好地面向国民经济诸多重大的科学问题。

作为软凝聚态的高分子材料的制备和加工过程常常涉及聚合物复杂流体体系,包括聚合物熔体、聚合物与溶剂及其它聚合物溶解或混合而成的悬浮液、乳化液等体系。这些体系既不是纯粹的固体体系,也不是纯粹的液体体系。其中分子聚集成的微相区介于微观和宏观之间(10—1000nm),统称为介观体系。这类体系的功能或效应不仅决定于体系的结构和介观形貌,还与材料的制备和加工过程有关。对这类体系的研究是当前的热门研究领域,它们与材料科学、生命科学、环境科学及能源科学的研究息息相关。

在化学工程学中,一个极其重要的问题是:“材料加工的条件如浓度、温度、混合条件等等是如何影响材料的物理化学性质的?”从高冲击强度聚苯乙烯(high impact polystyrenes, HIPS)的例子可以看出这个问题的重要性。由于HIPS广泛的用途,如食品、药品包装等等,它的年产量达到100万吨。从图1中可以看到加工以后的HIPS的介观形貌是多种多样的。从油滴状的、蜂窝状的,到迷宫状的,介观形貌大相径庭。HIPS的合成和加工条件对它的介观形貌产生了很大的影响。要正确和合理地解释和阐明其中的机理,光靠实验结果是远远不够的。由于材料的合成和加工工程中,介观相分离的时间都非常短暂,要从实验上准确地把握其分离机制是不可能的。而介观层次上的计算机模拟则实现了介观相分离动力学过程的再现。

研究体系的传统理论方法有宏观的热力学动力学研究,原子尺度的分子动力学,蒙特卡罗模拟等等。用以上的方法对介观体系进行理论研究就显得力不从心。介观层次上的计算机模拟方法是最近才蓬勃发展起来的。介观模型方法的特点是在快速分子尺度的动力学和慢速宏观尺度的热力学之间架起联系的桥梁,有助于解决配位化学、高分子科学及化工和生命领域的复杂问题,其应用涉及胶团形成、胶体絮状物构造、乳化剂、流变学、共聚物和聚合物混合形态以及通过多孔介质的流动。

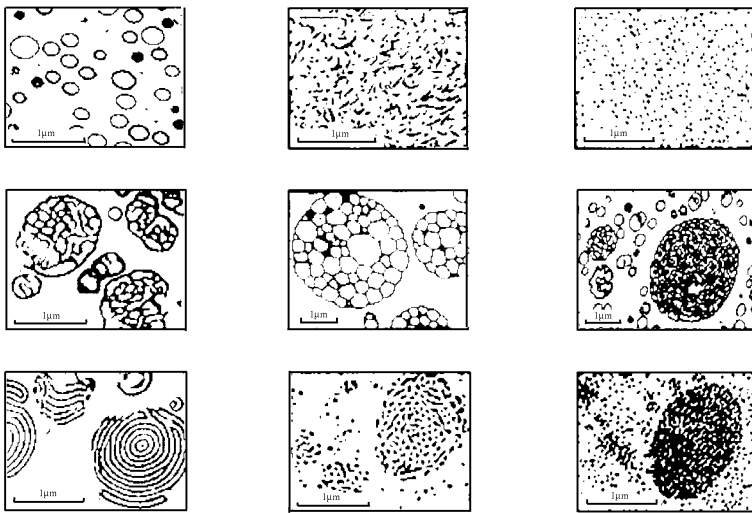


图 1 HIPS 的不同介观形貌

介观层次上的计算机模拟方法发展很快,是目前计算化学的前沿研究领域。现在比较成熟的模拟方法有介观动力学(mesodyn)和耗散颗粒动力学(dissipative particle dynamics)。本文将着重介绍这两种介观模拟方法,它们的进展以及介观模拟方法在胶束形成、胶体絮状物构造、乳化剂、流变学、共聚物和高分子混合形态以及通过多孔介质的流动研究中的应用。

二、介观动力学(mesodyn)

1 介观动力学方法中的数学模型

介观动力学是基于时间相关金斯伯格朗道模型(time-dependent Ginzburg-Landau model)的理论计算模拟方法。金斯伯格朗道模型通常包括基于密度的自由能的唯象扩展,它可用来模拟体系中的热力学力和一套随机扩散方程或修正的南维2斯托克斯(Navier-Stokes)方程,从而预测体系的时间演变过程。数值计算包括对朗之万(Langevin)泛函方程的积分,从而给出高斯密度泛函和内在化学势的对应关系。区域非理想的相互作用能可通过一个平均场来计算。介观噪音可以通过变动分散定理(fluctuation-dissipation theorem)直接给出^[1-5]。

介观动力学方法是基于平均场密度泛函理论的计算方法。它的基本思想是非均相态体系的自由能 F 是区域密度函数 Q 的函数,而所有热力学函数可以从自由能得出,从而研究体系的各种性质。平均场密度泛函理论的基本假设是在系统的分布函数、密度、外加势场之间存在一一对应关系。

在粗粒时间尺度, $Q^I(r)$ 被定义为珠子类型 I 在某一时刻的密集度场并用为参考值。体系中珠子的分布函数定义为 $\gamma(R_{11}, \dots, R_{G}, \dots, R_{nN})$, 其中 R_{G} 是链 C 中珠子 s 的空间位置。 N 和 n 分别是珠子类型数和高分子链数。根据分布函数 γ , 可以定义所有链中珠子 s 的密集度场值:

$$Q[\gamma](r) = \prod_{C=1}^n \prod_{s=1}^N D_s^I \text{Tr} \gamma(D(r - R_G)) \tag{1}$$

其中 D_s^I 是克罗内克函数,当珠子 s 是类型 I 时为 1,反之为 0。若假设在缓慢弛豫液体中相互作用力与时间无关,则对于坐标空间的积分可以简化为:

$$\text{Tr}(O) = \frac{1}{n! + 3nV} \int_{V^{nN}} (O) \prod_{C=1}^n \prod_{s=1}^N dR_G \tag{2}$$

其中 $n!$ 代表了高分子链间的不可分辨性, λ 是热波长 $\lambda = (h^2/Bö2Pm)^{1/2}$, $+ 3nV$ 是保证分布函数 γ 无量纲的归一化因子, m 是珠子的质量^[6]。

在 $Q[\gamma](r) = Q^I(r)$ 的限制条件下,可以定义一个分布函数集:

$$\mathcal{S} = \{ \gamma(R_{11}, \dots, R_{nN}) \mid Q[\gamma](r) = Q^I(r) \} \tag{3}$$

集 \mathcal{S} 中所有分布函数 γ 都得到同一个密度场值 $Q^I(r)$ 。在这个分布函数集基础上,可以定义一内在自由能泛函:

$$F[\gamma] = \text{Tr}(\gamma H^{id} + B^{-1} \gamma \ln \gamma) + F^{nid}[Q] \tag{4}$$

第一项是高斯链间相互作用的哈密顿平均值:

$$H^{id} = \sum_{C=1}^n H_C^G \tag{5}$$

其中 H_C^G 是链 C 的高斯链哈密顿算符,系数 a 是高斯链键长。

$$BH^G = \frac{3}{2A^2} \sum_{s=2}^N (R_G - R_{Cs-1})^2 \quad (6)$$

自由能泛函中的第二项代表分布函数- $k_B T \int \ln \gamma$ 的吉布斯熵。第三项 $F^{nid}[Q]$ 是平均场非理想项。

动力学密度泛函的基础是在粗粒时间尺度, 分布函数 γ 需保证自由能泛函 $F[\gamma]$ 最小。从而分布函数 γ 与系统演变的历史无关, 只与密度分布和外部约束有关。对密度场的外部约束可通过外加势场 U_I 来实现。在此基础上, 可以得出密度、分布函数、外加势场之间的一一对应关系, 可以表示为:

$$BF[Q] = n \ln 5 + B^{-1} \ln n! - \sum_I U_I(r) Q(r) dr + BF^{nid}[Q] \quad (7)$$

链间非理想化的相互作用可以定义为 Flory-Huggins 型的相互作用。

$$F^{nid}[Q] = \frac{1}{2} \sum_{A,B} E_{AB} (\beta r - r \beta) Q_A(r) Q_B(r) + \sum_{A,B} E_{AB} (\beta r - r \beta) Q_A(r) Q_B(r) dr dr \quad (8)$$

其中 $E_{IJ} (\beta r - r \beta)$ 是珠子 I 位于 r 和珠子 J 位于 r 之间的平均场能量相互作用。

$$E_{IJ} (\beta r - r \beta) = E_{IJ}^0 \left(\frac{3}{2Pa^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{3}{2a^2}(r-r)^2} \quad (9)$$

平均场内在化学势可以很容易通过对自由能泛函的微分得到:

$$L_I(r) = DF \delta DQ(r) \quad (10)$$

在平衡态, $L_I(r) =$ 常数, 从此可以导出熟悉的自洽场方程。通常情况下, 这些方程有很多解, 其中一个为能量最小态, 而其它的皆为亚稳态。如果体系未达到平衡, $- \alpha L_I(r)$ 则是热动力学驱动力, 它可以通过对密度泛函方程的逆变换得到。通过这些方程, 可以建立时间相关金斯伯格朗道模型理论的基本框架。

体系的扩散动力学的导出是基于这样一个假设: 对每种珠子 I , 区域通量正比于区域珠子浓度和区域热动力学驱动力: $J_I = - M \alpha Q \alpha L_I + J_I$ 。其中 J_I 是随机通量(与热噪声有关)。连续性方程为:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} + \alpha \sum_I J_I = 0 \quad (11)$$

从而可以推导出具有高斯分布噪声的密度场中的简单对角泛函朗之万方程(随机扩散方程):

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = M \alpha \sum_I Q \alpha L_I + G \quad (12)$$

但是, 该简单体系的总密度的涨落波动和实际情况是不一致的, 因为有限压缩率不受所选择的平均势场所限制。可以通过引入不可压缩的约束条件使体系简单化, 从而无需考虑密度涨落。

$$(Q(r, t) + Q(r, t)) = \frac{1}{v_B} \quad (13)$$

v_B 是平均珠子体积, 从这个限制条件可推导出交换朗之万方程:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = M v_B \alpha \sum_I Q \alpha [L_A - L_B] + G \quad (14)$$

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = M \nu_B \alpha_1 Q Q \alpha [L_B - L_A] - G \quad (15)$$

这里 M 是珠子的淌度。动力学系数 $M \nu_B \alpha_1 Q Q \alpha$ 代表一区域交换机制。严格地讲, 上述模型只对 Rouse 动力学有效。

高斯噪声 G 的分布满足涨落耗散定理, 从而保证朗之万方程对时间的积分产生一具有玻尔兹曼分布的密度场。

$$\langle G(r, t) \rangle = 0 \quad (16)$$

$$\langle G(r, t) G(r', t') \rangle = - \frac{2M \nu_B}{B} D(t - t') \alpha_{,1} D(r - r') Q Q \alpha_{,r} \quad (17)$$

2 介观动力学方法中的参数化过程

用介观动力学方法对体系进行动力学模拟, 需要将高分子链用高斯链代替, 有以下参数需要表征:

(1) 包含一定数量不同珠子的高斯链的分子模型骨架, 包括每种珠子的链或段的长度, 还有分支的可能性;

(2) 高斯键长参数;

(3) 每种珠子的自扩散系数;

(4) 不同珠子之间的 Flory-Huggins 相互作用参数。

3 介观动力学方法中的数值运算

在介观动力学模拟方法中, 高斯链密度函数构成每种珠子的外部势场和密度场之间的一一对应关系。另外, 固有的化学势是外部势和密度场的函数。成对的朗之万(Langevin)方程构成时间导数和固有化学势之间的关联。噪声源与交换运动系数有关。

将这些方程组合起来形成一个闭合集, 用 Crank-Nicholson 方法对一立方网格进行有效的积分。

三、耗散颗粒动力学(DPD)

耗散颗粒动力学(DPD)是模拟类似表面活性剂溶液和共聚物熔体这样的复杂流体的一项技术, 是分子动力学(MD)和晶格气体自动控制(lattice gas automata)的进一步发展, DPD 直接在其运动方程中引进长程流体力学力, 从而能更真实地模拟相分离的动力学过程和其他依赖于长程相互作用的过程。

在DPD方法中, 基本颗粒是“珠子”, 它表示流体材料的一个小区域, 相当于在MD模拟中我们所熟悉的原子和分子。假设所有小于一个珠子半径的自由度被调整出去只保留珠子间粗粒状的相互作用。在珠子对之间存在三种力, 使得每个珠子对保持珠子数和线性动量都守恒: 简谐守恒相互作用(保守力)、表示运动的珠子(即流体元素)之间的粘滞阻力(耗散力)和为保持不扩散对系统的能量输入(随机力)。所有这些力是短程力并具有一个固定的截止半径。通过适当选择这些力的相对大小, 可得到一个对应于吉布斯-卡诺系综的稳定态。对珠子运动方程积分可以产生一条通过系统相空间轨迹线, 由它可以计算得到所有热力学可观测测量(如密度场、序参量、相关函数、拉伸张量等)。与常规分子动力学和布朗动力学模拟相比, 它的优势在于所有力都是“软的”, 允许使用更大的时间步长和相应更短的模拟时间。

原子系统动力学行为的最精确计算方法是对系统中所有原子的运动方程进行积分, 这

是分子动力学技术的基础。其主要缺陷是要提供太多有关原子小幅度涨落运动的细节。它 also 要求计算机处理器的速度和内存容量, 而它目前限制在几个纳秒分子运动的计算能力。这对发生在几个毫秒(或更长)时间尺度的化学过程是不合适的。几年前, Hoogerbrugge 和 Koelman^[7]引入了一种新模拟技术, 它是由分子动力学和晶格气体自控推演而来的, 从而有效地拓宽到复杂流体中介观长度和时间区域。它是通过保留体系运动方程积分的主要部分而首先积分出最小的空间自由度来达到这一目的。体系中原子的快速运动取平均并且保留结构用给定质量和大小的一组“珠子”来表示, 珠子通过软势与其它珠子之间相互作用。一个珠子表示流体物质中的一个小区域并假设其运动遵从牛顿定律, 即珠子上的合力为其直接相互作用和它与其它珠子之间的耗散力和随机力之和。通过对其运动方程积分, 得到体系的动力学行为为沿着一个通过相空间的抛物线运动。平衡性质可由沿该轨迹作适当平均计算出来。

聚合物在 DPD 模拟中由珠子搭构出来研究诸如表面活性剂和分支聚合物的形态。一个小流体单元可表示成一个珠子, 该珠子与其他珠子的相互作用包括耗散和随机(热)项, 因此 DPD 聚合物表示一个真实聚合物的片段, 但其尺寸足以反映聚合物的性质。典型的, 形成聚合物的珠子相互之间以简谐力成键, 因为在 DPD 中的基本对象是粗粒状的珠子形成的聚合物, 将聚合物的物理化学性质映射到 DPD 模拟参数是很重要的: 在 DPD 模拟中的珠子与在真实聚合物体系中的原子和分子之间存在一个对应。

1 DPD 系统的运动方程

考虑通过特定力相互作用的一组珠子。其动力学演化遵从牛顿定律:

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i, \quad m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{f}_i \quad (18)$$

这里 \mathbf{r}_i , \mathbf{v}_i 和 \mathbf{f}_i 分别是第 i 个珠子的位置矢量、速度和合力。为简便起见, 设所有珠子的质量 $m_i = 1$ 。每个珠子受到来自其周围的三种力: 与珠子 j 珠子之间的距离呈线性的保守力; 正比于两个珠子相对速度的耗散力和珠子与其周围每个珠子之间的随机力。作用在一个珠子上的合力为:

$$\mathbf{f}_i = \sum_j (\mathbf{F}_{ij}^C + \mathbf{F}_{ij}^D + \mathbf{F}_{ij}^R) \quad (19)$$

这里是对第 i 个珠子距离为 r_c 以内的所有珠子求和。该短程截止半径使相互作用局域化。开始, 设 $r_c = 1$, 则所有长度相对于珠子半径来量度。保守力是具有最大值 a_{ij} 的排斥中心力:

$$\mathbf{F}_{ij}^C = \begin{cases} a_{ij}(1 - r_{ij})^d \mathbf{r}_{ij}^d & r_{ij} < 1 \\ 0 & r_{ij} > 1 \end{cases} \quad (20)$$

这里 r_{ij} 是珠子 j 珠子矢量 \mathbf{r}_{ij} 的值, 而 \mathbf{r}_{ij}^d 是连接珠子 i 和珠子 j 的单位矢量。

耗散力正比于两个珠子的相对速度, 并起到减小其相对角动量的作用:

$$\mathbf{F}_{ij}^D = \begin{cases} -\alpha X^D(r_{ij}) (\mathbf{r}_{ij} \mathbf{v}_{ij})^d \mathbf{r}_{ij}^d & r_{ij} < 1 \\ 0 & r_{ij} > 1 \end{cases} \quad (21)$$

这里 $X^D(r_{ij})$ 是短程权重函数。由于为耗散力所选择的形式, 它使每对颗粒的总动量守恒, 因此系统也动量守恒。随机力也在所有珠子对之间起作用并受到类似的短程截止半径限制, 具有概率差分函数 $X^R(r_{ij})$, 并具有使能量注入到系统的作用。

$$\mathbf{F}_{ij}^R = \begin{cases} -\beta X^R(r_{ij}) \mathbf{F}_{ij}^d & r_{ij} < 1 \\ 0 & r_{ij} > 1 \end{cases} \quad (22)$$

这里 $F_{ij}(t)$ 是具有零平均的 δ 相关随机变量

$$\langle F_{ij}(t) \rangle = 0 \quad \langle F_{ij}(t) F_{kl}(t') \rangle = (D_j D_l + D_l D_k) \delta(t - t') \quad (23)$$

注意随机力的特殊性质,它是成对方式的中心(布朗动力学与其相对比,其噪声独立地被加入到每一颗粒的过阻尼运动方程中),因此甚至给系统加入能量的时候总的线性动量也保持守恒。在这一步,存在两个未知函数 $X^p(r_{ij})$ 和 $X^k(r_{ij})$,和两个未知常数 C 和 R 。Espagnol 和 Warren^[8] 为了求得吉布斯系综的运动方程稳定解以及满足涨落耗散理论,两个权重函数 $X^p(r_{ij})$ 和 $X^k(r_{ij})$ 中只有一个可以任意选择,当这一选择固定则另一个也随之固定;两个倍增常数 C 和 R 与温度有关。这样可以建立关系:

$$X^p(r) = [X^k(r)]^2, R^2 = 2Ck_B T \quad (24)$$

这里 T 是绝对温度, k_B 是玻尔兹曼常数。为简便起见,选择:

$$X^p(r) = [X^k(r)]^2 = (1 - r)^2, r F \quad (25)$$

不象分子动力学模拟那样颗粒表示具有已知大小并承受实验上可测量作用力的原子,DPD 中珠子并不对应于真实的原子或分子,它们表示通过唯象作用力相互作用的流体材料中的小区域。从以上牛顿定律出发,选择珠子质量和半径(实际是珠子-珠子之间的相互作用范围)为一个单位,以下所有情况均通过除以珠子质量和半径实现无量纲的单位来定量。可利用能量均分定理用温度来归一化所有珠子的速度,这等价于以 $\sqrt{m r^2 \delta k_B T}$ 为单位来度量时间。这样在 DPD 模拟中所有定量都是无量纲的。温度参数决定了初始速度分布的平均,对于积分方法的数值精度而言它是常数。注意提高温度会减小以上无量纲时间区间,为了保持精度这就要求在积分方法中更小的时间步长。为了使模拟结果与真实系统相关联,我们必须通过选择珠子的质量和半径及温度放回质量、长度和时间的单位,从而珠子的位置、速度和分布可与这三个基本数值的乘积转化为物理标度单位。如果 (r, v, t) 是以物理单位的长度、速度和时间,在 DPD 模拟中的对应量 (r, v, t) 由下式给出:

$$\bar{r} = r \delta r_c, \bar{v} = v \delta v \sqrt{k_B T \delta n}, \bar{t} = t \delta t \sqrt{m r^2 \delta k_B} \quad (26)$$

因此,单一 DPD 模拟结果可对应于许多物理体系,依赖于珠子质量和半径、温度和相互作用以及耗散参数的取值。

2 耗散和随机噪声大小的选择

以上说明耗散力和随机力的值通过涨落-耗散定理相联系,这仍保留其中之一作为自由参数,这里取其为体系耗散力的值。Groot 和 Warren^[9] 发现高斯噪声和均匀噪声之间没有明显的差别,因此使用更为简单的均匀噪声。当噪声值近似地大于 $R=8$ 时,他们发现积分方法是不稳定的,发现 $R=3$ 的噪声振幅对 $k_B T = 1$ 和 $k_B T = 10$ 之间的温度给出相当快的弛豫。当选择耗散参量的值时,必须注意所选的温度和耗散参数不导致比 $R=3$ 大很多的噪声,否则模拟结果将不可靠。

3 排斥参数的选择

一旦确定了珠子的质量和半径、体系中聚合物的构造,以及温度、耗散值和体系大小的约束,就只保留一个表征珠子之间相互作用的参量:排斥参数 a_{ij} 。这代表了在 DPD 形态学中表示物理系统中原子和分子之间复杂作用力的全部。

为了使 DPD 流体对应于典型流体,如水,其密度涨落应对应于真实流体。一般通过使用 DPD 流体的状态方程来确定排斥参量。Groot 和 Warren^[9] 从模拟中发现对中等密度的(模

拟盒子的每个单元体积大约 3- 10 个珠子)和排斥参数($a= 15-30$),简单DPD 流体的状态方程为:

$$p = Qk_B T + A\bar{\rho}Q \quad (28)$$

这里 p 是压力, Q 是密度以及 $A= 0.1101 \pm 0.1001$ 。为了确定排斥参量的值比较了DPD 流体和使用方程

$$F_{ij}^R = \begin{cases} -R\bar{\rho}^R(r_{ij})F_{ij}^d & r_{ij} < 1 \\ 0 & r_{ij} > 1 \end{cases} \quad (29)$$

对室温(300K)下的水,无量纲压缩比具有值 $\bar{\rho}^{-1} = 1519835$ 。通过区分状态方程和比较水的压缩比,发现 $aQ\bar{\rho}k_B T = 75$ 。原则上,可以自由选择密度,但为了模拟中珠子的相互作用的数目最少,取最小值, Groot 和Warren^[9]已证明 $Q= 3$ 能满足上述条件。为了使DPD 流体具有水的压缩比,需要在 $p= 3$ 时排斥参量为 $a = 25k_B T$;对其他密度使用 $a = 75k_B T \bar{\rho}Q$

四、Pluronic 体系的介观层次上的计算机模拟

北京大学化学学院,复旦大学化学系,中科院化学所等单位均已开展介观体系的计算机模拟研究。我们研究小组用介观动力学方法对 pluronic 水溶液的介观相分离动力学进行了模拟研究。

Pluronic 化合物是 PEO 2PPO 2PEO 类嵌段共聚物的商品名。它作为一类非离子型表面活性剂,广泛应用于清洗剂、泡沫形成剂、分散稳定剂、润滑剂以及药物传输。Pluronic 的高浓度溶液作为软凝聚态中的一种有着蓬勃发展前景的领域,正受到越来越广泛的重视。Pluronic 化合物的应用性质很大程度上决定于整个系统的介观形貌。其中包括胶束以及凝胶形貌。胶束和凝胶还可以细分,如凝胶体系中包括两相连续、六方相以及层状相等。决定这些微观形貌的因素有很多,诸如温度、共聚物浓度、共聚物中不同组分链节的长短等等。我们研究小组利用等价链“equivalent chain”方法对 pluronic 高分子进行了高斯链参数化过程,对 pluronic 溶液体系进行了介观动力学模拟。我们讨论了共聚物中不同组分的链节的长短和共聚物浓度以及温度等对体系介观形貌和性质的影响,通过介观动力学模拟,探讨和研究了这些体系的动力学演变过程。

图 2 显示了对 L62 (EO)₆(PO)₃₄(EO)₆, L64 (EO)₁₃(PO)₃₀(EO)₁₃, P105 (EO)₃₇(PO)₅₈(EO)₃₇ 三种水溶液体系的模拟结果。其中, pluronic 和水的体积百分比皆为 50%。图 2 是三种溶液体系在 1000 步动力学模拟后的介观形貌,模拟步长为 50ns。等密度值为 $H_0 = 0.170$ 。计算结果表明, L62 水溶液体系形成凝胶形貌, L64 形成的介观形貌介于凝胶和胶束之间,

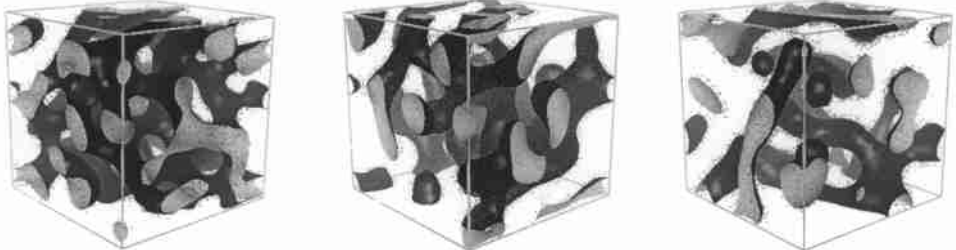


图 2 L62, L64, P105 三种水溶液体系的 PO 等密度面图

而 P105 形成胶束形貌。虽然从分子量考虑 $L_{62} < L_{64} < P105$, 但是从溶液中疏水性成分 PO 的含量考虑, $P105 < L_{64} < L_{62}$, 所以上述的模拟结果从 PO 的相对含量考虑, 还是可以很好解释的。pluronic 高浓度水溶液的介观形貌对共聚物中 PPO 组分的多少很敏感, PPO 组分的减少使得溶液体系中的疏水成分减少, 这样介观结构中的疏水核就越难形成, 介观相分离就越难发生, 从而倾向于形成均相体系。定性地说, 这一结果和实验结论基本吻合。

为了进一步探讨 pluronic 高浓度水溶液介观形貌的形成过程, 我们研究了 P85 (EO)₂₇ (PO)₃₉ (EO)₂₇ 高浓度水溶液体系不同模拟时间后的介观形貌。图 3 给出了不同模拟步数后体系中 PO 组分的等密度面图。从左到右, 分别对应动力学模拟 100 步、500 步、1000 步后体系的介观形貌。



图 3 不同动力学模拟步数后溶液体系中 PO 在 $H_0 = 0.50$ 时的等密度面 (从左到右分别对应模拟 100 步、500 步、1000 步后体系的介观形貌)

比较这三个图, 可以看出 pluronic 水溶液体系在一开始, 体系的介观形貌成均一相, 随着动力学演变的进行, 体系逐渐发生介观相分离, 达到热力学稳定状态。同时可以看出, 体系发生介观相分离的时间很短, 在前 200 步动力学模拟步数中已基本完成体系的介观相分离, 在后来的动力学模拟中, 体系的介观形貌只是不断发生微变。可以得出结论, pluronic 水溶液介观形貌的形成可以分为两个阶段。第一阶段, 溶液体系中很快形成凝胶或胶束形貌; 第二阶段, 溶液体系中凝胶或胶束形貌不断发生微变, 如胶团的尺寸大小不断发生变化, 以使体系的能量不断降低, 获得最稳定的状态。

介观动力学模拟结果给出的体系有序参数的时间演变图证实了上面的结论。图 4 给出了体系三种组分 (E, P, 水) 在动力学模拟过程中有序参数的时间演变图。有序参数 P 的定义如下:

$$P = V^{-1} \int \bar{H}(r) d\bar{r} \quad (H^0)^2 \quad (30)$$

其中 V 是体系的体积, \bar{H} 是体系中 I 组分在动力学模拟前的密度分布值, $\bar{H}(r)$ 是在动力学模拟了特定步数以后的体系中 I 组分的密度分布值。有序参数 P 随动力学模拟的演变可以很好地表征体系整个介观形貌的变化程度。

从图 4 可以定性地看出, 在动力学模拟的前 200 步内, 体系的有序参数 P 变化很快, 这同时表明, 体系中各组分发生了较大

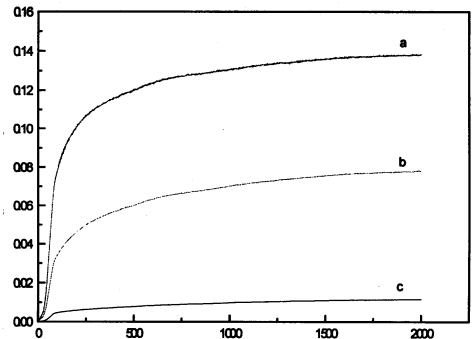


图 4 动力学模拟过程中有序参数的时间演变图

的相对位移变化,从一开始的均相体系快速向凝胶或胶束体系过渡。但是 200 步以后,有序参数变化的幅度变得很小,体系处于逐步向平衡态过渡的阶段。这一阶段耗时较长,比前一阶段高 1—2 个数量级。

另外,我们为探讨共聚物中不同组分的链节的长短和共聚物浓度以及温度等对体系介观形貌和性质的影响,进行了大量的模拟研究。具体模拟过程和模拟结果以及讨论可参见研究论文“对 pluronic 水溶液介观相分离的理论模拟研究”^[11]，“The Mesodyn simulation of the pluronic water mixtures using ‘equivalent chain’ method”^[12]和[13]。

五、介观模型方法的应用与研究现状

介观模型技术已成功应用于工业。介观模型方法应用的一些实例有:共聚物相分离、油水界面表面活性剂体系、洗涤作用中的临界过程、逆变胶束、乳胶种子形成、高分子混和增溶剂等。

介观模型正在世界范围日益引起关注。在英国,一项由高分子工业、软件公司和大学之间为期三年的协作受到 Foresight Challenge 的资助,总额达 300 万美元。在欧洲,MesoDyn Project 已被核准由 ESPRIT 计划资助,在今后三年内总额 150 万美元。在欧盟的一项名为 Esprit Project 的长期贷款合作计划中,MSI 公司与 BM、BA SF、Shell Chemicals、Norsk Hydro 等公司以及 Groningen 大学合作,发展应用了 MesoDyn 程序。MesoDyn 是基于金斯伯格 2 道模型对复杂流体中的相分离动力学进行理论模拟的方法。MSI 为 MesoDyn 集成了强大的可视化及模拟计算工具。MSI 和联合利华研究所(Unilever Research)还开发了用于模拟高分子流变、相分离、扩散和胶束构造的耗散颗粒动力学(DPD)程序。MSI 全面参与这些计划。在日本,MITI 已保证资助一项预算为 3000 万美元的国家项目^[14]。

介观模型方法有助于解决配方化学、高分子科学和化学工程所涉及到的复杂问题。这些应用包括胶束形成、胶体絮状物构造、乳化、流变学、共聚物及高分子共混形态以及通过多孔介质的流动等研究。介观模型方法可以模拟真实实验处理条件(压力、温度、处理时间等)下聚合物或胶体溶液的化学形态、微观形貌、相分离以及流变性等,为聚合物复杂流体的研究提供了强大的理论预测工具。

与要求详细描述原子的分子模拟相比,介观模型使用比原子尺度大的基本单元来描述固体材料、流体和气体,通过动力学模拟来确定这些模型的结构、性质和动力学演变过程。与分子模拟相比,介观方法在大得多的空间和时间尺度上描述介于微观和宏观之间的介观体系。介观方法在纳米到微米的尺度上研究液体、共混及结构材料。

以下分别介绍介观动力学和耗散颗粒动力学的一些具体应用^[14]。

1 乳液种子形成(latex seed formation)

介观动力学可以用来模拟胶束粒子体系的形成过程。这些过程的实际形成时间非常短,很难通过实验方法进行检测研究。通过对此类过程的计算机模拟研究,可以很好地理解表面活性剂分子的组装过程。介观动力学的模拟结果可以很好地给出表面活性剂分子结构对胶束稳定性和其单分散度的影响。BA SF 研究小组通过对 lutensol 分子中非离子亲水区段的长度进行调节,得到稳定性和单分散度都很好的胶束体系。

BA SF 公司的 Evers 用 MesoDyn 介观模型方法研究乳液颗粒形成早期所发生的复杂行为。这部分过程由于寿命太短而无法进行通常的实验分析。

BA SF 研究人员的目的在于控制胶束的大小和分散性, 以及聚合过程和最终颗粒大小分布。他们同时也需要了解在早期工艺过程中使用的表面活性剂是如何影响乳液的最终材料性质的。

在此工作中, 关键性的第一步是了解如何通过调节非离子型表面活性剂中的亲水链长度(例如BA SF 的 pluronics) 来设计出具有最大胶束稳定性和单分散性的体系。用M esoD yn 方法进行的模拟研究表明, 增加链长度可以减少胶束凝结同时也降低了多分散性(图 5)。这可以理解为由胶束弯曲产生的L ap lace 压力的更好的平衡结果。

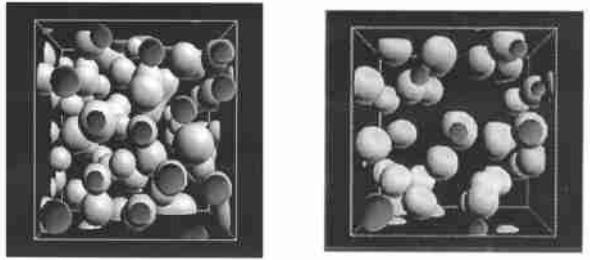


图 5 具有短(左)和长(右)亲水嵌段的胶束表面活性剂相的形态

2 聚合物共混的兼容剂 (polymer blend compatibilizers)

介观动力学可以用来模拟聚合物混合材料的加工形成过程。高性能的相容剂对聚合物材料的性能有着极为重要的影响。通过介观动力学的模拟研究, 可以很好地理解相容剂分子的结构对聚合物混合加工过程的影响, 从而介观动力学可以成为相容剂分子结构设计的重要手段。

聚合物共混的兼容剂是BA SF 公司的一个重要商业领域。如用于高压聚苯乙烯生产的BA SF 的兼容剂。BA SF 公司的Evers 使用M esoD yn 软件获得了对兼容作用涉及的物理和化学过程的初步了解。

聚合物兼容剂被认为是类似于大分子量的表面活性剂, 在共混体系中集中于均聚物间的界面上, 从而使界面张力得以降低。但是对这个过程的详细了解在过去被证明是不可能的, 因而阻碍了兼容剂的设计。

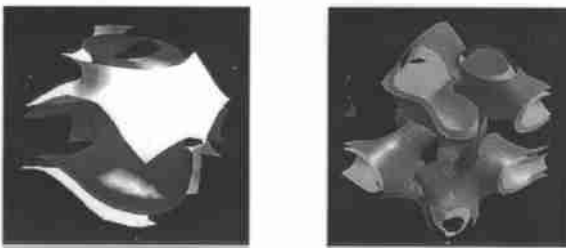


图 6 以上图形描述了不加兼容剂的(左)和添加了大分子量A B 嵌段共聚物的A B 型高分子共混物(右)。在图中可以容易地看出, 由于添加兼容剂使表面张力显著减小, 从而使表面积增大

M esoD yn 方法通过朗之万扩散方程求解出不同模拟时间的各个化学组分的密度, 从而模拟出高密度聚合物共混的动力学。分子连接清晰地以高斯链模型的形式通过Flory-Huggins 相互作用而结合。输出的结果包括随时间变化的兼容剂的表面过剩浓度和界面形态(图 6)。

正在进行的研究工作还包括用M esoD yn 方法检验不同嵌段结构兼容剂的相对作用效果, 目的是设计一种性能和成本达到最佳的兼容剂。

3 反胶束 (reverse micelles)

表面活性剂分子可以组装出各种奇妙的结构。研究人员寻求控制这些结构的方法以便生产出一种具有所需特性的产品。例如, 已知如果包裹在乳胶粒上的嵌段共聚物处于双连续相, 颗粒在水中的溶解度将大大地增加。

用溶剂浇筑获得所需结构的方法, 实验上一般要花费几个月的时间。此技术现在可以在

计算机上使用MesoDyn方法进行快速搜索,并可以找到极大加快相分离动力学的特殊组合。已经确定的关键因素是稍差的溶剂嵌入介观结构的能力,实质上去除了拓扑约束。

逆转胶束是一种特殊但理想的形态结构。BASF研究的一个体系中可以看到这种结构:一种高浓度的水性非离子型表面活性剂(图7)。为了降低其自由能,通过共享不利表面区域先形成逆转胶束或小水滴,然后再结合。



图7 70%的A2B8溶液中疏水的B珠粒,亲水的A珠粒和水的等密度面

4 洗涤中的关键过程(critical process in detergency)

Noel Ruddock 和Moti Lal 使用耗散颗粒动力学(DPD)方法研究了洗涤中涉及到的复杂过程。联合利华的科学家们正在致力于提高洗衣粉的效能。他们首先需要了解流场是怎样从织物孔洞中移走含油污垢的。织物在纱线内部和纱线之间都有孔洞。对于微米级的大油滴来说,纱线之间的孔洞才是重要的。一种特定的编织模式,通过把DPD粒子固定在实心的纱线内,而被输入到DPD模拟单元中(图8)。另外的粒子模拟油滴和周围的水,并受变化的流场影响。模拟揭示出油滴的释放经历了一系列的复杂过程,包括在与孔隙流动结构有关的特殊位置上发生的油滴多重颈缩(necking),并与油-水接触线的运动有关。

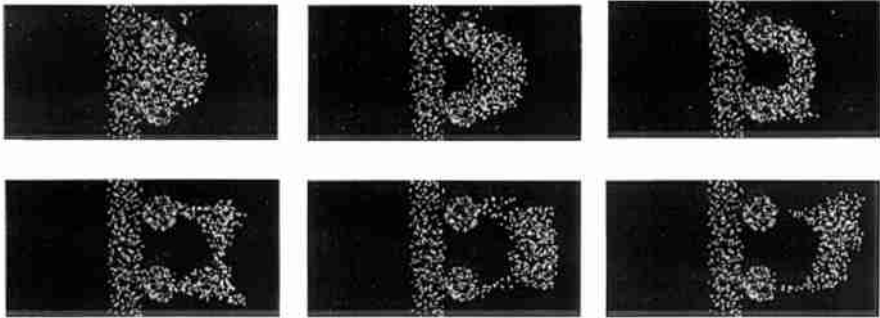


图8 系列瞬时图像显示了油滴从织物孔洞中释放的全过程。以上图像中,孔洞是从端面看过去的

仍在进行的工作包括研究去除污物时的界面张力、污物流变学和孔隙结构,以确定哪些是决定过程动力学以及长时间限度内去污力水平的关键因素。

5 油-水-表面活性剂体系 (oil-water-surfactant systems)

联合利华研究所的 Moti Lal, Noel Ruddock 和 Rob Groot 把耗散颗粒动力学(DPD)方法应用于研究油水界面上的表面活性剂的吸附作用,该过程在洗涤和食品(如人造黄油和冰淇淋)制造过程中起着关键的作用。

耗散颗粒动力学是高分子非晶格 Flory-Huggins 理论在溶液中的直接应用;特定的表面活性剂模型是非离子型的两嵌段聚合物(见图

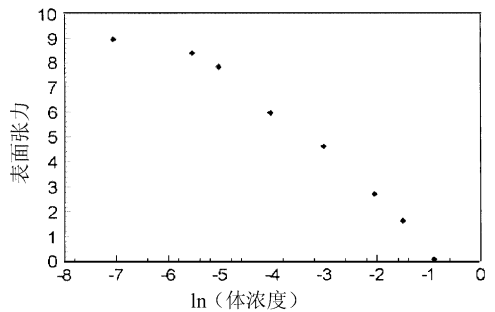


图9 表面张力相对体浓度的曲线

9)。该方法提供了对表面张力和表面负载的估算,以及吸附动力学的有关信息。图 10 给出了体系油/水表面切片图。这样的模拟目前远远超过了常规分子模拟的能力。

这三个联合利华的研究人员发现,与 Gibbs 吸附方程相一致,表面活性剂移动到界面,降低了进程中的界面张力。另外,表面张力与表面负载的变化之间的期望关系有很好的定性符合。

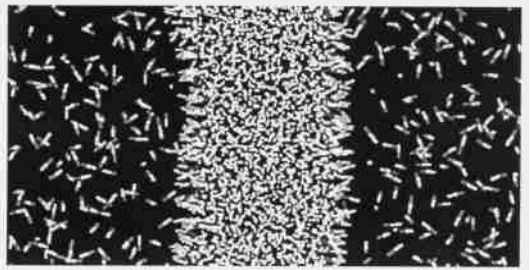


图 10 油/水表面切片图像

6 共聚物相分离 (copolymer phase separation)

在最近提交给 *J. Chem. Phys.* 的工作中,联合利华研究所的 Rob Groot 和 Tim Madden 使用耗散颗粒动力学 (DPD) 方法澄清嵌段共聚物体系在微相分离时发生的复杂行为。

这些材料,本质上是纯净的表面活性剂,应用于联合利华的食品、洗涤剂和个人护理等许多产品中。例如在食品中,表面活性剂是冰淇淋、快餐食品、人造黄油、奶酪和冷冻食品的一项重要成分。

改变表面活性剂头、尾端基团的相对大小,或它们的化学相异点,会强烈地影响系统的形态。形态结构,即分子在块体结构中组织自己的方式,对最终的产品性质具有同样重要的影响。

DPD 提供了对高分子非晶格 Flory-Huggins 模型的直接模拟。更重要的是,与早期在介观模拟方面的尝试不同,它保留了流体动力学,如布朗动力学。Groot 和 Madden 发现这是正确预测不同体系的形态(图 11)和理解每一系统微相分离复杂路径的必要因素。流体动力学状态,是引起模拟证明为向列型液晶和近晶排序转换的高分子的大规模集体运动的原因。

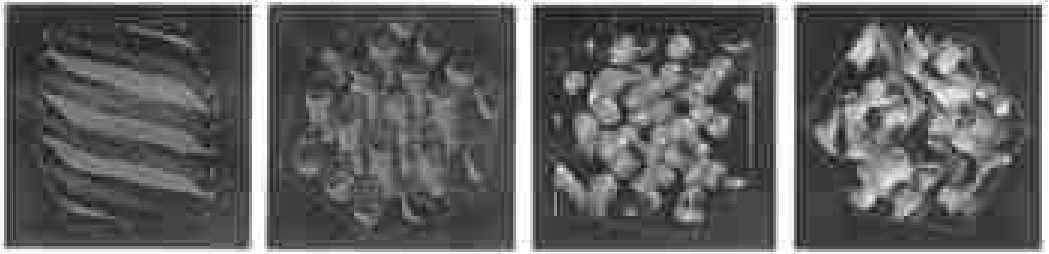


图 11 具有不同头尾基团大小比率的共聚物的形态

六、介观模型方法的发展预测

介观模型对认识物质特性的本质具有深远的科学意义,同时在工业上也有很好的应用前景。但目前的介观模拟方法虽可用于预测聚合物复杂流体的拓扑结构及有关性能,但还没有可行的方法在原子水平上阐明聚合物复杂流体的结构细节。另外涉及化学反应过程和实际化学参量的介观计算模拟,尚需很多改进。

介观模型方法的发展预计将主要从以下几个方面进行改进:(1)对相关实验方法及结果的模拟;(2)发展溶液全过程动态模拟方法等。通过对聚合物复杂流体的形态、形貌以及

微相分离等方面的研究拓展介观模型方法的实际应用研究范围,如聚合物分子在复杂流体中胶团的形成机理、聚合物熔融状态的微观形貌和聚合物共混性能的预测以及亲和剂的筛选。将来介观方法在聚合物流体方面的研究主要在现有介观动力学计算机模拟系统的基础上发展新的结合位点确定方法、分子对接新方法和考虑熵效应的结合能计算方法,用扩展随机动力学方法与分子对接方法(docking)相结合,研究动力学和溶剂效应对聚合物构象变化的影响,利用这些方法探索分子间作用力的协同作用及对结构及性能的影响。

介观模型方法的应用发展可以从以下几个方面入手。

(1) 聚合物复杂流体的结构与性能预测方法研究并建成聚合物复杂流体的计算机模拟系统。

利用介观动力学及颗粒耗散动力学方法预测聚合物复杂流体的拓扑结构及有关性能,并同 AFM 及速冻电子显微镜、核磁共振成像等观测结果相对照。

利用多体 N 阶动力学方法在现有分子间相互作用力计算模拟基础上发展聚合物复杂流体之间的对接方法。包括发展新的用于几何互补及相互作用力互补的评估方法及新的优化方法来计算对接后的聚合物复杂流体的三维结构。

利用多维核磁共振和二维红外光谱等实验技术,结合新的对接方法研究溶剂效应及环境对聚合物复杂流体结构与性能的影响。

(2) 聚合物复杂流体的结构及化学环境对聚合物复杂流体的调控作用研究。

针对介观模型方法对聚合物复杂流体的结构及性能的预测功能,下述几类体系可以用介观模型方法进行研究。

嵌段共聚物复杂流体。

具有两亲性的离子型聚合物通过分子间强相互作用形成的胶团或囊泡等胶体形态。
单体组装单元为大小介于小分子和高分子之间的齐聚物。

单体组装单元为特殊结构、特殊形状的高分子材料。

实现从分子到聚合物复杂流体整个过程的计算机模拟研究聚合物复杂流体性能对聚合物分子、聚合物复杂流体结构的依赖关系、聚合物分子的尺寸效应、溶剂及环境对其结构与性能的影响。研究在这个层次上聚合物复杂流体分子间相互作用力的特征及它们之间的协同作用,并结合 AFM、二维红外光谱、多维核磁共振等实验结果对照。

(3) 聚合物复杂流体中分子之间弱相互作用力及考虑熵效应的结合能及绝对自由能的较精确计算,完成对此类介观体系的全过程模拟。

(4) 聚合物复杂流体的结构实验观测与介观模型方法之间的关联,发展溶液形貌及微相分离的模拟计算方法与实验观测新方法(如核磁共振成像、二维红外光谱和速冻电子显微镜等)。

总之,介观模型方法在研究聚合物复杂流体相互作用的基础上,利用介观动力学和耗散颗粒动力学,并结合其它宏观与微观研究方法,实现对聚合物复杂流体物理化学变化的计算机模拟以及介观结构和性能预测。通过宏观热力学与微观动力学的有效结合和探索新的介观实验研究方法,发展新的介观模型方法,建立聚合物复杂流体结构分析测量与宏观性能预测及介观模型方法之间的联系,并综合应用当代化学、物理、生命科学和计算科学的理论和方法考察并阐明聚合物复杂流体的三维结构及化学环境对其结构与性能的调控作用机制,将对材料科学、能源科学和生命科学中的许多普遍的化学问题有更深入的认识。

参 考 文 献

- [1] Valls T, Farrell J E, *Phys Rev.*, **1993**, E47, R36—R39
- [2] Kawakatsu T, Kawasaki K, Furusaka M, Okabayashi H, Kanaya T, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 99, 8200—8217.
- [3] Shinozaki A, Oono Y, *Phys Rev.*, **1993**, E48, 2622—2654.
- [4] Cross M C, Hohenberg P C, *Rev. Mod. Phys.*, **1993**, 65, 851—1112
- [5] Schmittmann B, Zia R K P, *Phase Transitions and Critical Phenomena* (eds Domb C, Lebowitz J), **1994**, Academic, London
- [6] Chandler D, *Introduction to Modern Statistical Mechanics*, **1987**, Oxford University Press, New York
- [7] Hoogerbrugge P J, Koelman J M V A, *Europhys Lett*, **1992**, 19, 155—160
- [8] Espagnol P, Warren P, *Europhys Lett*, **1995**, 30, 191—196
- [9] Groot R D, Warren P B, *J. Chem. Phys.*, **1997**, 107, 4423—4435
- [10] Bicerano J, *Prediction of Polymer Properties*, 2nd edition, Marcel Dekker, New York, **1996**
- [11] 李有勇(Li Y Y), 徐筱杰(Xu X J), 化学学报(*Acta Chimica Sinica*), **2000**, 58(4), 402- 406
- [12] Li Y Y, Xu X J, *Phys Chem. Chem. Phys.*, **2000**, 2, 2749- 2753
- [13] 李有勇(Li Y Y), 徐筱杰(Xu X J), 计算机化学和应用(*Computers and Applied Chemistry*), **1999**, 16(5), 365- 368
- [14] MSI 公司主页