

TARTU ÜLIKOOL  
Füüsika-keemiateaduskond  
Eksperimentaalfüüsika ja tehnoloogia instituut

ENDEL SOOLO

SULFONEERITUD KÕRVALAHELATEGA  
POLÜTETRAFLUOROETÜLEENI MUDELI KOOSTAMINE  
MOLEKULAARDÜNAMIKA SIMULATSIOONIDE TARBEKS

Magistritöö

Juhendaja: polümeersete materjalide tehnoloogia professor ALVO AABLOO

Tartu 2007

# Sisukord

|          |                                                       |           |
|----------|-------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>Sissejuhatus</b>                                   | <b>4</b>  |
| 1.1      | Materjalide arvutidisainimine . . . . .               | 4         |
| 1.2      | Prootonjuhtivad fluoropolümeerid . . . . .            | 4         |
| 1.2.1    | Nende kasutamine . . . . .                            | 5         |
| 1.3      | Ioonvahetusmembraanid . . . . .                       | 6         |
| <b>2</b> | <b>Kirjanduse ülevaade</b>                            | <b>7</b>  |
| 2.1      | PTFE jõuväli . . . . .                                | 7         |
| 2.2      | Vee jõuväli . . . . .                                 | 7         |
| 2.3      | Nafion® . . . . .                                     | 8         |
| <b>3</b> | <b>Metoodika, aparatuuri, objektide jms kirjeldus</b> | <b>10</b> |
| 3.1      | Molekulaardünaamika . . . . .                         | 10        |
| 3.2      | Programm <i>mcgen</i> . . . . .                       | 10        |
| 3.3      | Programm <i>DL_POLY</i> . . . . .                     | 11        |
| <b>4</b> | <b>Eksperimentaalne osa</b>                           | <b>12</b> |
| 4.1      | Teflon . . . . .                                      | 12        |
| 4.2      | Vesi . . . . .                                        | 12        |
| 4.3      | Kuiv Nafion . . . . .                                 | 12        |
| <b>5</b> | <b>Tulemuste analüüs</b>                              | <b>15</b> |
| 5.1      | Teflon . . . . .                                      | 15        |
| 5.1.1    | RDF . . . . .                                         | 15        |
| 5.1.2    | MSD . . . . .                                         | 16        |
| 5.1.3    | Tihedus . . . . .                                     | 16        |

|          |                                                                |           |
|----------|----------------------------------------------------------------|-----------|
| 5.2      | Vesi . . . . .                                                 | 17        |
| 5.3      | Nafion kuivalt . . . . .                                       | 18        |
| 5.4      | Nafion 200 . . . . .                                           | 18        |
| 5.5      | Nafion 600 . . . . .                                           | 18        |
| <b>6</b> | <b>Kokkuvõte <i>Teha</i></b>                                   | <b>19</b> |
| <b>7</b> | <b>Resume <i>Teha: Võõrkeelne resümee koos pealkirjaga</i></b> | <b>20</b> |
| <b>8</b> | <b>Kasutatud kirjandus</b>                                     | <b>21</b> |

# 1 Sissejuhatus

## 1.1 Materjalide arvutidisainimine

Uute väärtuslike materjalide loomisel on hea, kui saab nende omadusi määrata ilma ainetükki käes hoidmata [2]. Kuna pole mõeldav kirjeldada suurest hulgast osakestest koosneva materjali omadusi ja struktuuri täielikult ainult analüütiliste valemitega, tuleb appi materjalide disainimine arvutis, võimaldades käsitleda materjali erinevatel tasemetel toimivaid protsesse nagu elektroonseid ja atomistlikke reaktsioone, üksikute võredefektide liikumist ja pideva keskkonna dünaamikat ning luua seoseid erinevate kihtide vahel. [2], [7]

Materjalide arvutidisainimine hõlmab uute omadustega materjalide väljatöötamist, aga ka juba olemasolevate analüüsi ja tundmaõppimist. Arvutisimulatsioonides on tihti vaja keerulist süsteemi lihtsustada või jagada see väiksemateks alamsüsteemideks. Alamsüsteeme kirjeldavad mudelid peaksid seejuures olema küllalt täielikud, et analüütiliste ja/või numbriliste meetodite rakendamine nende omaduste uurimisel oleks võimalik. [13]

Tuleks silmas pidada, et rakendatavad mudelid oleksid võimalikult realistlikud võimalik ja et simulatsioonis kasutatava mudeli parameetrid oleksid selge füüsikalise või keemilise tähendusega. Näiteks molekulaardünaamika simulatsioonitulemused ei saa olla usaldusväärsemad kui simulatsioonis tarvitatud aatomitevahelised potentsiaalid, sest potentsiaaligradiendist tulenevad Newtoni II seaduse kohaselt aatomitele mõjuvad jõud. Kui sisendis on mittefüüsikalise tähendusega potentsiaalid, siis on selle tõttu ka väljundtulemuse käitumine mittefüüsikaline. [13]

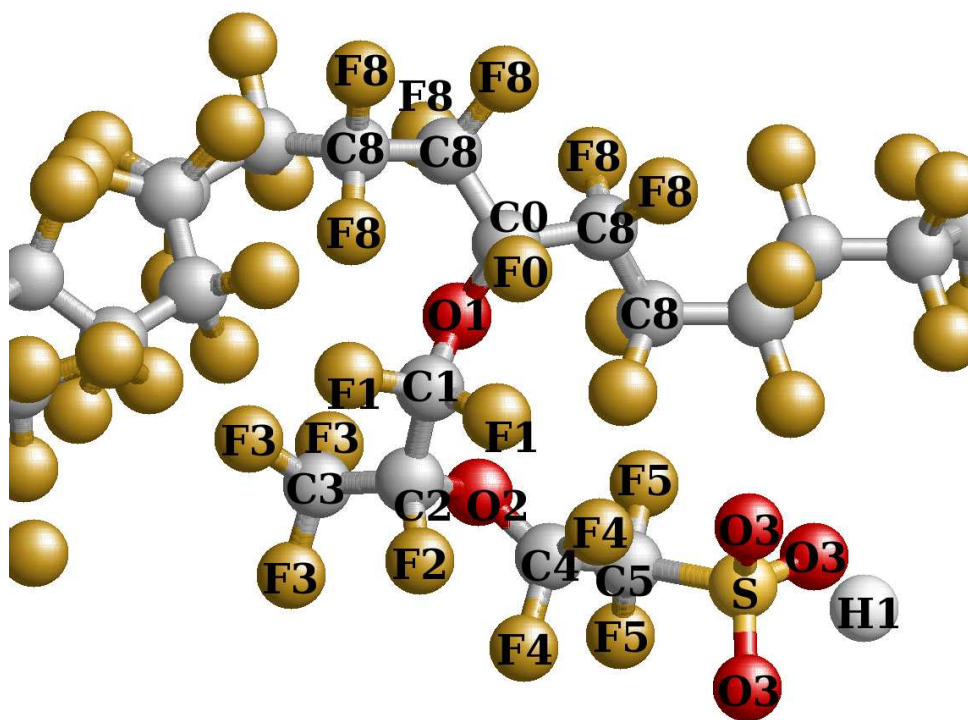
Luues uute iseloomulike omadustega materjale, on teadlastele üheks olulisemaks väljakutseks nende omaduste välja selgitamine enne seda, kui reaalse katseobjekti valmistamist keemialaboris. Selle töö muudab keerulisemaks asjaolu, et materjalide kasutajale pakuvad enamasti huvi makroskoopilised, sentimeetristel detailidel ilmnevad omadused, nende mille olemuse määravad aga üksikute aatomite ja molekulide vahel toimuvad protsessid ja nende koosmõju. Kuna kaasaegsed täpseimad kvantmehaanika meetodid ei suuda samaaegselt arvestada rohkem kui 50 aatomiga, ei saa neid ilmselt makroskoopiliste kehade kirjeldamiseks otseselt kasutada, seetõttu on mõistlik kasutada mikro- ja makromaailmavaheliste seoste otsimiseks erinevas mõõtkavas mudeleid, mille sarnane käitumine järjestikku suureneva mõõtkavaga mudelite kokupuutekohtades lubab hinnata erinevates mudelites kasutatud erinevat tüüpi parameetrite samaväärsust, näiteks kvantmehaanikas kasutatavad suurusused teisendada molekulaardünaamika simulatsiooni jõuväljadeks. [2]

## 1.2 Prootonjuhtivad fluoropolümeerid

Fluoropolümeer on polümeer, mis sisaldab fluoriaatomeid. Nende polümeeride omadusteks on ebatavaline inertsus lahustitele, hapetele ja alustele. Fluoropolümeerid avastas pooljuhuslikult dr. Roy J. Plunkett 1938. aastal. Töötades freooniga, polümeriseeris ta kogemata tetrafluoroetüleen, saades tulemusena polütetrafluoroetüleen (PTFE), mis on rohkem tuntud teflonina. Selgus, et see oli kõige libedam senituntud materjalidest ja praktiliselt kõigi kemikaalide suhtes

inertne. [otse: <http://www.tuit.ut.ee/159658>]

Nafion® on DuPointi kaubamärk sulfoneeritud tetrafluoroetüleen polümeerile, mis on Tefloni® modifikatsioon. See oli esimene ionomeerideks kutsutava iooniliste omadustega sünteetiliste polümeeride pere liige. Nafioni iooniliste omaduste saamiseks viidi tefloni polümeeristruktuuri sulfoonhapet. Nafionist® tehakse tavaliselt kütteelementide ionivahetusmembraane. Tuntuim neist on Proton Exchange (või Polymer Electrolyte) Membrane Fuel Cell. Seda võimaldab sellise membraani võime juhtida prootoneid, olles veele või elektronidele isolaatoriks. [otse: <http://www.tuit.ut.ee/159658>]



Joonis 1: Lõik nafioni® ahelast. Aatomid C8 ja F8 kuuluvad peaahelasse, ülejäänud kõrvalahelasse.

Nafion kuulub tahkete superhappelist katalüsaatorite suurde klassi, milles ta eksponeerib tugevamaid happelisi omadusi kui 100 polümeeristruktuuris esinevad hüdrofoobsed ( $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ ) ja hüdrofiilsed ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) piirkonnad ning selle superhappelised omadused tekivad tänu sellele, et perfluorosüsinikahel tõmbab elektroni sulfoonhappe juurest ära. Nafion on võimeline katalüseerima erinevaid reaktsioone nagu alküleerimine, disproportsioneerimine ja esterdamine. [otse: <http://www.tuit.ut.ee/159658>]

### 1.2.1 Nende kasutamine

DuPontis väljatöötatud perfluorosüsinikmembraanide Nafion üheks oluliseks rakenduseks on mereveest keedusoola eraldamine. [1]

### 1.3 Ioonvahetusmembraanid

Ioonvahetusmembraanid on tööstuses olulised materjalid, mida läheb vaja elektrolüüsil, elektrodialüüsil, merevee magestamisel, reovee puhastamisel, akumulaatorites, sensorites, analüütilises keemias ja mujal. [1]

Ioonvahetusmembraanide iseloomulikuks omaduseks on eelistatult läbi lasta ühemärgilise laenguga ioone - olenevalt membraanis leiduvatest funktsionaalrühmadest kas eelistatult katioone või eelistatult anioone. Teisemärgilise laenguga ioonid membraani sisse ei pääse. [1]

Kütuseelementides kasutataval membraanil peab olema suur prootonjuhtivus (vähemalt  $10^{-2} \frac{S}{cm}$ ) ja hea vastupidavus (sõidukite puhul vähemalt 5000 töötundi).

Kütuseelemendis kasutamiseks on nafionmembraanil väga hea prootonjuhtivus, aga ainult niikaua, kuni ta sisaldab piisavalt vett. Soovides kasutada teda metanooliga töötavas kütuseelemendis (*Direct Methanol Fuel Cell*) osutub probleemiks, et nende töötemperatuuril  $150 \dots 200^{\circ}C$  aurab vesi membraanist välja ja juhtivus väheneb. Kõrge temperatuur on aga vajalik selleks, et vältida süsinikmonooksiidi adsorbeerumist, mis vähendab platinakatalüsaatori efektiivsust. Lahenduseks on pakutud vee asendamist ioonvedelikuga, näiteks alküül-imidasooli sooladega.

Teiseks tõsiseks probleemiks on reageerimata kütuse difusioon läbi membraani, mis vähendab elemendi kasutegurit. Seda on üritatud lahendada mitmesuguste lisanditega embraani sees või difusioonitõkkekihi lisamisega membraanile. [1]

## 2 Kirjanduse ülevaade

### 2.1 PTFE jõuväli

Polütetrafluoroetüleen (PTFE), mis tehnoloogilise rakendusena on tuntud tefloni nime all, on selgrooks põhilisele käesolevas töös käsitletudioonvahetusmembraani materjalile - Nafionile®. Tefloni molekulaardünaamilise mudeli koostamist ja koostatud mudeli testimist on käsitletud Alar Ainla bakalaureusetöös [3]. Nimetatud töös vaadeldi 4 jõuvälja: Jangi Nafioni® [14] ja fluoroalkanide jõuväli [15], Borodini fluoroalkanide jõuväli [16], Watkinsi fluoroalkanide jõuväli [17] ning DREIDINGi jõuväli [18]. Töös testitud Jangi ja Borodini jõuväljade korral leiti, et need annavad põhimõtteliselt ühtelangevaid tulemusi. Saavutati kvalitatiivne kokkulangevus varasemate molekulaardünaamiliste simulatsioonide radiaaljaotusfunktsioonide ja eksperimentaalsete infrapunaspektrite osas. Jangi jõuväli andis parema dihedraaljaotuse ja deformatsioonivõnkumiste spektri, Borodini jõuväli aga tiheduse ja stabiilsuse. Viimane ilmutas stabiilust ka simulatsioonisammu suurendamise suhtes, mis võimaldab pikendada simulatsiooniaega.

Peale eelpoolmainitud jõuväljade on kvantkeemiliste arvutuste alusel loodud teisigi jõuvälju PTFE molekulaardünaamiliste simulatsioonide tarbeks. Holt et al. [21] lõid poolempiiriliste molekulaar-orbitaalarvutustega perfluoroalkanide ja PTFE jaoks jõuvälja, millega saavutati suhteliselt mõistlik intramolekulaarne gomeetria ja intermolekulaarne jaotus.

Sprík et al. [22, 19] jõuväli põhines ab initio DFT arvutustel ja seda kasutati molekulaardünaamilistes arvutustes uurimaks PTFE kristallide struktuuri ja faasimuutusi. Jõuväja loomisel oli muu hulgas üheks eesmärgiks, et see suudaks esitada mikroskoopilisi efekte nagu torsionaalsed fluktuatsioonid ja defektid, millel on ahela dünaamikas oluline osa, sest lõplike polümeerisegmentide pöörd- ja nihkliikumine pole võimalik ilma ahela konformatsiooni stimuleerimisteta.

Okada et al. [20] moodustasid 4 perfluoroalkaani ( $C_2F_8$ ,  $n-C_4F_{10}$ ,  $n-C_5F_{12}$ ,  $n-C_6F_{14}$ ) referentsmolekulidena kasutades PTFE ja perfluoroalkanide molekulaardünaamiliste simulatsioonide jaoks jõuvälja, mis võtab arvesse asjaolu, et ahela dihedraalnurk pole trans-olekus mitte 180 deg, vaid kõigub selle ümber 15 deg ulatuses. See tuleneb kahe flooriaatomi steerilisest takistusest, mis on seotud ahelas ülejäärmise süsinikuga. Ilma selle vastasmõju arvestamiseta alahinnatakse nende flooriaatomite vastasmõju umbes 1 kcal/mol võrra. Arendatud jõuvälja testiti amorfse PTFE molekulaardünaamilise simulatsiooniga ning saavutati realistlik tulemus.

### 2.2 Vee jõuväli

Üheks oluliseks komponendiks ionvahetusmembraamis on selles sisalduv vesi. Vesi on Maa elutegevuse üks põhialuseid ja intensiivse uurimistöö objektiks. Samas on veel paljuski välja selgitamata, kuidas ümbritsev keskkond mõjutab vett ja vesi ümbritsevat keskkonda. See ei tee mitte just väga lihtsaks ka vee realistliku jõuvälja loomist. Ära ei tohi ka unistada asjaolu, et kuigi vee molekulaarvalem on teada, ei ole üldiselt molekulaartermodünaamika raames stabiilseks, näitavad viimased uurimused, et vähemasti teatud ajaaknas, mis on attosekundi suurusjärgus, "näevad" veega pörkuvad neutronid ja elektronid vesiniku ja hapniku suhtes vees mitte 2:1

nagu valemi järgi seda võiks oodata, vaid suurusjärguliselt 1.5:1 [23, 24, 25]. Väheoluline pole ka veemolekuli dipoolne iseloom.

Sellest hoolimata ei saa läbi veeta, mistõttu on koostatud mitmeid jõuvälju. Makromolekulaarsetes simulatsioonides kasutatakse enamasti SPC[26] või TIP3P[27] mudelit. Need on suhteliselt lihtsad mudelid, milles laengud on valitud selliselt, et vee molekul oleks elektriliselt neutraalne. Van der Waalsi vastasmõju toimib neis mudeleis vaid hapnike vahel ja geomeetria, s.t. sidemete pikkused ja nurgad on fikseeritud. Aja jooksul tõrjus TIP3P välja 4-aatomiline TIP4P [28], milles oli hapniku kõrval uus negatiivse laenguga vastasmõju kese. Puuduste tõttu parametriseeriti ümber ka SPC, saadeks uueks jõuväljaks SPC/E [29]. F3C mudel [30] oli lihtne 3-aatomiline jõuväli, mida iseloomustas täieline paindlikkus sidemepikuste ja nurkade osas, energia konserveeritus ja sujuv kaugmõju äralõikamine, mis võimaldas selle kasutamisel pikendada suurte süsteemide arvutusaega.

Walbran ja Kornyshev lõid veel ühe nelja-aatomilise jõuvälja vee jaoks [31], mis oli suunatud vee prootonjuhtivusele. Antud jõuvälja aluseks oli Toukan-Ramani mittepolariseeritud mudel [32], millele lisati kõrgsageduslik dielektriline koste, mis esitab klassikalise simulatsiooni raames elektroonilist polariseeritust. Selline lähenemine väldib punktdipoolidest või muutuvatest laengutest tekkida võivaid komplikatsioone, samuti ei vaja see mudel polarisatsioonimuutujate enesesega kooskõlalisi tsükleid, mis muudab arvutused efektiivsemaks. Lisaks sellele võimaldab polarisatsiooni arvestamine punktlaengutega punktdipoolide asemel kasutada kaugmõjulise elektrostaatika jaoks standardseid Ewaldi meetodeid.

## 2.3 Nafion®

Aleksey Vishnyakov ja Alexander V. Neimark on läbi viinud seeria Nafioni® molekulaardünaamilisi ja -mehaanilisi simulatsioone. Vees ja metanoolis lahustatud lühemate perfluorosulfonaadi oligomeeride, mis esindavad Nafioni® membraani fragmente, MD simulatsioonides leiti märgatav erinevus fluorosüsinikust põhiahela conformatsioonides erinevates lahustites [33]. Vee korral oli peaahel rohkem kokku volditud kui metanoolis. Nafioni oligomeeri kõrvalahel oli suhteliselt jäik, märgati vaid paari kõrvalahela konformatsioonilist nihet. Nii vesi kui ka metanool moodustasid SO<sub>3</sub>- grupi hapnikuga stabiilseid vesiniksidemeid, mille eluiga ületas mitmeid kordi lahusti sügavuses olevate individuaalsete lahustimolekulide pöördkorrelatsiooniaegu. Teise kõrvalahela osad, kaasa arvatud esterhapnik, olid hüdrofoobsed. Keskmiselt moodustas iga SO<sub>3</sub>- rühm vee korral 5 ja metanooli korral 4 vesiniksidet. Enam-vähem samasugused olid simulatsioonitulemused ka ekvimolaarses metanooli-vee lahuses [34]. Peaahelat solvateeris peamiselt metanool. Nõrk eelistus vee kasuks leiti sulfaatrühma läheduses. Mikrofaasi segregatsiooni uurimisel molekulaardünaamilise simulatsiooniga [35] leiti erinevate vee kontsentratsioonide korral, et lahustuvuse suurenemisel hakkavad moodustuma kuni sajast vee aatomist koosnevad klastrid. Erinevalt tavalistest võrkudelitest ei moodusta klasterdunud vesi pidevat hüdrofiilset alamfaasi. Klastrite suuruse jaotus leiti olevat suhteliselt laialdane ja ajas muutuv tänu ajutuste sidemete moodustumisele ja katkemisele klastrite vahel. Selline klastrite süsteemi dünaamiline iseloom annab võimaluse vee ja kaasioonide makroskoopiliseks siirdeks.

Kornyshev ja tema kaastöölised kasutasid loodud vee jõuvälja [31] mitmetes töödes prootonjuhtivate polümeerelektrolüütmembraanide molekulaardünaamilistes simulatsioonides. Üldiselt keskenduti kõrvalahelate käitumisele veepoorides, asendades peaahela jäiga seinaga, mis piirab

poori [36, 37].

Mitmetes simulatsioonides [38, 39, 40] on kasutatud nn. ühendatud aatomite lähenemist, mis tähendab seda, et teatud aatomiterühmi käsitletakse ühe osakesena, näiteks peaahela CF<sub>2</sub>-rühmi. Tihtilugu ei arvutata nende elektrostaatilist kaugmõju, mis on sisse arvestatud intermolekulaarsetesse interaktsioonipotentsiaalidesse. See asjaolu ei võimalda nende süsteemide simuleerimiseks kasutatud jõuväljasid üle kanda laiendatud ja muudetud süteemidele, mille jõuväli nõuab tavalist lähenemist energia arvutamisele, ehk siis puudub jõuväljale oluline ülekantavuse omadus.

## 3 Metoodika, aparatuuri, objektide jms kirjeldus

### 3.1 Molekulaardünaamika

Suurest arvust kehadest koosneva süsteemi käitumist ei saa uurida ainult matemaatilise analüüsi meetoditega, kuna kolme üksteisega seotud keha liikumisvõrranditele pole analüütilist lahendit leitud ei klassikalisel ega kvantmehaanikas. Suuremate süsteemide käitumist üksikasjalikult modelleerida osatakse ainult numbriliste meetoditega.

Üheks niisugustest meetoditest on molekulaardünaamika (MD), mille puhul modelleeritakse aatomite ruumilist liikumist Newtoni seaduste järgi. Igal simulatsioonisammul arvutatakse süsteemi kõikidele aatomitele teiste aatomite poolt mõjuvad jõud. Resultantjõud määravad ära aatomite kiirendused, mille numbrilisel integreerimisel saadakse aatomite asukohad järgmisel ajahetkel, mis tavaliselt võetakse eelmisest umbes femtosekundi kaugusel.

Kui Monte Carlo meetodid lubavad süsteemi uurida termodünaamilises tasakaaluolekus, siis MD annab olulist infot ka süsteemis toimuvate protsesside ajalisest käigust, aitab selgitada kineetikat mõjutavaid tegureid jpm. Seejuures piisab sageli üsna lihtsast, jõuvälja kirjeldusest, mis ignoreerib näiteks energia nurksõltuvusi, et MD abil saada tulemusi, mis on heas kooskõlas päris eksperimentidega.

Meetodi teoreetiline seletus baseerub aatomite süsteemi Schrödingeri võrrandi eraldamisel ajast sõltuvaks ja sõltumatuks osaks. Kui eeldada, et kerged elektronid jõuavad hetkega põhiolekusse ja kasutada kvantmehaanilise kineetilise energia operaatori asemel klassikalisest mehaanikast pärinevat, siis jäävadki järgi ainult aatomitevahelised jõud, mille suurus vastab mingil viisil leitud aatomitevahelise potentsiaali gradiendile. [7], [8]

### 3.2 Programm *mcgen*

Molekulaardünaamika simulatsiooni sooritamiseks on vaja kõigi uuritavate aatomite koordinaate ühel ajahetkel ehk algmudelit. Simulatsiooni sujuvaks kulgemiseks on oluline, et algmudeli omadused nagu tihedus ja koguenergia, samuti valents- ja dihedraalnurkade jaotused ei erineks liiga palju simulatsiooni lõpuks välja kujunevatest väärtustest.

*mcgen* on modifitseeritud Metropolis Monte Carlo algoritmil põhinev programm polümeeriahelate juhuslike konfiguratsioonide genereerimiseks. Programmi autoriteks on Heiki Kasemägi, Endel Soolo, Alvo Aabloo ja Josh Thomas. Programmi arendatakse Tartu ja Uppsala Ülikoolide koostöös.

*mcgen* kuulub GNU Üldise Avaliku Litsentsi alla.

Programm *mcgen* kasutab Monte Carlo meetodit, et tekitada nendele nõuetele vastav algmudel mõistliku aja jooksul. Metropolis Monte Carlo algoritmile iseloomuliku aktsepteerimiskriteeriumi  $p_x \sim \exp \frac{-E_x}{kT}$  kasutamine tagab, et leitud konfiguratsioonis vastab nurkade jaotus piisavalt täpselt tegelikule. Programm võimaldab ühekorraga arvutada koordinaadid samaaegselt

kõigile simuleeritavatele molekulidele, sealhulgas nii omavaheel põimunud sirge või hagneva ahelaga polümeerimolekulidele kui ka polümeeriahelate vahel liikuvatele ioonidele ja väikese molekulmassiga molekulidele. [5], [6]

### 3.3 Programm *DL\_POLY*

*DL\_POLY* on Daresbury Laboratooriumis W. Smith'i, T.R. Forester'i and I.T. Todorovis'e arendatud mis molekulaardünaamika simulatsioonitarkvara. [4] Hajusmäluga paralleelarvutil töötades lubab *DL\_POLY* analüüsida makromolekulide, polümeeride, soolade, lahuste ja muude keskkondade käitumist. Kasutatud versioon *DL\_POLY* 2 suudab üheaegselt arvet pidada kuni 30 000 aatomi üle. Kuna sama programm jookseb ka keskmisel lauaarvutil, saab väikese-mõõtmelisi simulatsioone ette valmistada otse töökohal ja seejärel minimaalsete muudatustega analoogse, aga suurema süsteemi põhjalikumaks simuleerimiseks võimsasse paralleelarvutisse saata.

Võimaldamaks analüüsispetsiifilisi täiendusi, näiteks mittestandardse valemiga jõuväljade kasutamist, samuti lõimimist erinevate analüüsiprogrammidega, on *DL\_POLY* saadaval FORTRAN-keelse lähtetekstina.

*DL POLY* 2 suudab simuleerida järgmisi keskkondi:

1. Üksikud aatomid ja nende segud, nt. Ne, Ar, Kr.
2. Mittepolariseeritavad punktioonid, nt. NaCl, KCl.
3. Polariseeritavad punktioonid ja molekulid, nt. MgO, H<sub>2</sub>O.
4. Jäigad molekulid, nt. CCl<sub>4</sub>, SF<sub>6</sub>, Benzene.
5. Jäigad punktlaengutega molekulaarsed ioonid, nt. KNO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>.
6. Jäikade sidemetega polümeerid, nt. (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>
7. Jäikade sidemetega ja punktlaengutega polümeerid, nt. proteiinid.
8. Makromolekulid ja bioloogilised süsteemid.
9. Deformeeritavate sidemetega molekulid
10. Silikaatklaasid ja zeoliidid
11. Lihtsad metallid ja sulamid, nt. Al, Ni, Cu.
12. Kovalentsete sidemetega kristallid, nt. C, Si, Ge, SiC, SiGe.

Jõuväljadest tunneb *DL\_POLY* valemid kaugmõju (Van der Waalsi jõud), elektrostaatilise vastasmõju, valents-, dihedraal- ja inversiooninurkadega seotud potentsiaalide, vesiniksidemete, Stüffon-Chen'i metalliliste sidemete potentsiaali ja Tersoffi potentsiaali kovalentsete sidemetega kristallide jaoks. Kõik arvulised parameetrid energia arvutamiseks tuleb kasutajal ette anda, lähtudes aatomite omadustest ja valitud mudelist.

[4]

## 4 Eksperimentaalne osa

### 4.1 Teflon

Tefloni simuleerimiseks genereeriti programmiga *mcgen* 158-s CF<sub>2</sub> monomeerist PTFE ahel, mis otsad termineeriti monomeeridega, millel oli üks lisafloor. Kuubikujulise simulatsiooniraku küljepikkuseks valiti 20 Å, mis teeb ruumalaks  $8 \cdot 10^{-27} \text{ m}^3$  ja tiheduseks  $1668.7 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ .

Aatomite osalaengud ja massid on toodud tabelis:

```
Aatom Mass /amu/[41] Laeng /e/[42] Selgitus //=====
C8 12.01070 0.6300 ahela süsinik F8 18.99840 -0.2100 ahela fluor C9 18.99840 0.6300
ahelat termineeriv F9 18.99840 -0.2100 ahelat termineeriv fluor
```

Programmiga *mcgen* genereeriti 5 ühesuguse struktuuriga süsteemi, mille hulgast valiti molekulaardünaamiliste simulatsioonide tarbeks välja kõige madalama energiaga ahel. Genereerimisel olid sidemete pikkused ja nurgad fikseeritud, juhuslikult varieeriti C-C-C-C dihedraalnurki. Genereeritud ahel on kokkupakkimata kujul pildil ? ja simulatsioonirakku pakitult pildil ?.

Genereerimisel ja simuleerimisel kasutati Okada et al. jõuvälja [42].

Genereerimisel saadud ahelat simuleeriti alguses süsteemi konstantse osakeste arvu N, ruumala V ja temperatuuri T tingimustes (NVT) 1 ns kestel ajasammuga 0.5 fs. Simulatsioonitemperatuuriks oli 293 K. Kasutati Hoover-Nose'i termostaati ajateguriga 0.1 ps ja leapfrog verlet' integreerimisalgoritmi. Sellele järgnes konstantse osakeste arvu N, rõhu P ja temperatuuri T tingimustes (NPT) simulatsioon 5 ns kestel ajasammuga 1 fs. Simulatsioonitemperatuuriks oli 293 K ja rõhuks 1 bar. NPT-s kasutati Hooveri ansamblit termostaadi ajateguriga 0.1 ps ja barostaadi ajateguriga 0.3 ps. Integreerimisalgoritmiks oli endiselt leapfrog verlet. Hilisemaks andmetötluseks salvestati statistilised andmed iga 0.1 ps järel ja aatomite koordinaadid iga 1 ps järel.

### 4.2 Vesi

Vee jõuvälja [43] implementatsiooni testimiseks *DL\_POLY* s genereeriti programmiga *mcgen* kuubikujulisse simulatsioonirakku 99 veemolekuli täiesti juhuslikele positsioonidele. Sellele järgnes Hoover-Nose'i NVT ansambliga molekulaardünaamiline simulatsioon 10 K juures 250 ps jooksul ajasammuga 0.25 fs. Termostaadi ajateguriks oli 0.1 ps. Järgmisena tõsteti simulatsioonitemperatuur 293 kelvinini. Muud simulatsiooniparameetrid jäid endiseks. Antud simulatsioon kestis samuti 250 ps. Edasiseks suurendati simulatsioonisammu 0.5 fs-ni ja simuleeriti 1 ns kestel. A nalüüsiandmed koguti NVT-le järgnenud Hooveri NpT ansamblist, mille puhul temperatuur T oli 293 K, rõhk 1 bar, termostaadi ajategur 0.1 ps ja barostaadi ajategur 0.3 ps. Nii NVT kui ka NpT simulatsioonis oli integreerimisalgoritmiks leapfrog verlet. Analüüsiks salvestati statistilised andmed iga 0.05 ps järel ja aatomite koordinaadid iga 0.5 ps järel.

### 4.3 Kuiv Nafion

Nafioni simuleerimiseks ilma veeta genereeriti programmiga *mcgen* 4 ahelat, igaühel 150 CF<sub>2</sub> monomeerist koosnev PTFE põhiahel, millele ühtlaste 14-monomeeriste vahedega

kinnitused kõrvalahelad. Peaahela otsad termineeriti samamoodi nagu Tefloni simulatsioonis. Kuubikujulise simulatsiooniraku küljepikkuseks valiti 36.6 Å, mis teeb ruumalaks  $4.9 \cdot 10^{-26} \text{ m}^3$  ja tiheduseks  $1500 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ . Kuna iga kõrvalahela laeng võrdub elektroni laenguga  $-e$  [44], lisati iga kõrvalahela otsa lähedale  $\text{H}^+$ -ioon, mis taastab süsteemi kui terviku elektrilise neutraalsuse.

Aatomite laengud ja massid on toodud tabelis:

Aatom Mass /amu/[41] Laeng /e/ Selgitus //=====

|    |          |         |      |                               |    |          |         |      |                             |
|----|----------|---------|------|-------------------------------|----|----------|---------|------|-----------------------------|
| C9 | 12.0107  | 0.6300  | [42] | peaahela terminaatori süsinik | F9 | 18.99840 | -0.2100 | [42] | peaahela terminaatori fluor |
| C8 | 12.0107  | 0.4800  | [42] | peaahela süsinik              | F8 | 18.99840 | -0.2400 | [42] | peaahela fluor              |
| C0 | 12.0107  | 0.3218  | [44] |                               | C1 | 12.0107  | 0.3228  | [44] |                             |
| C2 | 12.0107  | 0.401   | [44] |                               | C3 | 12.0107  | 0.4947  | [44] |                             |
| C4 | 12.0107  | 0.3218  | [44] |                               | C5 | 12.0107  | 0.3216  | [44] |                             |
| F0 | 18.99840 | -0.1641 | [44] |                               | F1 | 18.99840 | -0.1637 | [44] |                             |
| F2 | 18.99840 | -0.1913 | [44] |                               | F3 | 18.99840 | -0.1649 | [44] |                             |
| F4 | 18.99840 | -0.1662 | [44] |                               | F5 | 18.99840 | -0.3278 | [44] |                             |
| S  | 32.065   | 1.4124  | [44] |                               | O1 | 15.9994  | -0.2742 | [44] |                             |
| O2 | 15.9994  | -0.2604 | [44] |                               | O3 | 15.9994  | -0.632  | [44] |                             |
| H1 | 1.00794  | 1.0000  |      | Vaba vesinikuioon             |    |          |         |      |                             |

Kuna programmiga *mcgen* genereeritud erinevate süsteemide energiavahed olid väikesed (3% piires) ja suurema süsteemi genereerimise ajakulu suurem, genereeriti Nafioniga süsteeme iga sisendparameetrite komplektiga ainult üks kord. Sidemete pikkused ja nurgad olid genereerimisel fikseeritud, juhuslikult varieeriti dihedraalnurki. Joonis ... kujutab ühte genereeritud ahelatest kokkupakkimata kujul, joonisel ... võib näha kogu simulatsioonirakku nelja kokkupakitud ahelaga.

Genereerimisel ja simuleerimisel kasutatud jõuväli kombineeriti Vishnyakov et al. [44], Okada et al. [42] ja Rivin et al. [45] kasutatud jõuväljadest ja on kujutatud järgmistes tabelites:

Tabel: keemilised sidemed

Potentsiaali valem jõukonstant K pikkus d Aatomid, mille vahel

F9C9 harm 508.0 1.3494 F9-C9 C9C8 harm 357.0 1.5304 C9-C8 C8C8 harm 344.0 1.5302 C8-C8 C8F8 harm 391.0 1.3653 C8-F8 1-5 -126 1300000.0 0.0000 F8 ja ülejäärmisele C8-le kinnituva F8 vahel CC harm 2 700 1.5300 Jang C3-C3 CO -harm 2 700 1.4200 Jang C3-O3 CF -harm 2 605.2595 1.3360 Jang C3(T)-F(3) CS harm 2 700 1.8000 Jang C3-S3 SO harm 2 700 1.4800 Jang S3-O2

BOND Rep1Fix2 x x -fix 2 -0.0 0.0 # Minimaalse saavutatud energia p<F5>hjal BOND CrossFix x x -fix 2 -0.0 0.0 # Minimaalse saavutatud energia p<F5>hjal BOND C2CFix2 x x -fix 2 -0.0 0.0 # Minimaalse saavutatud energia p<F5>hjal BOND Rep2Fix x x -fix 2 -500.0 0.0 # Minimaalse saavutatud energia p<F5>hjal BOND Rep3Fix x x -fix 2 -50.0 0.0 # Minimaalse saavutatud energia p<F5>hjal BOND End1Fix x x -fix 2 -100.0 0.0 # Minimaalse saavutatud energia p<F5>hjal BOND End2Fix x x -fix 2 -100.0 0.0 # Minimaalse saavutatud energia p<F5>hjal

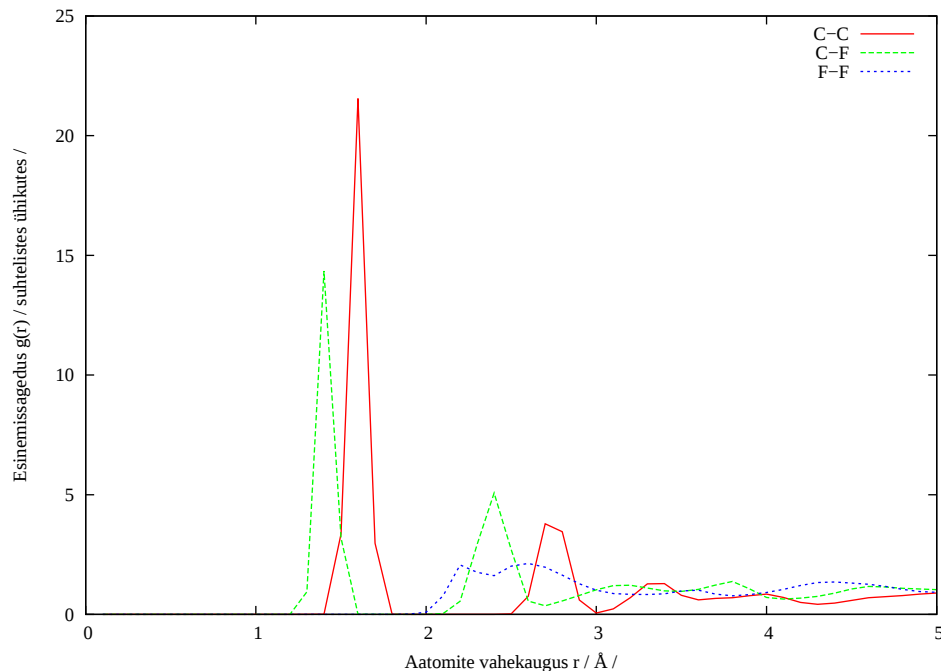
Genereerimisel saadud ahelat simuleeriti alguses süsteemi konstantse osakeste arvu N, ruumala V ja temperatuuri T tingimustes (NVT) 1 ns kestel ajasammuga 1 fs. Simulatsioonitemperatuuriks oli 293 K. Kasutati Hoover-Nose'i termostaati ajateguriga 0.1 ps ja leapfrog verlet' integreerimisalgoritmi. Sellele järgnes konstantse osakeste arvu N, rõhu P ja temperatuuri T tingimustes (NPT) simulatsioon 0.5 ns kestel ajasammuga 1 fs. Simulatsioonitemperatuuriks oli 293 K ja rõhuks 1 bar. NPT-s kasutati Hooveri ansamblit termostaadi ajateguriga 0.1 ps ja barostaadi ajateguriga 0.3 ps. Integreerimisalgoritmiks

oli endiselt leapfrog verlet. Hilisemaks andmetöötuseks salvestati statistilised andmed iga 0.1 ps järel ja aatomite koordinaadid iga 1 ps järel.

## 5 Tulemuste analüüs

### 5.1 Teflon

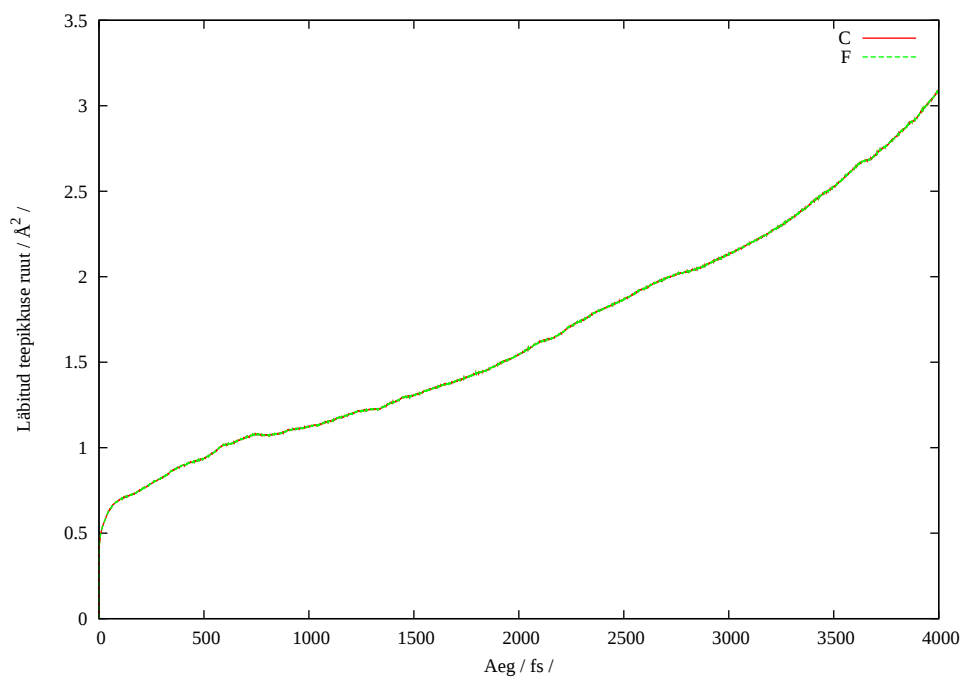
#### 5.1.1 RDF



Joonis 2: Modelleeritud Tefloni radiaaljaotusfunktsioon

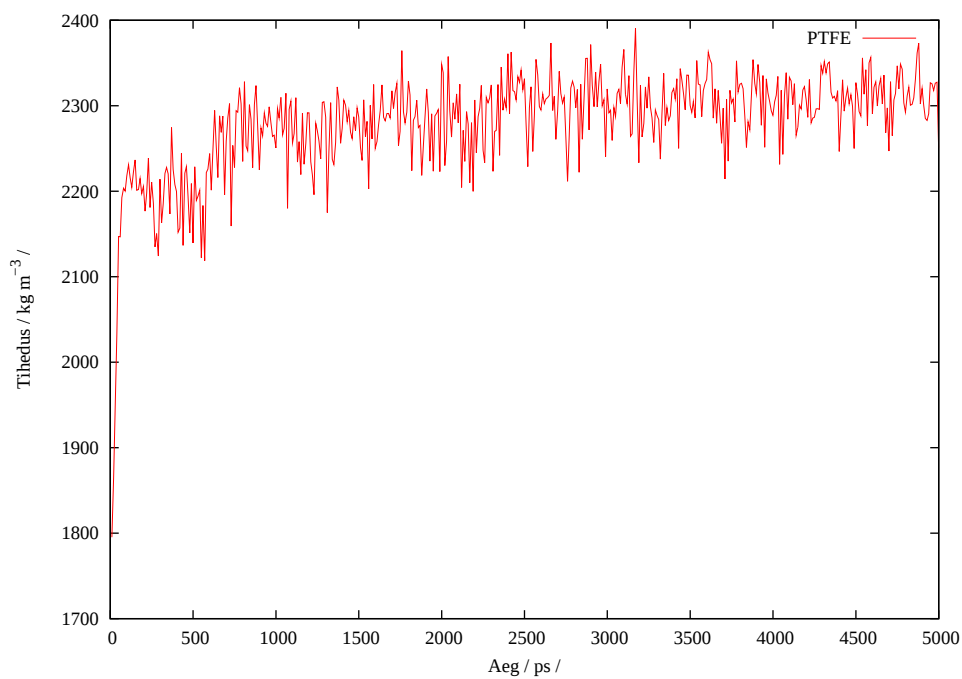
Radiaaltihedusfunktsiooni (RDF) piigid asuvad C-C jaoks kaugustel 1.6Å, 2.7Å, 3.4Å, 6.2Å. C-F jaoks on need kaugustel 1.4Å, 2.4Å, 3.2Å, 3.8Å. F-F jaoks on 2.2Å, 2.6Å, 6.8Å. Nendest 1.4Å, 1.6Å, 2.4Å, 2.7Å, 3.2Å juures asuvad tipud esinesid ka varasemal simulatsioonil [10], millest oluliselt erineb ainult 1.6Å piigi kõrgus. Piigid 2.7Å juures ning madalate piikide 6.2Å ja 6.8Å keskmisele vastav 6.4Å piik on leitud ka röntgendifraktsioonikatses [10 viitab sellele numbriga 23].

### 5.1.2 MSD



Joonis 3: Keskmise ruutnihke sõltuvus ajast

### 5.1.3 Tihedus

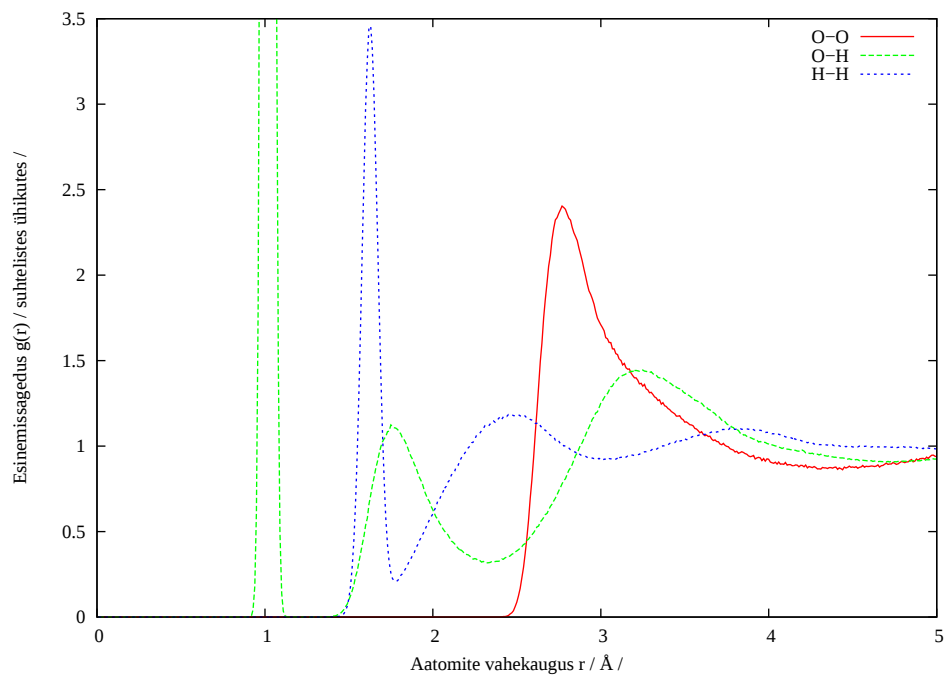


Joonis 4: Modelleeritud Tefloni tiheduse ajaline käik

Tiheduse kasvamine simulatsiooni jooksul viitab tõenäoliselt polümeeri kristallilisuse suurenemisele ja on kooskõlas varasema simulatsiooniga [10]. Keskmine tihedus  $2300 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$  on kooskõlas eksperimentaalselt uuritud vähima molekulmassiga  $5 \cdot 10^5 \text{ amu}$  PTFE tihedusega [11].

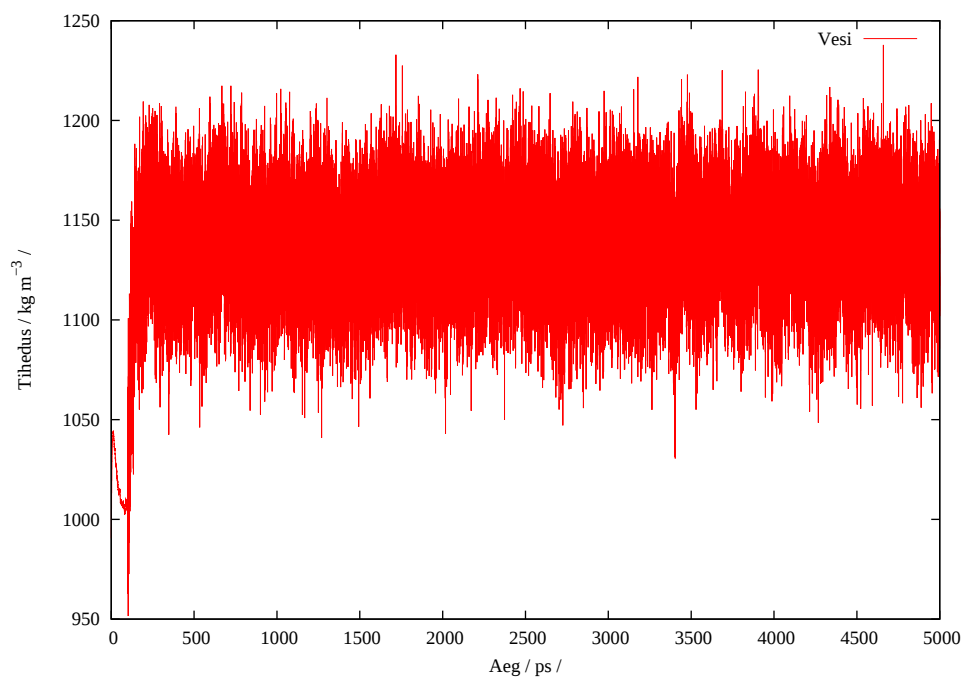
## 5.2 Vesi

Simuleeritud vee radiaaljaotusfunktsioonide kuju aatompaaride O-O, O-H ja H-H jaoks langeb hästi kokku varasema tulemusega [12].



Joonis 5: Modelleeritud vee radiaaljaotusfunktsioonid

Vee tihedus fluktueerub  $1140 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$  ümbruses.



Joonis 6: Modelleeritud vee tiheduse ajaline käik

*MSD, muud arvutatavad parameetrid - võrdlus artikliga*

### 5.3 Nafion kuivalt

*RDF, MSD, muud arvutatavad parameetrid - võrdlus artikliga*

### 5.4 Nafion 200

*RDF, MSD, muud arvutatavad parameetrid - võrdlus artiklite ja kuiva Nafioniga ning wet600-ga*

### 5.5 Nafion 600

*RDF, MSD, muud arvutatavad parameetrid - võrdlus artiklite ja kuiva Nafioniga ning wet200-ga*

## 6 Kokkuvõte *Teha*

## 7 Resume *Teha: Võõrkeelne resümee koos pealkirjaga*

Computer simulation of polytetrafluoroethylene with sulfonated sidechains

## 8 Kasutatud kirjandus

- [1] Sata, T. *Ion Exchange Membranes – preparation, characterization, modification and application*, Cambridge, The Royal Society of Chemistry, 2004
- [2] Computational and Theoretical Polymer Science Volume 11, Issue 5 , October 2001, Pages 329-343
- [3] Ainla, A. *Polümeeride algmudeli koostamine ja modelleerimine arvutisimulatsioonis*, bakalaureusetöö, Tartu, 2005
- [4] Smith, W., Forester, T. *The DL\_POLY Project*, TCS Division, Daresbury Laboratory, Daresbury, Warrington WA44AD, England.
- [5] Soolo, E. *Monte Carlo meetodi rakendamise makromolekulide algmudeli loomiseks molekulaardünaamiliste arvutuste jaoks*, bakalaureusetöö, Tartu, 2005
- [6] Soolo, E., Karo, J., Kasemägi, H., Kruusmaa, M., Aabloo, A. Application of the Monte Carlo method for creation of initial models of EAP molecules for molecular dynamics simulation, *Proc. SPIE*, 2006, **6168**, 61682A
- [7] Raabe, D. *Computational Materials Science*, Weinheim, Wiley-VCH, 1998
- [8] Pang, T. *An Introduction to Computational Physics*, Cambridge University Press, 1997
- [9] Jang, S. S., Blanco, M., Goddard, W. A. *The Source of Helicity in Perfluorinated N-Alkanes*, *Macromolecules*, 2003, **36**, 5331
- [10] Okada, O., Oka, K., Kuwajima, S., Tanabe, K., *Molecular Dynamics Studies of Amorphous Poly(tetrafluoroethylene)*, *Molecular Simulation*, 1999, **21**, 325
- [11] Sperati, C. A., Starkweather, H. W. Jr. *Fluorine-Containing Polymers. II. Polytetrafluoroethylene*, *Advances in Polymer Science*, **2**, 465
- [12] Walbran, S., Kornyshev, A. A. *Proton transport in polarizable water*, *Journal of Chemical Physics*, 2001, **Vol. 114, No. 22**, 10039
- [13] Kasemägi, H. *The effect of nanoparticle additives on lithium-ion mobility in a polymer electrolyte*, Tartu Ülikooli Kirjastus, 2003
- [14] 2 *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 3149-3157.
- [15] 15 *Macromolecules*, 2003, **36**, 5331-5341.
- [16] 14 *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 9912-9922.
- [17] 16 *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 4118-4125.
- [18] 17 *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 8897-8909.
- [19] *Molecular Physics*, 1999, **97**, 355-373.
- [20] *Molecular Simulation*, 1999, **21**, 325-342.
- [21] *Polymer*, 1996, **37**, 1847-1855.
- [22] *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 2745-2749.
- [23] <http://www.aip.org/enews/physnews/2003/split/648-1.html>
- [24] *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **79**, 2839-28423.

- [25] Phys. Rev. Lett., 2003, **91**, 057403.
- [26] Biopolymers, 1979, **18**, 825-854.
- [27] J. Intermolecular Forces, 1981, **B14**, 331.
- [28] J. Chem. Phys., 1983, **79**, 926-935.
- [29] J. Phys. Chem., 1987, **91**, 6269-6271.
- [30] J. Phys. Chem., B, 1997, **101**, 5051-5061.
- [31] J. Chem. Phys., 2001, **114**, 10039-10048.
- [32] Phys. Rev. B, 1985, **31**, 2643-2648.
- [33] J. Phys. Chem. B, 2000, **104**, 4471-4478.
- [34] J. Phys. Chem. B, 2001, **105**, 7830-7834.
- [35] J. Phys. Chem. B, 2001, **105**, 9586-9594.
- [36] J. Phys. Chem. B, 2002, **106**, 10560-10569.
- [37] Fuel Cells, 2002, **2**, 127-136.
- [38] J. Electrochem. Soc., 2003, **150**, E66-E73.
- [39] J. Phys. Chem. B, 2005, **109**, 4269-4278.
- [40] J. Phys. Chem. B, 2007, **111**, 2208-2218.
- [41] [www.webelements.com](http://www.webelements.com)
- [42] Molecular Simulations, 1999, **21**, 325-342.
- [43] J. Chem. Phys., 2001, **114**, 10039-10048.
- [44] Vishnyakov, A., Neimark, A. V., *Molecular Dynamics Simulation of Nafion Oligomer Solvation in Equimolar Methanol-Water Mixture*, J. Phys. Chem. B., 2001, **105**, 7830
- [45] Rivin, D., Meermeier, G., Schneider, N. S., Vishnyakov, A., Neimark, A. V. *Simultaneous Transport of Water and Organic Molecules through Polyelectrolyte Membranes*, J. Phys. Chem. B, 2004, **108**, 8900