



Doctoral Thesis

Atomistic simulation of the elasticity of polymers

Author(s):

Zehnder, Marcel

Publication Date:

1997

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001912968> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Atomistic Simulation of the Elasticity of Polymers

DISSERTATION

submitted to the

SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY
ZÜRICH

for the degree of
Doctor of Natural Sciences

presented by

Marcel Zehnder

Dipl. Werkstoff-Ing. ETH

born June 16, 1966

citizen of Willisau-Land, LU



accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Ulrich W. Suter, examiner

Dr. Andrei A. Gusev, co-examiner

Prof. Dr. Wilfred F. van Gunsteren, co-examiner

Zürich, 1997

Abstract

In this work, the elastic constants of solids, in particular crystalline and amorphous polymers, are computed numerically.

The first part introduces in three chapters to the theory of elasticity, to atomistic modelling, and to the theory of fluctuations, laying the foundations for the second part, which presents the results of various computer simulations.

Starting from the stress and strain tensor, the properties of stiffness and compliance tensors are deployed in the first chapter. Special emphasis is put on symmetry operations and on coordinate transformations. In the chapter about atomistic modelling, the functional form and the computation of intra- and intermolecular forcefield terms are covered as well as algorithms for the canonical sampling of the phase space. The focus of the third chapter is on methods that compute the complete tensor of the elastic constants from fluctuations of global parameters. At the moment, there are two such formula: The first is from Parrinello and Rahman and uses the fluctuations of the cell shape (i.e. the strain with respect to a reference shape) only, whereas the second was established in the course of this work and takes into consideration both the fluctuations of the strain and the correlation of stress and strain.

The generation of atomistic models of argon, polyethylene, polypropylene, cellulose, polyamide, and polycarbonate is described in the second part of this work. These models were propagated by MC and MD algorithms through phase space to compare the convergence behaviour of the two fluctuation approaches and to test their applicability to real polymeric materials. Exact results are delivered by fluctuation approaches only in the limit of an ergodic sampling of the phase space, i.e. for infinitely long simulations. The convergence behaviour of these algorithms is therefore of prime interest to get useful approximations in a reasonable time. It could be shown, that the new fluctuation formula converges at least as good as the well established Parrinello-Rahman formula. In some cases - low temperatures and small oscillations - the new stress-strain correlation method is even much faster. Comparison between the results of the two approaches allows for an estimation of the accuracy of the elastic constants.

There is a good agreement between calculated and experimental elastic constants both for amorphous and crystalline polymers. In contrast to other methods like the static minimum energy method, it was even possible to predict the influence of small guest molecules and of temperature changes on the elastic behaviour. Besides this, it is possible to use the huge amounts of data produced in molecular dynamics simulations to compute dynamic properties like relaxation spectra.

Zusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit der numerischen Berechnung von elastischen Konstanten von Festkörpern, insbesondere von amorphen und kristallinen Polymeren. Im ersten Teil werden in drei Kapiteln die Elastizitätstheorie, die atomistische Modellierung und die Fluktuationsrechnung dargelegt, welche die Grundlage des zweiten Teils bilden, in welchem die Resultate diverser Computersimulationen präsentiert werden.

Ausgehend vom Spannungs- und Dehnungstensor werden zuerst die Eigenschaften des Elastizitäts- bzw. Nachgiebigkeitstensors in Bezug auf Symmetrioperationen und Koordinatentransformationen behandelt. Im Abschnitt über atomistische Modellierung wird, nebst der funktionalen Form und Berechnung von intra- und intermolekularen Kraftfeldern, vor allem auf Algorithmen zur kanonischen Erfassung des Phasenraums eingegangen. Bei Fluktuationsrechnungen bilden Methoden, welche den vollständigen Elastizitätstensor aus den zeitlichen Schwankungen globaler Grössen berechnen, den Schwerpunkt. Zur Zeit existieren zwei solche Formalismen: der erste stammt von Parrinello und Rahman und benützt die Änderungen der Zelldehnung, während der zweite im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde und sowohl Schwankungen der Dehnung als auch der aktuellen Spannung berücksichtigt.

Im zweiten Teil dieser Arbeit werden Festkörpermodelle von Argon, Polyethylen, Polypropylen, Cellulose, Polyamid und Polycarbonat erstellt und durch den Phasenraum propagiert, um einerseits das Konvergenzverhalten der Fluktuationsformeln zu vergleichen und um andererseits die Anwendbarkeit dieser Modelle auf reale Polymere zu testen. Fluktuationsformeln liefern exakte Resultate nur für den Grenzfall der ergodischen Abtastung des Phasenraums, d.h. für unendlich lange Simulationen. Es konnte gezeigt werden, dass die neu entwickelte Fluktuationsformel zumindest gleich gut und unter gewissen Bedingungen - tiefe Temperaturen und kleine Dehnungen - viel besser konvergiert. Der Vergleich der Resultate der beiden Fluktuationsmethoden erlaubt zudem eine Abschätzung der Ungenauigkeit der erhaltenen Elastizitätstensoren.

Im Allgemeinen wurde eine sehr gute Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen elastischen Konstanten für kristalline und amorphe Polymere erzielt. Insbesondere sind die verwendeten Fluktuationsformeln in der Lage, den Einfluss von gelösten Stoffen und von Temperaturänderungen auf die elastischen Konstanten vorherzusagen. Bei diesen Simulationen fallen zudem grosse Mengen an Daten an, welche - mit Einschränkungen - für die Berechnung dynamischer Informationen, wie z. B. Relaxationsspektren, genutzt werden können.
