ETH zürich

ETH Library

From atomistic to continuum modeling of polymers - multiscale paradigms

Doctoral Thesis

Author(s):
Santos, Serge

Publication date:
1998

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-002064868

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.

Diss. ETH No. 12941

From Atomistic to Continuum Modeling of Polymers - Multiscale Paradigms

Dissertation

submitted to the

Eidgenössische Technische Hochschule
Zürich

for the degree of

Doctor of Natural Sciences

presented by

Serge Santos

Dipl. Phys. ETH
born April 17th, 1968
citizen of Ursenbach BE (Switzerland)

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Ulrich W. Suter, examiner
Prof. Dr. Wilfred F. van Gunsteren, co–examiner
PD. Dr. Andrei A. Gusev, co–examiner

Zürich, 1998

Abstract

This thesis is concerned with new paradigms and methods for computer simulation of polymers in order to study the structure and dynamics of these materials beyond the limitations in the length and time scales of the existing techniques. Atomistic simulation, although of considerable technological and scientific interest, has not yet permitted to elucidate the macroscopic properties of polymers on the wide range of length and time scales characteristic of all disordered macromolecular materials. There is a pressing need to transcend this impediment, above all when atomistic details are necessary but which hamper computer simulation within the expenditure of reasonable computational resources.

The Monte Carlo (MC) method is a coarse-graining sampling technique which can address the issue of modeling long-time phenomena in dense polymer systems by an efficient configurational sampling. A novel elementary Monte Carlo move for use in the off-lattice simulation - the **Par**allel-**Rot**ation algorithm (ParRot) - is introduced in chapter 1. Apart from being computationally efficient, ParRot permits moving very efficiently torsion angles embedded deeply inside long polymer chains in melts and glasses and, thus, constitutes a highly promising Monte Carlo move for the treatment of long chains of realistic polymers.

All macroscopical properties of polymers are dependent on a number of different factors, prominent among them the arrangement of the macromolecules in a dense packing. Since it is very difficult to radically change the starting structure during the simulation of dense atomistically detailed polymer systems, one should start with a reasonably "good" structure. The task of generating large dense polymer systems is tremendous due to the high density and the connectivity of the polymer systems.

Chapter 2 introduces a new algorithm for generating appropriate and large starting polymer structures for molecular simulations in dense phase.

The embedding algorithm is a heuristic search algorithm based on the ParRot technique. The algorithm permits to tackle the most challenging problem of packing realistic polymer chains into large boxes of size up to 50 Ångströms.

In chapter 3, a second novel method for generating dense configurations of linear chains of constant curvature - Porod-Kratky chains - is presented. Considering linear chains without chemical structure simplifies considerably the nature of the polymer chains. The loss of information about the chemical details of the macromolecules, however, has to be, in a later stage, recovered by "inverse mapping" which consists in reconstructing the atomistically detailed chains.

One of the major limitations in atomistic modeling of mechanical processes in polymer glasses is the presence of multiple length scales. Atomistic modeling based on an explicit treatment of the molecular degrees of freedom and the continuum framework based on a particular finite element method (FEM) can be combined to bring larger length scales within reach. This novel three-dimensional atomistic-continuum model is proposed in chapter 4 to bridge the gap between atomistic scale simulations and continuum scale simulations.

The modeled multi-scale system comprises an inclusion of an arbitrary shape, whose mechanical behavior is dictated by a detailed atomistic description, embedded in a continuum media, whose mechanical behavior is modeled by an appropriate finite element method. The consistency of the atomistic-continuum approach in the domain of elastic deformation is demonstrated by two examples of materials of very different nature - a fcc crystal and an amorphous polymeric material. As the atomistic-continuum model could be further extended to include dynamics, this could be a stimulating first step towards the establishment of new simulation methods for mechanical properties of polymers.

Finally, chapter 5 is dedicated to the fundamental calculation of the potential energy and, in particular, of the bonded molecular forces at the core of atomistic simulation. A framework common to any kind of force field is presented to simplify remarkably the programming work of calculating the bonded molecular forces. The proposed framework has been applied to the calculations of the CFF-force field used in the simulations of the atomistic-continuum model in chapter 4.

Zusammenfassung

Diese Arbeit behandelt neue Ansätze und Methoden der Simulation von Polymeren zur Untersuchung der Struktur und Dynamik dieser Materialien jenseits der Beschränkungen in Länge und Zeitskalen bisheriger Algorithmen. Obwohl von beträchtlichem technologischem und wissenschaftlichem Interesse, erlaubten atomistische Simulationen bis heute nicht, die makroskopischen Eigenschaften von Polymeren im gesamten Bereich der Längen- und Zeitskalen, wie sie für ungeordnete makromolekulare Materialien charakteristisch sind, zu erklären. Es besteht das dringende Bedürfnis, diese Beschränkungen zu überwinden, vor allem, wenn atomistische Details aufgelöst werden müssen. Dies wird in der Regel durch die Beschränktheit der Computerresourcen verunmöglicht.

Die Monte Carlo (MC) Methode ist eine "coarse-graining" Sampling-Technik, welche die Modellierung von Langzeitzeitphänomenen in dichten Polymersystemen durch ein effizientes "configurational sampling" erlaubt. Das 1. Kapitel führt einen neuartigen Monte-Carlo-Algorithmus für die "off-lattice" Simulation ein: ParRot (**Par**allel-**Rot**ation algorithm). Neben seiner rechnerischen Effizienz erlaubt ParRot die vollständige Relaxation von dihedralen Winkeln, welche sich auch tief innerhalb von langen Polymerketten befinden können. Dieser neuartige Algorithmus stellt eine vielversprechende Monte-Carlo- Methode für die Simulation langer Ketten realistischer Polymere dar.

Die makroskopischen Eigenschaften der Polymere werden von verschiedenen Faktoren beeinflusst, insbesondere von der Anordnung der Makromoleküle in einer dichten Packung. Da es sehr schwierig ist, die Ausgangsstruktur von atomistisch detaillierten Polymersystemen während der Simulation vollständig zu modifizieren, ist es unverzichtbar, von einer "guten" Struktur auszugehen. Die Schwierigkeiten, solche grossen, dichten Polymersysteme zu erzeugen, sind auf Grund der hohen Dichte und Konnektivität der Systeme

beträchtlich.

Im 2. Kapitel wird deshalb ein neuer Algorithmus vorgestellt, welcher die Erzeugung geeigneter Ausgangsstrukturen für die molekulare Simulation in dichten Phasen erlaubt. Dieser Einbettungsalgorithmus ist ein heuristischer Suchalgorithmus basierend auf der ParRot-Technik. Er erlaubt die Einbettung von realistischen Polymerketten in Boxen von bis zu 50 Ångströms Seitenlänge.

Eine zweite neuartige Methode zur Erzeugung dichter Konfigurationen von linearen Ketten konstanter Krümmung – die Porod-Kratzky Ketten – wird im 3. Kapitel präsentiert. Die Betrachtung linearer Ketten unter Vernachlässigung ihrer chemischen Struktur vereinfacht ihre Handhabung beträchtlich. Der Verlust an chemischen Details der Makromoleküle muss jedoch in einem späteren Schritt wieder rückgängig gemacht werden durch "inverse mapping", d.h. der Wiederherstellung der Ketten in ihren atomistischen Details.

Eine der schwerwiegendsten Beschränkungen der atomistischen Modellierung mechanischer Prozesse in Polymergläsern wird durch das Auftreten einer Vielzahl von Längenskalen verursacht. Die Kombination von atomistischer Modellierung, welche auf einer expliziten Behandlung der molekularen Freiheitsgrade beruht, und ein Kontinuumansatz, basierend auf einer bestimmten Finite-Elemente-Methode (FEM), ermöglicht die Behandlung grösserer Längenskalen. Dieses neue dreidimensionale Modell, welche die beiden Ansätze kombiniert, wird im 4. Kapitel untersucht.

Das modellierte Multiskalen-System besteht aus einem Einschluss eines homogenen Materials von beliebiger Form. Das mechanisches Verhalten des Einschlusses wird durch einen detaillierten atomistischen Ansatz beschrieben. Das umgebende Material hingegen wird als kontinuierliches Medium mit einer geeigneten FE-Methode modelliert. Die Validität dieses kombinierten Modelles im Bereich der elastischen Deformation wird anhand eines fcc-Kristalls und eines amorphen Polymers – zwei Beispiele von Materialien von sehr unterschiedlicher Beschaffenheit – gezeigt. Der weitere Ausbau des Modelles um eine dynamische Komponente könnte einen stimulierenden ersten Schritt in Richtung einer neuen Methode zur Simulation der mechanischen Eigenschaften von Polymeren bedeuten.

Das 5. Kapitel behandelt schliesslich die Berechnung der potentiellen Energien und im speziellen der intramolekularen Bindungskräfte. Eine all-

gemeine Methode für die Berechnung von beliebigen Kraftfeldern wird eingeführt, welche auf einfache Weise implementiert werden kann. Diese Methode erweist sich als erfolgreich in der Berechnung des CFF-Kraftfeldes in den Multiskalen- Modellsimulationen in Kapitel 4.