

# 新能源汽车中高聚物裂解的 AI 辅助 ReaxFF 动力学虚拟仿真实验 基础知识



重庆大学化学化工学院材料化学实验室

2022 年 1 月 8 日

## 第一篇：反应力场 (Reactive Force Field)

Reactive Force Field (ReaxFF) 是一种经典力场模型，它基于牛顿力学和分子动力学理论，用于描述分子中原子之间的相互作用。与传统力场模型不同的是，ReaxFF 在描述化学反应时引入了化学键的形成和断裂等过程，因此更加适用于描述化学反应和分子变形等复杂情况。

ReaxFF 模型的基本原理是通过分子中原子之间的相互作用势能函数来描述分子的动力学行为。该模型采用了一个基于原子的电荷模型，即将原子的电荷视为点电荷，并且将每个原子的电荷分成了多个部分，包括核电荷、价电子电荷和非价电子电荷等。同时，ReaxFF 模型考虑了原子之间的化学键、非键相互作用和三体相互作用等多种相互作用，以描述分子中原子之间的相互作用。

ReaxFF 力场的表达式中总能量可以分解为键能和非键能两部分：

$$E_{\text{total}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{nonbond}}$$

其中，键能由 ReaxFF 中的键能项贡献，表达式为：

$$E_{\text{bond}} = \sum_{i < j}^N V_{ij}^{\text{bond}}(r_{ij})$$

其中， $N$  为原子总数， $V_{ij}^{\text{bond}}(r_{ij})$  为键能函数， $r_{ij}$  为  $i$  和  $j$  原子之间的距离。

非键能由 ReaxFF 中的非键相互作用项和库仑相互作用项贡献，表达式为：

$$E_{\text{nonbond}} = \sum_{i < j}^N [V_{ij}^{\text{rep}}(r_{ij}) + V_{ij}^{\text{att}}(r_{ij}) + V_{ij}^{\text{coul}}(q_i, q_j, r_{ij})]$$

$V_{ij}^{\text{rep}}(r_{ij})$  和  $V_{ij}^{\text{att}}(r_{ij})$  分别为原子之间的排斥和吸引相互作用势，

$V_{ij}^{\text{coul}}(q_i, q_j, r_{ij})$  为库仑相互作用势， $q_i$  和  $q_j$  为  $i$  和  $j$  原子的电荷  $q_{ij}$  为  $i$  和  $j$  原子之间的距离。

范德华力由 ReaxFF 中的范德华相互作用项贡献，表达式为：

$$F_{ij}^{\text{vdw}} = -\frac{\partial V_{ij}^{\text{vdw}}(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \hat{r}_{ij}$$

其中， $F_{ij}^{\text{vdw}}$  为范德华势能， $\partial r_{ij}$  为  $i$  和  $j$  原子之间的单位向量。

总力可以通过上述三部分力相加得到：

$$F_i = -\nabla E_{\text{total}} = \sum_{j \neq i}^N [F_{ij}^{\text{bond}} + F_{ij}^{\text{rep}} + F_{ij}^{\text{att}} + F_{ij}^{\text{coul}} + F_{ij}^{\text{vdw}}]$$

其中， $F_{ij}^{\text{bond}}$  为键能项的贡献， $F_{ij}^{\text{rep}}$  和  $F_{ij}^{\text{att}}$  分别为非键相互作用的排斥和吸引力的贡献， $F_{ij}^{\text{coul}}$  为库仑相互作用的贡献， $F_{ij}^{\text{vdw}}$  为范德华相互作用的贡献。

在 ReaxFF 模型中，原子和分子之间的相互作用可以表示为势能函数的形式，而无需考虑具体的量子力学过程。在势能函数中，不同类型的原子或分子之间的相互作用项组成了势能函数，这些相互作用项包括键能、角势能、非键相互作用能等。这些项的形式和参数可以通过实验数据和量子化学计算结果进行拟合和调整。

反应力场的势能函数通常在一个文件中定义，我们可以把这个文件看作是反应力场的"指南"或"规则集"。这个文件通常包含各种参数，比如电荷、原子间距、键能、角能等，这些参数会被用来计算原子间的相互作用力和势能。

这个文件的具体格式和内容可能会根据使用的特定反应力场类型和软件而略有不同，但一般来说，它会包含以下类型的信息：

**原子类型：**包括原子的标识符和相关属性，如原子质量、电子云密度、电离能等。

**原子间相互作用参数：**描述同种或不同种原子间的力的信息。

**群组相互作用参数：**描述原子群组（如原子对、角度、二面角）之间的相互作用。

**键合参数：**包括键合能量、键合距离、键角、键角力常数等信息。

```
mathematica
Copy code
! Reactive MD-force field: C/H/O system
! Date: xx-xx-xxxx

3 ! Number of atom types

! Atom type parameters
C 12.011 2.0 0.5
H 1.008 0.5 0.1
O 16.00 3.0 1.0

! Bond parameters
C-C 346.7 1.4
C-H 414.0 1.1
C-O 358.0 1.43
H-H 436.0 0.74
H-O 464.0 0.98
O-O 498.0 1.48

! Angle parameters
C-C-C 63.0 120.0
C-C-H 50.0 109.5
C-C-O 70.0 110.0
H-C-H 35.0 109.5
...
```

图 1 含 C/H/O 三个元素的简单势能函数文件示例

上图是一个简单的含有 C/H/O 三个元素的简单势能函数文件的示例：反应力场 (ReaxFF) 的势能函数文件（也被称为力场参数文件或 frc 文

件) 为模拟系统中的原子间相互作用提供了必要的参数。以下是一个简化的例子, 展示了含有 C (碳)、H (氢) 和 O (氧) 的势能函数文件可能包含的一些信息:

每一行的含义如下:

1. "! Reactive MD-force field: C/H/O system": 这是注释行, 通常在文件的顶部, 描述了这个文件的内容和目的。

2. "3 ! Number of atom types": 这行指出了系统中的原子类型的数量。

3. 下一部分是关于原子类型参数的信息:

"C 12.011 2.0 0.5": 这行表示 C (碳) 原子的相关参数, 包括原子质量 (12.011), 电子云密度 (2.0) 和电离能 (0.5)。其余两行同理。

4. 接下来是关于键参数的信息:

"C-C 346.7 1.4": 这行表示 C-C 键的键能 (346.7 kJ/mol) 和平均键长 (1.4 Å)。

5. 最后是关于角度参数的信息:

"C-C-C 63.0 120.0": 这行表示 C-C-C 角的力常数 (63.0 kJ/mol/rad<sup>2</sup>) 和理想角度 (120.0°)。

这只是一个简化的例子, 实际的势能函数文件会包含更多的参数和更复杂的信息。同时, 每一种反应力场都有自己特定的格式和单位。在使用势能函数文件时, 应仔细阅读相关文档和说明, 确保正确理解和应用各个参数。注意: 具体数值可能与真实参数不符, 仅为举例。

通常, 这些参数都是通过一系列的实验数据和量子力学计算来确定的, 以保证力场的精度和可靠性。但是, 值得注意的是, 因为反应力场通常具有大量的参数, 所以参数化过程可能会非常复杂, 需要专门的软件和专业知识来进行。

本实验涉及到 C/H 两个元素, 相关的势能函数文件主要是包含 H/C/O 的势能函数文件。目前, 常用的 H/C/O ReaxFF 势能函数文件有:

a. ReaxFF: 这是最初的 ReaxFF 势能函数, 它可以描述 C/H/O/N 等多种元素之间的相互作用。ReaxFFC 包含超过 30 个参数, 用于描述键能、角势能、电子转移、三体相互作用等多种相互作用。该文件已经被广泛应用于热化学反应和界面反应等领域。

b. ReaxFFC-2015: 这是对 ReaxFFC 的一个更新版本, 它添加了对 Cl、Br 等元素的描述, 并且优化了参数, 提高了模拟的精度和可靠性。

c. ReaxFFC-2018: 这是对 ReaxFFC-2015 的又一次更新版本, 它优化了对氧化物和金属氧化物等复杂化合物的描述, 增加了对单体和聚合物的描述, 使得 ReaxFFC-2018 更加适用于化学反应和材料科学等领域。

除了上述三种 ReaxFF 势能函数外, 还有其他基于 ReaxFF 模型的 H/C/O 势能函数文件, 如 ReaxFFCHO 和 ReaxFFOX 等, 它们的参数和适用范围不尽相同,

用户可以根据自己的需求选择合适的文件进行模拟计算。

对于化学反应过程，ReaxFF 采用了反应势能面的概念，即将反应过程看作是从反应物到产物的一个能量面。在反应过程中，ReaxFF 模型能够自动调整化学键的长度、角度和扭曲角度等参数，以适应反应势能面的变化。同时，ReaxFF 还能够描述反应中的自由基和离子等中间体的生成和反应。ReaxFF 模型通过引入化学键的形成和断裂等过程，提高了分子动力学模拟的准确性和适用性，使其能够更好地模拟化学反应和分子变形等复杂情况。

ReaxFF 可以应用于计算各种聚合物、蛋白质、无机材料等化学反应和分子间相互作用。在材料科学、生物科学、化学工程等领域具有广泛的应用前景。

## 第二篇：LAMMPS 软件简介

LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) 是一款开源的分子动力学模拟软件，它是由美国国家能源研究科学计算中心 (NCCS) 开发的，并且得到了美国国家科学基金会的资助。

LAMMPS 的主要功能是模拟原子、分子、液滴、粉末等微观尺度的物理过程。它的特点是高度可扩展和灵活，可以在不同的计算平台上运行，包括个人计算机、集群系统、超级计算机等，同时支持多种模拟方法和势能函数。LAMMPS 还提供了多种输入输出格式，可以输出模拟结果，如温度、压力、能量等参数，以便后续的数据分析和可视化。

LAMMPS 的输入文件通常采用脚本语言编写，用户可以通过输入不同的命令和参数来控制模拟过程。该软件还提供了丰富的文档和示例，方便用户学习和使用。

LAMMPS 可充分实现 ReaxFF 的计算，它已经被广泛应用于材料科学、生物物理、化学反应、纳米材料等多个领域，如分子动力学模拟、蒙特卡罗模拟、晶体生长模拟等。同时，LAMMPS 也支持用户自定义扩展功能和接口，可以通过插件等方式扩展软件的功能和适用范围。

详细信息请参考 lammps 的官网：<https://www.lammps.org/>

## 第三篇：高聚物裂解反应动力学

高聚物裂解反应动力学是研究高聚物在热解过程中分解产物的生成和反应机理的科学。高聚物热解是一种非常复杂的过程，涉及到许多分子间的相互作用和反应过程，因此需要建立数学模型和计算方法来研究和预测裂解反应的动力学过程。

一般来说，高聚物的热解过程可以分为三个阶段：热分解、热解和碳化。在热分解阶段，高聚物被加热后，分子链开始发生断裂，生成大量的分解产物。在热解阶段，分解产物继续分解和重组，生成更复杂的分子。在碳化阶段，产物已经达到了一定的稳定性，化学反应逐渐停止，产生的固体物质逐渐转化为炭质材料。

为了研究高聚物裂解反应的动力学过程，可以采用分子模拟方法和反应动力学模型来预测产物的生成和反应机理。分子模拟方法主要包括分子动力学和量子化学计算方法，可以模拟高聚物在不同温度下的热解过程，并预测分解产物的生成和反应机理。反应动力学模型可以通过实验数据拟合和反应机理推导得到，可以用于预测高聚物的裂解速率和产物的生成规律。

### 4) 本实验涉及的高聚物裂解反应动力学机理

#### a) 聚乙烯：

聚乙烯在高温和高压下，聚乙烯会发生热裂解反应，生成一系列低分子量化合物。以下是聚乙烯反应动力学和裂解机理的简要介绍：

a. 初步的热解：在高温和高压下，聚乙烯分子的链段振动剧烈，链内力难以维持链的结构，从而导致链的断裂，形成两个自由基。

b.  $\beta$ -消除反应：在这个反应中，聚乙烯分子中的两个相邻的碳原子之间的共价键被断裂，形成丙烯和一个自由基。这是聚乙烯热裂解反应中最重要的反应之一。

c.  $\alpha$ -消除反应：在这个反应中，聚乙烯分子中的一个末端的碳原子和与之相邻的一个内部碳原子之间的共价键被断裂，形成乙烯和一个自由基。

d. 质子转移反应：在这个反应中，聚乙烯分子中的一个氢原子从一个碳原子转移到另一个碳原子上，形成一个共轭碳离子。这个反应可以加速丙烯和乙烯的生成。

总的来说，聚乙烯的热裂解反应机理非常复杂，其中包括多个步骤和反应路径。了解这些反应的动力学和机理可以帮助我们更好地理解聚乙烯分子的行为和聚合物降解的特点，也可以为生产聚乙烯相关化学品提供指导。

#### b) 聚丁二烯：

聚丁二烯的热裂解机理是一个复杂的过程，其中有许多反应路径和中间产

物的形成和消失。在聚丁二烯的裂解过程中，可能发生以下反应：

a. 热解：首先，聚丁二烯会发生初步的热解，这是由于高温引起的分子振动和热量引起的链断裂引起的。在这个过程中，分子会被分解成两个不同的自由基，这些自由基可以进一步参与其他反应。

b. 键反应：在这个反应中，分子中的双键 (C=C) 被断开，产生一个带有自由基的分子。这种反应是一个放热反应，通常在高温下发生。

c. 质子转移：在这个反应中，聚丁二烯分子中的一个氢原子从一个碳原子转移到另一个碳原子上。这种反应也是放热反应，可以促进其他反应的进行。

d. 长链碳骨架的断裂：在这个反应中，聚合物链中的碳骨架会发生断裂，生成更小的聚合物链或单体。

总的来说，聚丁二烯的裂解过程是一个复杂的过程，其中有许多反应路径和中间产物的形成和消失。了解这些反应的动力学和机理可以帮助我们更好地理解这个过程，并为合成和改进聚合物材料提供指导。

#### c) 聚乙烯醇：

聚乙烯醇是一种重要的高分子化合物，其反应动力学和裂解机理也受到广泛关注。以下是聚乙烯醇反应动力学和裂解机理的简要介绍：

a. 热解反应：在高温条件下，聚乙烯醇分子中的 C-O 键断裂，产生乙烯和水。这是最常见的聚乙烯醇热解反应。

b. 缩合反应：在高温和高压下，聚乙烯醇分子之间会发生缩合反应，形成较长的高聚物。缩合反应的产物具有较高的分子量和相对分子质量。

c. 氧化反应：聚乙烯醇可以在氧气存在下发生氧化反应，生成羧酸和醛。氧化反应的速率取决于氧气的浓度、反应温度和聚乙烯醇的分子量等因素。

d. 烷基化反应：聚乙烯醇可以与一些含有活泼氢原子的化合物发生烷基化反应，形成乙基化或丙基化产物。这些产物可以进一步被裂解成较小的化合物。

总的来说，聚乙烯醇的反应动力学和裂解机理受到多种因素的影响，包括温度、压力、反应物质量浓度和催化剂等。了解这些反应的动力学和机理可以为聚乙烯醇的合成和降解提供指导。

本实验利用 Material Studios 软件建立 PE 分子等模型，采用 ReaxFF 理论，通过 LAMMPS 软件，并运用 GUI (Graphical User Interface) 技术实现更加直观、易于操作模拟计算过程来实现反应动力学模型的建立和反应机理的分析。

## 第四篇：高聚物裂解反应动力学

主成分分析 (PCA) 是一种统计方法，用于通过线性变换将一组可能相关的变量转换为一组线性不相关的变量，这些变量称为主成分。在进行高聚物裂解动力学的数据分析时，理解 PCA 的原理对于正确应用和解释结果非常重要。以下是 PCA 的详细原理说明：

确实，理解方差及其在主成分分析 (PCA) 中的作用是关键。让我们更详细地探讨这一概念。

### 方差的概念

定义：方差是衡量单个随机变量数值与其平均值偏离程度的统计度量。数学上，方差定义为该变量每个值与其平均值之差的平方的平均值。

数学表示：

$$\text{方差}(\sigma^2) = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n}$$

其中  $x_i$  是每个观测值， $\mu$  是平均值， $n$  是观测值的数量。

解释：方差越大，数据点与平均值的偏离程度就越大，意味着数据的分布范围更广。相反，方差小意味着数据点更紧密地围绕平均值分布。

在使用 `scikitlearn` 进行高聚物裂解动力学研究中的主成分分析 (PCA) 的原理：

#### 1. 数据的多维性

高聚物裂解动力学数据特点：通常包含多个量化参数，如反应温度、压力、时间、催化剂种类和浓度等。这些参数间可能存在复杂的相互作用。

挑战：处理多维数据时，难以直观地识别出哪些参数对裂解反应影响最大，尤其是在参数间存在相互依赖关系时。

#### 2. 协方差矩阵

构建步骤：首先计算每对变量间的协方差，然后构建一个矩阵，其中包含所有可能的变量对组合。

矩阵特点：协方差矩阵是对称的，反映了数据集中所有变量之间的线性关系。

#### 3. 特征值和特征向量

特征值分解：协方差矩阵的特征值分解是 PCA 的关键数学操作。它涉及寻找能够最好地表示数据方差的特征向量（主成分）和对应的特征值。

特征值和向量的关系：每个特征值对应一个特征向量，特征值的大小表示该特征向量方向上数据的方差。

#### 4. 选择主成分

选择标准：通常选择那些具有最大特征值的特征向量，因为它们代表了数据中的主要变异方向。

解释的方差：选择的主成分通常能够解释数据总方差的绝大部分，这意味着可以用较少的变量描述数据的大部分信息。

#### 5. 数据投影

转换过程：原始数据在这些主成分上的投影形成了新的数据集。每个数据点在新坐标系中的位置是通过原始坐标和主成分之间的线性组合计算得到的。

降维结果：转换后的数据集具有更少的维度，但仍尽可能保留了原始数据中

的关键信息。

#### 6. 在 scikitlearn 中的实现

**使用流程:**在 scikitlearn 中,使用 `PCA` 类可以方便地进行 PCA 分析。通常先导入类,然后实例化一个 PCA 对象,最后用原始数据训练这个对象。

**参数调整:**可以调整 `n\_components` 参数来设置需要的主成分数量,还可以通过其他参数调整分析过程(如数据预处理)。

#### 7. 应用于高聚物裂解动力学

**识别关键变量:**PCA 可以揭示哪些反应参数对裂解动力学有显著影响,从而帮助研究人员聚焦于最重要的因素。

**简化模型:**通过降维,PCA 有助于构建更简洁、更易于解释的数据模型,这对于理解和优化裂解过程至关重要。

总结来说,PCA 通过减少数据集的维度并保留最重要的信息,为高聚物裂解动力学研究提供了一个强大的分析工具。在 scikitlearn 的帮助下,这一过程变得既高效又易于操作。

## 实验中的知识点

知识点:共 9 个,如图所示:

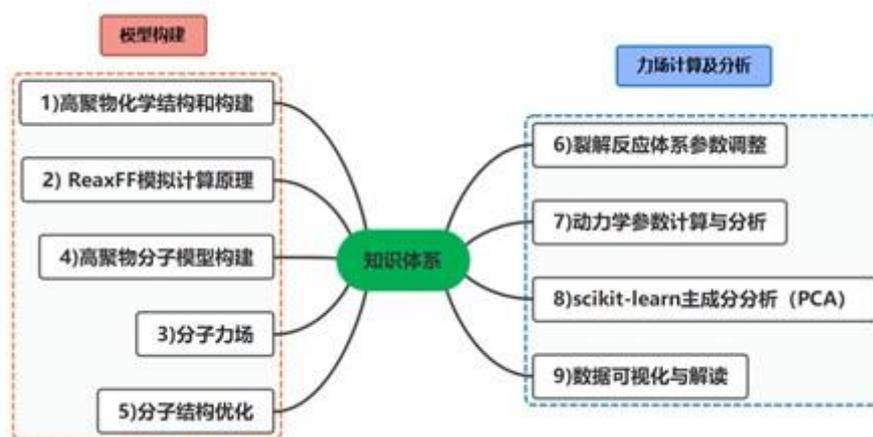


图 1 实验知识体系

#### 实验中要涉及的知识点:

1) 高聚物化学结构和构建:了解高聚物的基本化学结构,包括单体、聚合物链的连接方式和分子排列等。

2) ReaxFF 模拟计算原理:理解 ReaxFF 模拟计算的基本原理,包括力场参数、能量计算方法和反应势能曲线等。

3) 分子力场:了解不同类型的分子力场(如 CHARMM、AMBER、OPLS 等),以及在高聚物模拟中选择适当的力场的原则。

4) 高聚物分子模型构建：学习如何通过分子建模软件构建高聚物分子模型，包括选择单体、确定链长度、定义键角和键长等。

5) 分子结构优化：掌握分子结构优化方法，如能量最小化、分子动力学模拟等，以使高聚物模型达到稳定和合理的几何构型。

6) 裂解反应体系参数调整：了解裂解反应体系的相关参数，如温度、压力、反应物浓度等，以及如何调整这些参数来模拟不同的实验条件。

7) 动力学参数计算与分析：学习如何从模拟计算的结果中提取动力学参数，如反应速率常数、活化能、反应路径等，并进行相应的数据分析和解释。

8) scikitlearn 主成分分析 (PCA)：通过降低数据维度揭示高维数据集中的关键特征。scikit-learn 中的 PCA 首先对数据进行标准化，然后通过计算协方差矩阵和求解其特征值和特征向量，确定数据中的主要变化方向。

9) 数据可视化与解读：利用可视化工具或软件对模拟结果进行图表绘制，以便更好地理解 and 解释高聚物裂解反应的动力学行为。