

---

XVIII CURSO DE INICIACIÓN A LA INVESTIGACIÓN EN  
ESTRUCTURA DE LA MATERIA (IEM-CSIC)

---

# Simulación multiescalar para el diseño de plásticos reciclables

---

**Javier Ramos**

**Biophysics of Macromolecular Systems group  
(BIOPHYM)**

**Departamento de Física Macromolecular  
Instituto de Estructura de la Materia – CSIC**

**[j.ramos@csic.es](mailto:j.ramos@csic.es)**

---

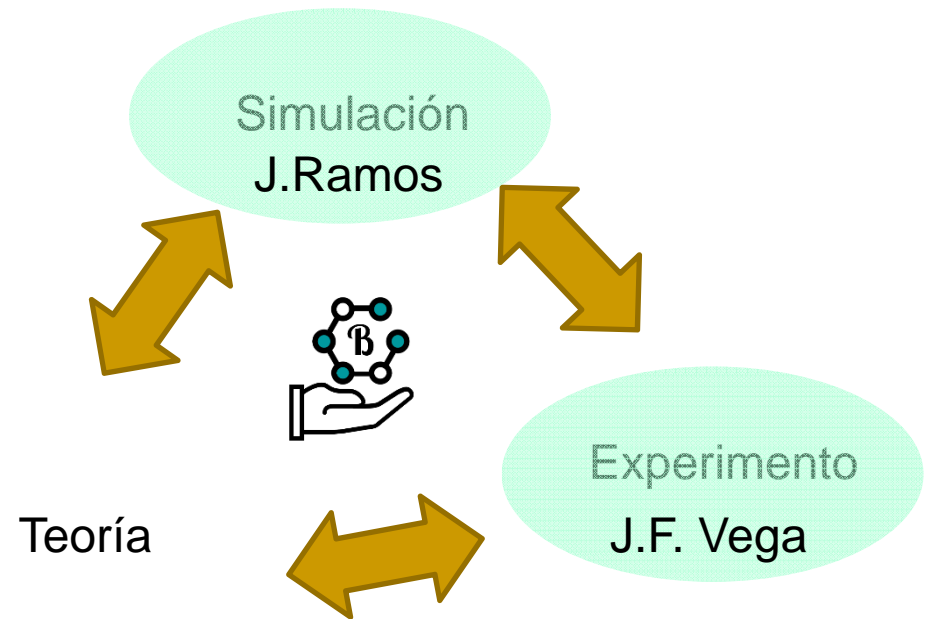
## Índice

- LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN EN EL GRUPO BIOPHYM.
- SIMULACIÓN MOLECULAR.
- NIVELES JERÁRQUICOS Y SIMULACIÓN MULTIESCALA.
- EJEMPLOS ILUSTRATIVOS DE LA SIMULACIÓN COMO UNA HERRAMIENTA EN LA INVESTIGACIÓN EN FÍSICA MACROMOLECULAR.
- SIMULACIÓN MULTIESCALA EN EL DISEÑO DE MATERIALES POLIMÉRICOS RECICLABLES.



## Líneas de investigación en BIOPHYM

- **Diseño de catalizadores organometálicos:**
  - Síntesis de poliolefinas con arquitectura controlada
- **Movilidad y orden en macromoléculas sintéticas (poliolefinas)**
  - Dinámica macromolecular
  - Flujo y Procesado
  - Cristalización
  - Nano-estructura
  - Morfología
  - Propiedades
- **Biofísica macromolecular**
  - Hidrodinámica
  - Estudios conformacionales
  - Movilidad electroforética
  - Interacción proteína-proteína



---

## ¿Qué es la simulación molecular?

### Definición:

"La **simulación molecular** consiste en aplicar **técnicas computacionales** sobre un **modelo molecular**, con una base teórica, para predecir o explicar propiedades físico-químicas de moléculas."

- **Técnica computacional:** Conjunto de algoritmos implementados (software) en un (super-)ordenador (hardware) que nos ayuda a resolver el problema. El algoritmo, en general, es la implementación mediante programación de un método numérico para resolver el problema bajo estudio.
- **Modelo molecular** con base teórica: Representación del sistema con el suficiente detalle para estudiar el proceso de interés. En general, esta representación esta construida sobre un modelo matemático.

# Técnica computacional

## Programación

```
# Velocity Verlet integrator
def Verlet(r, v, dt, a):
    """Return new position and velocity from current values, time step and acceleration.

    Parameters:
    r is a numpy array giving the current position vector
    v is a numpy array giving the current velocity vector
    dt is a float value giving the length of the integration time step
    a is a function which takes x as a parameter and returns the acceleration vector as an array

    Works with arrays of any dimension as long as they're all the same.
    """
    # Deceptively simple (read about Velocity Verlet on wikipedia)
    r_new = r + v*dt + a(r)*dt**2/2
    v_new = v + (a(r) + a(r_new))/2 * dt
    return (r_new, v_new)

# Start main program
if __name__ == "__main__":
    # Import required libraries
    from numpy.linalg import norm
    from numpy import array, zeros

    # Define acceleration function
    # First some natural constants
    G = 6.673e-11 # Gravitational constant
    Msun = 1.98e30 * G # Mass of the sun
    sun = array([0, 0, 0]) # Place sun at origin
    # Then the function itself
    def a(r):
        # This is just the sun's force of gravity per unit mass:
        Asun = -Msun * r / norm(r)**3
        return Asun

    # Set starting values for position and velocity
    r = array([1.49e11, 0, 0])
    v = array([0, 29.783e3, 0])

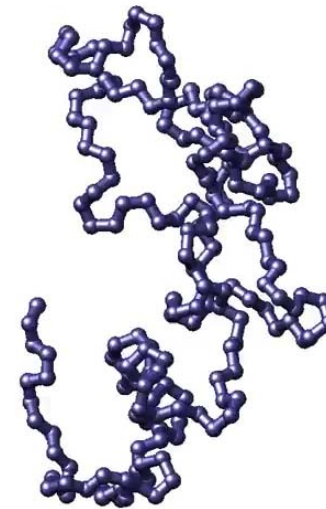
    # We are now running a simulation of 180 days with 20000 timesteps
    T = 86400*180 # simulated time in seconds
    N = 20000 # integration time steps
    M = 500 # save position every M timestep
    dt = T*1.0 / (N) # calculate timestep length in seconds

    # Lists for storing the position and velocity
    Rlist = zeros([3,N/M])
    Vlist = zeros([3,N/M])
    # Put the initial values into the lists
    Rlist[:,0] = r
    Vlist[:,0] = v

    # Run simulation
    print "Integrating %d seconds with time step dt = %f seconds." % (T, dt)
    print "Total number of steps:", N
    print "Saving location every %d steps." % (M)
    print "Start."
    for i in range(N/M):
        # Run for M steps before saving values
        for j in range(M):
            # Update position and velocity based on the current ones
            # and the acceleration function
            r, v = Verlet(r, v, dt, a)
```

## Visualización

Freely rotating polymer chain in a good solvent



Anatoly Berezkin  
([https://www.youtube.com/watch?v=bc\\_oM18Nlbg](https://www.youtube.com/watch?v=bc_oM18Nlbg))

---

## La simulación como un herramienta para la investigación.

Permite establecer **puentes entre teoría y experimentos.**

Ayudar a la **interpretación de datos experimentales.**

Se pueden utilizar como un indicador cuantitativo de la precisión de métodos y teorías aproximados, mediante la **comparación de resultados en relación a las respuestas generadas en el ordenador.**



# SIMULACIÓN

En muchas ocasiones, la **simulación es la única alternativa** debido a que la **teoría** puede ser demasiado **complicada.**

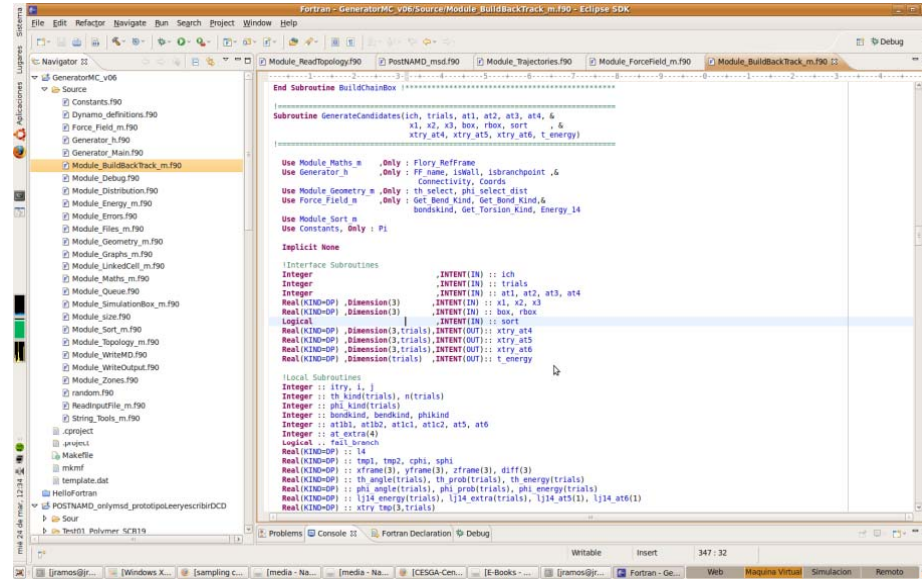
Hacer simulaciones para **evitar experimentos** (caros, peligrosos, imposibles, ...). Solo es útil cuando la **simulación se ha validado** con resultados experimentales conocidos.

**Obtención de datos que no son posible o son difíciles de obtener con experimentos** (escalas más pequeñas que la precisión de las medidas, escalas muy grandes, ...).

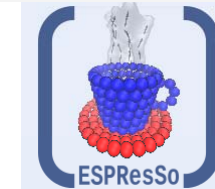
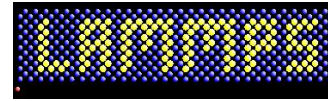
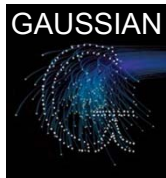
# SOFTWARE



Operating Systems



In-house software



Commercial Software

Open-Source Software

# Hardware



Programming and tests.  
Analysis of results

## Clúster de tamaño medio



Serial and parallel production  
calculations

Architecture x86\_64, 230 nodes, 3395 cores, 98 TFlops

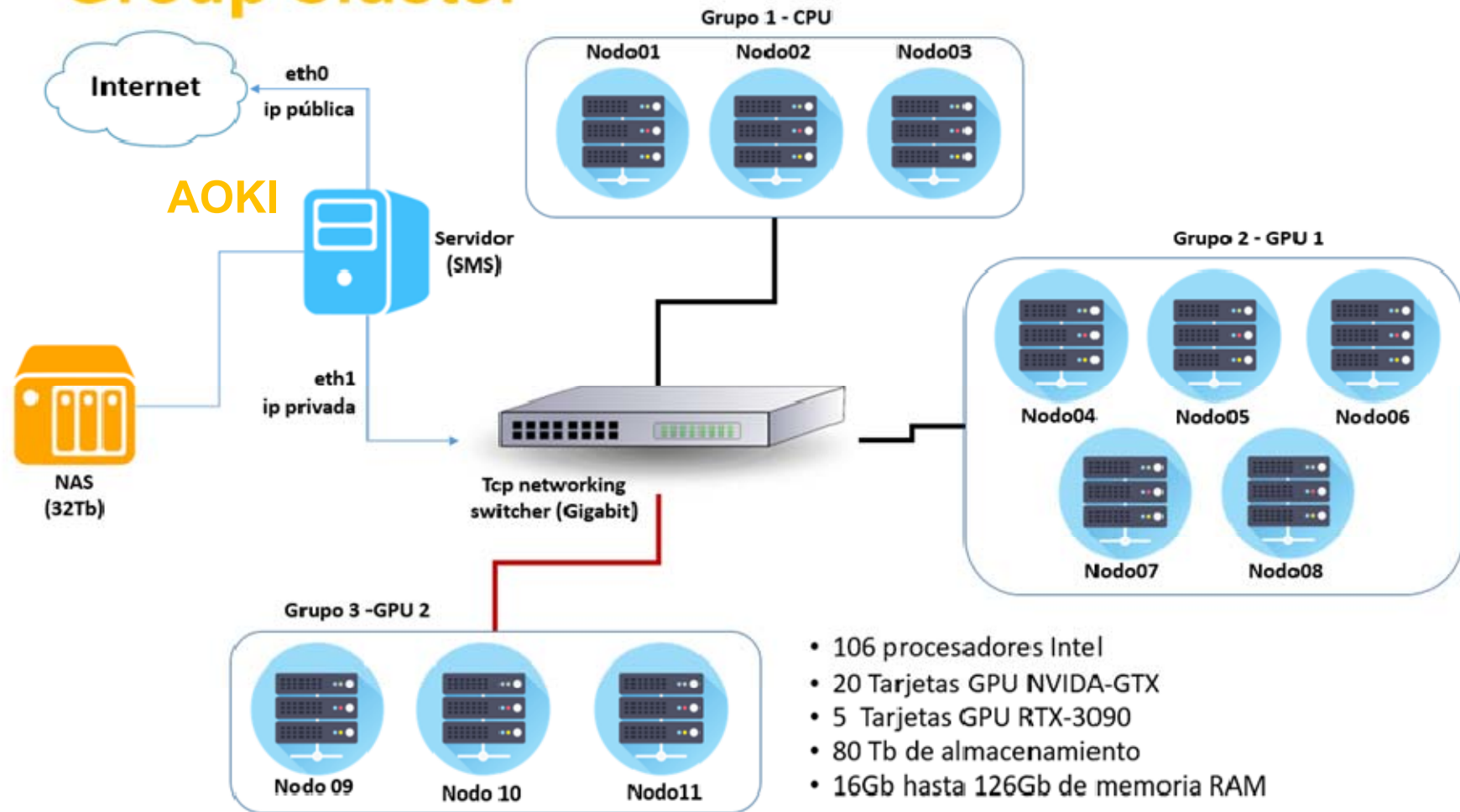
## Supercomputación



~ 500 TFlops



# Group Cluster



## Niveles jerárquicos en simulación molecular.

Los polímeros son macromoléculas complejas que manifiestan estructura y dinámica en un amplio intervalo de escalas espacio-temporales.



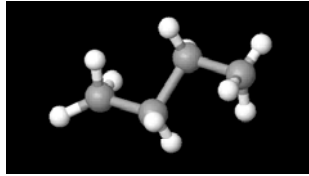
**No existe un solo modelo, algoritmo o método capaz de cubrir la disparidad de escalas espacio-temporales** relevantes en el estudio de la estructura y dinámica de polímeros.



### **SIMULACION MULTIESCALAR**

- Uso de diferentes modelos y técnicas de forma concurrente y/o jerarquizada.
- Cada método tiene un nivel de descripción determinado.
- El reto de la simulación multiescalar es unir las escalas, de la forma mas suave posible, de tal manera que los parámetros, propiedades o información numérica calculada se pueda transferir eficientemente entre escalas.

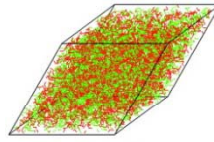
# Niveles jerárquicos en simulación molecular.



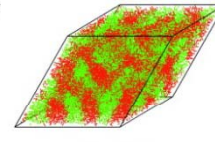
Bond Vibrations



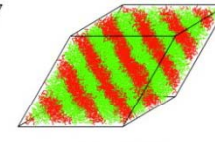
Conformational transitions



(a)  $t = 0$   
Homogeneous initial state

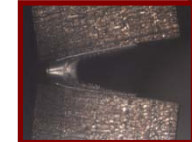


(b)  $t = 50,000$   
Intermediate state



(c)  $t = 600,000$   
Nearly in equilibrium

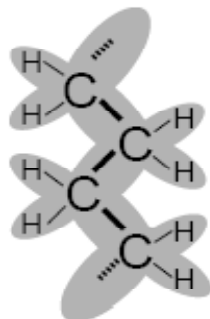
Microphase separation



Physical ageing in glass

Ab initio

Explicit electrons



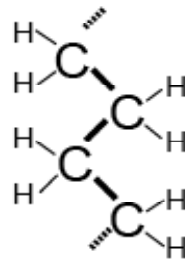
Temporal scale: ~fs- ps

Length scale: 2-20 Å

Quantum Chemistry

All atom

Atomistic Force Field

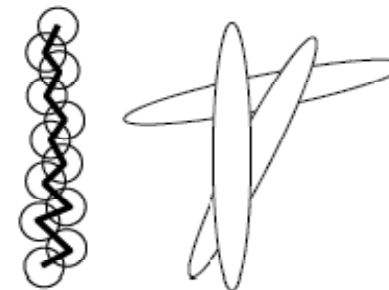


~ns- μs

1-10 nm

Mesoscopic

Coarse-Grained,  
particle- or molecule-based



~ μs-ms

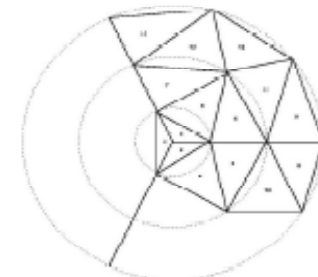
5-50 nm

10-100 nm

Monte Carlo

Macroscopic

Material modeling



>s

> 100 nm

Finite Elements

CPMD   atomistic   mesoscopic   DPD  
Molecular Dynamics

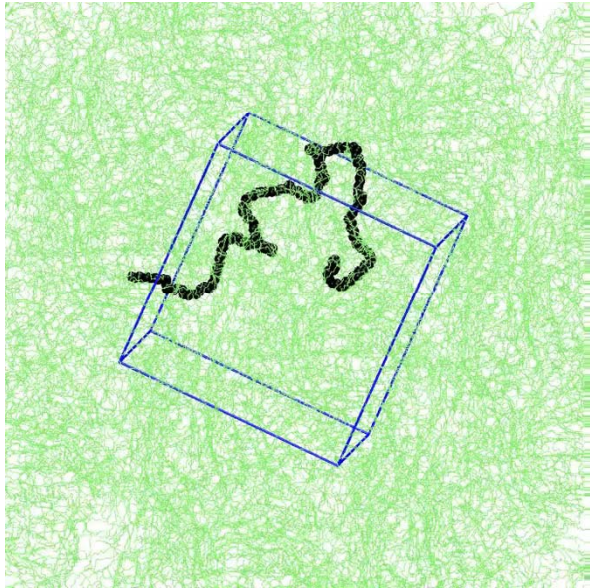
# Rheological properties of polyolefins combining experimental results and multiscale simulations

## LLDPE (Polietileno lineal de baja densidad)

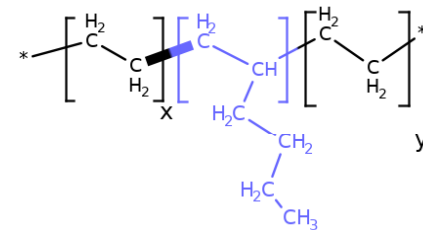
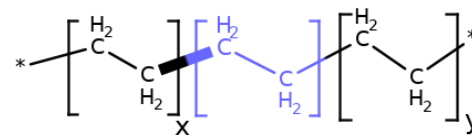
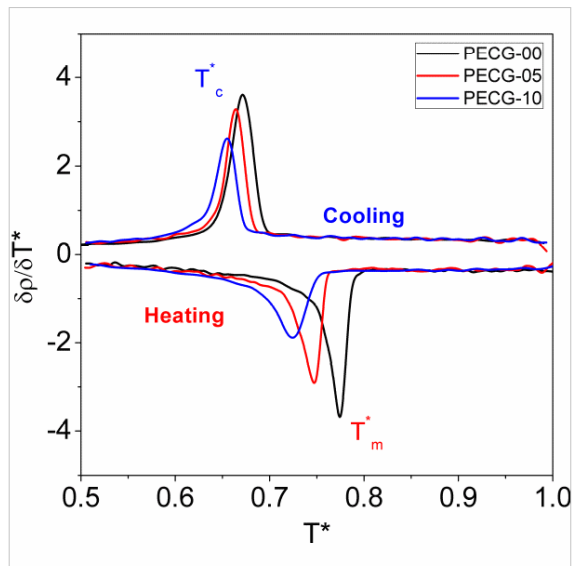
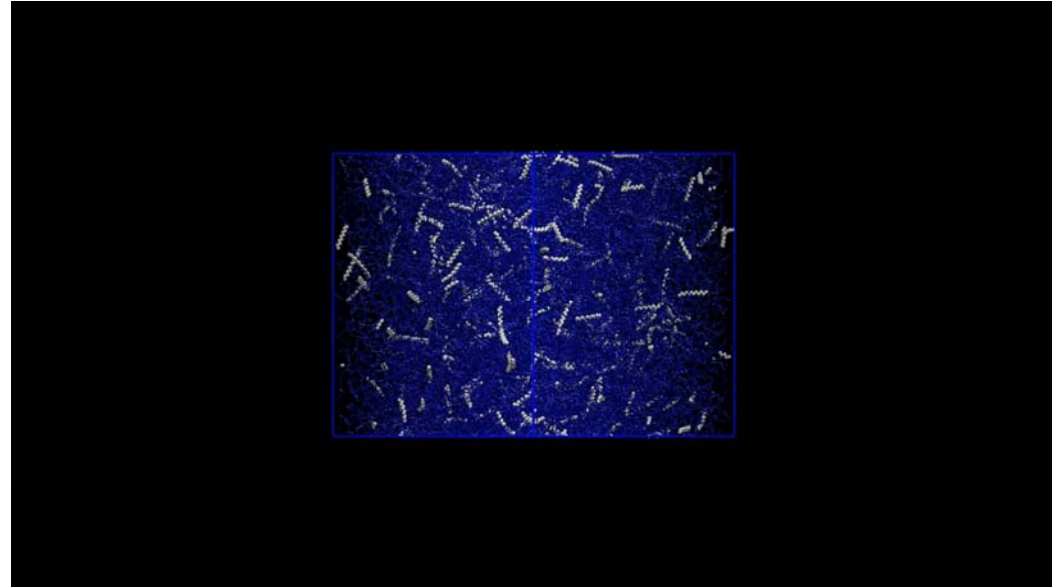
- Mayor resistencia a la tracción que el LDPE.
- Mayor resistencia al impacto y mejor resistencia a la perforación que el LDPE.
- Muy bajo coste.
- Excelente resistencia química.
- Muy fácil de producir.
- Alta resistencia al impacto a baja temperatura.
- Excelentes propiedades de aislamiento eléctrico.
- Muy baja absorción de agua.
- Cumple con la FDA.
- Gran flexibilidad.
- Buenas propiedades mecánicas.
- = Muy flexible y se alarga bajo estrés.
- Buena resistencia a la radiación UV.
- Buenas propiedades eléctricas.

# Cristalización de polímeros

Simulación atomística



Simulación de grano grueso





# Eco-Design of Packaging Commodity Polymers by Validated Multiscale Modelling

MICINN Project 2020-2023

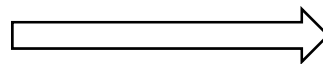


|  |                           |
|--|---------------------------|
| Capa externa: rigidez y protección frente a humedad.                                     | LLDPE, HDPE, LDPE, PP,... |
| Capa de unión (tie-layer): Mejora la adhesión entre las dos capas (Copolímero funcional) |                           |
| Capa interna: Sellado, impermeabilidad a O <sub>2</sub>                                  | EVOH, PET, PA-6,...       |

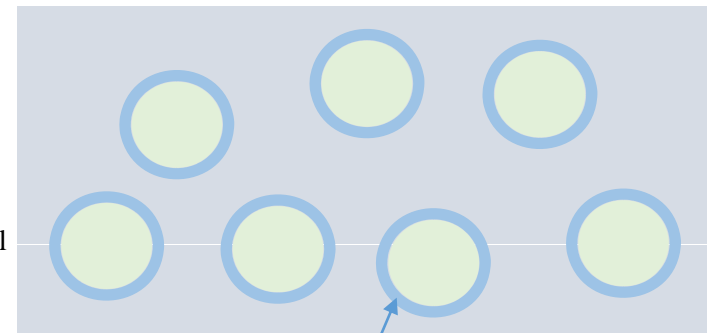
Mejora la difusión de cadenas con la capa externa

Interacción química o física entre grupos funcionales con la capa interna

|  |                           |
|--|---------------------------|
| <b>Outer layer</b><br>(stiffness and moisture protection)  | LLDPE, HDPE, LDPE, PP,... |
| <b>Tie-layer</b> as adhesive between layers. A functionalized copolymer (i.e. anhydride grafted polyolefins, PE-g-MAH) |                           |
| <b>Inner layer</b><br>(oxygen barrier properties)  | EVOH, PET, PA-6,...       |

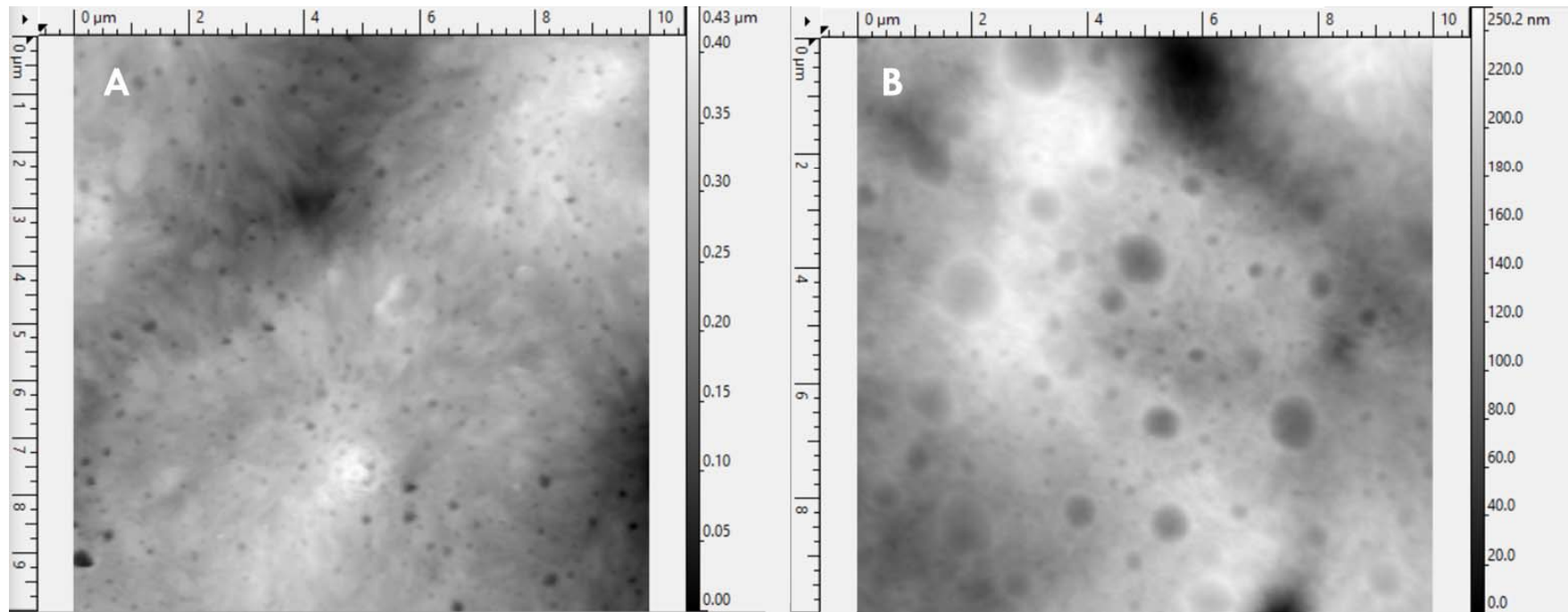


A complex polymer blend is obtained by thermal/mechanical recycling of a multilayer material



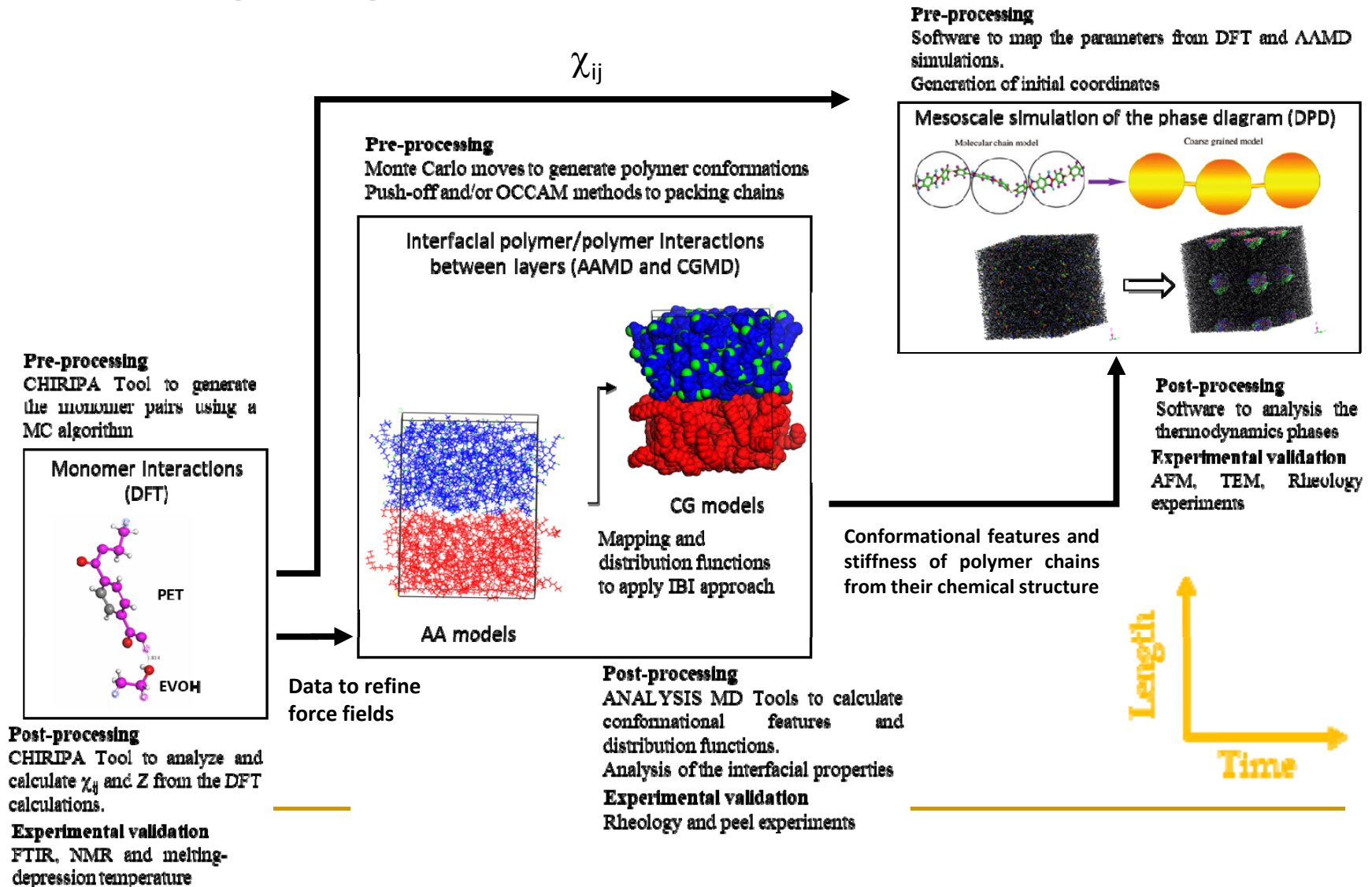
1. Crear dispersiones finas, bajando la tensión superficial.
2. Estabilizar la morfología frente a la deformación y la temperatura
3. Mejorar adhesión entre las diferentes fases.

Micrographs observed by AFM in thin films of PE0.0/EVA 80/20 blend (A) and PE\_ZN/EVA 80/20 (B).





The main objective is to build a multiscale simulation workflow that enables to connect the different length-time scales describing the interactions between polymers in a multilayer material. The simulations need to be validated with experiments using available polymers that cover a broad range of possible interactions. Some part of this workflow will be implemented in pieces of software to integrate all length-time scales.



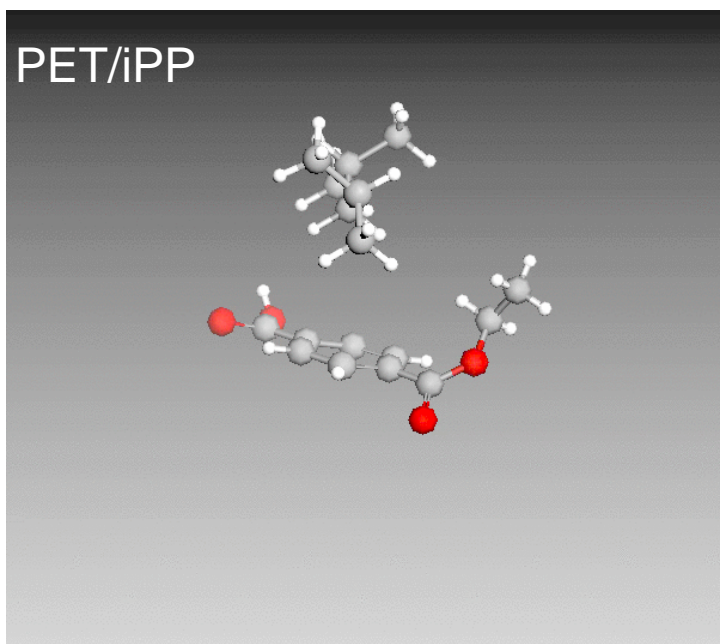


## Simulación multiescalar mezclas poliméricas: Cálculo “ab-initio” del parámetro de interacción de Flory-Huggins ( $\chi_{12}$ )

$$\Delta G_{mix} = RT \left[ \frac{\phi_1}{N_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{N_2} \ln \phi_2 + \phi_1 \phi_2 \chi_{12} \right]$$

### Método “FMO-based $\chi_{12}$ Parameter Evaluation”

Okuwaki et al., J.Phys.Chem B 122, 338-347 (2018)



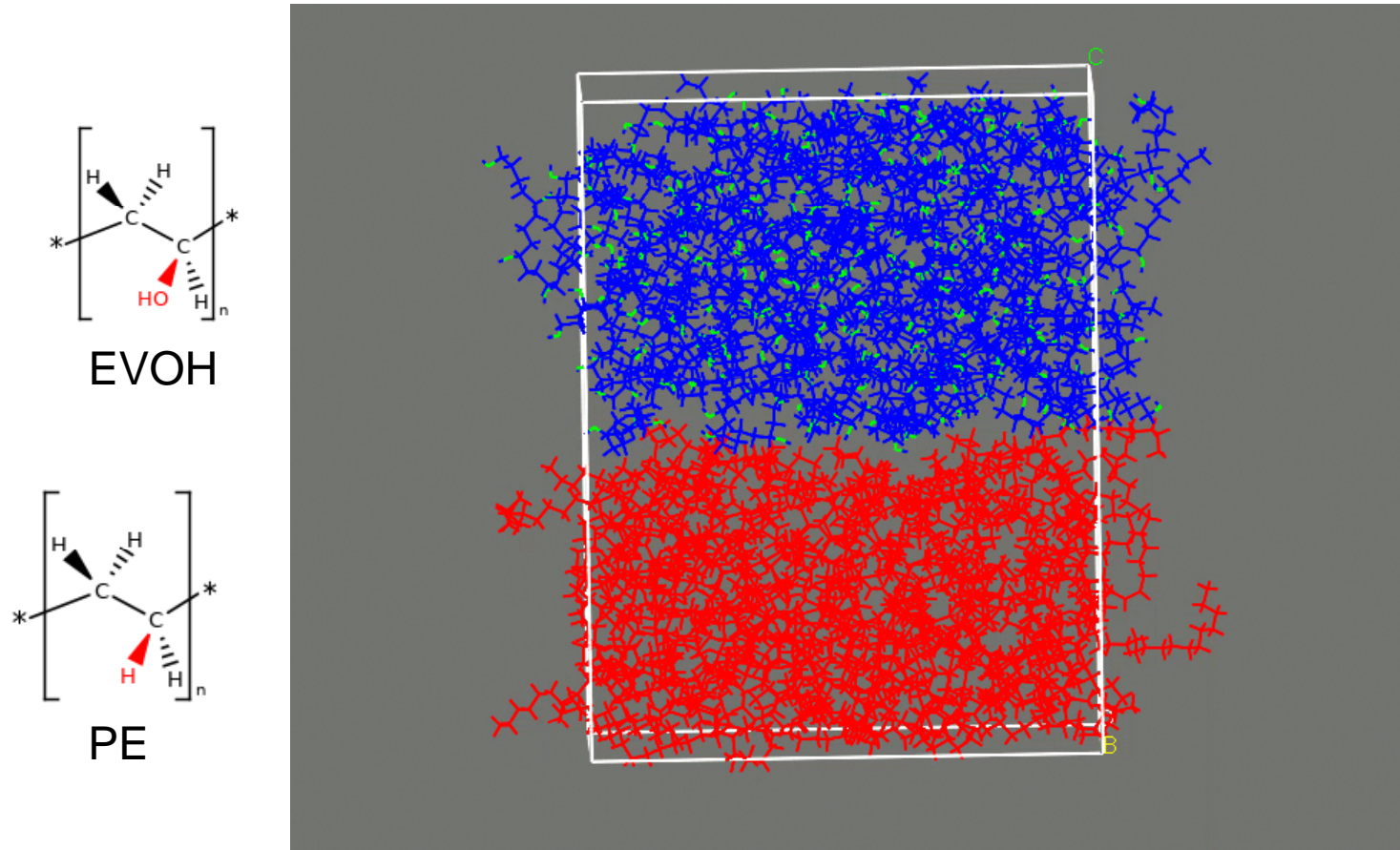
- Generar estructuras de segmentos de las unidades repetitivas mediante un método Monte Carlo (1000–10000 estructuras).
- Cálculo de la energía de interacción ( $E_{ij}$ ) de las conformaciones generadas usando métodos “ab-initio” FMO o DFT
- Calcular el número de coordinación ( $Z$ ) con corrección de anisotropía, para tener en cuenta las formas moleculares de cada segmento.

$$\chi_{ij} = \frac{Z \Delta E_{ij}}{RT}$$

$$\Delta E_{ij} = E_{ij} - 1/2(E_{ii} + E_{jj})$$

## Simulación multiescalar mezclas poliméricas: Simulaciones atomísticas y de grano grueso (“coarse-grained”) de la interfase.

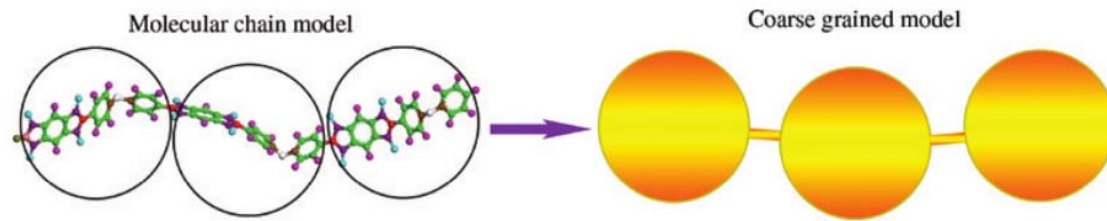
- Simulaciones MD en **modelos atomísticos** permiten estudiar de forma detallada la microestructura y difusión de cadenas poliméricas en la zona de la interfase.



Escala de tiempo: 50–200 ns

Escala de tamaños: Cadenas cortas no enmarañadas

## Simulación multiescalar mezclas poliméricas: Simulaciones DPD de la interfase.



Partículas CG varios monómeros. Potenciales de interacción blandos (“soft potentials”) → DPD

Mayores tiempos y pesos moleculares. Permite el estudio de la morfología de la mezcla.

| Mixing system | Young’s modulus (GPa) | Shear modulus (GPa) |
|---------------|-----------------------|---------------------|
|---------------|-----------------------|---------------------|

|                              |        |        |
|------------------------------|--------|--------|
| Polythene/polyimide          | 4.4132 | 1.5912 |
| Polythene/polyimide/MAH-g-PE | 5.4613 | 2.0115 |

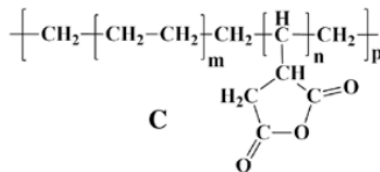
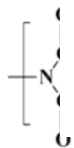


Figure 1: Repeat units of (A) polyimide, (B) polythene and (C) maleic anhydride grafted polythene MAH-g-PE.

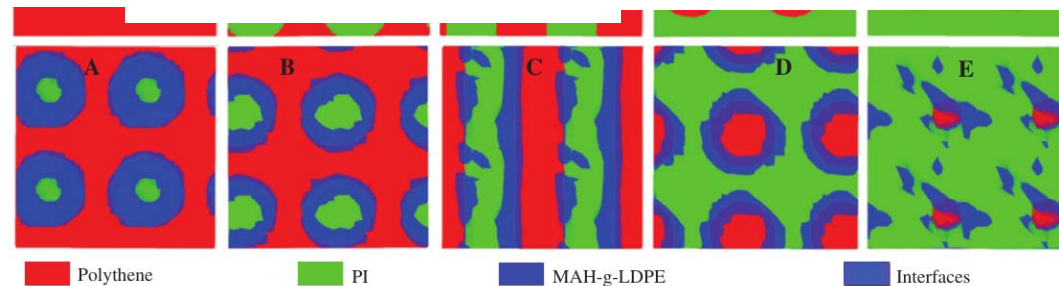


Figure 6: Mesoscopic morphologies of polyimide/polythene mixing systems (a ~ e) and polyimide/polythene/maleic anhydride grafted polythene (MAH-g-PE) mixing systems (A ~ E).

The weight percentages of polyimide are: (a) and (A): 10%; (b) and (B): 30%; (c) and (C): 50%; (d) and (D): 70%; (e) and (E): 90%.



---

*Preguntas???*

