TARTU ÜLIKOOL
Füüsika-keemiateaduskond
Eksperimentaalfüüsika ja tehnoloogia instituut

ENDEL SOOLO

SULFONEERITUD KÕRVALAHELATEGA POLÜTETRAFLUOROETÜLEENI MUDELI KOOSTAMINE MOLEKULAARDÜNAAMIKA SIMULATSIOONIDE TARBEKS

Magistritöö

rakendusfüüsikas

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 5

2 Ülevaade eelnevalt tehtud töödest **6**

2.1 PTFE jõuväli 6

2.2 Vee jõuväli 6

2.3 Nafion® 7

3 Metoodika kirjeldus **8**

3.1 Molekulaardünaamika 8

3.2 Programm *mcgen* 8

3.3 Programm *DL_POLY* 8

4 Töö „eksperimentaalne” osa **10**

4.1 Teflon® 10

4.2 Vesi 10

4.3 Nafion® 11

5 Tulemuste analüüs **16**

5.1 Analüüsimeetodid 16

5.2 Radiaaljaotusfunktsioonid 16

5.3 MSD 22

6 Kokkuvõte **25**

7 Resume **26**

8 Kasutatud kirjandus **27**

9 Lisa **29**

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 kirjedavad 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 tulenevad Newtoni II seaduse kohaselt aatomitele mõjuvad jõud. Kui sisendis on mittefüüsikalise tähendusega potentisaalid, 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 tetrafluoroetüleeni, saades tulemusena polütetrafluoroetüleeni (PTFE), mis on rohkem tuntud kui Teflon®. Selgus, et see oli kõige libedam senituntud materjalidest ja praktiliselt kõigi kemikaalide suhtes inertne. [4]

Nafion® on DuPointi kaubamärk sulfoneeritud tetrafluoroetüleeni 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.

Nafion® kuulub tahkete superhappeliste katalüsaatorite suurde klassi, milles ta eksponeerib tugevamaid happelisi omadusi kui 100% väavelhape H_2SO_4. Selle polümeeristruktuuris esinevad hüdrofoobsed ($-CF_2 - CF_2-$) ja hüdrofiilsed ($-SO_3H$) 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 $10^{-2}\frac{\mathrm{S}}{\mathrm{cm}}$) 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 $150 \ldots 200^{\circ}\mathrm{C}$ aurab vesi membraanist välja ja juhtivus väheneb. Kõrge temperatuur on aga vajalik selleks, et vältida süsinikmonooksiidi adsorbeerumist, mis vähendab plaatinakatalüsaatori 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. [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 fluoroalkaanide jõuväli [10], Borodini fluoroalkaanide jõuväli [11], Watkinsi fluoroalkaanide jõuväli [16] ning DREIDINGi jõuväli [17]. Töös testitud Jangi ja Borodini jõuväljade korral leiti, et need annavad põhimõtteliselt ühtelangevaid tulemusi. Saavutati kvalitatiivne kokkulangevus varasemate molekulaardünaamika simulatsioonide radiaaljaotusfunktsioonide ja eksperimentaalsete infrapunaspektrite osas. Jangi jõuväli andis parema dihedraaljaotuse ja deformatsioonivõnkumiste spektri, Borodini jõuvali 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. [18] lõid poolempiiriliste molekulaar-orbitaalarvutustega perfluoroalkaanide ja PTFE jaoks jõuvälja, millega saavutati suhteliselt mõistlik intramolekulaarne geomeetria ja intermolekulaarne jaotus.

Sprik et al. [19, 20] 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. [21] 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 $180°$, vaid kõigub selle ümber $15°$ ulatuses. See tuleneb kahe fluoriaatomi steerilisest takistusest, mis on seotud ahelas ülejärgmise süsinikuga. Ilma selle vastasmõju arvestamiseta alahinnatakse nende fluoriaatomite vastasmõju umbes 1 kcal/mol võrra. Arendatud jõuvälja testiti amorfse PTFE molekulaardünaamika simulatsiooniga ning saavutati realistlik tulemus.

2.2 Vee jõuväli

Üheks oluliseks komponendiks ioonvahetusmebraamis 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 molekulaarvalemit peetakse üldiselt molekulaartermodünaamika raames stabiilseks, näitavad viimased uurimused, et vähemasti teatud ajaaknas, mis on attosekundi suurusjärgus, "näevad"veega põrkuvad neutronid ja elektronid vesiniku ja hapniku suhteks vees mitte 2:1 nagu valemi järgi seda võiks oodata, vaid suurusjärguliselt 1.5:1 [22, 23, 24]. Väheoluline pole ka veemolekuli dipoolne iseloom.

Sellest hoolimata ei saa läbi veeta, mistõttu on koostatud mitmeid jõuvälju. Makromolekulaarsetes simulatsioonides kasutatakse enamasti SPC [25] või TIP3P 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 [26], milles oli hapniku kõrval uus negatiivse laenguga vastasmõju kese. Puuduste tõttu parametriseeriti ümber ka SPC, saadeks uueks jõuväljaks SPC/E [27]. F3C mudel [28] 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 [29], mis oli suunatud vee prootonjuhtivusele. Antud jõuvälja aluseks oli Toukan-Ramani mittepolariseeritud mudel [30], millele lisati kõrgsage-

duslik 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 nafionmembraani fragmente, MD-simulatsioonides leiti märgatav erinevus fluorosüsinikust põhiahela konformatsioonides erinevates lahustites [31]. 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_3- 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_3- rühm vee korral 5 ja metanooli korral 4 vesiniksidet. Enam-vähem samasugused olid simulatsioonitulemused ka ekvimolaarses metanooli-vee lahuses [32]. Peaahelat solvateeris peamiselt metanool. Nõrk eelistus vee kasuks leiti sulfaatrühma läheduses. Mikrofaasi segregatsiooni uurimisel molekulaardünaamika simulatsiooniga [33] leiti erinevate vee kontsentratsioonide korral, et lahustuvuse suurenemisel hakkavad moodustuma kuni sajast vee aatomist koosnevad klastrid. Erinevalt tavalistest võrkmudelitest 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 [29] mitmetes töödes prootonjuhtivate polümeerelektrolüütmembraanide molekulaardünaamilistes simulatsioonides. Üldiselt keskenduti kõrvalahelate käitumisele veepoorides, asendades peaahela jäiga seinaga, mis piirab poori [34, 35].

Mitmetes simulatsioonides [36, 37, 38] on kasutatud nn. ühendatud aatomite lähenemist, mis tähendab seda, et teatud aatomiterühmi käsitletakse ühe osakesena, näiteks peaahela CF_2-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 klassikalises 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 Metropolise 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. Metropolise Monte Carlo algoritmile iseloomuliku aktsepteerimiskriteeriumi $p_x \sim \exp \frac{-E_x}{kT}$ [9] 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. [39, 40]

3.3 Programm *DL_POLY*

DL_POLY on Daresbury Laboratooriumis W. Smith'i, T.R. Forester'i ja I.T. Todorovi arendatud molekulaardünaamika simulatsioonitarkvara. [12] 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 väikesemõõtmelisi simulatsioone ette valmistada otse töökohal ja seejärel minimaalsete muudatustega analoogse, aga suurema süsteemi põhjalikumaks simuleerimiseks võimsasse paralleelarvutisse saata.

Võimaldamaks analüüsispetsiifilisi täiendusi, näiteks ebastandardse 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, $\mathrm{H_2O}$.
4. Jäigad molekulid, nt. $\mathrm{CCl_4}$, $\mathrm{SF_6}$, benseen.
5. Jäigad punktlaengutega molekulaarsed ioonid, nt. $\mathrm{KNO_3}$, $(\mathrm{NH_4})_2$, $\mathrm{SO_4}$.
6. Jäikade sidemetega polümeerid, nt. $(\mathrm{CH_2})_n$
7. Jäikade sidemetega ja punktlaengutega polümeerid, nt. proteiinid.
8. Makromolekulid ja bioloogilised süsteemid.
9. Deformeeritavate sidemetega molekulid
10. Silikaatklaasid ja tseoliidid
11. Lihtsad metallid ja sulamid, nt. Al, Ni, Cu.
12. Kovalentsete sidemetega kristallid, nt. C, Si, Ge, SiC, SiGe.

Jõuväljadest tunneb *DL_POLY* valemeid kaugmõju (Van der Waalsi jõud), elektrostaatilise vastasmõju, valents-, dihedraal- ja inversiooninurkadega seotud potentsiaalide, vesiniksidemete, Stuffon-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. [12]

4 Töö „eksperimentaalne” osa

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

4.1 Teflon®

Tefloni® simuleerimiseks genereeriti programmiga *mcgen* 158-st CF_2 monomeerist PTFE ahel, mille otsad termineeriti ühe lisafluoriga monomeeridega. Kuubikujulise simulatsiooniraku küljepikkuseks valiti 20 Å, mis teeb ruumalaks $8 \cdot 10^{-27}\mathrm{m}^3$ ja tiheduseks $1668.7\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m}^3}$.

Aatomite osalaengud ja massid on toodud tabelis 1.

Aatom	Mass / amu [41]	Laeng / e [21]	Selgitus
C8	12.0107	0.48	ahela süsinik
F8	18.9984	-0.24	ahela fluor
C9	12.0107	0.63	ahelat termineeriv
F9	18.9984	-0.21	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.

Genereerimisel ja simuleerimisel kasutati Okada et al. jõuvälja [21].

Genereerimisel saadud ahelat simuleeriti alguses süsteemi konstantse osakeste arvu N, ruumala V ja temperatuuri T tingimustes (NVT) 1 ns kestel. Ajasamm oli 0.5 fs ja simulatsioonitemperatuuri 293 K hoiti Hoover-Nose'i termostaadi abil ajateguriga 0.1 ps. 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. Kõikides simulatsioonides kasutati *leapfrog verlet*' integreerimisalgoritmi. Hilisemaks andmetöötluseks salvestati statistilised andmed iga 0.1 ps järel ja aatomite koordinaadid iga 1 ps järel.

4.2 Vesi

Vee jõuvälja [29] implementatsiooni testimiseks *DL_POLY* s genereeriti programmiga *mcgen* kuubikujulisse simulatsioonirakku 99 veemolekuli täiesti juhuslikele postisioonidele. Sellele järgnes molekulaardünaamiline simulatsioon Hoover-Nose'i NVT-ansambliga 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. Analüüsiandmed 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. Analüüsiks salvestati statistilised andmed iga 0.05 ps järel ja aatomite koordinaadid iga 0.5 ps järel.

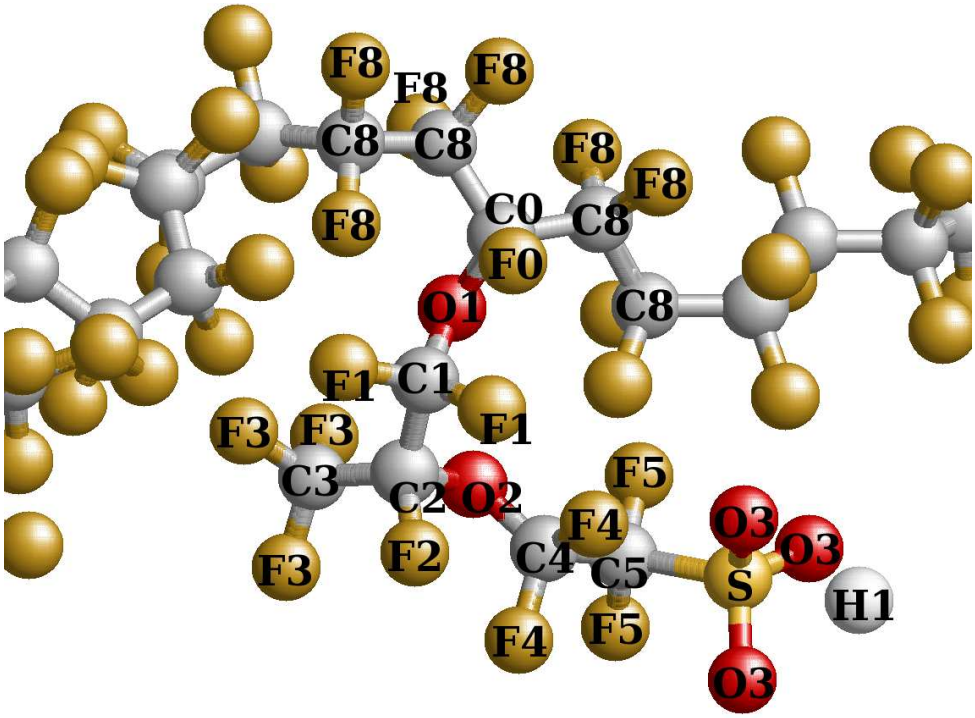
4.3 Nafion®

Nafioni® simuleerimiseks ilma veeta genereeriti programmiga *mcgen* 4 ahelat, igaühes 150 CF_2-monomeerist koosnev PTFE-põhiahel, millele ühtlaste 14-monomeeriste vahedega kinnitusid kõrvalahelad. Peaahela otsad termineeriti samamoodi nagu Tefloni® simulatsioonis. Kuna iga kõrvalahela laeng võrdub elektroni laenguga $-e$ [32], lisati iga kõrvalahela otsa lähedale H^+-ioon, mis tagab süsteemi kui terviku elektrilise neutraalsuse.

Nafionit® analüüsiti kolmel juhul: veevabalt, koos 200 vee molekuliga simulatsioonirakus (5 veemolekuli ühe kõrvalahela kohta) ja koos 600 veemolekuliga simulatsioonirakus (15 veemolekuli ühe kõrvalahela kohta). Veemolekulide jõuväli oli seejuures identne puhta vee simulatsioonis kasutatuga.

Genereerimaks Nafionit® tihedusega $1500\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m}^3}$ ja vett tihedusega $1000\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m}^3}$, valiti veevaba, 200 veemolekuliga ja 600 veemolekuliga Nafioni® kuubikujuliste simulatsioonirakkude esialgseteks ruumaladeks vastavalt $4.9 \cdot 10^{-26}\mathrm{m}^3$, $5.5 \cdot 10^{-26}\mathrm{m}^3$ ja $6.7 \cdot 10^{-26}\mathrm{m}^3$ ehk küljepikkusteks 36.6 Å, 38.03 Å ja 40.61 Å.

Nafioni® aatomite laengud ja massid on toodud tabelis 2. Aatomite tähistused vastavad joonisele 1.



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

Aatom	Mass / amu [41]	Laeng / e	Allikas
C9	12.0107	0.6300	[21]
F9	18.99840	-0.2100	[21]
C8	12.0107	0.4800	[21]
F8	18.99840	-0.2400	[21]
C0	12.0107	0.3218	[32]
C1	12.0107	0.3228	[32]
C2	12.0107	0.401	[32]
C3	12.0107	0.4947	[32]
C4	12.0107	0.3218	[32]
C5	12.0107	0.3216	[32]
F0	18.99840	-0.1641	[32]
F1	18.99840	-0.1637	[32]
F2	18.99840	-0.1913	[32]
F3	18.99840	-0.1649	[32]
F4	18.99840	-0.1662	[32]
F5	18.99840	-0.3278	[32]
S	32.065	1.4124	[32]
O1	15.9994	-0.2742	[32]
O2	15.9994	-0.2604	[32]
O3	15.9994	-0.632	[32]
H1	1.00794	1.0000	[41]

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 ainult üks kord iga veesisalduse jaoks. Sidemete pikkused ja nurgad olid genereerimisel fikseeritud, juhuslikult varieeriti dihedraalnurki. Süsteemi Nafioni® ja 600 vee molekuliga pakkimata kujul enne simulatsiooni kujutab joonis 2 ja pärast simulatsiooni joonis 3.

Genereerimisel ja simuleerimisel kasutatud jõuväli kombineeriti Vishnyakov et al. [32], Okada et al. [21] ja Rivin et al. [42] kasutatud jõuväljadest.

Sidemepotentsiaalid arvutatakse vastavalt harmoonilise potentsiaali valemile

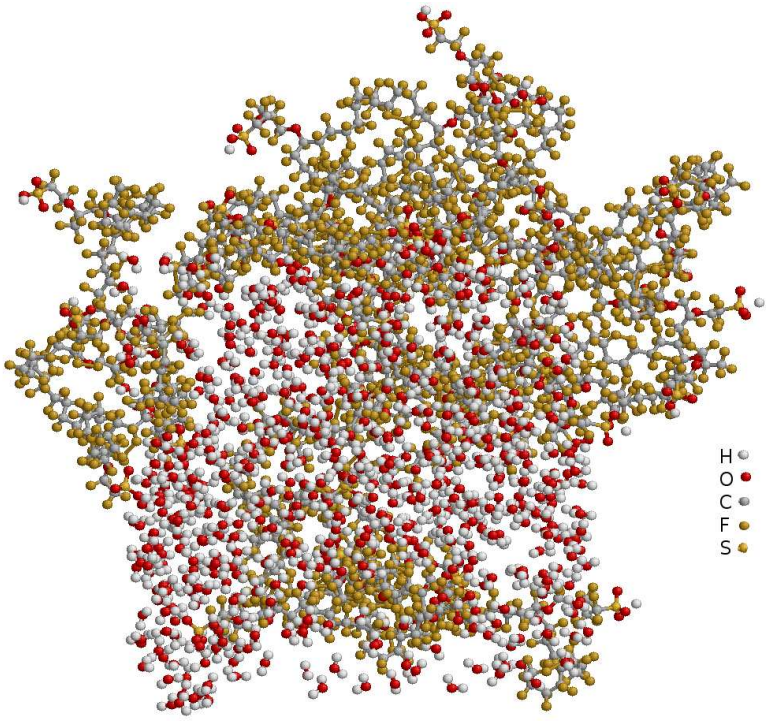
$$V_{harm} = \frac{1}{2} K \left(d - d_0\right)^2 ,$$

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

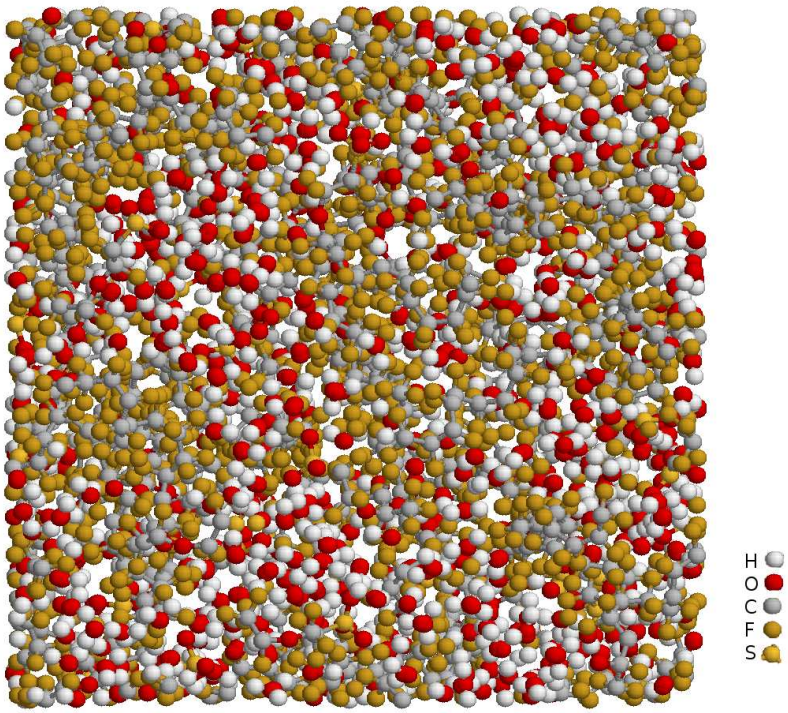
Iga peaahela süsinikuga seotud fluori ja temast ahelat mööda edasi ülejärgmise süsinikuga seotud fluori vahel mõjuv täiendav steeriline takistus võetakse arvesse 12-6-potentsiaaliga:

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

kus parameetrite väärtused on $V_{12} = 1.3 \cdot 10^6 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}^{12}}$ ja $V_6 = 0$ [21].



Joonis 2: Neljast Nafioni® ja 600 veemolekulist koosnev süsteem pakkimata kujul enne simulatsiooni.



Joonis 3: Neljast Nafioni® ja 600 veemolekulist koosnev süsteem simulatsioonirakku pakituna pärast simulatsiooni.

Aatomid	jõukonstant K K	sideme pikkus d_0 / Å	Allikas
F9-C9	508.0	1.3494	[21]
C9-C8	357.0	1.5304	[21]
C8-C8	344.0	1.5302	[21]
C8-F8	391.0	1.3653	[21]
C-C	700	1.5300	[10]
C-O	700	1.4200	[10]
C-F	605.2595	1.3360	[10]
C-S	700	1.8000	[10]
S-O	700	1.4800	[10]

Tabel 3: Nafioni® aatomitevahelised sidemed.

Nafioni® nurgapotentsiaalid on harmoonilised potentsiaalid valemiga

$$V_{nurk} = \frac{1}{2}K\left(\theta - \theta_0\right)^2,$$

kus θ on valentsnurga suurus ja ülejäänud parameetrite väärtused on tabelis 4.

Aatomid	jõukonstant K	nurk θ_0 / °	Allikas
F9-C9-F9	104.4	108.79	[21]
F9-C9-C8	80.2	110.14	[21]
C9-C8-F8	84.7	107.2	[21]
F8-C8-F8	106.3	108.84	[21]
F8-C8-C8	79.5	108.45	[21]
C9-C8-C8	97.9	116.51	[21]
C8-C8-C8	97.9	116.51	[21]
x-C-x	100.0000	109.4710	[10]
C-C-C	106.2739	122.5536	[10]
C-C-F	100.3366	118.3191	[10]
F-C-F	108.2396	121.5020	[10]
x-S-x	350.0000	109.4710	[10]
O-S-O	350.0000	115.5000	[10]
C-O-C	350.0000	109.5	[10, 32]

Tabel 4: Nafioni® valentsnurkade potentsiaaliparameetrid.

Dihedraalnurkade potentsiaale esitati *DL_POLY* -le töörühmasisese täiendusena lisatud nn. *cosb*-potentsiaali valemiga

$$V_{cosb} = \frac{1}{2}A_0 + \sum_{i=1}^{10} A_i \cos(i\tau),$$

kus τ on dihedraalnurk, parameetrid $A_0 \ldots A_4$ on toodud tabelis 5 ja ülejäänud on nullid: $A_i = 0\,\forall i \in \{5, 6 \ldots 10\}$.

Aatomid	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	Allikas
F9-C9-C8-C8	0.5908	-0.00000	-0.00000	-0.000000	0.000	[21]
C9-C8-C8-C8	22.7010	-4.62855	0.03253	0.403788	0.000	[21]
C8-C8-C8-C8	22.7010	-4.62855	0.03253	0.403788	0.000	[21]
F-C-C-x	2.0000	-0.00000	-0.00000	-0.000000	0.000	[10]
O-S-C-C	5.7770	0.00000	-0.00000	2.888500	0.000	[42]
S-C-C-O	42.3250	12.60500	-2.57750	5.980000	0.000	[42]
C-C-O-C	0.6200	2.46000	8.13000	5.980000	0.000	[42]
C-C-C-O	16.6000	-8.92000	-3.18000	14.040000	0.000	[42]
O-C-C-O	14.5600	-8.91000	-2.88000	13.310000	0.000	[42]
C-C-C-C	13.0300	11.87500	-1.98500	-2.910000	4.435	[42]

Tabel 5: Nafioni® dihedraalnurkade potentsiaaliparameetrid.

Genereerimisel saadud ahelat simuleeriti alguses süsteemi konstantse osakeste arvu N, ruumala V ja temperatuuri T tingimustes (NVT). Simulatsioonitemperatuuriks oli 293 K. Kasutati Hoover-Nose'i termostaati ajateguriga 0.1 ps. Veevaba Nafioni® simulatsiooni pikkuseks oli 1 ns ja ajasammuks 1 fs. Pundunud süsteemides võeti ajasammuks 0.5 fs ja sooritati 500 ps pikkune simulatsioon. Sellele järgnes sama pikk simulatsioon konstantse osakeste arvu N, rõhu P ja temperatuuri T tingimustes (NPT) temperatuuri 293 K ja rõhul 1 bar. NPT-s kasutati Hooveri ansamblit termostaadi ajateguriga 0.1 ps ja barostaadi ajateguriga 0.3 ps. Hilisemaks andmetöötluseks salvestati statistilised andmed iga 100 sammu järel ja aatomite koordinaadid iga 1000 sammu järel.

5 Tulemuste analüüs

5.1 Analüüsimeetodid

Molekulaardünaamilisest simulatsioonist saadakse tavalisel väljundandmetena süsteemi hetkeseis teatud ajahetkel, milleks üldjuhul on simulatsiooni ühe parameetrina määratud ajasamm. Süsteemi hetkeseisu sellel ajahetkel (kutsutud ka "snapshotiks") iseloomustavad kindlasti aatomite koordinaadid, kiirused ja aatomitele mõjuvad jõud, samuti süsteemi konserveeritud koguenergia, temperatuur, rõhk, ruumala jt. [12]. Järgnevas analüüsis on subjektiks süsteemi struktuur ja selle muutused ning erinevate süsteemiosade käitumine erinevates tingimustes. Sestap kasutatakse analüüsiks aatomite koordinaate, millest arvutatakse kaks süsteemi käitumist iseloomustavat funktsiooni: radiaaljaotusfunktsioon (Radial Distribution Function, RDF) ja ruutkeskmine nihe (Mean Square Displacement, MSD).

RDF $g(r)$ on paarikorrelatsioonifunktsioon, mis kirjeldab, aatomite paiknemist üksteise ümber:

$$g(r) = \frac{n(r)}{\rho \cdot 4\pi r dr}$$

kus $n(r)$ on aatomite keskmine arv sfäärilises kihis paksusega dr kaugusel r, ρ on aatomite keskmine tihedus. Tavaliselt kujutatakse RDF-i aatomitevahelise kauguse r funktsioonina. Paariviisiliste liidetavate potentsiaalifunktsioonide korral on $g(r)$ teadmine piisav info arvutamaks termodünaamilisi suurusi nagu energia ja rõhk. Lisaks saab RDFi mõõta katseliselt, näiteks neutrondifraktsiooniga[13, 14].

Teine funktsioon, MSD, on aatomite keskmise rännukauguse mõõt. See defineeritakse kui:

$$MSD(t) = \left\langle \Delta\vec{r}_i(t)^2 \right\rangle = \left\langle \vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0))^2 \right\rangle .$$

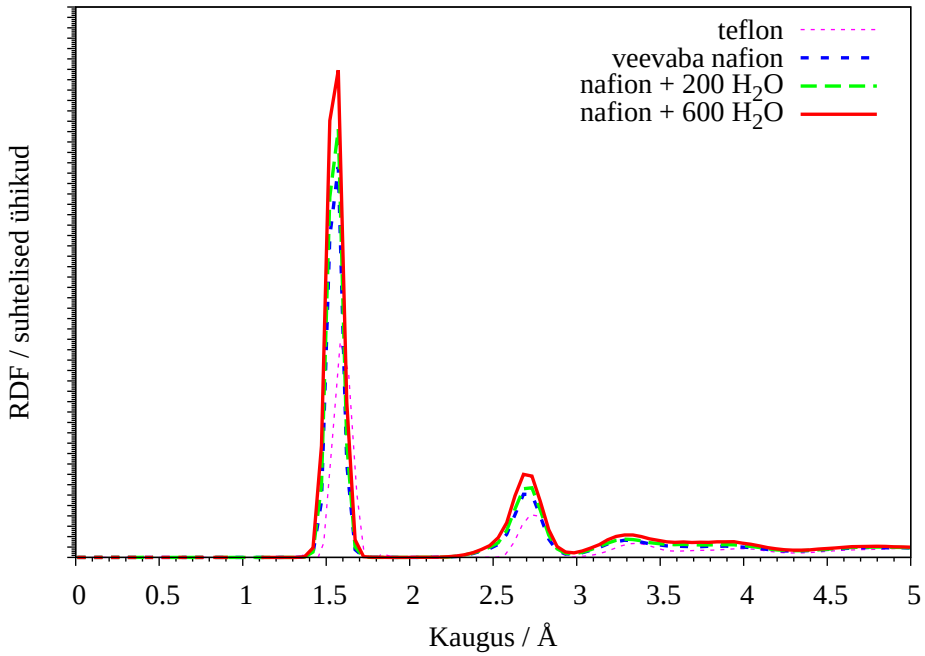
Siin $\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)$ on kaugusvektor, mille aatom i läbib ajaintervalli t jooksul ja selle vektori pikkuse ruut keskmistatakse üle paljude selliste ajaintervallide ning tihti ka üle mitmete sama tüüpi aatomite. MSD lineaarse osa tõus on on seotud enesedifusiooniteguriga D:

$$\frac{d}{dt} \left\langle \Delta\vec{r}_i(t)^2 \right\rangle = 6D.$$

Enesedifusioonitegur on võrdeline aatomite liikuvusega ja laetud osakeste puhul ka juhtivusega. [15]

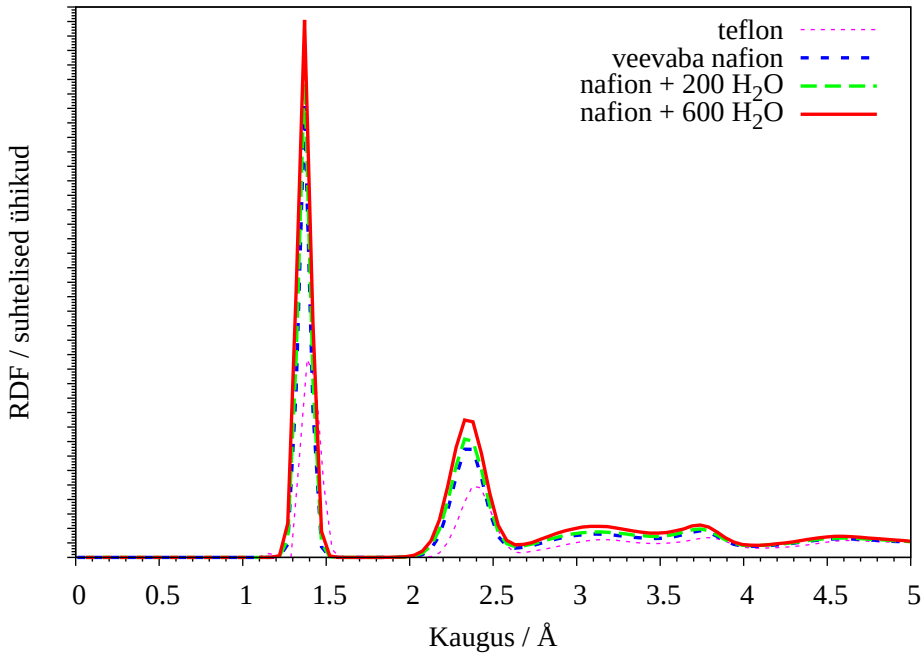
5.2 Radiaaljaotusfunktsioonid

C8-C8 radiaaljaotusfunktsioonidel (joonis 4) on esimene piik kauguse 1.6 Å, teine piik kauguse 2.7 ja kolmas, suhteliselt nõrgem piik kauguse 3.4 Å ümber. Siirdudes Teflonilt® veevabale Nafionile®, nihkuvad kõigi piikide asukohad 0.1. . .0.2 Å võrra väiksema kauguse poole. Lisades Nafionile® vee, toimub piikide asukohtade lisanihe, mis pole küll nii märgatav kui siirdel Teflonilt® "kuivale"Nafionile®. Kui RDF-i esimene piik on suhteliselt kitsas, mis viitab sellele, et kaugused fluktueeruvad vähe, siis teine piik, mis on seotud C8-C8-C8 nurgaga, on rohkem "laiali määritud"ehk nurkadel on suurem liikumisvabadus. Kolmas piik on aga väga madal ja laialt keskväärtuse ümber jaotunud, mis tähendab dihedraalnurga C8-C8-C8-C8 väga erinevaid väärtusi liikumisel piki peaahelat. Selline laialimääritus kehtib kõigi simuleeritud süsteemide jaoks.



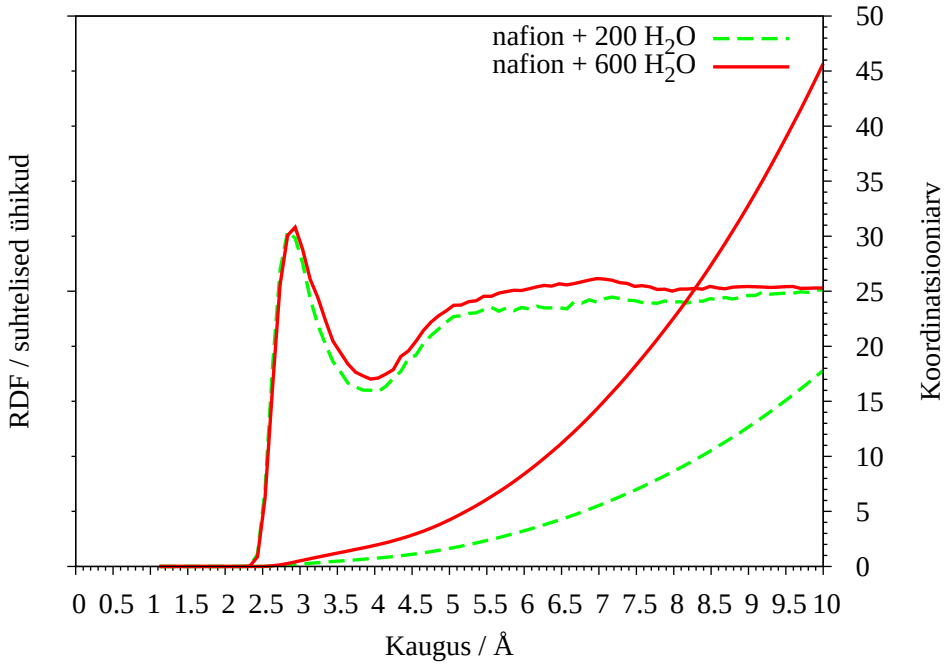
Joonis 4: C8-C8 radiaaljaotusfunktsioonid eri süsteemides

Peaahela süsinike C8 ja fluoride F8 radiaaljaotusfunktsioonidel (joonis 5) on esimene piik kauguse 1.4 Å ümber. See kattub Tefloni® ahela genereerimisel fikseeritud C8-F8 vahekaugusega 1.3653 Å. Teine piik, mis tuleneb F8-C8-C8 nurgast, asetseb kaugusel 2.4 Å ja kolmas, dihedraalnurgaga F8-C8-C8-C8 seotud piik on kaugusel 3.2 Å. Kui Teflonile® lisada kõrvalahelad, ehk moodustada "kuiv"Nafion®, nihkuvad kõik piigid mõne ongströmikümnendiku võrra väiksema kauguse poole. Sama tendents ilmneb ka vee lisamisel Nafionile®, ehkki nihe on märgatavalt väiksem kui üleminekul Teflonilt® "kuivale"Nafionile®. Dihedraalnurgaga seotud piik on kõigi süsteemide korral äärmiselt lame ja "laiali määritud", mis tuleneb sellest, et ahel on oma amorfse iseloomu tõttu paindlik ja liikuv.



Joonis 5: C8-F8 radiaaljaotusfunktsioonid eri süsteemides

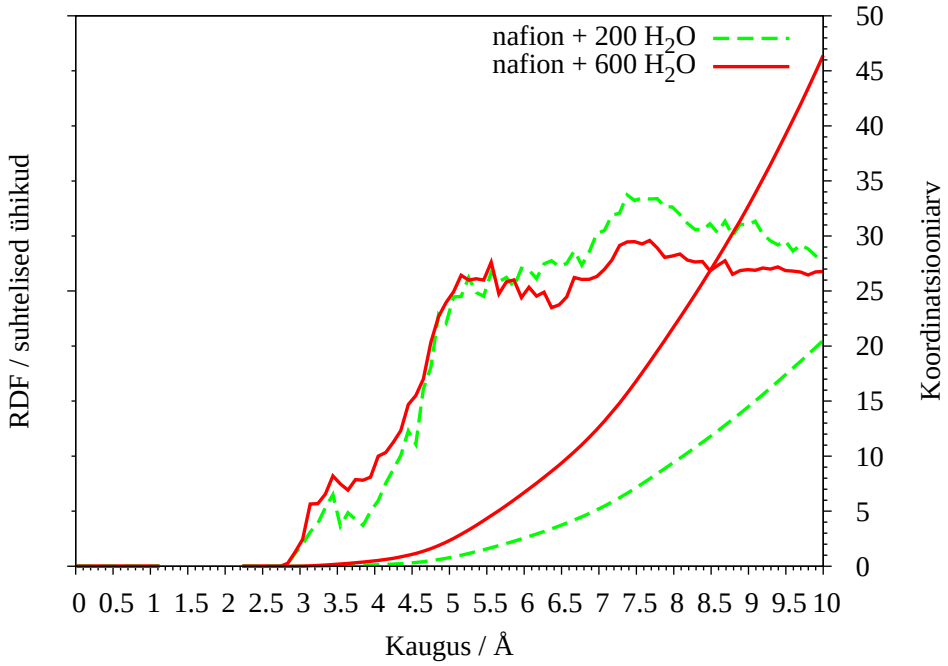
Peaahela fluoride F8 ja veemolekuli hapnike OS RDF joonisel 6 kirjeldab vee ja peaahela vahekorda. RDF-i ja koordinatsiooniarvu graafikutelt nähtub, et peaahela ligiduses fluoridest kaugusel 2.5. . .3.2 Å leidub 1. . .2 veemolekuli, millest võib järeldada, et selget ja tugevat peaahela ja vee vahelist korrelatsiooni pole.



Joonis 6: F8-OS radiaaljaotusfunktsioonid eri süsteemides

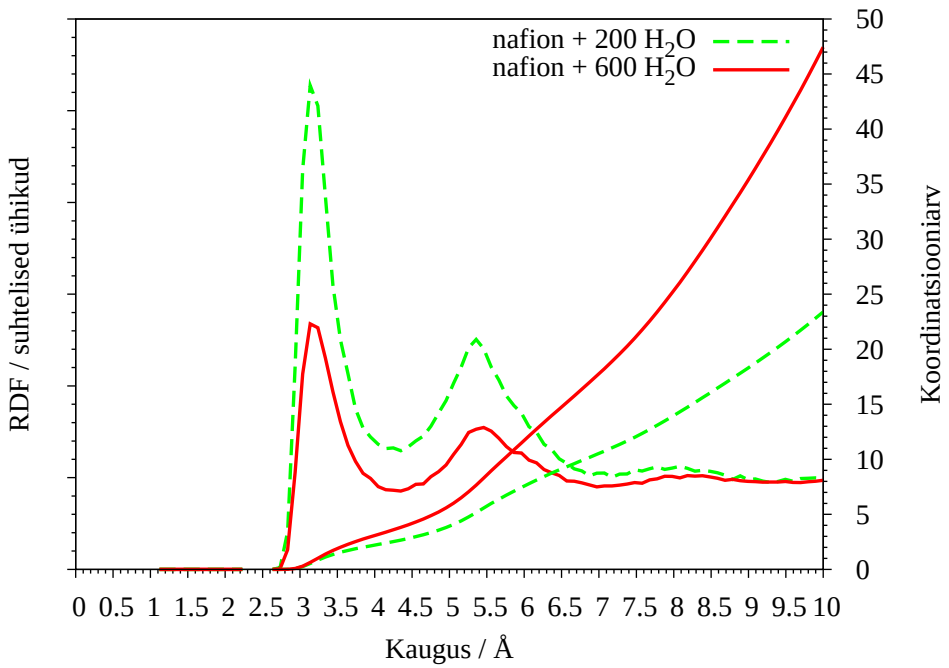
Nafioni® kõrvalahela-aatomite ja veemolekulide hapnike radiaaljaotusfunktsioonid iseloomustavad seda, milline on lokaalne struktuur ahela ümber. Hapnik O1 asub kohe kõrvalahela alguses selle liitekohas peaahelaga. O1 ja vee

hapniku OS RDF-il (joonis 7) praktiliselt puuduvad teravad piigid. Kaugused on jaotunud sujuvalt kõigepealt vahemikku 3. . . 4 Å, moodustades kerge platoo. Seejärel kaugused kasvavad kuni järgmise harjani vahemikus 5. . .7 Å, minnes sujuvalt üle kolmandaks harjaks 7.5 ja 8 Å vahel. Koordinatsiooniarvu graafikud kinnitavad selge koordinatsiooni puudumist kõrvalahela alguse ja vee molekulide vahel. See tähendab seda, et kõrvalahelate liitekohtade lähedal peaahelaga leidub vee molekule suhteliselt vähe.

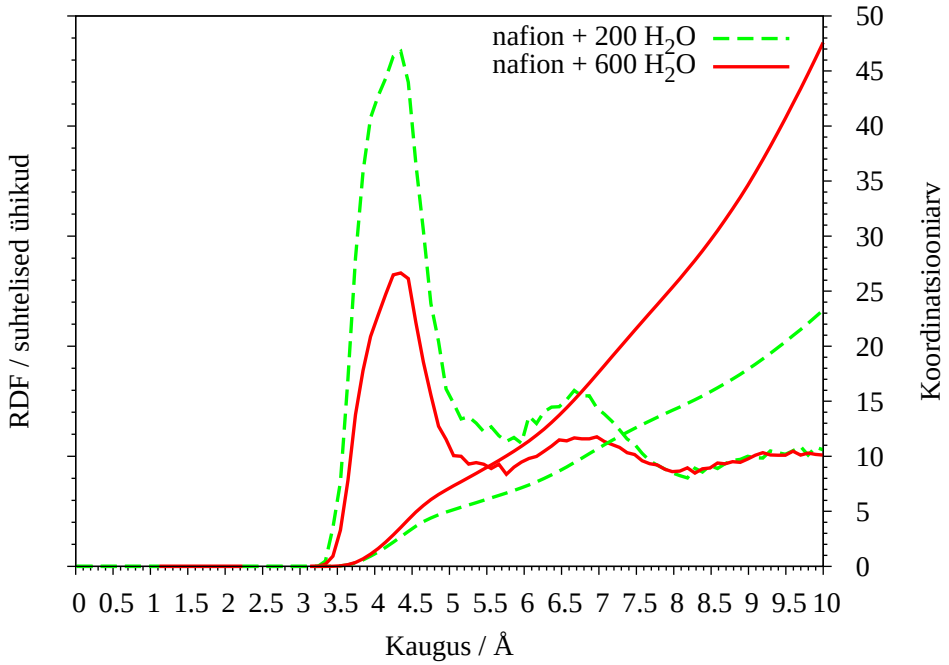


Joonis 7: O1-OS radiaaljaotusfunktsioonid eri süsteemides

Nafioni® kõrvalahela sulfonaatgrupi aatomi O3 ja OS (joonis 8) ning S ja OS (joonis 9) RDF-id omavad praktiliselt identset kuju, kuigi S-OS RDF on nihkunud O3-OS RDF-iga võrreldes vähemalt ongströmi võrra suuremate kauguste poole. See on seletatav asjaoluga, et kõrvalahelas eelneb väävel hapnikele ja nendevaheline sidemepikkus (genereerituna 1.48) tekitabki nihke RDF-i kaugusteskaalal. O3-OS esimene piik on kaugusel 3.2 Å, teine piik kaugusel 5.4 Å ja kolmas piik 8.2 Å. Kolme piigi olemasolu näitab seda, et vesi ümbritseb kõrvalahela otsa kolme koordinatsioonisfäärina, millest esimene on kõige tugevam, teine on juba nõrgem ja kolmas veelgi nõrgem. Täpselt sama kinnitab S-OS-i RDF-i piikide paiknemine kaugustel 4.5 Å, 6.7 Å ja 9.2 Å.



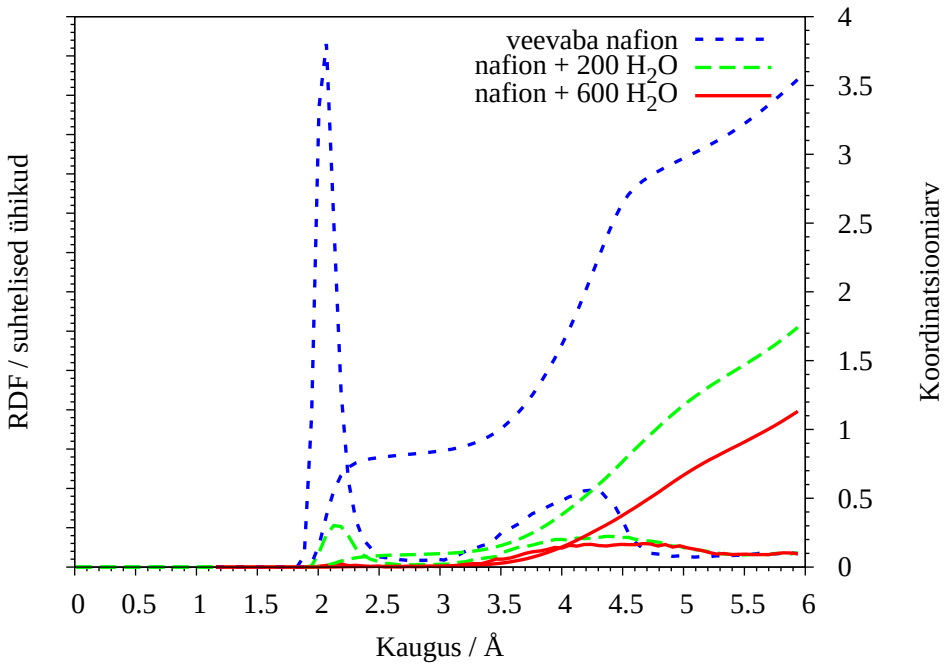
Joonis 8: O3-OS radiaaljaotusfunktsioonid eri süsteemides



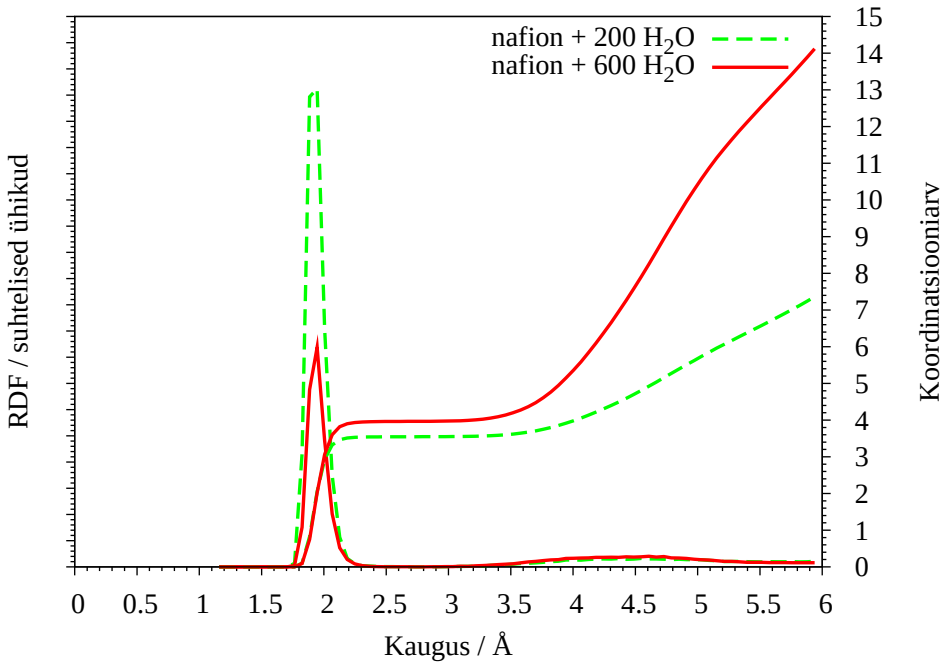
Joonis 9: S-OS radiaaljaotusfunktsioonid eri süsteemides

Sulfonaatgrupi hapnike O3 ja vesinikuiooni RDF-i esimene piik (joonis 10) on kaugusel 2.1 Å ja teine piik 4.2 Å kohal veevaba Nafioni® puhul. Vee lisamisel nihkub esimene piik 200 veemolekuliga süsteemis 0.1 Å võrra ja 600 veemolekuliga süsteemis veel täiendavalt 0.2 Å võrra suuremate kauguste poole. Teise piigi puhul on need väärtused vastavalt 0.2 Å ja 0.4 Å. Koordinatsiooniarv näitab, et kui "kuiva"Nafioni® puhul leidub sulfonaatgrupi läheduses vähemasti 1 vee molekul, siis see side nõrgeneb tunduvalt 200 veemolekuli lisamisel ja muutub peaaegu märkamatuks 600 veemolekuli puhul. Samas on märgata tugevat koordinatsiooni vesinikuioonide ja veemolekulide vahel (joonis 11), mida väljendab 200 veemolekuliga süsteemis koordinatsiooniarv 3.5 ja 600 veemolekuliga süs-

teemis koordinatsiooniarv 4.



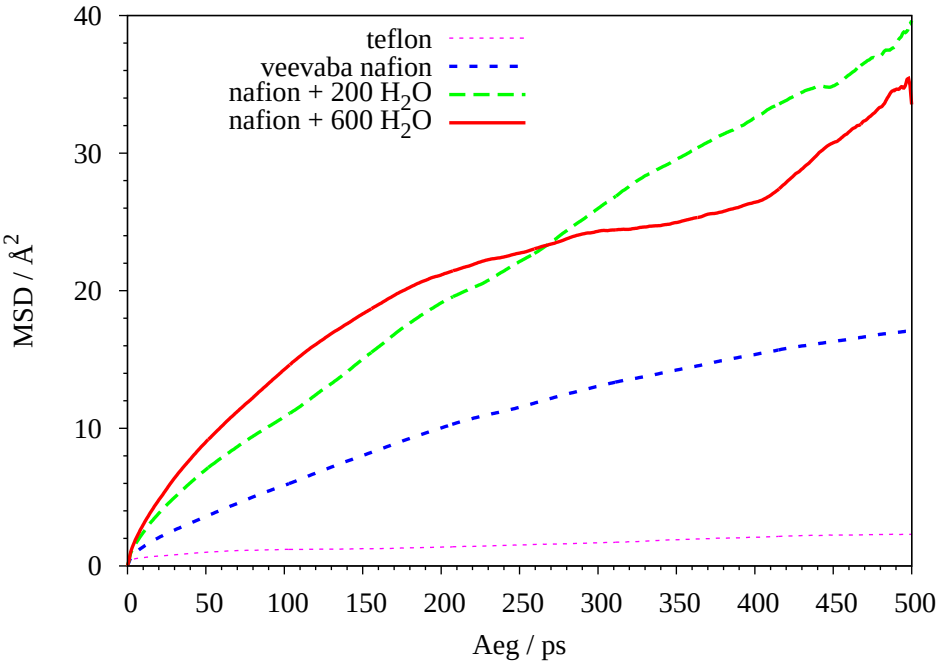
Joonis 10: O3-H1 radiaaljaotusfunktsioonid eri süsteemides



Joonis 11: H1-OS radiaaljaotusfunktsioonid eri süsteemides

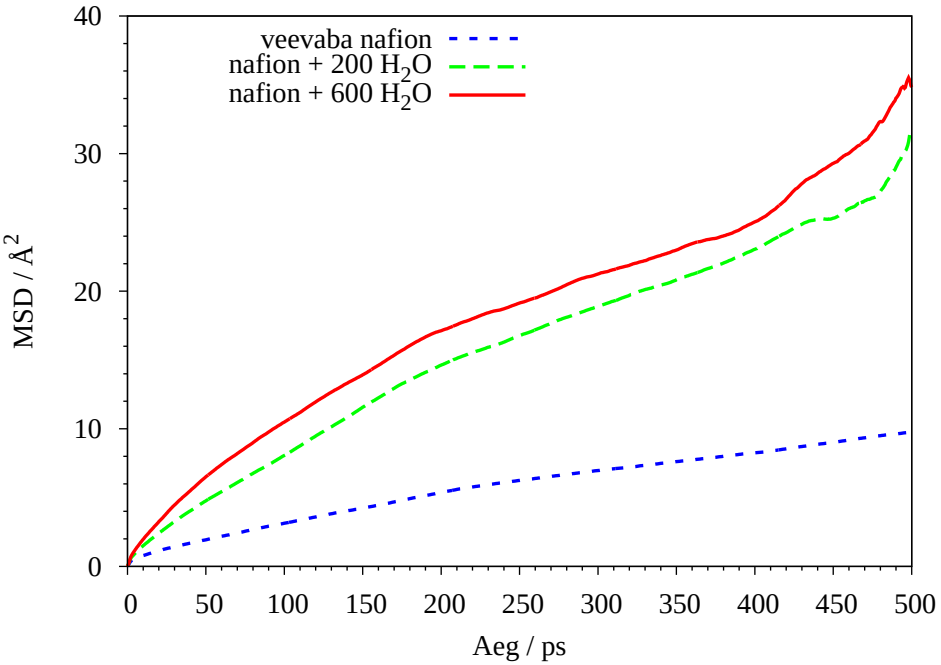
5.3 MSD

Peaahela süsinike C8 MSD graafikutelt (joonis 12) on näha, et Tefloniga® võrreldes on Nafioni® peaahel palju liikuvam. See väljendub asjaolus, et graafiku lineaarse osa tõus on Nafioni® puhul suurem kui Teflonil®. Seega väheneb kõrvalahelate lisamisel peaahela soodumus kristallilisusele. 200 veeatomi lisamisel suureneb peaahela liikuvus veelgi, ent veehulga suurendamine 600 aatomini ei suurenda silmnähtavalt peaahela liikuvust võrreldes veevaba Nafioniga®.

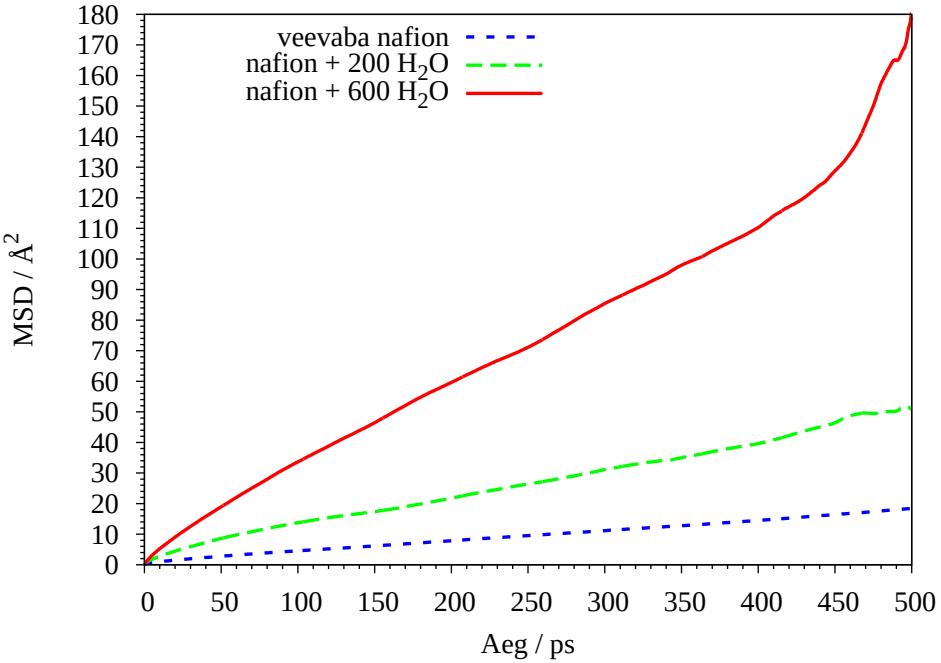


Joonis 12: C8 aatomi MSD eri süsteemides

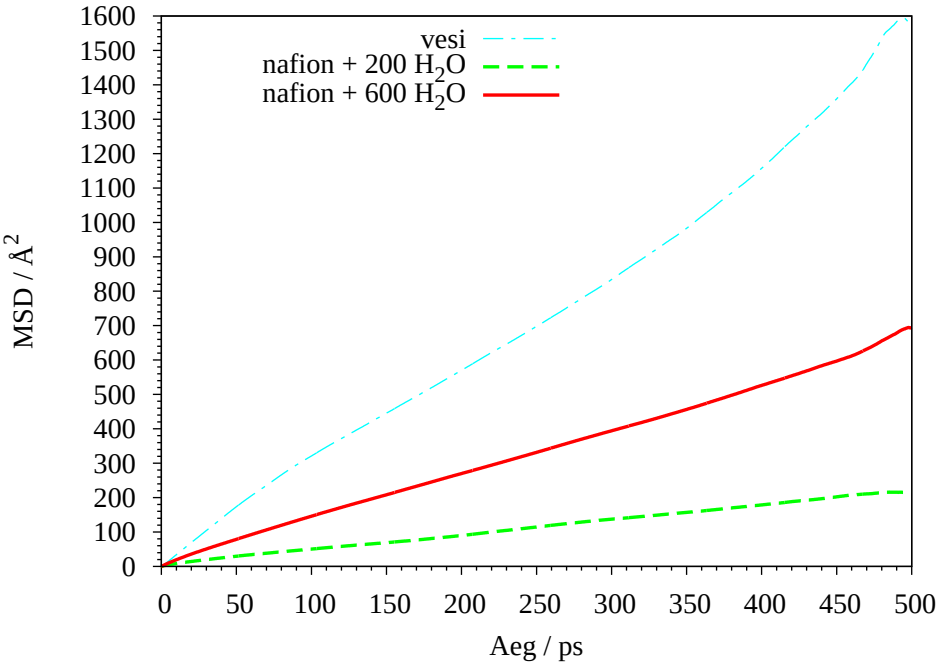
Kõrvalahela alguses oleva süsiniku C1 liikuvus on üsnagi analoogne peaahelaga, olles mittetundlik veekoguse suhtes ja vee lisamisel tunduvalt suurem veevaba Nafioniga® võrreldes (joonis 13). Kuid asi on kardinaalselt erinev kõrvalahela otsas oleva sulfonaatgrupi väävliga, mille liikuvust võib vaadelda ahelaotsa kui terviku liikuvusena. Nimelt kasvab liikuvus 200 veemolekuli lisamisel ja liikuvuse kasv ei jää seisma ka veehulga suurendamisel 600 molekulini. Selline trend on analoogne vesinikuiooni liikuvusega (joonis 14) ja veemolekulide endi liikuvusega (joonis 15). Vesinikuiooni liikuvus suureneb järjest vee lisamisel ja samasugune on suundumus ka veemolekulide endi liikuvusel. Veemolekulide arvu suurenemisel kasvab nende omavahelise vastasmõju intensiivsus, mis omakorda mõjutab ka vesinikuioonide ja kõrvalahelate otste liikuvust. Antud vastasmõjust andsid juba märku eelnevalt vaadeldud S ja OS vaheline RDF (joonis 9).



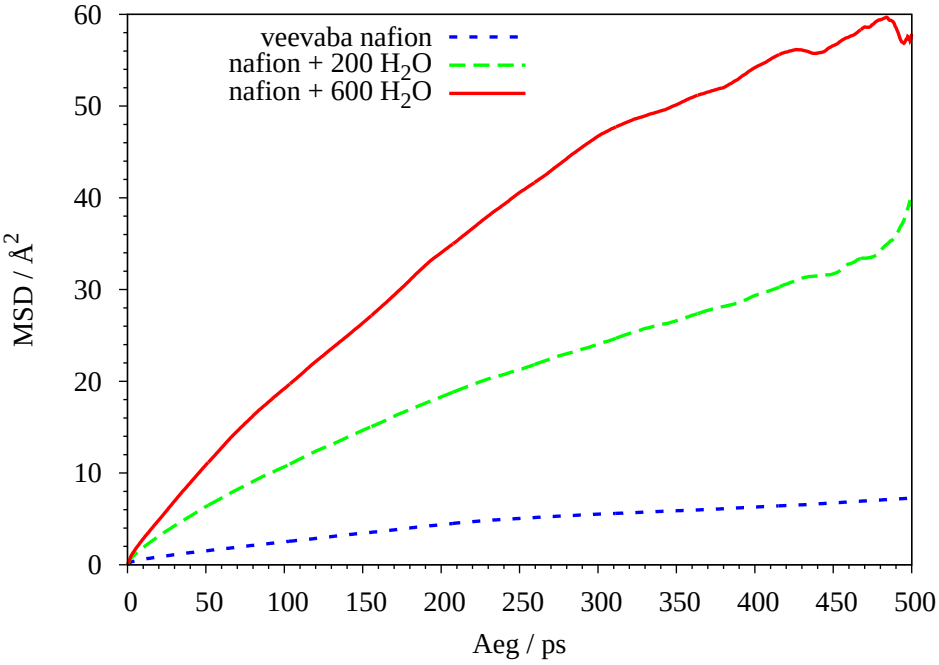
Joonis 13: C1 aatomi MSD eri süsteemides



Joonis 14: H1 (H^+-iooni) MSD eri süsteemides



Joonis 15: OS aatomi MSD eri süsteemides



Joonis 16: S aatomi MSD eri süsteemides

6 Kokkuvõte

Nafion® on oluline fluorpolümeer mitmes rakenduses. Samas on tegu materjaliga, mille täpne topoloogia, ja konformatsioon on teada vaid kaudselt. Paljud ioonjuhtivuse, 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, kastuades 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 ioonjuhtivue mehhanisme fluoropolümeerides.

Märksõnad: Nafion®, jõuväli, molekulaardünaamika

7 Resume

Creation of a model of polytetrafluoroethylene with sulfonated sidechains for molecular dynamics simulations

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 contructed based on several forcefield 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] Metropolis, N., Rosenbluth, A. W., Rosenbluth, M. N., Teller, A. H., Teller, E., *Equation of state calculations by fast computing machines*, J. Chem. Phys., 1953, **21**, 1087-1092.

[10] Jang, S. S., Blanco, M., Goddard, W. A. *The Source of Helicity in Perfluorinated N-Alkanes*, Macromolecules, 2003, **36**, 5331.

[11] 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.

[12] Smith, W., Forester, T. *The DL_POLY Project*, TCS Division, Daresbury Laboratory, Daresbury, Warrington WA44AD, England.

[13] Waseda, Y., *Anomalous X-Ray Scattering for Materials Characterization*, New York, 2002, Springer, ISBN 3540434437.

[14] G´omez-Puyou, A., *Biomolecules in organic solvents*, Roca Raton, 1992, CRC Press, ISBN 0849348234.

[15] Rao, K. J., *Structural chemistry of glasses*, 2002, Elsevier, ISBN 0080439586.

[16] Watkins, E. K., Jorgensen, W. L., *Perfluoroalkanes: Conformational analysis and liquid-sta te properties from ab initio and Monte Carlo calculations*, J. Phys. Chem. A, 2001, **105**, 4118-4125.

[17] 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.

[18] 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.

[19] Sprik, M., Röthilsberger, 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.

[20] Sprik, M., Rõthlisberger, U., Klein, M. L., Molecular Physics, 1999, **97**, 355-373.

[21] Okada, O., Oka, K., Kuwajima, S., Tanabe, K., *Molecular Dynamics Studies of Amorphous Poly(tetrafluoroethylene)*, Molecular Simulation, 1999, **21**, 325

[22] http://www.aip.org/enews/physnews/2003/split/648-1.html

[23] Chatzidimitriou-Dreismann, C. A., Redah, T. A., Streffer, R. M. F., Mayers, J., Phys. Rev. Lett., 1997, **79**, 2839-28423.

[24] 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.

[25] Rossky, P. J., Karplus, M., Rahman, A., Biopolymers, 1979, **18**, 825-854.

[26] Jorgensen, W. L., Chandrasekhar, J., Madura, J. D., Impey, R. W., Klein, M. L., J. Chem. Phys., 1983, **79**, 926-935.

[27] Berendsen, H. J. C., Grigera, J. R., Straatsma, T. P., J. Phys. Chem., 1987, **91**, 6269-6271.

[28] Levitt, M., Hirshberg, M., Sharon, R., Laidig, K. E., Daggett, V., *Calibration and Testing of a Water Model for Simulation of the Molecular Dynamic s of Proteins and Nucleic Acids in Solution*, J. Phys. Chem., B, 1997, **101**, 5051-5061.

[29] Walbran, S., Kornyshev, A. A. *Proton transport in polarizable water*, Journal of Chemical Physics, 2001, **Vol. 114, No. 22**, 10039

[30] Toukan, K., Rahman, A., Phys. Rev. B, 1985, **31**, 2643-2648.

[31] Vishnyakov, A., Neimark, A. V., *Molecular Simulation Study of Nafion Membrane Solvation in Water and Methanol*, J. Phys. Chem. B, 2000, **104**, 4471-4478.

[32] Vishnyakov, A., Neimark, A. V., *Molecular Dynamics Simulation of Nafion Oligomer Solvation in Equimolar Methanol-Water Mixture*, J. Phys. Chem. B., 2001, **105**, 7830

[33] 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.

[34] 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.

[35] Commer, P., Cherstvy, A.G., Spohr, E., Kornyshev, A. A., Fuel Cells, 2002, **2**, 127-136.

[36] 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.

[37] Urata, S., Irisawa, J., Takada, A., *Molecular Dynamics Simulation of Swollen Membrane of Perfluorinated Ionomer*, J. Phys. Chem. B, 2005, **109**, 4269-4278.

[38] 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.

[39] Soolo, E. *Monte Carlo meetodi rakendamine makromolekulide algmudeli loomiseks molekulaardünaamiliste arvutuste jaoks*, bakalaureusetöö, Tartu, 2005

[40] 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

[41] `http://www.webelements.com`

[42] 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

[43] Xu, G. *X-Ray Scattering Study of New Perfluorinated Ionomers*, Polymer Journal, 1993, **25**, 397.

[44] Sperati, C. A., Starkweather, H. W. Jr. *Fluorine-Containing Polymers. II. Polytetrafluoroethylene*, Advances in Polymer Science, **2**, 465

[45] 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, doi: 10.1117/12.658664