

TARTU ÜLIKOOL
Füüsika-keemiateaduskond
Eksperimentaalfüüsika ja tehnoloogia instituut

ENDEL SOOLO

SULFONEERITUD KÕRVALAHELATEGA
POLÜTETRAFLUOROETÜLEENI MUDELI KOOSTAMINE
MOLEKULAARDÜNAAMIKA SIMULATSIOONIDE TARBEKS

Magistritöö

Juhendaja: PhD Heiki Kasemägi,
PhD Alvo Aabloo

Tartu 2007

Sisukord

1	Sissejuhatus	4
1.1	Materjalide arvutidisainimine	4
1.2	Prooton- ja ioonjuhtivad fluoropolümeerid	4
1.3	Ioonvahetusmembraanid	6
2	Ülevaade eelnevalt tehtud töödest	7
2.1	PTFE jõuväli	7
2.2	Vee jõuväli	7
2.3	Nafion®	8
3	Metoodika kirjeldus	10
3.1	Molekulaardünaamika	10
3.2	Programm <i>mcgen</i>	10
3.3	Programm <i>DL_POLY</i>	11
4	Töö „eksperimentaalne” osa	12
4.1	Vesi	12
4.2	Kuiv Nafion	13
5	Tulemuste analüüs	17
5.1	Teflon	17
5.1.1	RDF	17
5.1.2	Tihedus	17
6	Kokkuvõte	20
7	Resume	21

8	Kasutatud kirjandus	22
9	Lisa	25

1 Sissejuhatus

1.1 Materjalide arvutidisainimine

Uute väärtuslike materjalide loomisel on hea, kui saab nende omadusi määrata ilma ainetükki käes hoidmata [1]. 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. [1], [2]

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. [3]

Tuleks silmas pidada, et rakendatavad mudelid oleksid võimalikult realistlikud. On oluline, et simulatsioonis kasutatava mudeli parameetrid oleksid selge füüsikalise või keemilise tähendusega. Mudeli abil saadud tulemuste täpsus sõltub mudeli täpsusest ning mudeli parameetrite täpsusest. Näiteks molekulaardünaamika simulatsiooni tulemused ei saa olla usaldusväärsemad kui simulatsioonis tarvitatud aatomitevahelised potentsiaalid, sest potentsiaali gradiendist tulevad Newtoni II seaduse kohaselt aatomitele mõjuvad jõud. Kui sisendis on mittefüüsikalise tähendusega potentsiaalid, siis on selle tõttu ka väljundis tulemuse käitumine mittefüüsikaline. [3]

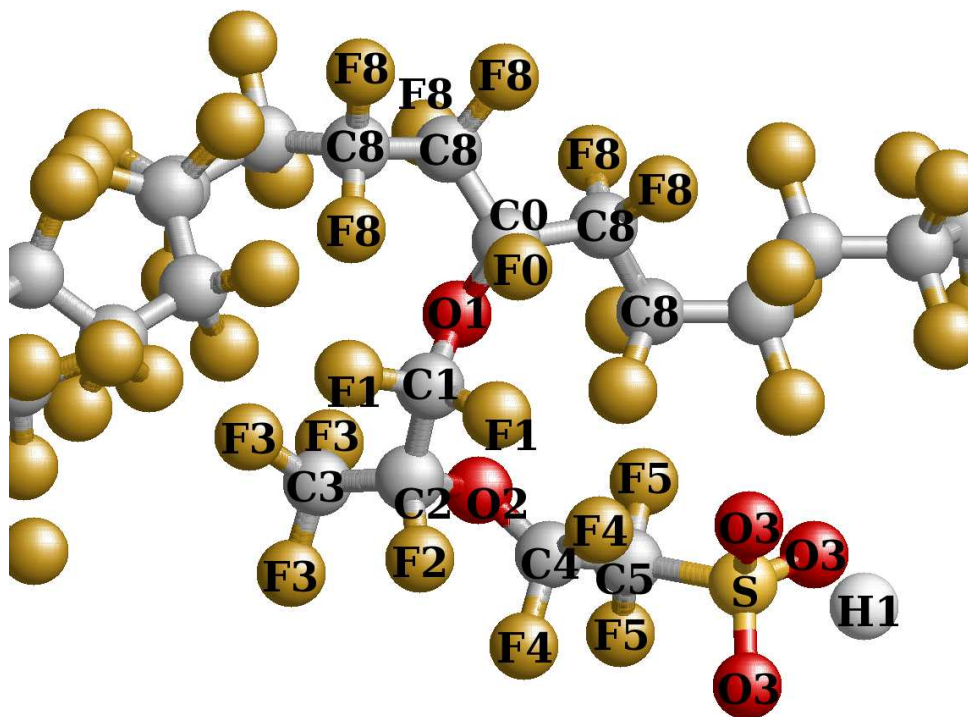
Luues uute iseloomulike omadustega materjale, on teadlastele üheks olulisemaks väljakutseks nende omaduste välja selgitamine enne seda, kui reaalse katseobjekti valmistamist keemialaboris. Selle töö muudab keerulisemaks asjaolu, et materjalide kasutajale pakuvad enamasti huvi makroskoopilised omadused. Samas, need omadused on määratud mikroskoopilisel tasandil üksikute aatomite ja molekulide vahel toimuvate vastasmõjude kaudu. Kuna kaasaegsed täpseimad kvantkeemia meetodid ei suuda samaaegselt arvestada väga suure hulga aatomitega, siis 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 kokkupuutekohtades lubab hinnata erinevates mudelites kasutatud erinevat tüüpi parameetrite samaväärsust. Näiteks on võimalik kvantkeemia väljund teisendada molekulaardünaamika simulatsiooni jõuväljadeks. [1]

1.2 Prooton- ja ioonjuhtivad 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 tefloninaõ.

Selgus, et see oli kõige libedam senituntud materjalidest ja praktiliselt kõigi kemikaalide suhtes inertne. [4]

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. Nafioni® kõige levinum kasutusala on madalatemperatuursete kütuseelementide membraanid. Tuntuim neist on Proton Exchange Membrane Fuel Cell. Seda võimaldab sellise membraani võime juhtida prootoneid, olles veele või elektronidele isolaatoriks. Samas on Nafionil väga palju muid kasutusalasid nagu näiteks ioonsed polümeersed komposiidid ehk üks elektroaktiivsete polümeeride alamhulk.



Joonis 1: Lõik Nafioni® ahelast. Aatomid C8 ja F8 kuuluvad peahelasse, 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. [5]

DuPontis väljatöötatud perfluorosüsinikmembraanide Nafion üheks oluliseks rakenduseks on näiteks ka mereveest keedusoola eraldamine. [6]

1.3 Ioonvahetusmembraanid

Ioonvahetusmembraanid on tööstuses olulised materjalid, mida läheb vaja elektrolüüsil, elektrodialüüsil, merevee magestamisel, reovee puhastamisel, akumulaatorites, sensorites, analüütilises keemias ja mujal. [6]

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. [6]

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 membraani sees või difusioonitõkkekihi lisamisega membraanile. [6]

2 Ülevaade eelnevalt tehtud töödest

2.1 PTFE jõuväli

Polütetrafluoroetüleen (PTFE), mis tehnoloogilise rakendusena on tuntud tefloni nime all, on selgrooks põhilisele käesolevas töös käsitletud ioonvahetusmembraani materjalile - Nafionile®. Tefloni molekulaardünaamikamudeli koostamist ja koostatud mudeli testimist on käsitletud Alar Ainla bakalaureusetöös [7]. Nimetatud töös vaadeldi 4 jõuvälja: Jangi Nafioni® [8] ja fluoroalkanide jõuväli [9], Borodini fluoroalkaanide jõuväli [10], Watkinsi fluoroalkaanide jõuväli [11] ning DREIDINGi jõuväli [12]. Töös testitud Jangi ja Borodini jõuväljade korral leiti, et need annavad põhimõtteliselt ühtelangevaid tulemusi. Saavutati kvalitatiivne kokkulangevus varasemate molekulaardünaamika simulatsioonide radiaaljaotusfunktsioonide ja eksperimentaalsete infrapunasperiktrite osas. Jangi jõuväli andis parema dihedraaljaotuse ja deformatsiooni-võnkumiste 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 molekulaardünaamika simulatsioonide tarbeks. Holt et al. [13] lõid poolempiiriliste molekulaar-orbitaal-arvutustega perfluoroalkaanide ja PTFE jaoks jõuvälja, millega saavutati suhteliselt mõistlik intramolekulaarne geomeetria ja intermolekulaarne jaotus.

Sprík et al. [14, 15] 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 stimuleerimiseta.

Okada et al. [16] moodustasid 4 perfluoroalkaani (C_2F_8 , C_4F_{10} , C_5F_{12} , C_6F_{14}) referentsmolekulidena kasutades PTFE ja perfluoroalkaanide molekulaardünaamika 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 molekulaardünaamika simulatsiooniga ning saavutati realistlik tulemus.

2.2 Vee jõuväli

Üheks oluliseks komponendiks ioonvahetusmembraamis on selles sisalduv vesi. Vesi on Maa elutegevuse üks põhialuseid ja on olnud intensiivse uurimistöö objektiks aastakümneid ning tema kohta on publitseeritud palju jõuvälju. Ära ei tohi ka unistada asjaolu, et kuigi vee molekulaarvalem it peetakse üldiselt molekulaartermodünaamika raames stabiilseks, näitavad viimased uurimused, et vähemasti teatud ajaaknas, mis on attosekundi suurusjärgus, "näevad" veega pörkuvad neutronid ja elektronid vesiniku ja hapniku suhteks vees mitte 2:1 nagu valemi järgi seda võiks oodata, vaid suurusjärguliselt 1.5:1 [17, 18, 19]. Väheoluline pole ka veemolekuli dipoolne iseloom.

Sellest hoolimata ei saa läbi veeta, mistõttu on koostatud mitmeid jõuvälju. Makromolekulaarsetes simulatsioonides kasutatakse enamasti SPC[20] või TIP3P[21] 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 [22], milles oli hapniku kõrval uus negatiivse laenguga vastasmõju kese. Puuduste tõttu parametriseeriti ümber ka SPC, saadeks uueks jõuväljaks SPC/E [23]. F3C mudel [24] 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 löid veel ühe nelja-aatomilise jõuvälja vee jaoks [25], mis oli suunatud vee prootonjuhtivusele. Antud jõuvälja aluseks oli Toukan-Ramani mittepolariseeritud mudel [26], 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 perfluorosulfoonaadi oligomeeride, mis esindavad Nafioni® membraani fragmente, MD simulatsioonides leiti märgatav erinevus fluorosüsinikust põhiahela conformatsioonides erinevates lahustites [27]. 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 SO₃- 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 SO₃- rühm vee korral 5 ja metanooli korral 4 vesiniksidet. Enam-vähem samasugused olid simulatsioonitulemused ka ekvimolaarses metanooli-vee lahuses [28]. Peaahelat solvateeris peamiselt metanool. Nõrk eelistus vee kasuks leiti sulfaatrühma läheduses. Mikrofaasi segregatsiooni uurimisel molekulaardünaamika simulatsiooniga [29] 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 [25] mitmetes töödes prootonjuhtivate polümeerelektrolüütmembraanide molekulaardünaamilistes simulatsioonides. Üldiselt keskenduti kõrvalahelate käitumisele veepoorides, asendades peaahela jäiga seinaga, mis piirab poori [30, 31].

Mitmetes simulatsioonides [32, 33, 34] on kasutatud nn. ühendatud aatomite lähenemist, mis tä-

hendab seda, et teatud aatomiterühmi käsitletakse ühe osakesena, näiteks peaahela CF₂-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 süsteemidele, mille jõuväli nõuab tavalist lähenemist energia arvutamisele, ehk siis puudub jõuväljale oluline ülekantavuse omadus.

3 Metoodika 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. Summaarsed jõud 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. [35], [36]

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. [37] 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, H₂O.
4. Jäigad molekulid, nt. CCl₄, SF₆, Benzene.
5. Jäigad punktlaengutega molekulaarsed ioonid, nt. KNO₃, (NH₄)₂ SO₄.
6. Jäikade sidemetega polümeerid, nt. (CH₂)_n
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, Stiffon-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.

[37]

4 Töö „eksperimentaalne” osa

Koostatud jõuvälja testimiseks simuleeriti 4 erinevat süsteemi: Teflon, vesi, kuiv Nafion ja kaks nn. vees pundunud Nafioni, mis sisaldasid erinevas koguses vett.

Tefloni simuleerimiseks genereeriti programmiga *mcgen* 158-s CF₂ 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 1.

Aatom	Mass /amu/ [38]	Laeng /e/ [16]	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

Tabel 1: Tefloni aatomite osalaengud ja massid.

Programmiga *mcgen* genereeriti 5 ühesuguse struktuuriga süsteemi, mille hulgast valiti molekulaardünaamika 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 [16].

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 ansamblist 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.

4.1 Vesi

Vee jõuvälja [25] implementatsiooni testimiseks *DL_POLY* s genereeriti programmiga *mcgen* kuubikujulisse simulatsioonirakku 99 veemolekuli täiesti juhuslikele postisioonidele. 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 naliüsiandmed 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.

4.2 Kuiv Nafion

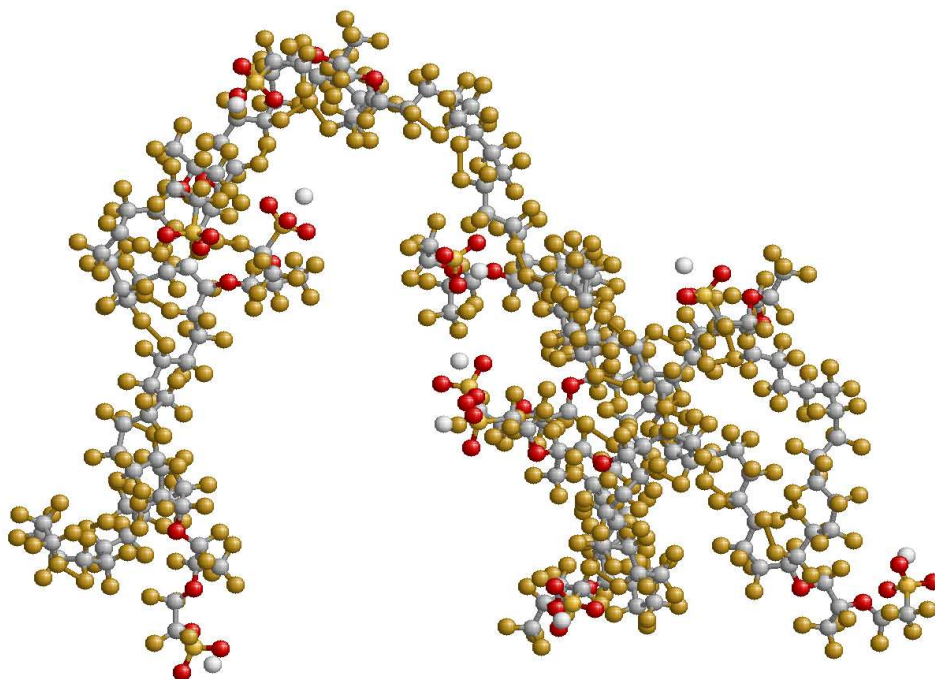
Nafioni simuleerimiseks ilma veeta genereeriti programmiga *mcgen* 4 ahelat, igaühel 150 CF₂ monomeerist koosnev PTFE põhiahel, millele ühtlaste 14-monomeeriste vahedega kinnitusid kõrvalahelad. Peaahela otsad termineeriti samamoodi nagu Tefloni simulatsioonis. Kuubikujulise simulatsiooniraku küljepikkuseks 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 $-e$ [28], lisati iga kõrvalahela otsa lähedale H⁺-ioon, mis taastab süsteemi kui terviku elektrilise neutraalsuse.

Aatomite laengud ja massid on toodud tabelis 2

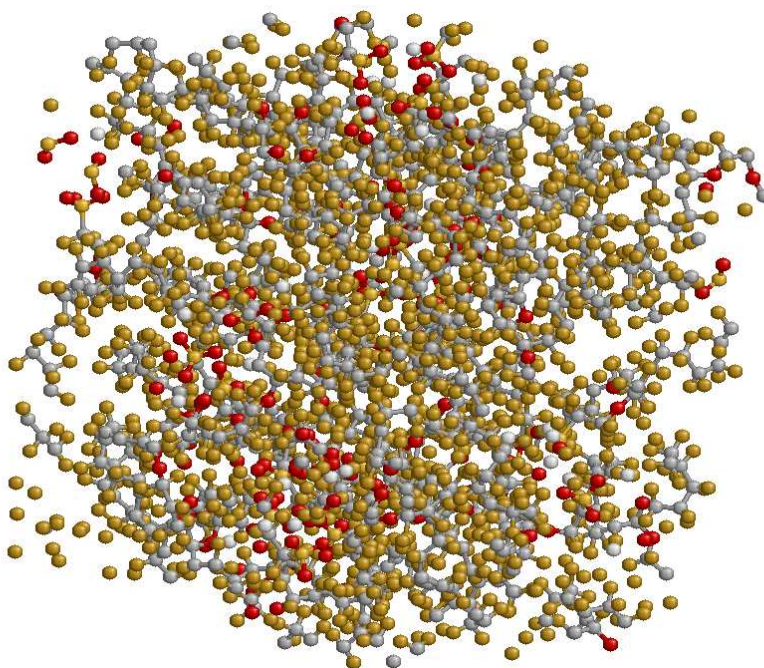
Aatom	Mass /amu/[38]	Laeng /e/	Selgitus
C9	12.0107	0.6300[16]	peaahela terminaatori süsinik
F9	18.99840	-0.2100[16]	peaahela terminaatori fluor
C8	12.0107	0.4800[16]	peaahela süsinik
F8	18.99840	-0.2400[16]	peaahela fluor
C0	12.0107	0.3218[28]	
C1	12.0107	0.3228[28]	
C2	12.0107	0.401 [28]	
C3	12.0107	0.4947[28]	
C4	12.0107	0.3218[28]	
C5	12.0107	0.3216[28]	
F0	18.99840	-0.1641[28]	
F1	18.99840	-0.1637[28]	
F2	18.99840	-0.1913[28]	
F3	18.99840	-0.1649[28]	
F4	18.99840	-0.1662[28]	
F5	18.99840	-0.3278[28]	
S	32.065	1.4124[28]	
O1	15.9994	-0.2742[28]	
O2	15.9994	-0.2604[28]	
O3	15.9994	-0.632 [28]	
H1	1.00794	1.0000	Vaba vesinikuioon

Tabel 2: Nafioni aatomite osalaengud ja massid.

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 2 kujutab ühte genereeritud ahelatest kokkupakkimata kujul, joonisel 3 võib näha kogu simulatsioonirakku nelja kokkupakitud ahelaga pärast MD simulatsiooni.



Joonis 2: Üks Nafioni ahel pakkimata kujul enne simulatsiooni.



Joonis 3: Simulatsioonirakk veevaba Nafioniga pärast simulatsiooni.

Genereerimisel ja simuleerimisel kasutatud jõuväli kombineeriti Vishnyakov et al. [28], Okada et al. [16] ja Rivin et al. [39] kasutatud jõuväljadest.

Sidemepotentsiaalid arvutatakse vastavalt harmoonilise potentsiaali valemile

$$V_{harm} = \frac{1}{2}K(d - d_0)^2$$

, kus d on aatomite vahekaugus ja ülejäänud parameetrite väärtused on tabelis 3.

Iga peaaahela süsinikuga seotud fluori ja temast ahelat mööda edasi ülejärgmise süsinikuga seotud fluori vahel mõjuv täiendav steeriline takistus võetakse arvesse 12-6-potentsiaaliga:

$$V_{12-6} = \frac{V_{12}}{d^{12}} - \frac{V_6}{d^6}$$

, kus parameetrite väärtused on $V_{12} = 1.3 \cdot 10^6 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}^2}$ ja $V_6 = 0$ [16].

Nurgapotentsiaalide parameetrid on kujutatud tabelites 4 ja 5.

Aatomid	jõukonstant K	pikkus d_0 /Å/	Allikas
F9-C9	508.0	1.3494	[16]
C9-C8	357.0	1.5304	[16]
C8-C8	344.0	1.5302	[16]
C8-F8	391.0	1.3653	[16]
C-C	700	1.5300	[9]
C-O	700	1.4200	[9]
C-F	605.2595	1.3360	[9]
C-S	700	1.8000	[9]
S-O	700	1.4800	[9]

Tabel 3: Nafioni aatomitevahelised sidemed.

Aatomid	potentsiaali tüüp	jõukonstant K	nurk θ_0 /°/	Allikas
F9-C9-F9	harm	104.4	108.79	[16]
F9-C9-C8	harm	80.2	110.14	[16]
C9-C8-F8	harm	84.7	107.2	[16]
F8-C8-F8	harm	106.3	108.84	[16]
F8-C8-C8	harm	79.5	108.45	[16]
C9-C8-C8	harm	97.9	116.51	[16]
C8-C8-C8	harm	97.9	116.51	[16]
x-C-x	harm	100.0000	109.4710	[9]
C-C-C	harm	106.2739	122.5536	[9]
C-C-F	harm	100.3366	118.3191	[9]
F-C-F	harm	108.2396	121.5020	[9]
x-S-x	harm	350.0000	109.4710	[9]
O-S-O	harm	350.0000	115.5000	[9]
C-O-C	harm	350.0000	109.5	[9],[28]

Tabel 4: Nafioni valentsnurkade potentsiaaliparameetrid.

Aatomid	tüüp	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	K_6	K_7	K_8	Allikas
F9-C9-C8-C8	cosj	0	0	0.5908	0	0	0			[16]
C9-C8-C8-C8	cosj	17.7	3.253	1.748	0.523	-0.020	-0.462			[16]
C8-C8-C8-C8	cosj	17.7	3.253	1.748	0.523	-0.020	-0.462			[16]
F-C-C-x	cosj	0	0	2.0000	0	0	-1			[9]
O-S-C-C	fmct	0	-1	0	1	5.777	-1			[39]
S-C-C-O	fmct	25.21	-1	5.155	1	11.96	-1			[39]
C-C-O-C	fmct	4.92	-1	-16.26	1	11.96	-1			[39]
C-C-C-O	fmct	-17.84	-1	6.36	1	28.08	-1			[39]
O-C-C-O	fmct	-17.82	-1	5.76	1	26.62	-1			[39]
C-C-C-C	fmct	23.75	-1	3.97	1	-5.82	-1	-8.87	1	[39]

Tabel 5: Nafioni dihedraalnurkade potentsiaaliparameetrid.

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 andmetötluseks salvestati statistilised andmed iga 0.1 ps järel ja aatomite koordinaadid iga 1 ps järel.

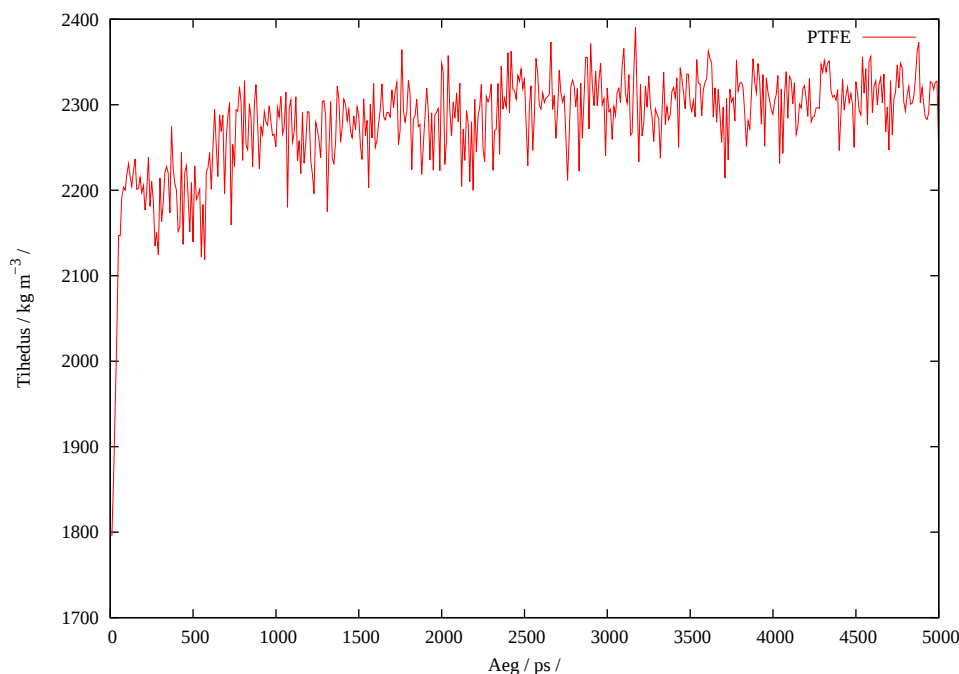
5 Tulemuste analüüs

5.1 Teflon

5.1.1 RDF

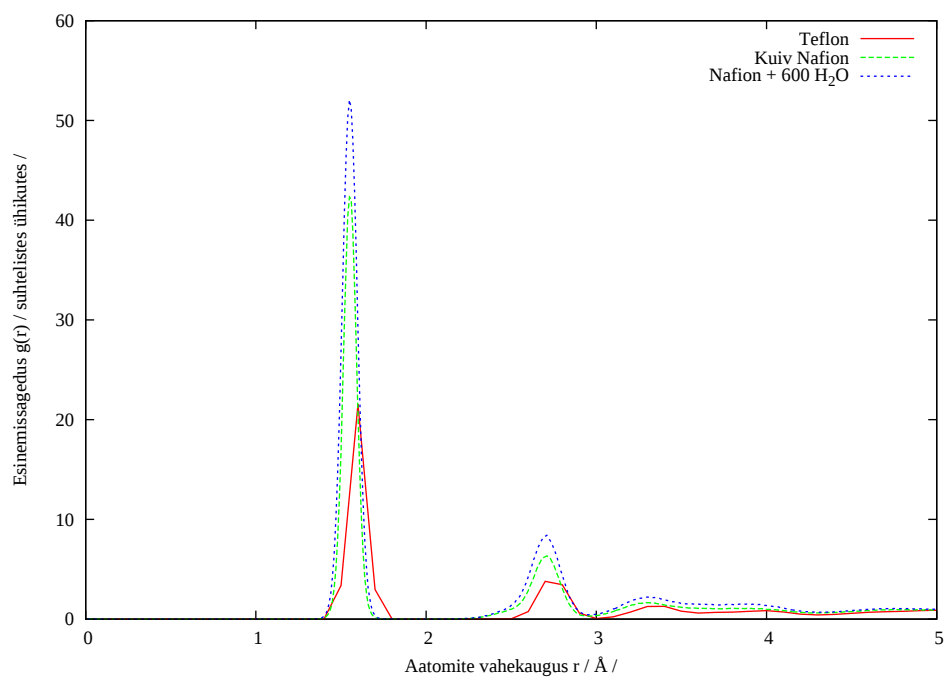
Radiaaltihedusfunktsiooni (RDF) piigid asuvad C-C jaoks kaugustel 1.6Å, 2.7Å, 3.4Å, 6.2Å. C-F jaoks on need kaugustel 1.4Å, 2.4Å, 3.2Å, 3.8Å. F-F jaoks on 2.2Å, 2.6Å, 6.8Å. Nendest 1.4Å, 1.6Å, 2.4Å, 2.7Å, 3.2Å juures asuvad tipud esinesid ka varasemal simulatsioonis [16], millest oluliselt erineb ainult 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 [40].

5.1.2 Tihedus

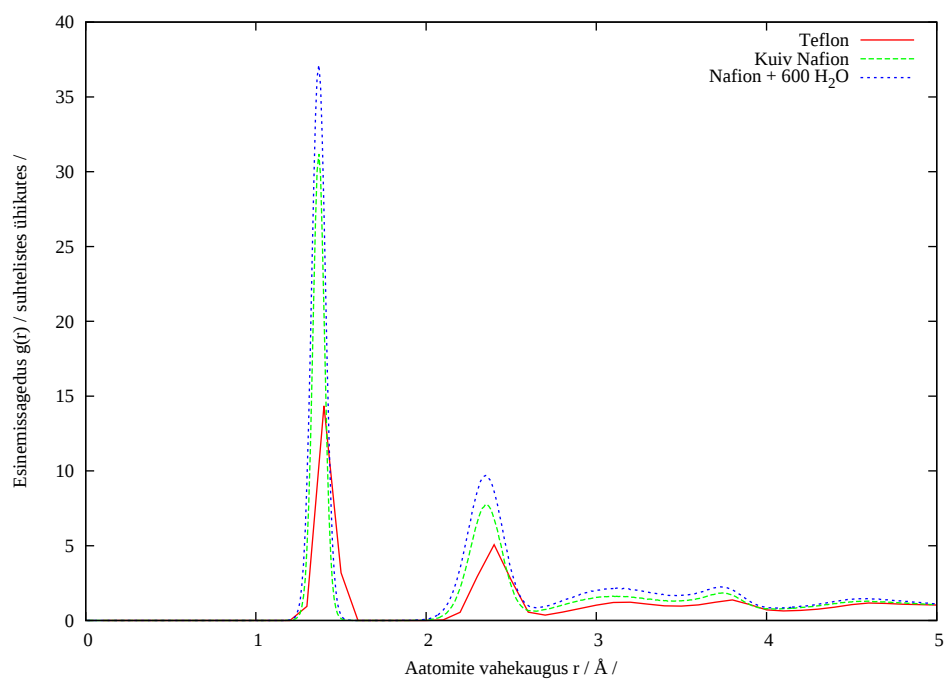


Joonis 4: Modelleeritud Tefloni tiheduse ajaline käik

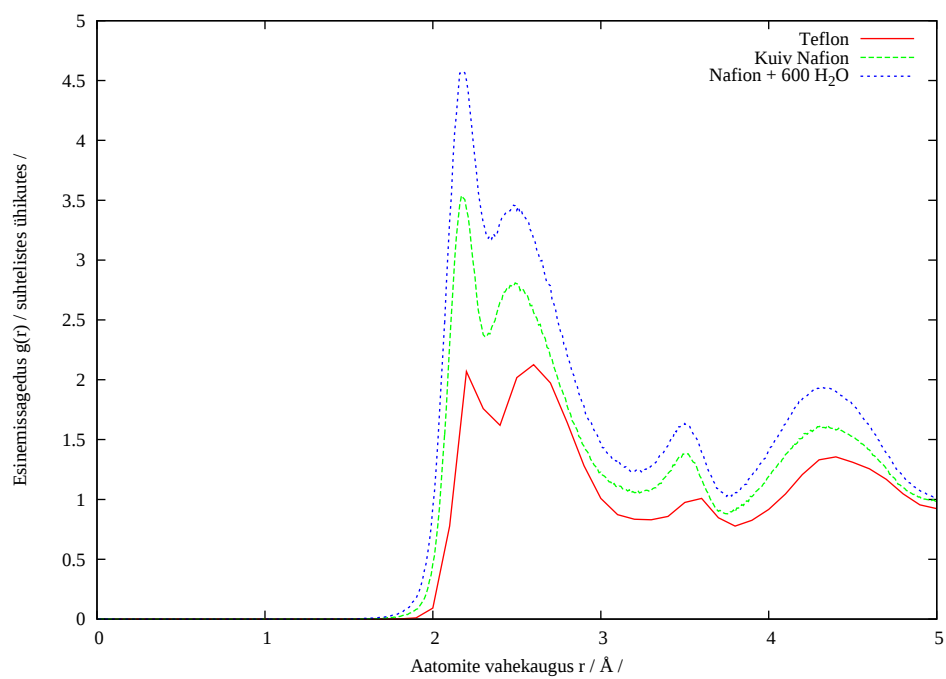
Tiheduse kasvamine simulatsiooni jooksul viitab tõenäoliselt polümeeri kristallilisuse suurenemisele ja on kooskõlas varasema simulatsiooniga [10]. Keskmine tihedus $2300 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ on kooskõlas eksperimentaalselt uuritud vähima molekulmassiga $5 \cdot 10^5 \text{ amu}$ PTFE tihedusega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



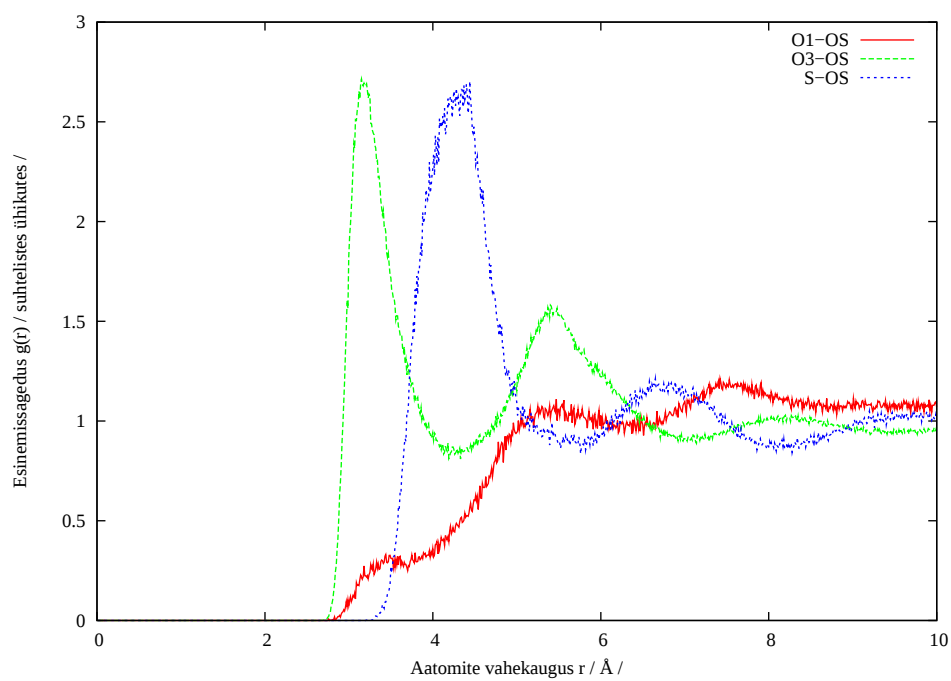
Joonis 5: C8-C8 radiaaljaotusfunktsioonid eri süsteemides



Joonis 6: C8-F8 radiaaljaotusfunktsioonid eri süsteemides



Joonis 7: F8-F8 radiaaljaotusfunktsioonid eri süsteemides



Joonis 8: Nafion + 600 H₂O radiaaljaotusfunktsioonid

6 Kokkuvõte

Nafion on oluline fluoropolümeer mitmes rakenduses. Samas on tegu materjaliga, mille täpne topoloogia, ja konformatsioon on teada vaid kaudselt. Paljudioonjuhtivuse, aga ka prootonjuhtivuse mehhanismid pole saanud piisavalt põhjalikku selgitust. Käesoleva töö eesmärgiks on koostada ja testida jõuväli, mis sobiks Nafioni modelleerimiseks kasutades klassikalist molekulaardünaamilist modelleerimise meetodit. Töö käigus koostati erinevate kirjanduse allikate põhjal jõuvali, mis läbi esmased testid. Jõuvälja testiti, kasutades 5 erinevat testsüsteemi. Simulatsiooni tulemuste põhjal arvutatud radiaaljaotusfunktsioonid vastavad eksperimentaalsetele tulemustele. Samuti olid tulemused vastavad kirjanduses esitatud tulemustega. Antud töö üheks eesmärgiks oli luua atomaarne mudel, sest enamik publitseeritud jõuvälju on nn ühendatud aatomite mudelil baseeruv. Antud töö on esimene etapp modelleerimaks ionjuhtivuse mehhanisme fluoropolümeerides.

Märksõnad: Nafion, jõuväli, molekulaardünaamika

7 Resume

Computer simulation of polytetrafluoroethylene with sulfonated sidechains

Nafion is an important fluoropolymer in several applications. The topology and conformation of the polymer still remains not described in detail level. Same time the proton and ion conduction mechanism is still unclear. The current work was undertaken to prepare and test forcefield which could be used to model Nafion using classical molecular dynamics method. During the work, the force field was constructed based on several force-field fragments published in literature. The forcefield was tested using five different test systems. The test results show, that the proposed forcefield can be used for further simulations to investigate ion conduction mechanisms in Nafion based polymer systems.

Keywords: Nafion, force field, molecular dynamics

8 Kasutatud kirjandus

- [1] Goddard, W. A. III, Cagin, T., Blanco, M., Vaidehi, N., Dasgupta, S., Floriano, W., Belmares, M., Kua, J., Zamanakos, G., Kashihara, S., Iotov, M., Gao, G. *Strategies for multiscale modeling and simulation of organic materials: polymers and biopolymers*, Computational and Theoretical Polymer Science, 2001, **11**, Issue 5 , 329-343.
- [2] Raabe, D. *Computational Materials Science*, Weinheim, Wiley-VCH, 1998.
- [3] Kasemägi, H. *The effect of nanoparticle additives on lithium-ion mobility in a polymer electrolyte*, Tartu Ülikooli Kirjastus, 2003.
- [4] <http://en.wikipedia.org/wiki/Fluoropolymer>, 21. mai 2007.
- [5] <http://en.wikipedia.org/wiki/Nafion>, 8. mai 2007.
- [6] Sata, T. *Ion Exchange Membranes – preparation, characterization, modification and application*, Cambridge, The Royal Society of Chemistry, 2004.
- [7] Ainla, A. *Polümeeride algmudeli koostamine ja modelleerimine arvutisimulatsioonis*, bakalaureusetöö, Tartu, 2005.
- [8] Jang, S. S., Molinero, V., Cain, T., Goddard, W. A. III, *Nanophase-Segregation and Transport in Nafion 117 from Molecular Dynamics Simulations: Effect of Monomeric Sequence*, J. Phys. Chem. B, 2004, **108**, 3149-3157.
- [9] Jang, S. S., Blanco, M., Goddard, W. A. *The Source of Helicity in Perfluorinated N-Alkanes*, Macromolecules, 2003, **36**, 5331.
- [10] Borodin, O., Smith, G. D., Bedrov, D., *A quantum chemistry based force field for perfluoroalkanes and poly(tetrafluoroethylene)*, J. Phys. Chem. B, 2002, **106**, 9912-9922.
- [11] Watkins, E. K., Jorgensen, W. L., *Perfluoroalkanes: Conformational analysis and liquid-state properties from ab initio and Monte Carlo calculations*, J. Phys. Chem. A, 2001, **105**, 4118-4125.
- [12] Mayo, D. L., Olafson, B. D., Goddard, W. A. III, *DREIDING: A Generic Force Field for Molecular Simulations*, J. Phys. Chem., 1990, **94**, 8897-8909.
- [13] Holt, D. B., Farmer, B. L., Macturk, K. S., Eby, R. K., *Fluoropolymer force fields derived from semiempirical molecular orbital calculations*, Polymer, 1996, **37**, 1847-1855.
- [14] Sprik, M., Röthlisberger, U., Klein, M., *Structure of Solid Poly(tetrafluoroethylene): A Computer Simulation Study of Chain Orientational, Translational, and Conformational Disorder* J. Phys. Chem. B, 1997, **101**, 2745-2749.
- [15] Molecular Physics, 1999, **97**, 355-373.
- [16] Okada, O., Oka, K., Kuwajima, S., Tanabe, K., *Molecular Dynamics Studies of Amorphous Poly(tetrafluoroethylene)*, Molecular Simulation, 1999, **21**, 325
- [17] <http://www.aip.org/enews/physnews/2003/split/648-1.html>
- [18] Phys. Rev. Lett., 1997, **79**, 2839-28423.

- [19] Chatzidimitriou-Dreismann, C. A., Vos, M., Kleiner, C., Abdul-Redah, T., *Comparison of Electron and Neutron Compton Scattering from Entangled Protons in a Solid Polymer*, Phys. Rev. Lett., 2003, **91**, 057403.
- [20] Biopolymers, 1979, **18**, 825-854.
- [21] J. Intermolecular Forces, 1981, **B14**, 331.
- [22] J. Chem. Phys., 1983, **79**, 926-935.
- [23] J. Phys. Chem., 1987, **91**, 6269-6271.
- [24] Levitt, M., Hirshberg, M., Sharon, R., Laidig, K. E., Daggett, V., *Calibration and Testing of a Water Model for Simulation of the Molecular Dynamics of Proteins and Nucleic Acids in Solution*, J. Phys. Chem., B, 1997, **101**, 5051-5061.
- [25] Walbran, S., Kornyshev, A. A. *Proton transport in polarizable water*, Journal of Chemical Physics, 2001, **Vol. 114, No. 22**, 10039
- [26] Phys. Rev. B, 1985, **31**, 2643-2648.
- [27] Vishnyakov, A., Neimark, A. V., *Molecular Simulation Study of Nafion Membrane Solvation in Water and Methanol*, J. Phys. Chem. B, 2000, **104**, 4471-4478.
- [28] Vishnyakov, A., Neimark, A. V., *Molecular Dynamics Simulation of Nafion Oligomer Solvation in Equimolar Methanol-Water Mixture*, J. Phys. Chem. B., 2001, **105**, 7830
- [29] Vishnyakov, A., Neimark, A. V., *Molecular Dynamics Simulation of Microstructure and Molecular Mobilities in Swollen Nafion Membranes*, J. Phys. Chem. B, 2001, **105**, 9586-9594.
- [30] Spohr, E., Commer, P., Kornyshev, A. A., *Enhancing Proton Mobility in Polymer Electrolyte Membranes: Lessons from Molecular Dynamics Simulations*, J. Phys. Chem. B, 2002, **106**, 10560-10569.
- [31] Fuel Cells, 2002, **2**, 127-136.
- [32] Jinnouchi, R., Okazaki, K., *Molecular Dynamics Study of Transport Phenomena in Perfluorosulfonate Ionomer Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells* J. Electrochem. Soc., 2003, **150**, E66-E73.
- [33] Urata, S., Irisawa, J., Takada, A., *Molecular Dynamics Simulation of Swollen Membrane of Perfluorinated Ionomer*, J. Phys. Chem. B, 2005, **109**, 4269-4278.
- [34] Cui, S., Liu, J., Selvan, M. E., Keffer, D. J., Edwards, B. J., Steele, W. S., *A Molecular Dynamics Study of a Nafion Polyelectrolyte Membrane and the Aqueous Phase Structure for Proton Transport*, J. Phys. Chem. B, 2007, **111**, 2208-2218.
- [35] Soolo, E. *Monte Carlo meetodi rakendamise makromolekulide algmudeli loomiseks molekulaardünaamiliste arvutuste jaoks*, bakalaureusetöö, Tartu, 2005
- [36] 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
- [37] Smith, W., Forester, T. *The DL_POLY Project*, TCS Division, Daresbury Laboratory, Daresbury, Warrington WA44AD, England.
- [38] <http://www.webelements.com>

- [39] 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
- [40] Xu, G. *X-Ray Scattering Study of New Perfluorinated Ionomers*, Polymer Journal, 1993, **25**, 397.
- [41] Sperati, C. A., Starkweather, H. W. Jr. *Fluorine-Containing Polymers. II. Polytetrafluoroethylene*, Advances in Polymer Science, **2**, 465
- [42] Pang, T. *An Introduction to Computational Physics*, Cambridge University Press, 1997.

9 Lisa

Lisa 1: 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*, Proceedings of SPIE, 2006, **6168**, 61682A