

Group2:結合全原子與GPU-加速粗粒化分子動力學模擬含有共軛高

分子的結構型態

1. 橋接全原子及粗粒化模型方法: 波茲曼反轉迭代法

目前全原子分子學與粗粒化分子模擬力場連結的方法，主要有波茲曼反轉與迭代(Iterative Boltzmann Inversion)、蒙地卡羅反轉(Inverse Monte Carlo)、力場控制(Force Matching)等等。本實驗室所採用的是目前較為廣泛使用的波茲曼反轉與迭代。所謂的波茲曼反轉是利用機率與自然指數的能量除以波茲曼常數與溫度次方成正比，將機率取自然對數後乘上波茲曼常數與溫度即可得到能量。從全原子模擬結果所統計的各種機率分佈，能透過波茲曼反轉得到能量。在分子內作用力部分包括 bond, angle 及 dihedral angle，我們先從全原子模型得到機率分佈(P(r))，然後將機率分佈函數轉成能量函數來做擬合；在分子間作用力我們利用徑向分佈函數(RDFs)轉成能量函數來進行擬合，並且會將能量函數分開成兩段或多段函數來描述其交互作用力。將能量經過函數擬合後，便可以得到在粗粒化分子動力學模擬當中用來描述粒子運動行為的能量函數。但是波茲曼反轉僅能作為初始猜測。要讓粒子符合行為要求，通常必須再經過 Simplex 方法以及波茲曼多次迭代。波茲曼迭代同樣利用統計力學的概念，經過不斷迭代後能使能量函數達到要求。

在粗粒化分子動力學中，將高分子部分結構、溶劑分子分別當成一種等價的粒子(bead)來取代原本的原子團，以一顆一顆的粒子串來描述，以上的步驟稱之為粗粒化(coarse-grained)程序，此方法將可大大地減少計算量並可選用更大的時間步數，因此可得到較長時間系統性質的變化，而高分子鏈也接近實際應用時的分子量。以結構來說，看似簡單地從很多顆複雜的小粒子變成單調的大粒子連結，每個分子、高分子都可以粗粒化，但是粗粒化之後的粒子，每顆都難以分辨。舉例來說，必須區分聚共軛鏈與聚柔軟鏈的基本特性，所以需要靠位能函數表現粗粒化粒子原本分子特性。不過原本分子動態模型的位能函數已不能適用在粗粒化模型系統，須從分子模型中統計新的位能函數來套用在粗粒化模型系統。

首先必須決定粗粒化程度的大小，也就是希望多少顆的真實原子或分子歸納成一個大粒子。粗粒化的程度大，可以節省電腦運算的時間，不過只能得到比粗粒化粒子大的結構資訊，至於比粗粒化粒子小的局部現象卻無法得知；反之，粗粒化的程度小，可以得知詳細的結構資訊，但需花費很長的電腦運算時間。我們把共軛段高分子(PT 或 PF)的主側鏈分別粗粒化成個別的粒子。把硫環分子的很多原子變成一顆粒子表示，原本的原子團座標只變成一個粒子位置，要如何選擇粗粒化粒子的中心位置是很重要的，例如可利用分子的質量中心($R_j = \sum r_i m_i / \sum m_i$)或幾何中心當作粗粒化粒子座標。選擇正確的粒子中心可以表現出原本高分子的分子特色，並確保該粗粒化模擬與分子模擬的高分子結構特性是

一致的。

當粗粒化結構及位置決定好之後，再來就是去計算粗粒化模型的位能函數，粗粒化模型的位能函數是從分子模型得來的，它是利用統計力學的原理求得的。分子模型位能型態區分為分子內與分子間的貢獻，粗粒化模型也是一樣，不過分子模型系統的參數不能跟粗粒化模型共用，必須另外找尋新的位能函數。而高分子含兩者作用力，其中分子內作用還保有鍵的伸縮、鍵角的彎曲及鍵角的扭轉等三種位能。

1. 分子內作用力

首先，在分子模擬盒子中放進一條拉直的全原子模型(Rod 端為例)，在一條拉直含 10 個單體的共軛高分子鏈為了想得到單純高分子的動態行為，所以在真空不添加任何溶劑系統去執行運算，使用 NVT 系綜，進行 298K 下動態模擬，然後分析高分子鏈是否達到平衡狀態以及能量相對低點。然後能量變化以及鍵長、鍵角及扭轉角分佈判斷高分子鏈是否達到平衡。去統計粗粒化質心位置的鍵伸縮、鍵角彎曲及鍵角扭轉隨位置的機率分佈；得到的機率分佈再用波茲曼倒轉(Boltzmann inversion)方程式，下式，轉換成位能隨位置的分佈：

$$U(z) = -k_B T \ln(p(z))$$

k_B 為波茲曼常數， T 為絕對溫度， $p(z)$ 為在位置 r 或角度 θ 時的機率。

得到的粗粒化模擬分子內的位能分佈，與合適的位能方程式去擬(fitting)。為了確保擬合出來的參數是否正確，將所得到的值代入粗粒化模擬系統，在一條拉直含 10 個單體的共軛高分子鏈，只是原本的分分子變成一顆粒子，其他設定與分子模擬相同，執行粗粒化模擬。到達平衡之後，計算粗粒化模擬粒子的機率分佈，與分子模擬的比較，不吻合就重新調整參數值，重複上述步驟直到參數或結果最佳化為止。

2. 分子間的作用力

得到粗粒化分子內參數之後，再來就是求得分子間的作用力。由於把 100 個單體放進分子模擬中執行運算，使系統達到平衡。當達平衡之後，為了理解粗粒化粒子的運動行為及空間分佈，在粗粒化模擬中大多利用徑向分佈函數(Radial distribution function, RDF)做為理解以及參考比較的標準。徑向分佈函數，是區域原子數密度與整體系統原子數密度之比值。以一原子 i 為中心，第 n 殼層中 dr 區間發現原子 j 的數量 f_n 除以 dr 殼層局部體積 V_n 即為局部數量密度 ρ_n 。系統內的總原子數密度為 ρ_0 ， ρ_0 為系統總原子數 N 除以系統總體積 V 的商值。RDF 表示式如下：

$$g(r) = \frac{\rho_n}{\rho_0} = \frac{\frac{f_n}{V_n}}{\frac{N}{V}} = \frac{3f_n}{4\pi \left[n \cdot \Delta r^3 - (n-1) \cdot \Delta r^3 \right] \frac{N}{V}}$$

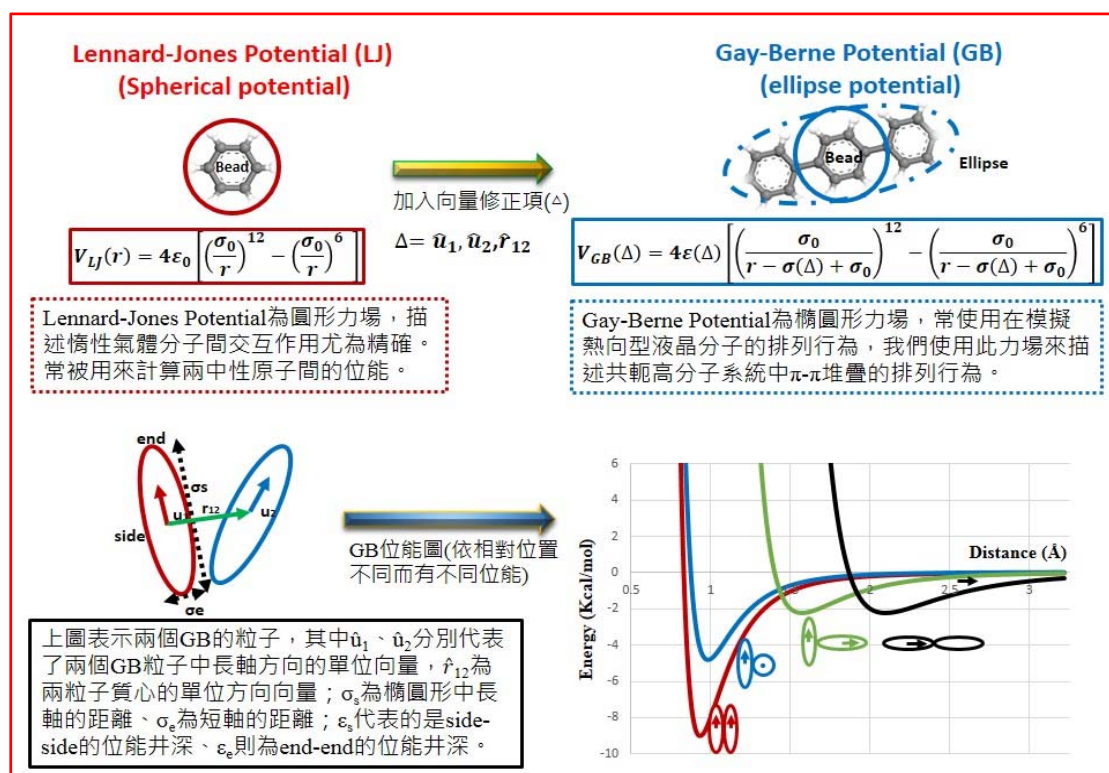
其中 f_n 為從 $(n-1)\Delta r \leq r_{ij} \leq n\Delta r$ 範圍內的相對兩原子距離 r_{ij} 配對統計數量。計算分子的徑向分佈函數後，相同地，可用波茲曼倒轉方程式轉換成位能。由於徑向分佈函數是多體原子的機率分佈，隨位置作圖有好幾個波峰，第一個出現的波峰主要代表兩體原子的機率分佈，轉換成位能可利用類似的原理。我們使用 Lennard-Jones 12-6 位能方程式去擬合第一個波谷，而 Lennard-Jones 12-6 位能方程式代表等效的兩體之間的位能。為了確保擬合出來的參數是否正確，將所得到的值帶入粗粒化模擬系統，粒子數與分子模擬相同，只是原本的分分子變成一顆粒子，體積設定為分子模擬平衡之後的體積，採用 NVT 集合執行粗粒化模擬。到達平衡之後，計算粗粒化模擬粒子的徑向分佈函數，與分子模擬的比較，不吻合就重新調整參數值，重複上述步驟直到參數或結果最佳化為止，此方法稱作波茲曼反轉迭代法(Iterative Boltzmann inversion method)由 Max-Planck Institute 的 Prof. F. Muller 所提出。



全原子及粗粒化模型擬合流程圖

2. 修正描述共軛高分子之粗粒化力場的位能函數

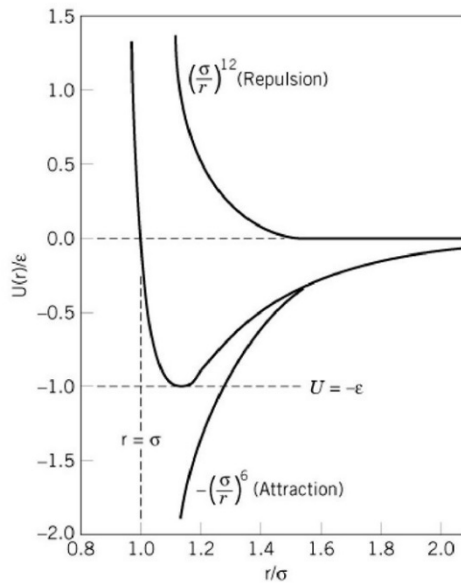
對於共軛高分子而言，其鏈與鏈之間存在著 $\pi-\pi$ 作用力，在一定的距離內疏環間存在很多種位向，但是我們用的勢能函數可以精確描述 $\pi-\pi$ 作用力嗎？在目前的粗粒化模擬技術上，力場的方向性仍然是待解決的，如氫鍵、共軛高分子的 $\pi-\pi$ 系統等。所以我們將利用 Gay-Berne Potential 來進行方向性的修飾來描述共軛高分子的作用力。



圖中 Lennard-Jones Potential (LJ) 是計算化學中用來模擬兩分子間位能的一個函數，最早由數學家 John Lennard-Jones 於 1931 年提出。由於其解析形式簡單而被廣泛使用，特別是用來描述惰性氣體分子間交互作用尤為精確。常被用來計算兩中性原子間的位能，其表示形式如下：

$$V_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

此為位能(V)與距離(r)與所構成的函數，其中 ϵ 為位能井的深度，可決定兩粒子在最穩定距離時作用力的大小；而 σ 表示在兩粒子間作用力為零時的距離。其中 12 次方項為排斥項，而 6 次方項為吸引項，可表示成 LJ 12-6，綜合兩項可得一 Lennard-Jones 位能曲線：

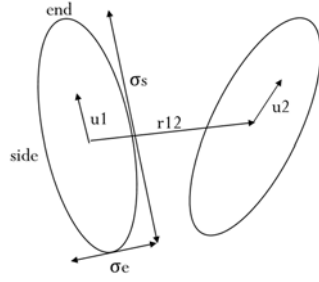


(<http://what-when-how.com/molecular-biology/van-der-waals-interactions-molecular-biology/>)

根據描述系統的不同，又可延伸出 LJ 12-4、LJ 9-6 等不同的形式，並應用於不同的系統去計算。其中 LJ 12-4 中，在長距離的作用力相對較明顯，可表現氫鍵或叢集效應的特性，因此可用於水分子的系統或者含有競爭離子的系統；而在 LJ 9-6 中，其吸引力與排斥力介於 LJ 12-6 與 LJ 12-4 之間，因此常用於 COMPASS 力場，其可描述總體(Bulk)環境下金屬粒子、過渡金屬氧化物等性質。

在粗粒化分子動力學的研究上，LJ 常被用以表示兩粒子間的相互作用力，因其模型較簡單，計算量相對較少，所以常被廣泛運用在不同的系統中去做運算。在粗粒化分子動力學中，我們可以將一個分子視為一個粒子，並以 LJ 計算兩粒子間的位能。由於系統中粒子為一球形結構，其並無方向性，所以 LJ 在計算粒子間的作用力時就可視為一個球形的力場；換言之，兩粒子在不同角度所得到的位能都是相等的。對於某些系統而言，例如液晶分子的排列、共軛系統中 π 電子的堆疊等，雖然在計算時球形力場可以將 π - π 堆疊的因素考慮進去，但仍無法很明確的描述其方向性及堆疊排列。對於 P3HT 共軛高分子系統，因其高分子鏈中有 π - π 的堆疊，為了能更精準的描述我們的系統，這時我們必須對 Lennard-Jones Potential 做修正，因此我們使用 Gay-Berne Potential 來描述共軛高分子 π - π 的系統，並期望能模擬 π - π 堆疊的行為。

Gay-Berne Potential (GB)所描述的是一個橢圓形的力場，常用在模擬熱向型液晶分子的排列行為，如圖所示：



圖中所表示的是兩個 GB 的粒子，其中 \hat{u}_1 、 \hat{u}_2 分別代表了兩個 GB 粒子中長軸方向的單位向量， \hat{r}_{12} 為兩粒子質心的單位方向向量； σ_s 為橢圓形中長軸的距離、 σ_e 為短軸的距離； ε_s 代表的是 side-side 的位能井深、 ε_e 則為 end-end 的位能井深。

Gay-Berne Potential 是由 J.G. Gay 及 B.J. Berne 在 1981 年所提出，其利用重疊的高斯函數對 Lennard-Jones Potential 做修正，可得到一橢圓形的力場，其方程式如下：

$$U(\hat{u}_1, \hat{u}_2, \mathbf{r}) = 4\varepsilon(\hat{u}_1, \hat{u}_2, \mathbf{r}) \times \left[\left\{ \frac{\sigma_o}{r - \sigma(\hat{u}_1, \hat{u}_2, \mathbf{r}) + \sigma_o} \right\}^{12} - \left\{ \frac{\sigma_o}{r - \sigma(\hat{u}_1, \hat{u}_2, \mathbf{r}) + \sigma_o} \right\}^6 \right]$$

其仍為 LJ 12-6 的形式，其中：

$$\varepsilon(\hat{u}_1, \hat{u}_2, \mathbf{r}) = \varepsilon_o \varepsilon^\nu(\hat{u}_1, \hat{u}_2) \varepsilon'^\mu(\hat{u}_1, \hat{u}_2, \mathbf{r})$$

$$\sigma(\hat{u}_1, \hat{u}_2, \hat{r}) = \sigma_o \left\{ 1 - \frac{\chi}{2} \left\{ \frac{(\hat{r} \cdot \mathbf{u}_1 + \hat{r} \cdot \mathbf{u}_2)^2}{1 + \chi(\mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{u}_2)} + \frac{(\hat{r} \cdot \mathbf{u}_1 - \hat{r} \cdot \mathbf{u}_2)^2}{1 - \chi(\mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{u}_2)} \right\} \right\}^{-1/2}$$

$$\varepsilon(\hat{u}_1, \hat{u}_2) = (1 - \chi^2(\hat{u}_1 \cdot \hat{u}_2)^2)^{-1/2}$$

$$\varepsilon'(\hat{u}_1, \hat{u}_2, \hat{r}) = 1 - \frac{\chi'}{2} \left\{ \frac{(\hat{r} \cdot \mathbf{u}_1 + \hat{r} \cdot \mathbf{u}_2)^2}{1 + \chi'(\mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{u}_2)} + \frac{(\hat{r} \cdot \mathbf{u}_1 - \hat{r} \cdot \mathbf{u}_2)^2}{1 - \chi'(\mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{u}_2)} \right\}$$

Here,

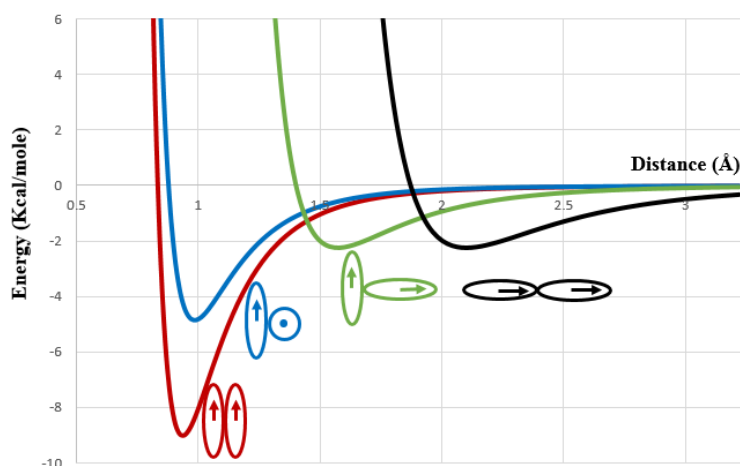
$$\chi = \{(\sigma_e/\sigma_s)^2 - 1\} / \{(\sigma_e/\sigma_s)^2 + 1\}$$

$$\chi' = \{1 - (\varepsilon_e/\varepsilon_s)^{1/\mu}\} / \{1 + (\varepsilon_e/\varepsilon_s)^{1/\mu}\}$$

式中 ε_o 為位能井的深度， σ_o 為兩粒子間作用力為零時的距離； μ 以及 ν 為常數。考慮向量的因素，我們可以知道兩粒子排列情況的不同，所得到的位能函數也會不同。根據不同的排列形式我們可以整理得到下列圖表：

	side-side	X-form	T-form	end-end
$\hat{u}_1 \cdot \hat{u}_2$	1	0	0	1
$\hat{u}_1 \cdot \hat{r}_{12}$	0	0	0	1
$\hat{u}_2 \cdot \hat{r}_{12}$	0	0	1	1

以上歸納出四種排列方式，對於每種排列方式所得到向量的內積我們分別可以得到四條位能曲線，並表示於下圖：



根據方向向量的不同，在 GB 函數中我們可以拆解成四條不同的位能曲線，分別為 Side-Side、X-form、T-form 與 End-End。用分子力學，計算兩單體之間的作用力大小，並配合數學式的計算，求出 Gay-Berne 函數中的各項真實系統中的參數。對於不同的排列情形，向量的相對位置相同的情況之下，我們沿著向量的軸旋轉，各可得到四種排列，在每一種排列中，我們在不同的距離之下計算兩分子間的作用力大小，所以在每一種排列情形中我們皆可得到四條能量曲線。如圖二，為了得到真實系統的參數，我們選擇 X-form 中兩個有 π - π 影響力位元向所得到的位能曲線為基準，因此我們可以決定 σ_0 及 ϵ_0 的值。然後利用 Side-Side 中最穩定的排列位向(1)計算 χ 與 ν 值；為了求出 χ 值，我們以 T-form 中得到的實驗位能曲線並取平均值，再由 T-form 曲線的位移來決定 χ 值，同時並可求得 ν 值。在 T-form 以及 End-End 的實驗中，我們可得到位能曲線的井深，所以在 χ 與 ν 已知的情況下，我們可以利用實驗得到的位能井深值來計算 χ' 與 μ 的聯立方程式。到此可以得到所有的 GB 參數，如下表：

	X-form	Side-Side	T-form	End-End
σ_0 (Å)	3.20	-	-	-
ϵ (kcal/mol)	3.593	4.206	2.160	0.362

Table 1

χ	χ'	$\sigma e/\sigma s$	$\epsilon e/\epsilon s$	υ	μ
0.590	-0.908	1.97	0.020	0.444	-0.772

Table 3

利用計算出的 GB 參數，我們可以計算出四條位能曲線，並與實驗中我們選用位元向的位能曲線作比較，如圖三。由我們計算出的曲線可以得知，可以符合的位能曲線分別為 Side-Side 中的(1)位向、X-form 中的 in 與 out 位向、T-form 中的四個位向；但在 End-End 中，我們計算出的曲線有明顯的向左偏移，其並不能描述兩個單體在 End-End 時的排列情形。但考慮我們要描述的是共軛高分子鏈，所以在 End-End 情形中，是較少被考慮到的，而對於含有 π - π 作用力的 Side-Side 與 X-form 位向來說，是可以較準確的吻合的。接著由 χ 所推算的長短軸的比例 $\sigma e/\sigma s$ 為 1.97，即長軸是短軸的 1.97 倍；由 χ' 所推算的長短軸方向位能井深比例 $\epsilon e/\epsilon s$ 為 0.02，即在短軸方向所經驗到的位能是大於長軸方向的。所以可以確定我們在定義單體向量的方向是符合 Gay-Berne 函數中所描述的橢圓形力場。因此對於此系統而言，以 Gay-Berne 函數來描述粒子與粒子間的關係是可以適用的。

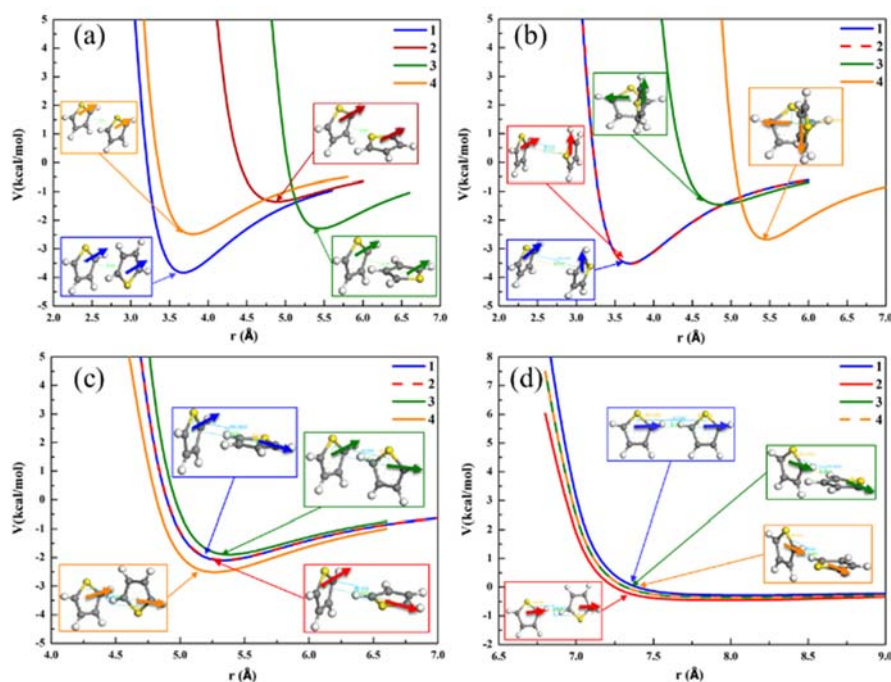


Figure 2. Different orientations of GB potential, calculate energy between two thiophenes by artificially move the molecule, (a) shows Side-Side, (b) shows X-form, (c) shows T-form and (d) shows End-End

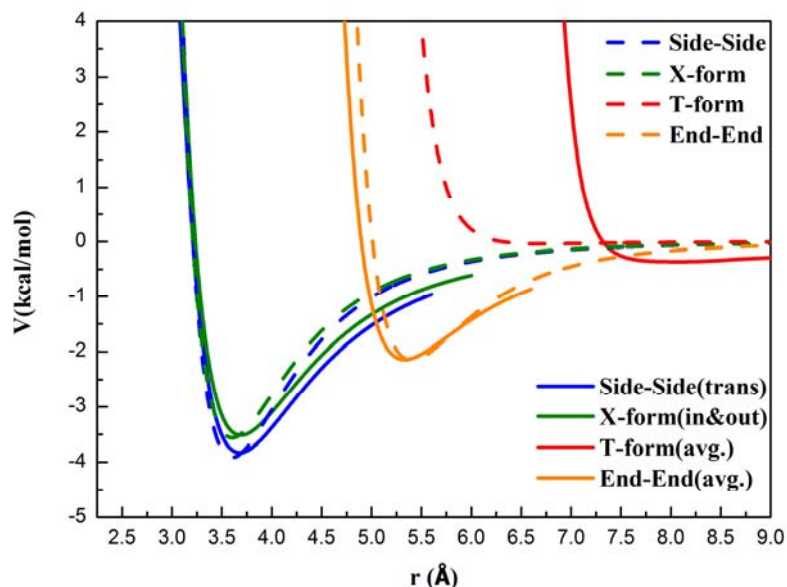


Figure 3. Comparison of simulated result calculated data, solid lines show the simulated potential curves, dash lines show the calculated curves

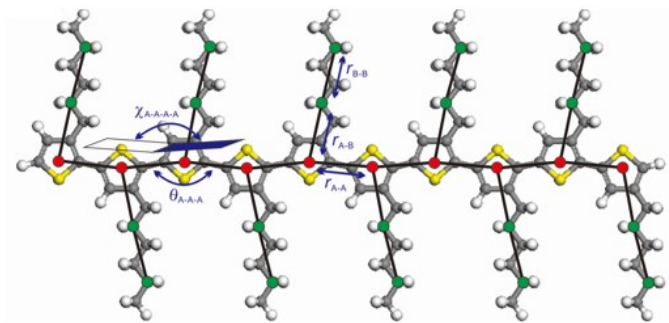
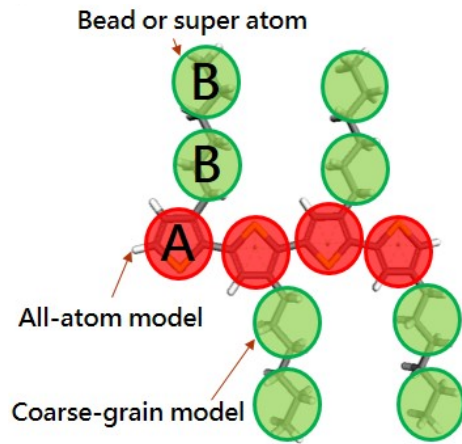
為了使用 Gay-Berne 函數來描述共軛高分子，我們計算真實系統中 thiophene 相對位置的能量，並選用適合的資訊來計算真實系統中的 GB 參數。在我們的計算中， π - π 作用力是確實被考慮進去的；且在 π - π 作用力的影響之下，其位能的變化是顯著的，這也說明了共軛高分子系統中， π - π 作用力的影響是不可忽略的。雖然在計算過程中，我們忽略了某些位向的影響，但是對共軛高分子鏈而言，這些位向在鏈與鏈之間的排列是可以忽略的。因此藉由 Gay-Berne 函數，我們可以模擬真實系統下共軛高分子，並期望能更精確地描述 π - π 作用力對於共軛高分子堆疊排列的情形。在未來的研究中，我們可以利用此力場，探討共軛高分子在 π - π 作用力，其融熔及溶劑的微結構型態演變，對於共軛高分子排列以及堆疊的影響；更可擴展至含有共軛結構之多嵌段、交替式塊狀共聚物、星狀共聚物等系統的動力學類比。

3. 探討聚噻吩在有序區的堆疊行為及不同側鏈接枝密度及長度下的形態

在本研究設計上，我們以此類含有柔軟側鏈的硬性高分子為主軸，以 GPU 平行化運算技術加速粗粒化分子動力學模擬，並將主、側鏈分別以不同粗粒化粒子代表為了凸顯側鏈分子結構與側鏈接枝密度對硬性高分子之微結構型態造成的影響，側鏈結構設計分別對應到不同主、側鏈比例組成，而在接枝密度部份選擇 100%、50% 及 25%，本研究即將以上控制變因對硬性高分子的微結構型態與相行為做交叉分析與比較。

P3HT 高分子的粗粒化模型如下圖所示。我們把共軛段高分子(P3HT)的主側鏈分別粗粒化成個別的粒子。把硫環分子的很多原子變成一顆粒子表示，原本的原子團座標只變成一個粒子位置，要如何選擇粗粒化粒子的中心位置是很

重要的，例如可利用分子的質量中心($R_j = \sum r_i m_i / \sum m_i$)或幾何中心當作粗粒化粒子座標。選擇正確的粒子中心可以表現出原本高分子的分子特色，並確保該粗粒化模擬與分子模擬的高分子結構特性是一致的。



Bead A: Center-of-mass (COM) of thiophene ring,

Bead B: The 2nd and 5th carbon of hexane which was divided into 2 propanes),

$$V(r) = \frac{k_b}{2} (r - r_0)^2 \quad \text{Bond A-A, A-B, B-B} \rightarrow k_b \text{ and } r_0$$

$$V(r) = \frac{k_a}{2} (\theta - \theta_0)^2 \quad \text{Angle A-A-A} \rightarrow k_a \text{ and } \theta_0$$

$$V(r) = \frac{k_i}{2} (\chi - \chi_0)^2 \quad \text{Dihedral A-A-A-A} \rightarrow k_i \text{ and } \chi_0$$

k_b : force constant, r_0 : equilibrium bond length

k_a : force constant, θ_0 : equilibrium angle

k_i : force constant, χ_0 : equilibrium dihedral angle

以 P3HT 為模型，粒子 A 定在硫環質心，粒子 B 定在丙烷的 2 號碳上。分子內作用力包括鍵長、鍵角及兩面角作用力。

在粗粒化分子動力學的模擬中，為了描述粒子與粒子之間的關係，我們採用簡單的數學函數來描述。兩個粒子之間若有鍵存在，其鍵能我們使用簡諧函數來描述：

$$U_{bond} = \sum_{\text{bonds}} \frac{1}{2} k_b (r_{IJ} - r_0)^2$$

式中 k_b 為彈簧的力常數， r_0 為平衡鍵長。在我們的模擬中，其鍵的種類包含了 A 與 A 粒子，即硬桿部分、B 與 B 粒子，即側鏈部分，以及 A 與 B 粒子，即主鏈與側鏈的接點。我們將 k_b 設為 300， r_0 為 0.84(為避免粒子的重疊)。

為了描述主鏈的剛硬結構，我們一樣使用簡諧函數來描述鍵角與兩面角。其中 θ 為三個鍵結粒子間所構成的夾角，兩面角則為四個鍵結粒子所構成兩個平面的夾角，以 χ 表示。其數學函數如下：

$$U_{angle} = \sum_{\text{angles}} \frac{1}{2} k_\theta (\theta_{IJK} - \theta_0)^2$$

$$U_{dihedral} = \sum_{\text{dihedral}} \frac{1}{2} k_d (\chi_{IJKL} - \chi_0)^2$$

其中 θ_0 與 χ_0 分別代表了能量最低點的位置，即平衡位置的角度，以徑度表示。 k_θ 與 k_d

為力常數，分別設為 50 與 10。

對於非鍵結的作用我們使用 Lennard-Jones 12-6 來描述，其形式如下：

$$U_{non-bond} = \begin{cases} 4\varepsilon_{IJ} \left[\left(\frac{\sigma_{IJ}}{r_{IJ}} \right)^{12} - \alpha_{IJ} \left(\frac{\sigma_{IJ}}{r_{IJ}} \right)^6 \right], & r \leq r_{IJ}^{cut} \\ 0, & r > r_{IJ}^{cut} \end{cases}$$

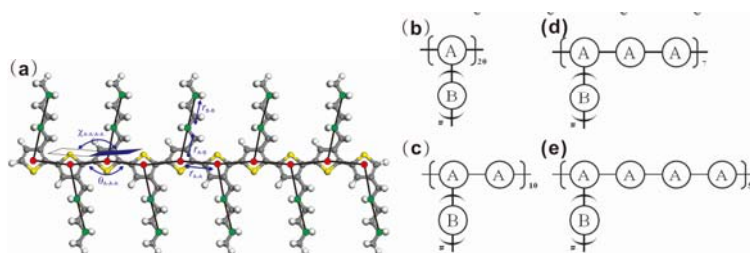
其中 r_{IJ} 為兩粒子間的距離， σ_{IJ} 為兩子間能量為零的位置，即平衡距離。 r_{IJ}^{cut} 則為粒子計算的半徑。 ε_{IJ} 為兩粒子間能能量參數，可以用來調控兩粒子間的作用力大小。 α_{IJ} 則為控制兩粒子間吸引力大小的參數。在我們的模擬中，相同的粒子，如 A-A 與 B-B，我們將 $\alpha_{AA} = \alpha_{BB} = 1$ 。而不同的粒子，如 A-B 我們視為純粹的排斥力，因此 $\alpha_{AB} = 0$ ，將排除吸引力的項。所有的參數整理如下表：

interactions	ε_{IJ}	σ_{IJ}	α_{IJ}	r_{IJ}^{cut}
A-A	1.5	1.0	1.0	4.0
B-B	0.1	1.0	1.0	3.0
A-B	1.5	1.5	0	3.0

由於 π - π 作用力的影響，我們控制 A-A 的作用力參數大於 B-B 的作用力，以期符合 π - π 作用力的堆疊形態。

在實驗方法中，首先我們先以 NVE 系綜達到平衡，使系統釋放能量，以及避免非物理性的重疊。其時間為 10^6 步數，其單位時間定義為 $\tau = (m\sigma^2/\varepsilon)^{1/2}$ 。使用 NPT 系綜，設定 $P=1$ 以及 $T=1$ ，時間步數為 10^6 ，使系統能量達到最小化。最後以升溫退火的方式，使系統達到最佳的平衡結構。首先將溫度由 $T=1$ 升到 $T=6$ ，期間經過 7×10^6 步數，在同樣的步數下，再將系統冷卻至 $T=1$ ，並重複升溫退火 30 次。我們可以 VMD 這套軟件來顯示最後的模型結構。

在我們的實驗模型中，接枝密度的設計如下圖：



圖為 P3HT 粗粒化模型中接枝密度的改變，其中 A 粒子代表主鏈，即硫環，而 B 粒子代表側鏈，及丙烷。其分別代表了不同的接枝密度 (b) 100%, (c) 50%, (d) 33%, and (e) 25%。

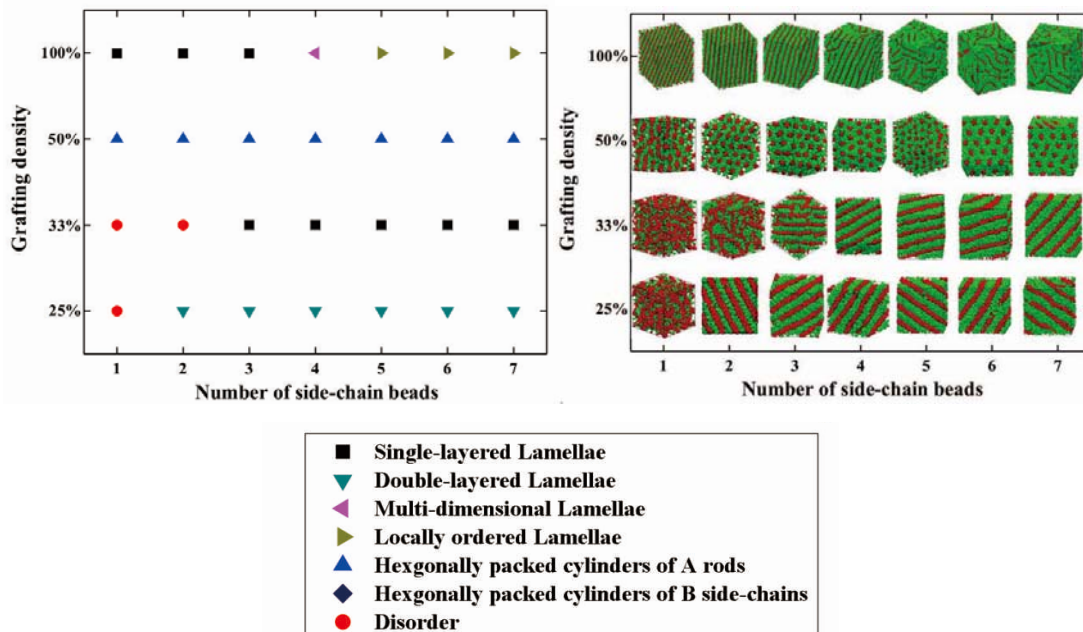
而其模型的設計符合 P3HT 共軛高分子的性質：

- (1) 主鏈的剛硬性：利用主鏈鍵角與兩面角的限制使主鏈呈現剛硬構形，以符合硬性高分子的剛硬主鏈特徵。

- (2) 柔軟的側鏈：對側鏈的粗粒化粒子我們只約束其分子鏈間的粒子非鍵結力，在側鏈與主鏈銜接處的扭轉角與鍵角也一概不約束，使其自由擺動，如同一般硬性高分子接上為了增加整體溶解度的柔軟烷基側鏈特徵。
- (3) 主鏈粒子間吸引力 > 側鏈粒子間吸引力 > 主鏈與側鏈粒子間吸引力：一般硬性高分子皆為主鏈單體含有共軛環的導電性材料為主，因此共軛環與共軛環上 π 電子雲的 π - π 堆疊作用力會使環平面相互堆疊聚集。

主鏈與側鏈間是由於主鏈上具共軛環的芳香族材料與飽和烷基側鏈所屬的脂肪族彼此不相容導致，故在實驗設計上我們利用描述粗粒化粒子之間非鍵結力函數的各項參數調控達到此效果。

利用全原子動力學的模擬，我們選擇以六條鏈所形成的週期來得到其構形與堆疊形為，並觀察不同接枝密度下的形態變化。在下圖為 P3HT 在不同接枝密度之下所得到的相圖。我們可以觀察到，當接枝密度為 100% 時，隨著側鏈長度的增加，會觀察到 single-layered lamellae \rightarrow multi-dimensional lamellae \rightarrow locally ordered lamellae 的情形。因側鏈的增加會有糾纏的效應，所以系統就會慢慢失去其規整度。接枝密度在 33% 時，只要側鏈的長度夠長(側鏈粒子 $n \geq 3$)，就可以觀察到單層的層狀形態；但在較短的側鏈之下(側鏈粒子 $n \leq 2$)，觀察到的是較不規律的結構。接枝密度在 50% 時，我們會觀察到六方最密堆積的蜂巢結構，其是因為具有共軛性質的主鏈聚集所導致，且側鏈的粒子需在主鏈的同一側，才會形成這種結構。在接枝密度為 25% 時，在較短的側鏈之下觀察到的也是不規則的情形，但在較長的側鏈之下，就會得到雙層的層狀結構。



Phase diagram of hairy-rod copolymer in terms of the length and grafting density of side chains. The upper and bottom figures are represented by symbol and 3-dimensional photos, respectively. The beads of main-chains and side-chains are shown in A(red) and B(green), respectively.

再來我們要討論的是主鏈的吸引力效應對於形態的影響，我們先固定 A-A 粒子間的作用力參數 ϵ_{AA} 。然後將 B-B 粒子間的作用力參數由 0.1 慢慢增加到 1.5，所以 B-B 粒子之間的作用力大小就會越接近 A-A 粒子間的作用力大小。下圖為 B-B 粒子之間的作用力與接枝密度的關係，我們可以觀察到 A-A 與 B-B 兩者本身的作用力大小對於自組裝的效應是很大的。在 $f_A=0.66$ 時，即接枝密度為 50% 時，當 $\epsilon_{BB}=0.1$ 在 1.0 的範圍時，由於主鏈之間的作用力仍然很強，因此皆會形成主鏈聚集的柱狀六方最密堆積。當 ϵ_{BB} 增加至 1.5 時，A-A 與 B-B 粒子間本身的作用力大小就沒有差別了，所以組成百分比比較少的物種，即 B 粒子就會形成柱狀的六方最密堆積。當接枝密度為 50% 時，即 $f_A=0.5$ 時，在 $\epsilon_{BB}=0.1$ to 1.0 時仍會形成由主鏈聚集的柱狀六方最密堆積，此也是因為 A-A 之間的作用力仍主導形態。當 A-A 與 B-B 粒子間本身的作用力大小相等時，在 $f_A=f_B$ 之下，兩者之間作用力並沒有競爭的關係，因此我們會得到雙層的層狀結構。在 $f_A=0.33$ 時，即接枝密度為 50% 下，在 A-A 之間的作用力主導時， $\epsilon_{BB}=0.1$ 到 1.0 仍會形成由主鏈聚集的柱狀六方最密堆積，在 $\epsilon_{AA} \approx \epsilon_{BB}$ 時，只要側鏈夠長，仍會形成雙層的層狀結構。

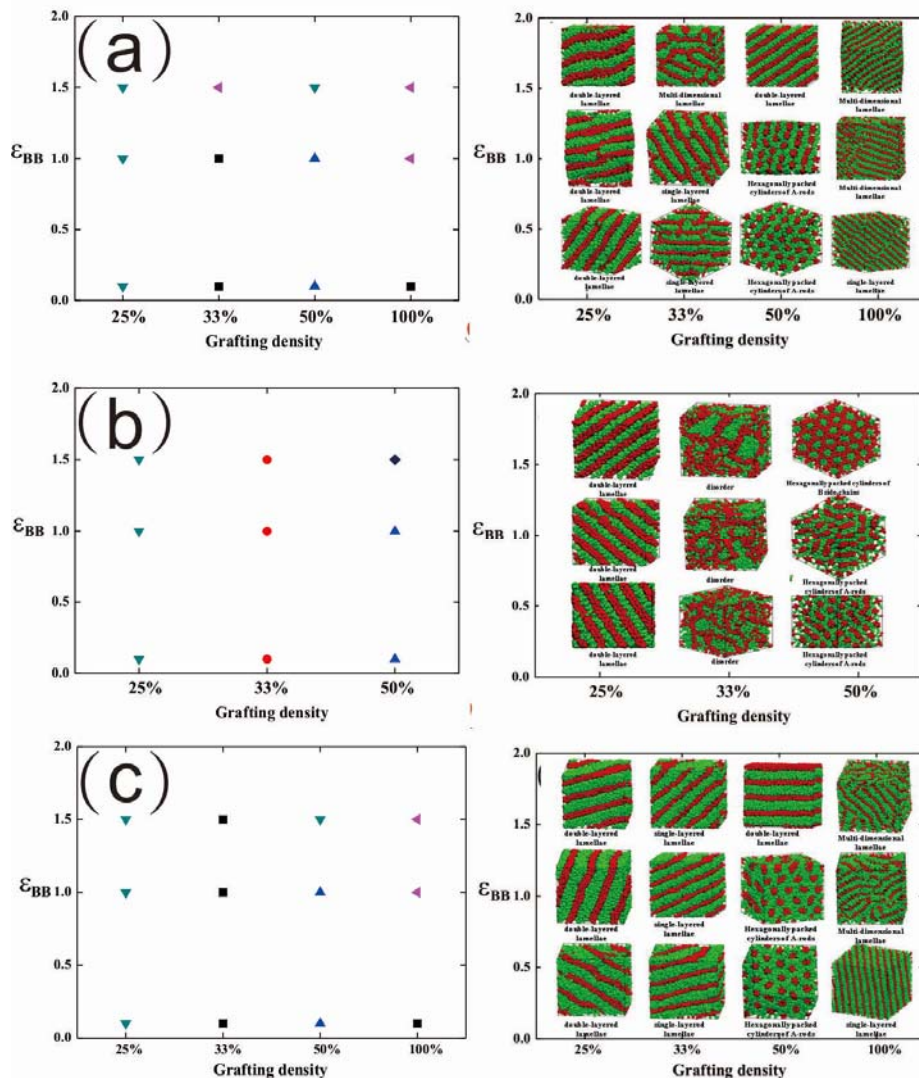


Figure 4. Phase diagrams of hairy-rod copolymers in terms of the non-bonded interaction of B-B (ϵ_{BB}) and grafting density when $f_A =$ (a) 0.5, (b) 0.66, and (c) 0.33. The left and right figures are represented by symbol and 3-dimensional photos, respectively. The beads of main-chains and side-chains are shown in A(red) and

B(green), respectively.

因此在這項實驗中，我們經由系統化的模擬，可以得到在不同的側鏈長度在不同的接枝密度 25%、33%、50%與 100%之下的各種型態，模擬結果也說明了側鏈長度與接枝密度直接影響了共軛高分子的排列型態。