

TARTU ÜLIKOOL
Loodus- ja täppisteaduste valdkond
Füüsika Instituut

Markus Loide

**POLÜ(1-[2-(METAKRÜÜLOÜÜLOKSÜ)-ETÜÜL]-
3-METÜÜLIMIDASOOLIUM)-I JÕUVÄLJA
PARAMETRISEERIMINE**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendaja:
vanemteadur Heiki Kasemägi

Tartu 2017

Polü(1-[2-(metakrüüloüülüksü)-etüül]-3-metüülimidasoolium)-i jõuvälja parametriseerimine

Polümeeriseeritud ioonvedelikud on huvipakkuv materjaliklass tahkete polümeerelektrolüütide sünteesimiseks, et parandada akutehnoloogiaid üha suureneva energiavajaduse rahuldamiseks. Arvutisimulatsioonid on kiire ja käepärane meetod materjalide uurimiseks, eriti selliste, mida veel realselt sünteesitud pole. Molekulaardünaamika võimaldab uurida üsna realistlike süsteeme arvestataval ajaskaalal. Selle meetodi jaoks on aga vaja teada materjali jõuvälja, mille saab leida kvantmehaanikaga. Käesolevas töös parametriseeriti polü(1-[2-(metakrüüloüülüksü)-etüül]-3-metüülimidasoolium)-i jõuväli tihedusfunktsionaali meetodiga ning valideeriti seejärel molekulaardünaamikaga. Validatsioonianalüüs viidi läbi radiaalsete jaotusfunktsioonide ning aatomite ruutkeskmiste hälvete abil.

CERCS kood: P230 Aatomi- ja molekulaarfüüsika

Märksõnad: Molekulaardünaamika, kvantkeemia, jõuväli, polümeeriseeritud ioonvedelik

Parametrising the force field of poly(1-[2-(methacryloyloxy)-ethyl]-3-methylimidazolium)

Polymerised ionic liquids are new and interesting solid polymer electrolytes, which help create better battery technologies to satisfy the ever-increasing power needs. Computer simulations are a good way to investigate these new materials, especially those not yet synthesized. These simulations are done mainly with molecular dynamics, which enables studying of realistic systems in a reasonable timeframe. This, however, requires knowing the full force field assembled with quantum mechanical methods. In this study the force field for poly(1-[2-(methacryloyloxy)-ethyl]-3-methylimidazolium) was parametrised with density functional theory and then validated with molecular dynamics. The validation analysis was done using radial distribution functions and the mean square displacement of atoms.

CERCS code: P230 Atomic and molecular physics

Keywords: Molecular dynamics, quantum chemistry, force field, polymerised ionic liquid

Sisukord

1	Sissejuhatus	5
2	Ülevaade probleemist	7
2.1	Ioonvedelikud	7
2.2	Polümeriseeritud ioonvedelikud	8
2.3	Polümeersete elektrolüütide arvutisimulatsioonid	9
3	Metoodika	10
3.1	Arvutisimulatsioonid	10
3.1.1	Kvantmehaanilised meetodid	11
3.1.2	Jõuvälja meetodid	14
3.2	Uuritav polümeer	18
3.3	Jõuväli	19
3.3.1	Puuduvate potentsiaalide arvutused	20
3.4	Algkonfiguratsioonid	20
3.5	MD arvutused	20
3.6	Analüüsimeetodid	21
3.6.1	Struktuur	21
3.6.2	Dünaamika	21
4	Tulemused ning arutelu	23
4.1	Jõuväli	23
4.2	Struktuurianalüüs	25
4.2.1	Süsteemi ajaline areng	25
4.2.2	Käesolevas töös leitud jõuvälja parameetrite kontroll	28
4.2.3	Üldine jõuvälja parameetrite kontroll	30
4.2.4	Aniooni interaktsioon katiooniga	31
4.2.5	Katioonide omavaheline interaktsioon	32
4.3	Dünaamika	34

4.3.1	Anioonide liikumine	34
4.3.2	Enesedifusioonikoeffitsiendid	34
4.3.3	Ioonjuhtivus	35
	Kokkuvõte	37
	Summary	38
	Tänuavaldused	39
	Kirjandus	40
	A Jõuvälja parameetrite kontroll	44
	B Leitud jõuvälja parameetrite graafikud	47
	B.1 Parameetrite kõveraga sobitamise graafikud	47
	B.2 Leitud parameetrite väärtuste jaotused NPT simulatsiooni jooksul	51
	Lihtlitsents	57

Peatükk 1

Sissejuhatus

Tänapäeva maailma kasvava energiavajaduse ning fossiilkütuste asendamisega taastuvate energiaallikatega on järjest enam päevakorras uute energiasalvestamisvõimaluste leidmine ning olemasolevate tõhustamine. On selge, et akud on oma portatiivsuse tõttu selleks kõige sobilikumad seadmed ning nende tähtsus ainult kasvab. Näiteks kasutatakse akusid elektriautodes [1] ning autonoomsel energia tootmisel elektrienergia salvestamiseks [2]. Samas ei ole tänapäevane akutehnoloogia probleemideta, seda peamiselt kasutatava tehnoloogia tõttu. Näiteks on vedelate elektrolüütidega akud vähestabiilsed, toksilised, kergestisüttivad ning lekkimisohtlikud [3].

Eelnevast tulenevalt otsitakse pidevalt uusi ning paremaid lahendusi. Näiteks uuritakse juba mõnda aega tahkeid polümeerelektrolüüte, sest lisaks kõrgeleioonjuhtivusele pakuvad need lahendusi mõnede loetletud probleemidest, peamiselt turvalisuse ning stabiilsuse vallas. Lisaks pakuvad need ka muid soodsaid omadusi, näiteks õhukese polümeerikihi sünteesimise võimalus, aga ka läbipaistvus ning paindumus [4].

Hiljaaegu on tekkinud huvi selliste polümeersete elektrolüütide vastu, mis sisaldavad ioonvedelikke. Ioonvedelikud koosnevad orgaanilisest katioonist ning anioonist, pakkudes unikaalseid füüsikalise-keemilisi omadusi, teiste hulgas peaaegu olematu aururõhk, mittesüttivus, kõrge ioonjuhtivus, lai elektrokeemiline aken ning hea keemiline ja termiline stabiilsus. Senimaani on ioonvedelike kasutamine polümeerides piirdunud tuntud polümeeride ja ioonvedelike segamisega, mida on uuritud päikesepaneelides, ülijuhtides ja akudes. Oluliselt vähem on uuritud polümeriseeritud ioonvedelike kasutamist omaette tahkete polümeerelektrolüütidenä [5].

Modernsed arvutusklastrid on piisavalt kiired ning võimekad, et uurida üsnagi keeruliste struktuuride molekulaarhitust ja dünaamikat. Teaduslikku huvi pakkuvate materjalikulude

ja ajaskaala juures ei ole aga ka sellest võimekusest küllalt, et uurida neid süsteeme teooria kõige madalamal teadaoleval tasemel. Selle asemel on sobivam kasutada näiteks molekulaardünaamikat. Viimane käsitleb aatomeid punktmassidena, mille interaktsioone kirjeldatakse klassikaliste potentsiaalidega ning süsteemi ajaline evolutsioon saadakse Newtoni võrrandite ajalisel integreerimisel [6].

Käesoleva töö eesmärgiks on parametrizeerida ning valideerida polü(1-[2-(metakrüüloöüloksü)-etüül]-3-metüülimidiasoolium)-i, jõuvälja. Parametrizeerimine teostatakse kvantmehaaniliste meetoditega ning valideerimine molekulaardünaamilistega.

Peatükk 2

Ülevaade probleemist

2.1 Ioonvedelikud

Ioonvedelikud ehk sulasoolad on püsiva laenguga molekulid, mille sulamistemperatuur on alla 100 °C. Kõige tavalisemad ioonvedelikud koosnevad üldiselt orgaanilisest katioonist ning anorgaanilisest anioonist, kuid see ei ole tarvilikuks tingimuseks. Ioonvedelikud on muutunud populaarseks nende mitmete potentsiaalsete kasutusvalade tõttu, näiteks keskkonnasõbralike lahustitena ning veepuhastusvahenditena. Lisaks eelmainitud kasutusvaladele on ioonvedelikel ka palju atraktiivseid omadusi, näiteks termiline stabiilsus, madal lenduvus, vähene süttivus ning elektroaktiivsed omadused [7].

Esimene ioonvedelikuks loetav ühend loodi Paul Waldeni poolt aastal 1914, milleks oli ühe Friedel-Craftsi reaktsiooni kõrvalsaadusena tekkiv etüülammooniumnitraat. Aastal 1978 võeti kasutusele püridiini baasil sünteesitud molekulid, pärast mida jõuti dialküülimidasooliumil baseeruvate ioonvedelikeeni [7].

Omadustest tulenevalt kasutatakse neid näiteks lahustitena elektrodepositsiooni jaoks. Nende eelis vee ja orgaaniliste lahustite ees on nende võrdlemisi suur elektrokeemiline aken (kuni 6 V) ning madal aururõhk, mille tõttu on depositsioon võimalik isegi temperatuuridel üle 100 °C [8].

Lisaks pakuvad ioonvedelikud alternatiivi praegu kasutatavatele vedelatele elektrolüütidele liitiumakudes. Orgaaniliste elektrolüütide suuremaid probleeme, tuleohtlikkust ning lenduvust, saab potentsiaalselt leevendada ioonvedelikest elektrolüütidega. Selline lähenemine võimaldaks laialdasemat liitiumakude kasutuselevõttu [9].

2.2 Polümeriseeritud ioonvedelikud

Mõndate ioonvedelike korral on võimalik neid polümeriseerida, kui neil on vastavad polümeriseerimist võimaldavad kõrvalahelad, saades polümeriseeritud ioonvedeliku ehk PIL-i (*ing. k. polymerised ionic liquid*). Heaks näiteks sellest on vinüülrühmaga imidasool, mis võimaldab radikaalmehhanismiga polümerisatsiooni [7].

Polümeriseeritud ioonvedelike vähese lenduvuse, kõrge „imavuse“ ning pööratava sorptsiooni tõttu on need leidnud laialdast kasutust sorbentidena. Siiamaani on peamiselt keskendutud CO₂-e sorbeerimisele selle tähtsuse tõttu kasvuhoonegaasina. CO₂-e puhul on ka näidatud, et polümeriseeritud versioonid sorbeerivad paremini, kui mittepolümeerised, kuid veel suurem tähtsus sorptsiooni suurendamiseks on hästi valitud amiinrühmadel [10].

Polümeerseid elektrolüüte on pikka aega kasutatud keemilistes protsessides stabiliseerijate ning dispersantidena ning see valdkond laieneb ka polümeriseeritud ioonvedelikele. Näiteks on võimalik viimaseid kasutada vahekeskkonnana vee ja orgaaniliste ühendite vahel nii süsinikust nanotorude kui ka kulla nanoosakeste jaoks [11]. Lisaks vahekeskkonnale on polümeeriseeritud ioonvedelikke võimalik kasutada ka mõningate elektrit juhtivate polümeeride sünteesimise keskkonnana. Peamiselt loodetakse selle abil vältida vee sattumist polümeermaatriksisse, et selle eluiga lüheneks [12].

Ioonvedelikele omase ioonliikumise ning elektroaktiivse rühma poolt pakutava elektrijuhtivuse tõttu võimaldavad polümeriseeritud ioonvedelikud sünteesida elektroaktiivseid polümeere, näiteks aktuaatoreid ning kunstlihaseid [13]. Viimaste tarbeks toimub süntees valdavalt elektropolümerisatsiooniga, et õhukesi polümeerkihte otse pindadele sünteesida või valmistada pindu koos redokssete aktiivmolekulidega [7].

Eelmainitud elektrijuhtivuse ning ioonliikumise tõttu on polümeersete ioonvedelike kasutus tahkete polümeerelektrolüütidena ka üks kiiremini kasvavaid valdkondi. Uute materjalide abil loodetakse lahendada akudes kasutatavate vedelate elektrolüütide levinud probleeme, teiste hulgas tuleohtlikkust, toksilisust, ebastabiilsust ning lekkeohtu [3]. Lisaks võimaldavad polümeerelektrolüüdid läbipaistvate ning hea juhtivusega õhukeste kihtide sünteesimist, millel on sellest hoolimata arvestatav juhtivus ($10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$) [14]. Võrdlemisi madal klaasistumistemperatuur (-60°C) võimaldab ka selliste elektrolüütide kasutamist erinevate keskkonnatingimuste jaoks loodud akudes [15].

2.3 Polümeersete elektrolüütide arvutisimulatsioonid

Kaasaegsed suurte võimsustega arvutiklastrid pakuvad häid alternatiive polümeersete elektrolüütide sünteesimisele nende uurimiseks. Küll aga ei ole ka nende klastrivõimsuste juures ajaliselt mõistlik uurida suuri süsteeme teooria kõige täpsemal tasemel, see tähendab teha kvantmehaanilisi arvutusi. Selle asemel kasutatakse polümeersete elektrolüütide simuleerimiseks molekulaardünaamikat, millega on edukalt uuritud näiteks erinevate ioonvedelike soolade ioonjuhtivust ning viskoossust [16, 17].

Sellest hoolimata on ka kvantmehaanilistel arvutustel polümeersete elektrolüütide simuleerimises oma koht. Molekulaardünaamika vajab simulatsioonide tegemiseks aatomite interaktsioonipotentsiaale ehk „jõuvälja“, mille allikaks on kas varem leitud jõuväljade kombineerimine või vajadusel ise puuduolevate osade kvantmehaanikaga arvutamine [17–19]. Sellised jõuväljad pakuvad ka võrdlemisi head täpsust, näiteks saavutasid Chen *et al.* [19] oma jõuväljaga väga lähedased tulemused eksperimentaalsetele neutrondifraktsioonist saadud mõõtmistele.

Peatükk 3

Metoodika

3.1 Arvutisimulatsioonid

Aatomituumade vibratsioonide kineetiline energia on umbes kaks suurusjärku väiksem elektronide kineetilisest energiast, samas on nende mass umbes kaks suurusjärku suurem. Sellest tulenevalt saab kasutada Born-Oppenheimeri lähendust, mille alusel jagatakse Schrödingeri võrrand elektronide võrrandiks ning tuumade võrrandiks nii, et elektronide lainefunktsioonid sõltuvad vaid tuumade asukohtadest, kuid mitte nende kiirustest ning nende lahendid annavad tuumade Schrödingeri võrrandi potentsiaalse energia. Lisaks eelnevale on aatomituumad piisavalt rasked, et neid saab lugeda klassikalisteks osakesteks, mis liiguvad potentsiaalse energia pinnal (PES), mis on defineeritud kui lahend elektronide Schrödingeri võrrandile. See on atomistlike simulatsioonide alustala [20].

Potentsiaalse energia pinna kirjeldamiseks on mitmeid võtteid. Nendest parima valimine sõltub suuresti probleemist, vajaminevast arvutustäpsusest ning olemasolevatest arvutusressurssidest. Kõige loogilisem viis potentsiaalse energia pinda leida on lahendada elektronide Schrödingeri võrrand. Selle tarbeks on loodud mitmeid meetodeid, teiste hulgas näiteks Hartree-Fock, mitme keha häiritus ning tihedusfunktsionaalide teooria. Sellised meetodid on arvutuslikult võrdlemisi mahukad ning üldjoontes tuleb nende meetodite puhul piirduda mõnesaja aatomi suuruste süsteemidega. Suuremate süsteemide kvantefektidest väheselt mõjutatud nähtusi saab uurida nii-öelda *jõuvälja* meetoditega: molekulaarmehaanika (MM) ning molekulaardünaamika (MD) [20].

Kuna käesolevas töös uuritav polümeerelektrolüüt ulatub saja tuhande aatomini, ei ole seda mõistlik simuleerida kvantmehaaniliste meetoditega. Selle asemel kasutatakse simulatsioonimeetodina molekulaardünaamikat, sest seda on varem polümeeride ioonjuhtivuse

uurimiseks kasutatud[21]. Enamik jõuväljast pannakse kokku varem avaldatud töödest [18, 19, 22, 23] ning puuduolevad komponendid arvutatakse tihedusfunktsionaali teooria abil. Järgnevas peatükis kirjeldatakse lühidalt molekulaardünaamika ning tihedusfunktsionaali teooria füüsikalisi aluspõhimõtteid. Kvantmehaaniliste meetodite teooria baseerub õpikutel [6, 20] ning molekulaardünaamika meetodi teooria baseerub õpikutel [6, 24, 25].

3.1.1 Kvantmehaanilised meetodid

Molekuloorbitaalid ning baas

Selleks, et arvutusi lihtsustada, lähendatakse elektronide lainefunktsiooni Ψ ühe elektroni lainefunktsioonide ψ - ehk orbitaalide - superpositsiooniga. Üksikute aatomite ning molekulaarüsteemide puhul kutsutakse neid vastavalt aatom- ja molekuloorbitaalideks. Mitterelativistlikes formalismides tuleb elektronide spinn lisada *ad hoc*. Sellega jaguneb iga molekuloorbitaal kaheks spinnorbitaaliks $\chi_{1,2}$. Ψ antisümmeetria on tagatud selle arvutamisega Slateri determinandina

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \cdots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \cdots & \chi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \cdots & \chi_N(N) \end{vmatrix}, \quad (3.1)$$

kus N on elektronide arv süsteemis. Esimene rida vastab „esimese“ elektroni projektsioonidele kõikidesse spinnorbitaalidesse, teine rida „teise“ elektroni projektsioonidele kõikidesse spinnorbitaalidesse jne.

Kuna molekuloorbitaalide kuju ei ole teada, lähendatakse neid järgmise sammuna lõpliku arvu tuntud funktsioonide lineaarkombinatsiooniga, mida kokku nimetatakse baasiks. Sellest tulenevalt mängib baasi valik arvutuste täpsuses suurt rolli. Baasi valimise peamised kaalutlused on: (a) baasifunktsioonide kuju peaks suutma kirjeldada vajaminevat füüsikat, (b) need peaksid minimeerima arvutuslikke nõudmisi. Perioodiliste süsteemide, näiteks kristallide jaoks kasutatakse tavaliselt harilikel lainetel põhinevaid baase. Isoleeritud molekulide jaoks valitakse harilikult baasid, mis sarnanevad vesinikuaatomi analüütilistele lahenditele, mida kutsutakse selle tõttu tihti ka aatomorbitaalideks. Vesinikuaatomist tulenevalt oleks ideaalne kasutada funktsioone analüütilise kujuga

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \Theta, \phi) = NY_{l,m}(\Theta, \phi) r^{n-1} e^{-\zeta r}, \quad (3.2)$$

kus N on normeerimiskonstant ning $Y_{l,m}(\Theta, \phi)$ on sfääriline harmoonik. Neid nimetatakse ka Slateri tüüpi baasifunktsioonideks. Arvutuste kiirendamiseks lähendatakse neid tihti ka Gaussiani tüüpi funktsioonidega

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \Theta, \phi) = NY_{l,m}(\Theta, \phi) r^{2n-2-l} e^{-\zeta r^2}. \quad (3.3)$$

Sellest tulenevalt toob baasi suurendamine endaga kaasa arvutuste suurema täpsuse, kuid suurendab ka vajaminevat arvutusressurssi. Selle tõttu on baasifunktsioonide arvu optimeerimine võrdlemisi oluline. Vähim baas, mis sobib aatomi kirjeldamiseks, koosneb täpselt nii paljudest funktsioonidest, kui on aatomis elektrone, kuid juba minimaalse baasi kahekordistamine toob endaga kaasa täpsuse arvestatava kasvu. Viimaseid nimetatakse valemite (2.2) ning (2.3) eksponendis oleva ζ järgi topelt-dzeeta baasideks, kuid kasutust leiavad ka kolmekordse-dzeeta baasid. Kuna enamik huvipakkuvaid nähtusi sõltuvad valentselektronidest, kasutatakse eraldatud valentsiga baase, kus vaid valentselektrone kirjeldatakse kahe- või kolmekordse minimaalse baasiga. Sisemisi elektronikihte kirjeldavaid baase pakitakse tihti veelgi kokku, s.t. kogu baas muudetakse lineaarkombinatsioonideks mingisugusest sobivast väiksemast baasist. Kõige selle tulemusena saavutatakse arvutuste tõhususe suur kasv, kusjuures täpsuse kadu on minimaalne.

Baasi kvaliteeti saab veelgi tõsta lisades neile polarisatsiooni- ning hajuvusfunktsioonid, mille abil saavutatakse nii-öelda „reaalsema“ kujuga orbitaalid. Polarisatsioonifunktsioonid on üldiselt kõrgema orbitaalkvantarvuga, näiteks saab s -orbitaali polariseerida funktsioonidega, mis kirjeldavad p -orbitaale, kuivõrd p -orbitaalide funktsioonid saab polariseerida d -orbitaalide funktsioonidega. Kuna Gaussiani-tüüpi baasifunktsioonid degradeeruvad radiaalkoordinaadi kasvades kiiresti, kasutatakse hajuvusfunktsioone, millel on madal maksimum ning aeglane langus, et kirjeldada paremini tuumast kaugel olevaid vabu elektrone. Polarisatsiooni- ning hajuvusfunktsioonide kasutamist tähistatakse vastavalt kas „*“ või „(d,p)“ ja „+“ või „aug“-ga.

Tihedusfunktsionaali teooria (DFT)

DFT aluseks on Hohenbergi-Kohni teoreemid. Esimene neist väidab, et elektronide süsteemi põhiolek on tuletatav elektronide tihedusest; teine defineerib süsteemi energia funktsionaali ja tõestab, et põhioleku elektrontihedus minimeerib seda funktsionaali. Sisuliselt lihtsustab see $3N$ -mõõtmelise probleemi 3-mõõtmeliseks eeldusel, et energiafunktsionaal on teada. Kuigi energiafunktsionaal reeglina teada ei ole, on DFT muutunud üheks populaarsemaks arvutusmeetodiks tahkisefüüsikas ning kvantkeemias.

Born-Oppenheimeri lähenduses, kus interaktsioone aatomituumade vahel võib ignoreerida, saab energiafunktsionaali jagada kolmeks: (a) kineetiline energia $T[\rho]$, (b) tuumade ning elektronide vahelise tõmbejõu energia $E_{ne}[\rho]$ ning (c) elektronide vahelise tõukumise energia $E_{ee}[\rho]$. Nendest viimase võib omakorda jaotada kuloniliseks $J[\rho]$ ning vahetusenergiaks $K[\rho]$ ehk

$$E_{DFT}[\rho] = T[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + K[\rho]. \quad (3.4)$$

$J[\rho]$ ning $E_{ne}[\rho]$ on kirjeldatavad sarnaselt nende klassikalistele vastetele, kuid $E_{ee}[\rho]$ ning $K[\rho]$ analüütilised kujud ei ole teada. Selle probleemi lahendasid Kohn ja Sham tuues taas sisse baasifunktsioonid, mille abil saab kineetilise energia avaldada kujul

$$T[\rho] = T_S[\rho] + T_\Delta[\rho], \quad (3.5)$$

kus põhiosa kineetilisest energiast $T_S[\rho]$ arvutatakse analüütiliselt täpsest Slateri determinandist ning $T_\Delta[\rho]$ on vaid väike parandusfunktsionaal. Seega avaldub koguenergia kujul

$$E_{DFT}[\rho] = T_S[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + \underbrace{K[\rho] + T_\Delta[\rho]}_{E_{XC}[\rho]}. \quad (3.6)$$

Vahetuskorrelatsiooni liikme $E_{XC}[\rho]$ jaoks on välja pakutud mitmeid hinnanguid, mille võib üldjoontes jagada kolme kategooriasse: (a) lokaalse tiheduse lähendus (LDA), (b) üldistatud gradiendi lähendus (GGA) ning (c) hübriidfunktsionaalid. Lokaalse tiheduse lähenduses eeldatakse, et elektrontihedus muutub ruumis aeglaselt, mistõttu võib selle lokaalselt konstantseks lugeda. Üldistatud gradiendi lähenduses kirjeldatakse seda elektrontihedust

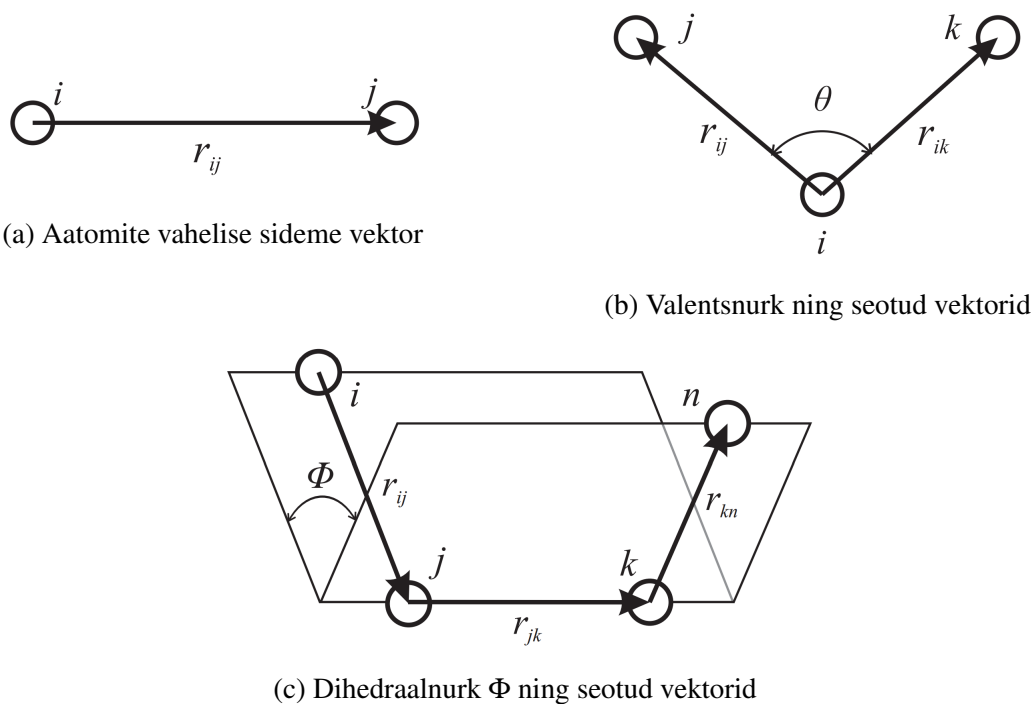
nii lokaalse väärtuse kui ka gradiendiga. Hübridfunktsionaalid koosnevad Hartree-Focki formalismi täpsest vahetusenergiast ning erinevatest LDA ja GGA funktsionaalide energiateg.

Baasifunktsioonide kasutamine tähendab seda, et praktilised DFT meetodid ei sõltu enam ainult kolmest ruumikoordinaadist, vaid ka valitud baasist. Sellest tulenevalt on arvutuste täpsus tugevalt seotud nii baasi kui ka vahetuskorrelatsiooni liikme lähenduse valikuga. Sellest hoolimata pakuvad DFT meetodid mõistliku täpsusega tulemusi võrdlemisi vähest vajaminevate arvutusressurssidega, mille tõttu on need aatomskaala simulatsioonide jaoks ühed laiemalt levinud arvutusmeetodid.

3.1.2 Jõuvälja meetodid

Süsteemi sisemised koordinaadid

Loetavuse huvides defineeritakse aatomskaalal süsteemides baas lokaalse geomeetria abil. Molekulaarsetes süsteemides kasutatakse selleks nii-öelda sisemisi koordinaate – sidemepikkus, valentsnurk ning dihedraalnurk. Sidemepikkus on defineeritud kui kahe kovalentselt seotud aatomi vahekaugus ning valentsnurk kui kolme järjestikuse kovalentselt seotud aatomi vaheline nurk. Dihedraalnurk ehk torsioon konstrueeritakse nelja aatomi abil nii, et nende nelja aatomi kolmekaupaga moodustatud lõikuvate tasapindade pinnanormalide vahele moodustub nurk Φ .



Joonis 3.1: Sisemised koordinaadid

Jõuväljad

Jõuvälja meetodid töötavad eeldusel, et elektronide Schrödingeri võrrandist leitud potentsiaalse energia pind on piisavalt täpselt lähendatav klassikaliste potentsiaalse energia funktsioonide (ehk potentsiaalide) kombinatsiooniga. Selliste potentsiaalide koguhulka mingisuguse süsteemi jaoks nimetatakse selle süsteemi jõuväljaks. Jõuvälja täpne kuju sõltub simuleeritavast süsteemist. Käesolevas töös uuritava süsteemi jaoks on tavapärane siduda jõuväli sisemiste koordinaatide poolt tekitatud vabadusastmetega, ehk

$$U_{FF} = \underbrace{U_{\text{sideme_venimine}} + U_{\text{nurga_painumine}} + U_{\text{torsioon}}}_{\text{Energia, mis tuleneb sisemistest koordinaatidest}} + \underbrace{U_{VDW} + U_{Coulomb}}_{\text{Van der Waalsi ning Coulombi interaktsioonid}} + \dots, \quad (3.7)$$

kus U_{FF} on jõuvälja summaarne energia ning kolme punktiga on tähistatud peenhäälestuskomponente. Viimaseid lisatakse tavaliselt ainult siis, kui neid mingi kindla otstarbe jaoks vaja on. Käesolevas töös tehtud simulatsioonides kasutati vaid neid liikmeid, mis on (3.7)-s välja toodud. Vajaminevad potentsiaalid saab kindlaks teha kas eksperimentaalsete andmete või kvantmehaaniliste arvutuste tulemuse sobitamisel analüütilise

kõveraga. Sideme ning valentsnurga potentsiaale kirjeldatakse reeglina harmoonilise ostsillaatoriga, mis annab energiamiinimumi lähedal võrdlemisi hea lähenduse. Kuna dihedraalnurga potentsiaalid peaksid olema täispöörde suhtes invariantid, on need tihti kombinatsioonid perioodilistest funktsioonidest. Kõige levinumad van der Waalsi interaktsioonide funktsioonid on Lennard-Jonesi (3.8) ning Morse (3.9) potentsiaalid, kus r_0 (tasakaaluline kaugus), ε (potentsiaaliaugu sügavus) ja σ (potentsiaaliaugu „laius“) on sobitavad parameetrid. Kuloniline interaktsioon on oma tavapärasel kujul ning aatomlaengud leitakse kvantmehaaniliste meetoditega.

$$U_{LJ}(r) = \varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]. \quad (3.8)$$

$$U_{Morse}(r) = \varepsilon \left[\left(1 - e^{-\frac{r-r_0}{\sigma}} \right)^2 - 1 \right]. \quad (3.9)$$

Kulonilist ning van der Waalsi interaktsiooni arvutatakse vaid kaugmõjuna, s.t. ainult aatomite vahel, mis ei ole ühendatud sideme, valentsnurga või dihedraalnurgaga, sest vastavad mõjud on juba viimastesse sisse arvestatud.

Klassikaline molekulaardünaamika (MD)

Molekulaardünaamilistes simulatsioonides uuritakse aatomite süsteemi ajalist evolutsiooni integreerides Newtoni liikumisseadusi (3.10) üle diskreetsete ajaintervallide Δt . Selle tulemusena saadakse aatomite asukohtade salvestamisel üle kindla ajaperioodi süsteemi trajektoor. Ergoodsuse hüpoteesi alusel hinnatakse füüsikalisi vaadeldavaid ajalise või ansambli (või mõlema) keskmise alusel, sõltuvalt fenomeni tüübist. Selles kontekstis mõeldakse ansambli all hulka aatomeid, mis on vaadeldava mõistes sarnased.

$$m_i \frac{d}{dt} \vec{r}_i(t) = \vec{F}_i(\vec{r}_i(t)) = \nabla U_{FFi}(\vec{r}(t)), \quad i = 1 \dots N. \quad (3.10)$$

Sarnaselt statistilisele mehaanikale esindavad ansamblid ka tervet süsteemi ja selle parameetreid. Näiteks mikrokanoniline ansambel on nii konstantse osakeste hulgaga kui ka kontrollitud ruumala ning kogue energiaga (NVE). Kuna temperatuuri on eksperimentides lihtsam kontrollida, kui energiat, siis kasutatakse tihemini kanonilist ansamblit (NVT). Lisaks

on ruumala kontrollimine või piiramine tihti keeruline või isegi võimatu, seega on parem lahendus kontrollida rõhku. Sellest tulenevalt kasutatakse kõige tihedamini eksperimentaalsete olude jäljendamiseks isotermilist-isobaarilist ansamblit (NPT).

Temperatuuri ning rõhku kontrollitakse vastavalt kindlate termostaadi- ning barostaadialgoritmidega. Meetodi põhiidee seisneb mingite fiktiivsete välisjõudude lisamises nii, et NVT ja NPT jaotusfunktsioonide kuju oleks kõige täpsemalt jäljendatud. Ruumala konstantsus saavutatakse simulatsioonikastiga, millel on kindlad mõõtmed ning geometria koos perioodiliste ääritingimustega. Perioodilised ääritingimused kopeerivad simulatsioonikasti selle ümber igas ruumimõõtmes nii, et aatomi liikumine simulatsioonikastis kopeeritakse üks-ühele ka nendesse kastidesse [25]. Need on ühed levinumad, sest võimaldavad ära hoida soovimatute pinnaefektide teket ning modelleerida uuritavat süsteemi nii, nagu seda oleks suur kogus. Kuna kaugmõjud sõltuvad kaugusest tugevalt, on neid mõtet arvutada ainult kuni mingi kindla vahekauguseni ehk nii-öelda piirraadiuseni. See muutub eriti oluliseks perioodiliste ääritingimustega, kus on vaja valida piirraadius väiksem kui pool vähimast simulatsioonikasti küljepikkusest vältimaks lõpmatuid tsükleid.

Ajalise evolutsiooni kirjeldamine eeldab numbrilise integraatori kasutamist, et saada võrrandi 3.10 impulssidest koordinaadid. Otseloomulikult sobivad vaid sellised algoritmid, mis toovad sisse vaid väikeseid kõikumisi täpsete tulemuste ümber, mitte ujuvaid tulemusi. Füüsikaliste kaalutluste tõttu on tarvis ka täiendavaid sümmeetriaomadusi. Kuna Newtoni liikumisvõrrandid on ajaliselt pööratavad, peab seda olema ka integraator. Lisaks peab kehtima ka Liouville'i teoreem - integraator peab säilitama faasiruumi ruumala ning peab olema sümplektiline. Viimane on sisuliselt Liouville'i teoreemi üldistus: faasiruumi ruumalad, mis on piiratud kaanoniliste muutujate paaridega, peavad olema jäävad. Verlet-tüüpi integraatorid rahuldavad kõiki neid tingimusi.

Käesolevas töös kasutatakse *leapfrog* Verlet algoritmi. Nimi *leapfrog* ehk „hüppav konn“ tuleneb asjaolust, et kiirused \vec{v} on pool ajaühikut $\frac{1}{2}\Delta t$ nihkes võrreldes koordinaatidega \vec{r} ning jõududega \vec{F} .

Algoritm töötab järgnevalt:

1. kiirustele tehakse „hüpe“, kasutades jõude, mis on kiirustest pool ajaühikut ees

$$\vec{v}\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + \Delta t \frac{\vec{F}(\vec{r}(t))}{m} = \vec{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) \quad (3.11)$$

2. uute kiiruste põhjal tehakse „hüpe“ koordinaatidele

$$\vec{r}(t) + \Delta t \vec{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = \vec{r}(t + \Delta t). \quad (3.12)$$

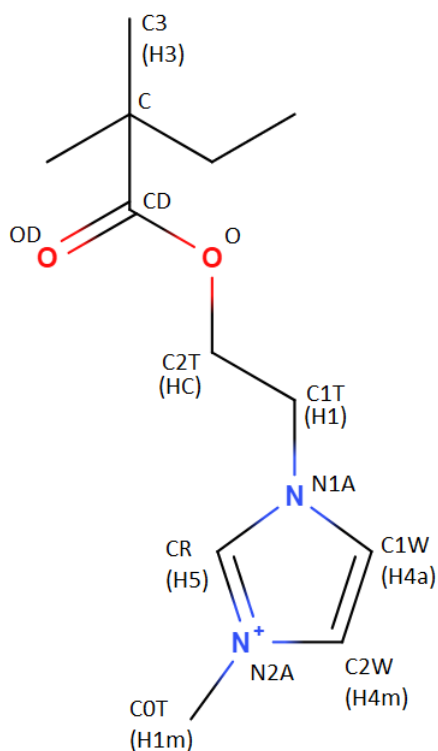
Seda korratakse seni, kuni jõutakse eelnevalt paika pandud lõpitingimuseni, mis on tavaliselt kindel arv ajaühikuid. Füüsikaliste vaadeldavate jaoks, mis vajavad arvutamiseks korraga nii koordinaate kui ka kiirusi, arvutatakse kiirused järgnevalt:

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{v}\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + \vec{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right)}{2}. \quad (3.13)$$

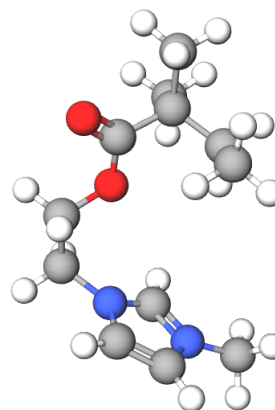
3.2 Uuritav polümeer

Käesolevas töös uuritakse polümeriseeritud ionvedelikust elektrolüüti konfiguratsiooniga polü(1-[2-(metakrüüloöüloksü)-etüül]-3-metüülimidasoolium). Polümeeri monomeer koosneb peaahtelas kahest süsinikust, millest esimese küljes on metüülrühm ning alkuülitud esterrühm. Alkuülahela viimase süsiniku külge kinnitub metüülimidasooli rõngas. Tegemist on polükatioonse polümeeriga, mis tähendab, et peaahtela küljes on positiivse laenguga kõrvalahel ning elektrolüüdis olev liikuvioon on anioon. Lisaks on iga järgnev kõrvalahel eelmisest vastupidisel pool peaahtela suhtes ehk polümeer on sündiotaktiline.

Elektrolüüdis kasutati anioonina bistriflimiidi ehk TFSI-d [18].

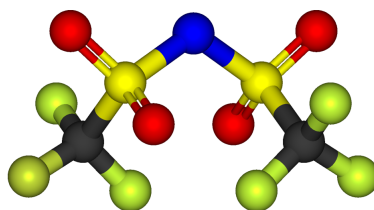


(a) Struktuurvalem koos tähistustega



(b) Monomeeri 3D mudel

Joonis 3.2: Polü(1-[2-(metakrüüloüülüksü)-etüül]-3-metüülimidasoolium)



Joonis 3.3: Bistriflimiid ehk TFSI

3.3 Jõuväli

Kasutatud jõuvälja kuju on toodud valemis (3.14). Kuna alküülmetüülimidasooliumit, TFSI-d ning poümetüülmetakrülaati on varem molekulaardünaamikaga simuleeritud [18, 19, 22, 23], on enamus jõuvälja kombineeritud nendes simulatsioonides kasutatud jõuväljade põhjal. Eelmainitud jõuvälju saab kombineerida, sest need on loodud sama eeskirja järgides (OPLS [26]). Lisaks olemasolevatele oli vaja leida jõuvälja parameetrid ühe sideme, kahe valentsnurga ning kuue dihedraalnurga jaoks.

$$U_{FF} = U_{\text{sideme_venimine}} + U_{\text{nurga_pändumine}} + U_{\text{torsioon}} + U_{VDW} + U_{\text{Coulomb}} \quad (3.14)$$

3.3.1 Puuduvate potentsiaalide arvutused

Puuduvate potentsiaalide arvutamiseks kasutati hübriidfunktsionaali B3LYP [27] ning baasi 6-31+G(d,p) [17, 18, 23, 28]. Arvutused tehti tarkvaraga *Gaussian 09* [29]. Selleks, et arvutustega olemasolevate vahendite piires püsida (UT HPC Rocket klaster), tehti arvutused vähima võimaliku süsteemi kirjeldava molekuli peal, mis oli kummaltki poolt piiratud $-CH_3$ -ga. Joonisel 3.2a on kõikide aatomite tähistused, sealhulgas nende, mis olid arvutamist vajavate potentsiaalide koosseisus. Esmalt optimeeriti geomeetria energia miinimumini, mille järel skanneeriti potentsiaalse energia pinda (PES) $2,5^\circ$ kaupa, lastes igal sammul kogu ülejäänud geomeetria lõdvestuda, s.t. tehti geomeetria optimeerimine nii, et uuritav parameeter hoiti kindla väärtuse juures. Sidemepikkuse ning valentsnurga potentsiaali sai lähendada harmoonilise võnkumisega ning dihedraalnurga potentsiaale lähendati OPLS torsioonifunktsiooniga [30] ning funktsiooniga

$$U(\phi) = A_0 + \sum_{i=1}^3 (A_{2i-1} \cos(i \cdot \phi) + A_{2i} \sin(i \cdot \phi)). \quad (3.15)$$

3.4 Algkonfiguratsioonid

Simulatsioonide tegemiseks genereeriti simulatsioonikasti polümeer 66708 aatomi (molekulmass $448530 \text{ g mol}^{-1}$) ning 2300 TFSI aniooniga, kasutades programmi *mcgen* [31]. Sidemepikkuste ning valentsnurdade tasakaaluväärtused valiti jõuvälja väärtuste põhjal. Dihedraalnurdade väärtused genereeriti juhuslikult. Algkonfiguratsiooni jaoks genereeriti 12 konfiguratsiooni juhuarvude generaatori erinevate iduväärtuste juures, mille järel valiti lõpptulemustest madalaima energiaga konfiguratsioon. Päril polümeeride (rohkem kui 1 molekul) keskkonna matkimiseks kasutati perioodilisi ääritingimusi.

3.5 MD arvutused

Kõikide MD arvutuste jaoks kasutati tarkvarapaketti DL_POLY_4 [32]. Integraatorina kasutati *leapfrog* Verlet algoritmi [30] $0,5 \text{ fs}$ ajasammuga. Trajektoori salvestamine toimus iga 1000 ajasammu, ehk $0,5 \text{ ps}$ järel. Simulatsioonikast oli kuubikujuline ning perioodilisi ääritingimusi

rakendati igas dimensioonis. Alguses oli simulatsioonikast küljepikkusega 200 Å. NVT simulatsioonide jaoks kasutati Nosé-Hooveri termostaati ning NPT simulatsioonide jaoks kasutati Nosé-Hooveri termostaati ja barostaati. Relaksatsiooni ajategur termostaadi jaoks oli 0,1 ps ning barostaadi jaoks 0,3 ps.

Esmalt tasakaalustati süsteemi 0,5 ns NVT ansambliga 293 K juures, millele järgnes 0,75 ns NPT simulatsioon 293 K ning 1 atm juures.

3.6 Analüüsimeetodid

3.6.1 Struktuur

Süsteemi struktuuri omadusi saab uurida radiaalse jaotusfunktsiooniga (RDF)

$$g(r)_{1-2} = 4\pi r^2 \rho(r)_{1-2} dr, \quad (3.16)$$

kus $\rho(r)_{1-2}$ on 2. tüüpi aatomite ruumtihedus kaugusel r 1. tüüpi aatomitest. Radiaalne jaotusfunktsioon näitab tõenäosust leida 2. tüüpi aatomit kaugusel r 1. tüüpi aatomist. Üldiselt arvutatakse väärtused keskmistena üle aja ning kõikide vastavat tüüpi aatomite paaride. Integreerimine $g(r)_{1-2}$ üle raadiuse r annab koordinatsiooniarvu funktsiooni 1. ja 2. tüüpi aatomite vahel. Selle abil saab näiteks leida, mitu 2. tüüpi aatomit on 1. tüüpi aatomi lähinaabruses [33].

3.6.2 Dünaamika

Süsteemi dünaamikat saab analüüsida ruutkeskmise hälbeaga ajas

$$MSD(t) = \langle [\Delta \vec{r}(t)]^2 \rangle = \langle [\vec{r}(t) - \vec{r}(0)]^2 \rangle, \quad (3.17)$$

kus $\vec{r}(t)$ on vastava aatomi kohavektor ning keskmistamine toimub üle vastava aatomitüübi ja aja. Ruutkeskmisest hälbest saab leida enesedifusiooni koefitsiendi $D(t)$

$$D(t) = \frac{1}{2n} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{MSD(t)}{t}, \quad (3.18)$$

kus n on süsteemi ruumi dimensioonide arv. Käesolevas töös uuritakse kolmedimensionaalset juhtu, seega $n = 3$ [34].

Kuigi simulatsioone tehakse lõplikes ajaskaalades, on tavaline kasutada võrrandit (3.18), et hinnata suhtelisi difusiivseid omadusi [17].

Kuna $MSD(t)$ on hästi lähendatav sirgega, taandub enesedifusiooni koefitsiendi leidmine suuresti $MSD(t)$ tõusu leidmisele.

Molekulaardünaamiliste simulatsioonide jaoks arvutatakseioonjuhtivust Einsteini relatsiooniga

$$\lambda = \alpha \frac{e^2}{Vk_B T} (n_+ D_+ + n_- D_-), \quad (3.19)$$

kus e on elementaarlaeng, V simulatsioonikasti ruumala, k_B Boltzmanni konstant, T temperatuur, n_+ ja n_- kationide ja anioonide arvud, D_+ kationide enesedifusiooni koefitsient, D_- anioonide enesedifusiooni koefitsient ning α on mittekorreleeruva ioonliikuvuse määr, mis leitakse kogulaengukandjate ja enesedifusiooni laengukandjate liikuvuste suhtena [17].

Peatükk 4

Tulemused ning arutelu

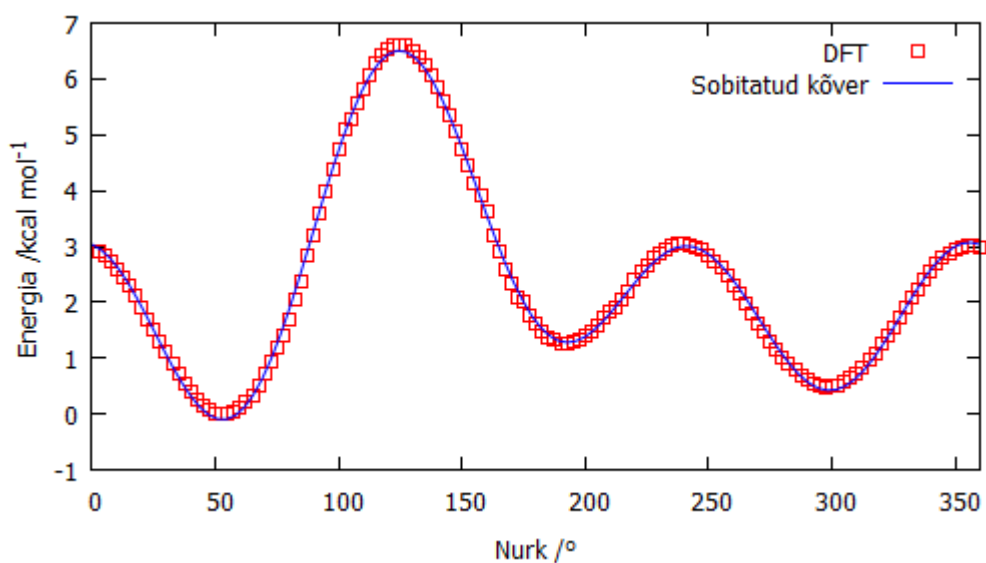
4.1 Jõuväli

Tihedusfunktsionaali meetodiga leitud puuduolevad jõuväljaparaameetrid on tabelites 4.1 ning 4.2. Näide arvutustulemuste sobitamisest kõveraga on joonisel 4.1 ning kõikide parameetrite sobituskõverad on lisa B osas B.1. Dihedraalidest lähendati OPLS torsioonifunktsiooniga [30] C-CD-O-C2T, OD-CD-O-C2T, CD-O-C2T-C1T, O-C2T-C1T-N1A ning funktsiooniga (3.15) CD-O-C2T-HC, O-C2T-C1T-H1 (aatomite tähised on toodud joonisel 3.2a).

Tulemused on ootuspärased - dihedraalnurga potentsiaalse energia pind on perioodiline üle 360° ning dihedraalid, mis jagavad omavahel kahte keskmist aatomit erinevad teineteisest vaid faasi võrra.

Tabel 4.1: Side ning valentsnurgad

Tüüp	Jõukonstant /kcal mol ⁻¹	Võrdlusväärus
O-C2T	685,9730	1,445 Å
CD-O-C2T	180,5543	117,66°
O-C2T-C1T	187,0464	106,44°
O-C2T-HC	118,5126	109,50°



Joonis 4.1: Näide dihedraalnurga sobitamisest, O-C2T-C1T-H1

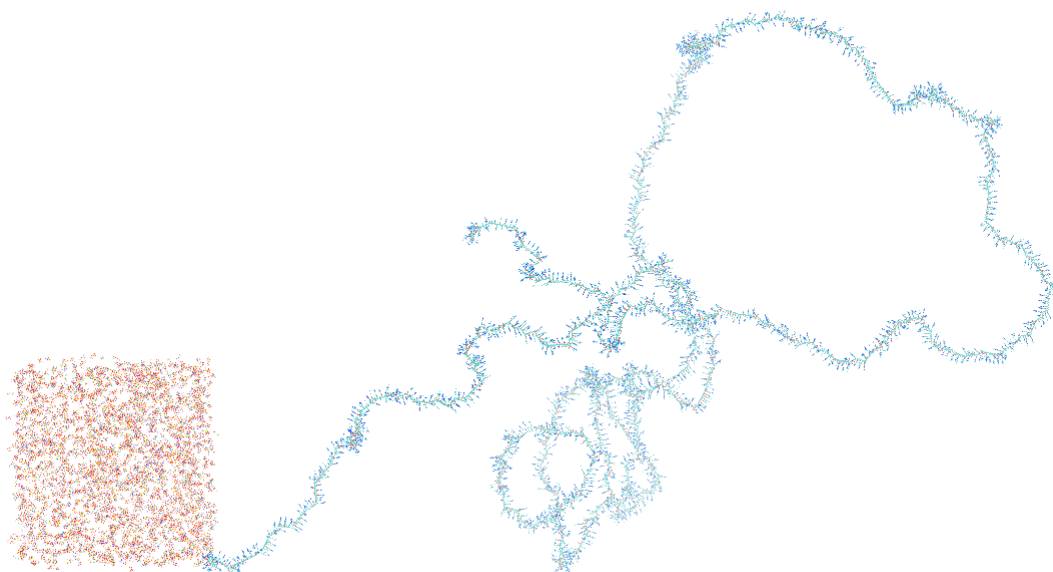
Tabel 4.2: Dihedraalnurgad

Tüüp	A_0 /kcal mol ⁻¹	A_1 /kcal mol ⁻¹	A_2 /kcal mol ⁻¹	A_3 /kcal mol ⁻¹
C-CD-O-C2T	0	11,7644	7,1242	0,7536
OD-CD-O-C2T	12,6064	-12,0907	6,8541	-0,5217
CD-O-C2T-C1T	0,4008	4,3944	-2,9449	1,5916
O-C2T-C1T-N1A	0,4473	2,6528	-2,0677	3,422
CD-O-C2T-HC	1,7712	-0,8117	1,9028	-0,7134
O-C2T-C1T-H1	2,4328	-1,0377	0,8809	-0,0881
Tüüp	A_4 /kcal mol ⁻¹	A_5 /kcal mol ⁻¹	A_6 /kcal mol ⁻¹	
CD-O-C2T-HC	-1,2411	0,8855	0,0517	
O-C2T-C1T-H1	-1,1023	1,7278	0,0949	

4.2 Struktuurianalüüs

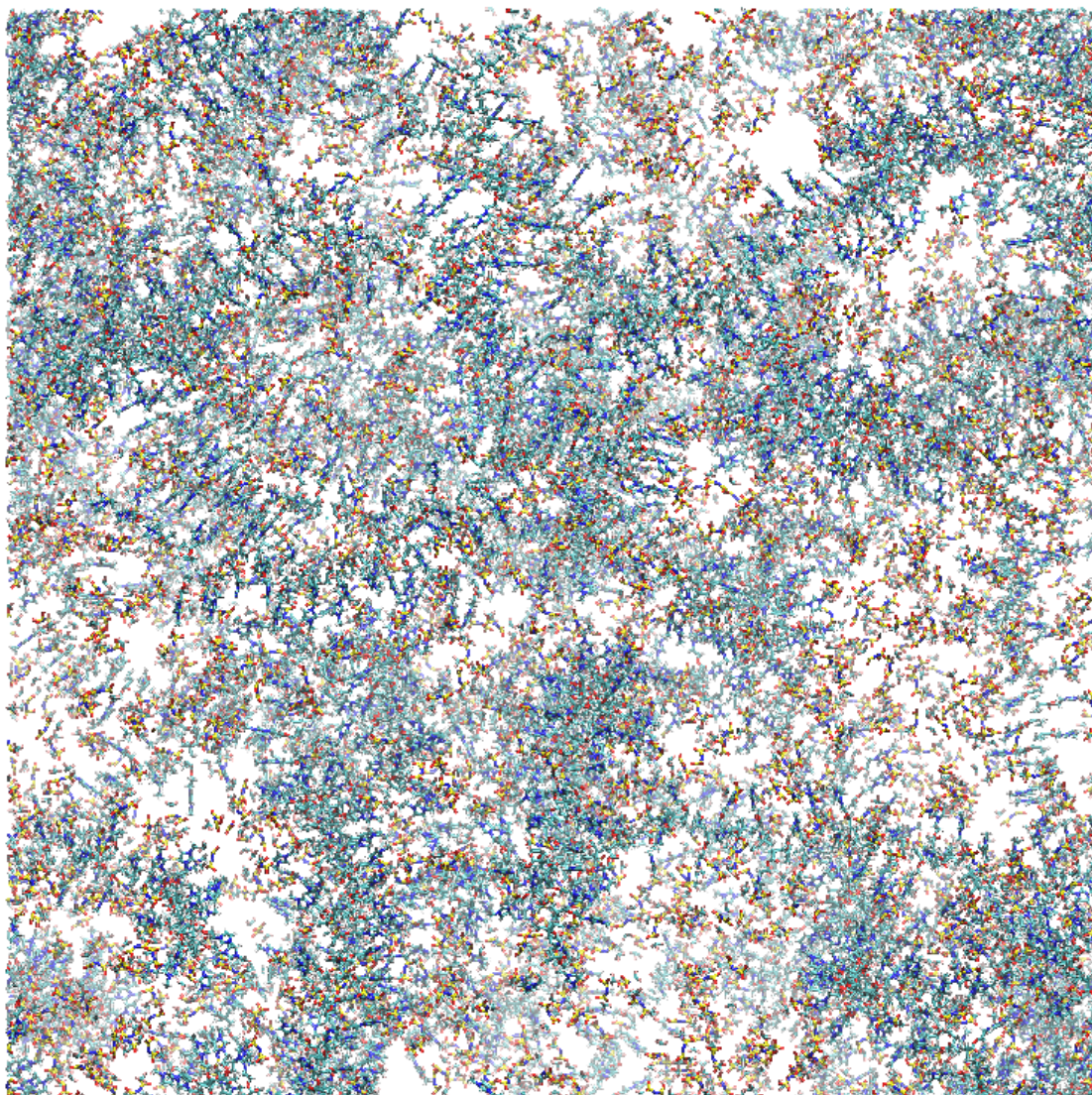
4.2.1 Süsteemi ajaline areng

Programmiga *mcgen* genereeritud süsteemi algkonfiguratsioon on toodud joonisel 4.2. Joonisel on näha simulatsioonikasti, kus on kõik TFSI anioonid, kuid genereeritud polümeer on jäetud genereerimise järgselt kasti tagasi pakkimata, et kasutaja saaks kergemini kontrollida genereerimise tulemust. Samas arvestab genereeritud polümeer täielikult perioodilisi ääritingimusi ja kõiki kasti olevaid aatomeid.



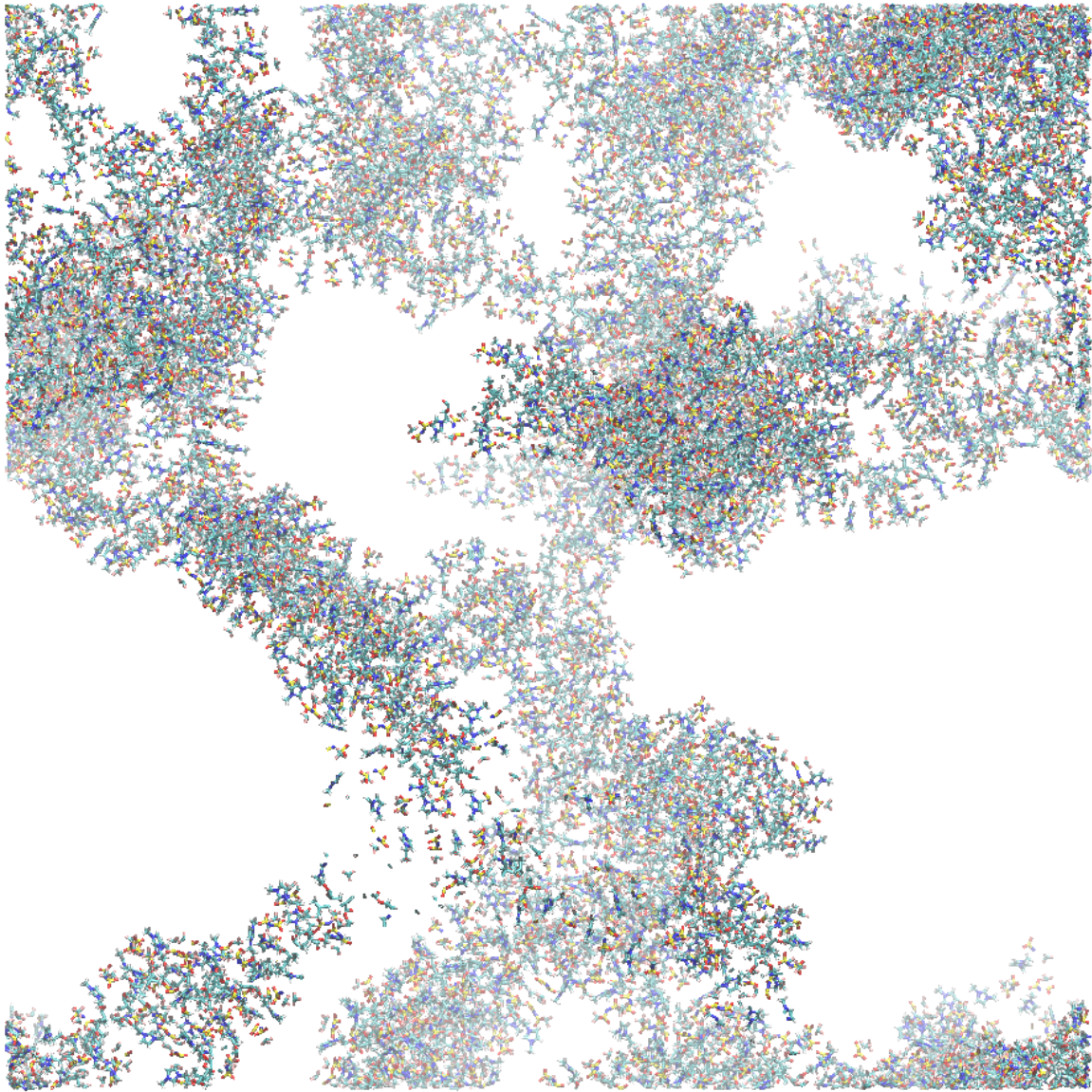
Joonis 4.2: Süsteem vahetult pärast geomeetria genereerimist

Süsteemi konfiguratsioon enne NVT simulatsiooni algust on joonisel 4.3, mis on sisuliselt sama konfiguratsioon, mis joonisel 4.2, kuid nüüd on ka polümeer pakitud simulatsioonikasti. Siit tuleneb ka põhjus, miks polümeer ja anioonid genereeriti süsteemi normaalsele tihedusele vastavast kastisuurusest palju suuremasse kasti. Nimelt hõlbustab suurem kast *mcgen*-il ahela genereerimist, vältides tupikuid, millest ei pruugi ka monomeerida „tagasivõtmise“ mehhanism mõistliku aja jooksul välja tulla. Ahelate genereerimine võttis aega vahemikus 20 kuni 30 päeva.



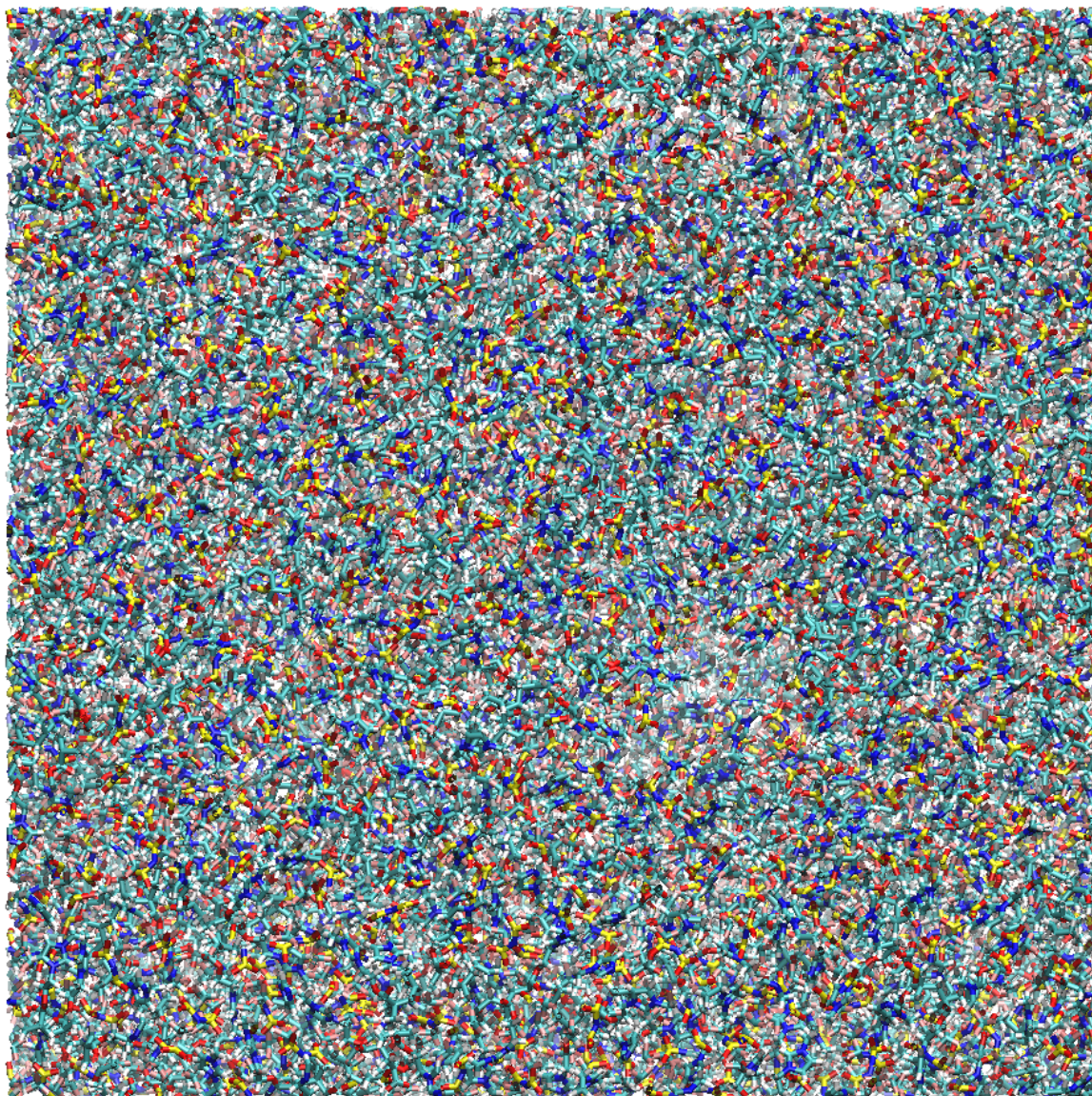
Joonis 4.3: Süsteem vahetult enne MD simulatsioonide algust

Konfiguratsioon pärast NVT simulatsiooni lõppu on toodud joonisel 4.4. Sellel on süsteem jõudnud relakseerunud olekusse, kus anioonid on kogunenud kationide juurde. Struktuuris esineb palju tühja ruumi, sest simulatsioon toimus konstantsel ruumalal. See on üks esimesi märke sellest, et kasutatav jõuväli toimib, sest liiga „lõdva“ jõuvälja korral oleks antud hetkel aatomite jaotus kasti ühtlasem.



Joonis 4.4: Süsteem vahetult pärast NVT simulatsiooni lõppu

Joonisel 4.5 on toodud süsteemi lõppkonfiguratsioon pärast NPT ehk kõigi simulatsioonide lõppu. Süsteem on palju tihedamalt kokku pakitud, kui joonisel 4.4, et jõuda konstantse osakeste arvu, konstantse rõhu ning konstantse temperatuuri puhul süsteemi energia miinimumini. Simulatsioonide lõpuks on kasti külje pikkus 106 \AA ning tihedus $1,528 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$.



Joonis 4.5: Süsteem vahetult pärast NPT simulatsiooni lõppu

4.2.2 Käesolevas töös leitud jõuvälja parameetrite kontroll

Tabelis 4.3 on toodud võrdlus tabelites 4.1 ning 4.2 toodud parameetrite väärtustega üle terve NPT simulatsiooni (2300 korduvat ühikut ning 1500 trajektoorisalvestust). Kui võrdlusväärtusi

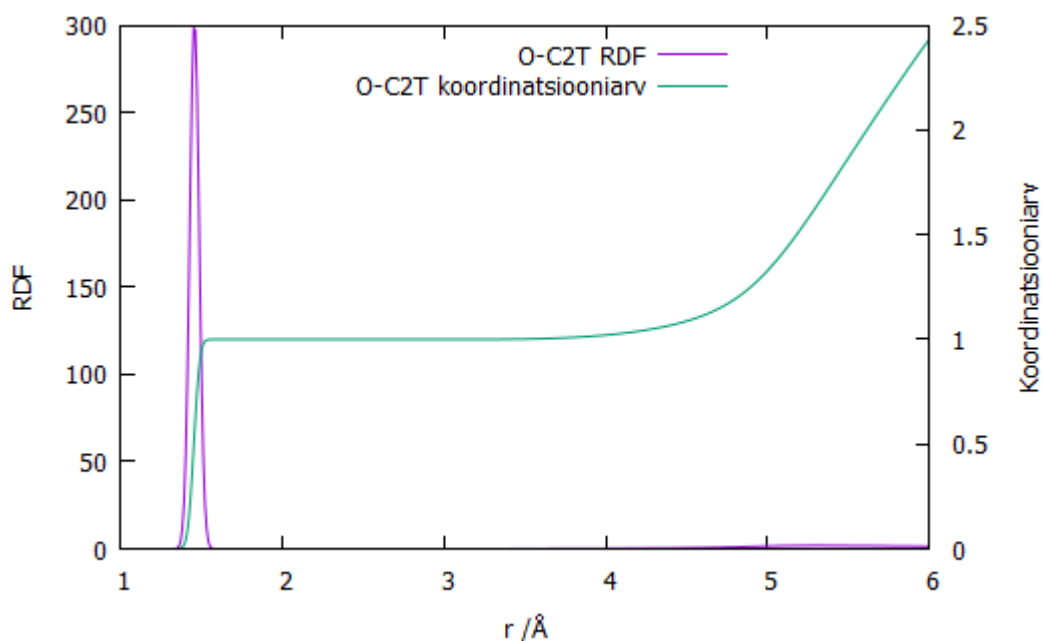
on mitu, oli jõuvälja funktsioonil mitu miinimumi. Sulgudes olevad võrdlusväärtused on lokaalsed miinimumid, mis ei olnud globaalsed miinimumid.

Joonisel 4.6 on näitena toodud sideme O-C2T radiaaljaotusfunktsioon ning joonisel 4.7 nurga CD-O-C2T väärtuste jaotus. Kõikide leitud jõuvälja parameetrite jaotused on lisas B osas B.2.

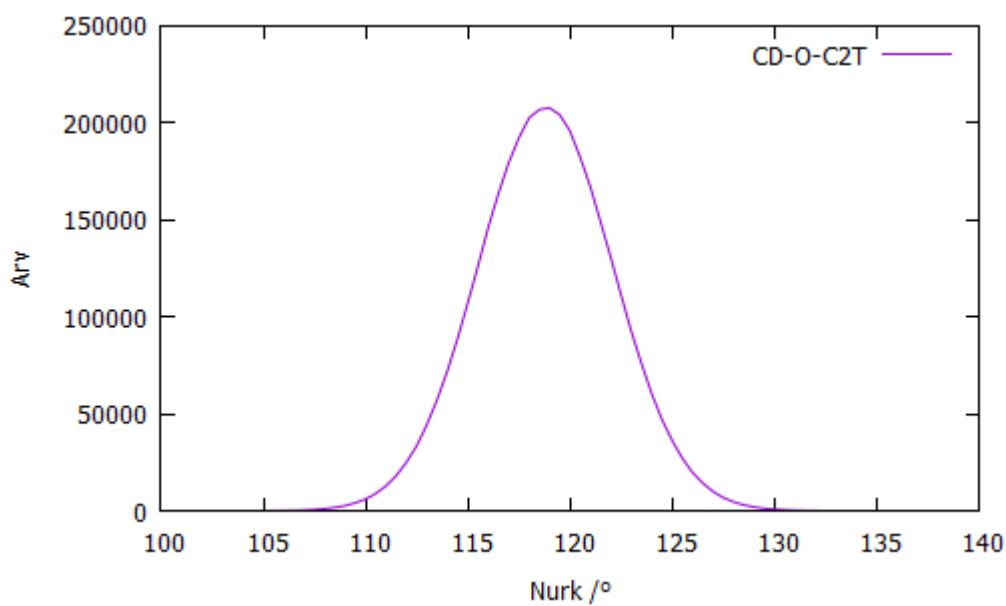
Dihedraalnurkade keskmist väärtust mõjutab oluliselt mitme miinimumi olemasolu. Viimase tõttu langevad erinevate monomeeride sama koha peal olevad dihedraalnurgad erinevatesse miinimumidesse, mille tõttu ongi keskmine väärtus võrdlusväärtustest oluliselt erinev.

Tabel 4.3: Parameetrite kontroll

Tüüp	Võrdlusväärtus	Keskvärtus	Standardhälve
Sidemed			
O-C2T	1,445 Å	1,451 Å	0,029 Å
Nurgad			
CD-O-C2T	117,66°	119,06°	3,31°
O-C2T-C1T	106,44°	107,33°	3,33°
O-C2T-HC	109,50°	109,76°	3,71°
Dihedraalnurgad			
C-CD-O-C2T	180,0° (0,0°)	195,961°	
OD-CD-O-C2T	0,0° (180,0°)	276,455°	
CD-O-C2T-C1T	180,0°	167,994°	
O-C2T-C1T-N1A	70,0°; 180,0°; 290,0°	169,980°	
CD-O-C2T-HC	35,0°; 205,0°; 298,0°	181,032°	
O-C2T-C1T-H1	53,0°; 193,0°; 300,0°	182,044°	



Joonis 4.6: Sideme O-C2T radiaalne jaotusfunktsioon



Joonis 4.7: Nurga CD-O-C2T väärtuste jaotus

4.2.3 Üldine jõuvälja parameetrite kontroll

Lisas A olevates tabelites A.1, A.2 ning A.3 on toodud kõikide selliste parameetrite, mida ei leitud käesolevas töös, jõuvälja energia miinimumväärtused ehk võrdlusväärtused. Lisaks on

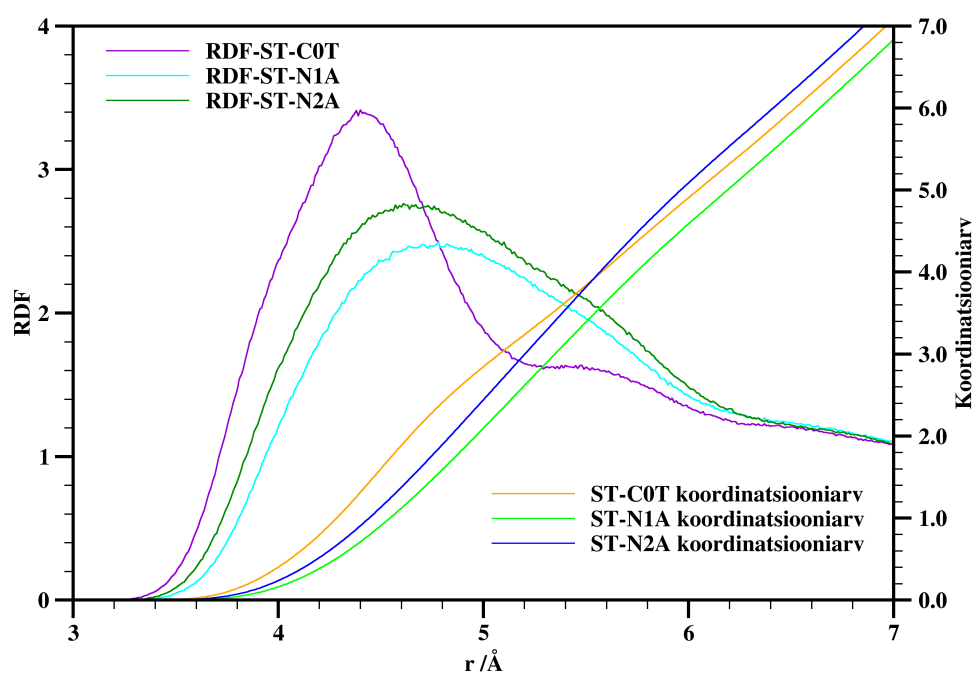
toodud simulatsioonis 1500 trajektoorisalvestuse ning 2300 korduva ühiku samade parameetrite keskmised väärtused ning standardhälbed.

Tabelites toodud väärtustest on näha, et simulatsiooni käigus ei hälbinud parameetrid oluliselt oma võrdlusväärtustest. Dihedraalide puhul on varieeruvus sarnane eelnevas alapeatükis olnuga ning ka tekkimise põhjused samad.

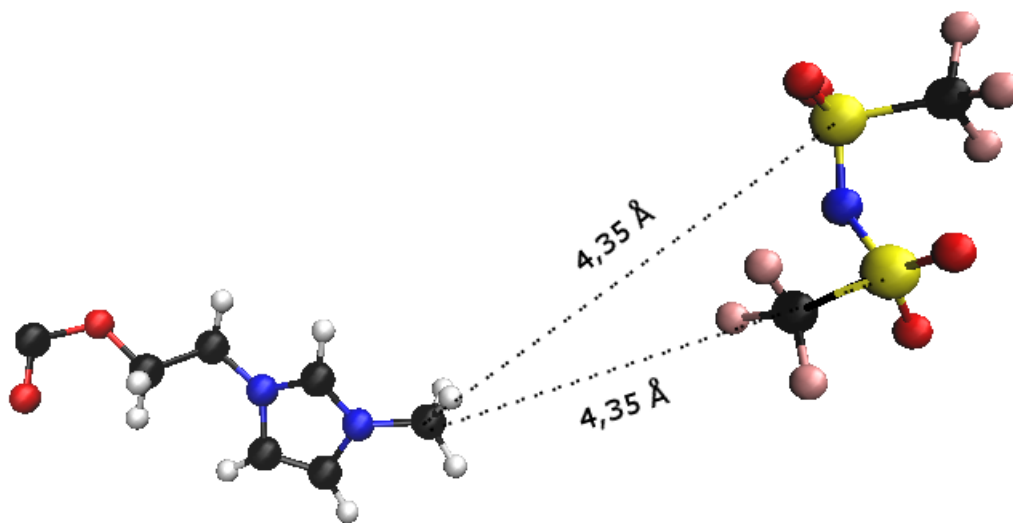
4.2.4 Aniooni interaktsioon katiooniga

Kuna imidasoolirõngas on laeng rõnga peale laiali jaotunud [18, 23], võib anioon selle suhtes asetuda mitut erinevat moodi, näiteks otsa juurde või imidasoolirõnga vahetusse lähedusse kõrvalahelate vahel.

Joonisel 4.8 toodud graafik kujutab aniooni kaugust polümeeri mingitest aatomitest (C0T, N2A, N1A). Selle põhjal on anioon kõige lähedamal just kõrvalahela otsmisele süsinikule, seetõttu ei asu anioonid mitte kõrvalahelate vahel, vaid otste juures. Näide sellest on toodud joonisel 4.9.



Joonis 4.8: TFSI väävli RDF erinevate polümeeri osadega

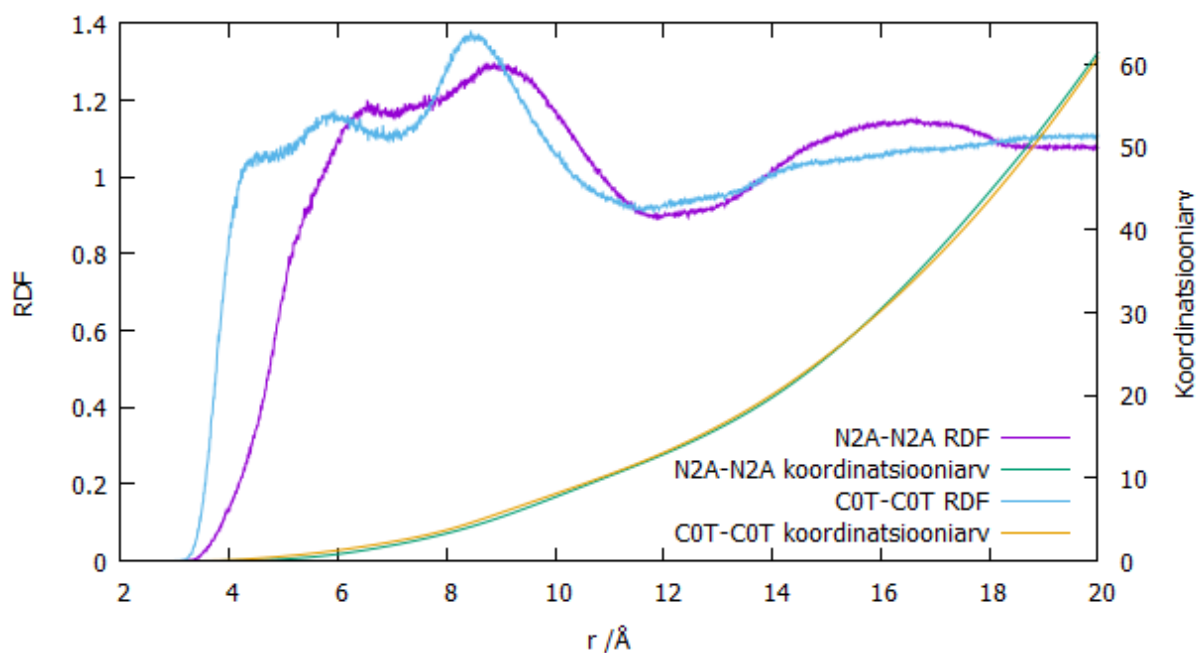


Joonis 4.9: Näide ühest kõrvalahelast ning anioonist

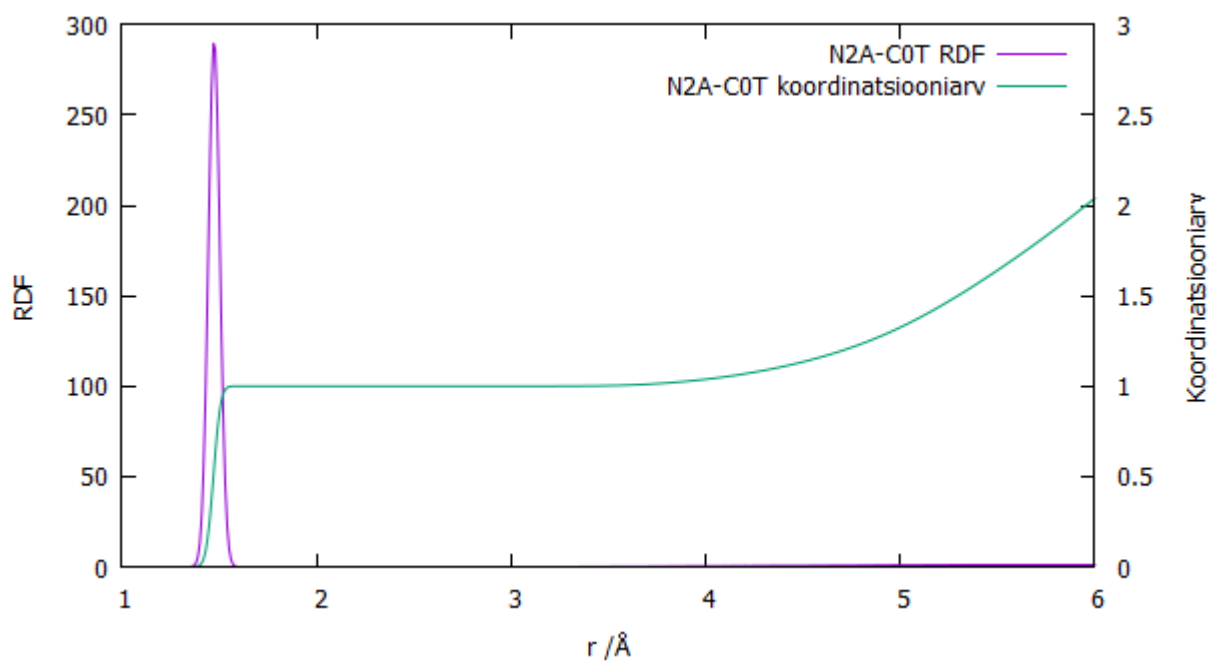
4.2.5 Katioonide omavaheline interaktsioon

Aniooni liikuvuse seisukohalt on oluline, et polümeerahela katioonsed kõrvalahelad ei oleks omavahel liiga lähedal, sest viimane tõkestaks potentsiaalselt aniooni ligipääsu katioonile.

Graafikul 4.10 on näha, et polümeeri kõrvalahela katioonsed otsad ei ole üksteisele väga lähedal, mistõttu ei ole aniooni ligipääs blokeeritud. Graafikul 4.11 on kujutatud sideme radiaalset jaotusfunktsiooni näitamaks, et joonisel 4.10 on tõepoolest kujutatud olukorda, kus valitud aatomid ei ole teineteisele piisavalt lähedal.



Joonis 4.10: Katiooni otsmise lämmastiku ning süsiniku RDF iseendaga

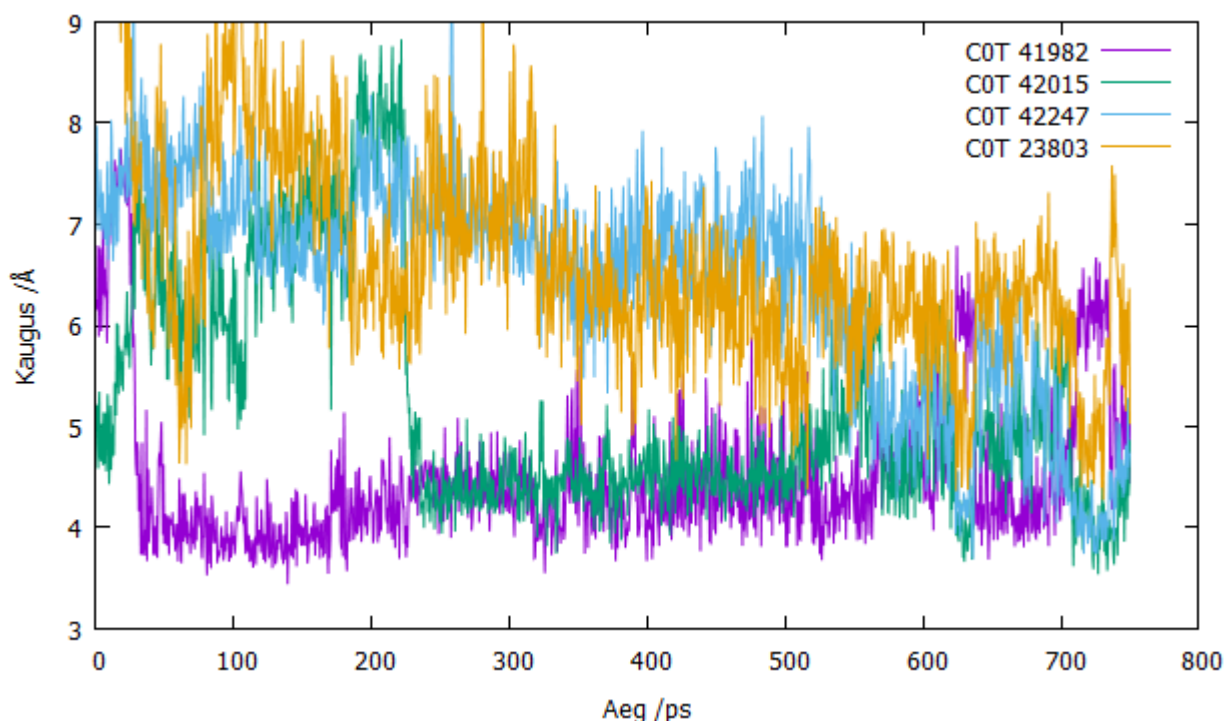


Joonis 4.11: Sideme N2A-C0T radiaaljaotusfunktsioon

4.3 Dünaamika

4.3.1 Anioonide liikumine

Joonisel 4.12 on toodud TFSI väävli indeksiga 67028 kaugus sellele anioonile lähemal asuvatest kõrvalahela otsmiste süsinike aatomitest. Simulatsiooni alguses seondub TFSI anioon, mille koosseisus antud väävel on, kahe katiooniga ning liikumist ühe katiooni juurest teise juurde praktiliselt pole. Simulatsiooni lõpupoole aga liigub anioon korduvalt süsiniku 23803 juurde ning tagasi esialgsete katioonide juurde, millest järeldub, et süsteemis toimub ionide liikumine üksteise suhtes.



Joonis 4.12: TFSI väävli 67028 kaugused lähimatest kõrvalahela süsinikest COT

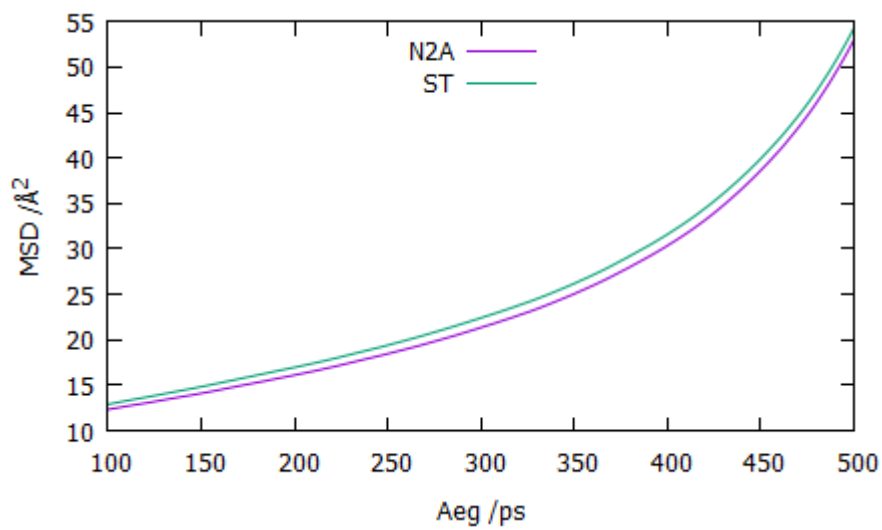
4.3.2 Enesedifusioonikoefitsiendid

Süsteemi enesedifusiooni hinnati aniooni korral väävli järgi ning polümeeri korral välimise lämmastikuaatomi järgi. Ruutkeskmised hälbed, mille alusel hindamine toimus, on toodud joonisel 4.13. Arvutamist alustame 100 ps ehk 200. ajasammu juures, sest siis on süsteem jõudnud tasakaaluolekusse. Seega on enesedifusioonikoefitsiendid arvatud MSD graafikult vahemikus 100 ps kuni 400 ps. Väävli enesedifusioonikoefitsient on

$$D_{S-} = 0,0584 \text{ \AA}^2 \text{ ps}^{-1} \quad (4.1)$$

ning lämmastiku oma

$$D_{N+} = 0,0562 \text{ \AA}^2 \text{ ps}^{-1}. \quad (4.2)$$



Joonis 4.13: TFSI väavli ning polümeeri välimise lämmastiku MSD

4.3.3 Ioonjuhtivus

Eelnevalt arvatatud enesedifusioonikoefitsientide ning $\alpha = 0.58$ [17] alusel saadud süsteemi ioonjuhtivus on

$$\lambda = 3,95 \text{ S m}^{-1} = 3,95 \cdot 10^4 \text{ \mu S cm}^{-1}, \quad (4.3)$$

mis erineb märgatavalt lähedase temperatuuri ning kontsentratsiooni juures eksperimentaalselt mõõdetud tulemusest [35]

$$\lambda = 29 \text{ \mu S cm}^{-1}. \quad (4.4)$$

Oluline on aga täheldada, et eksperimendis [35] oli aniooniks BF_4 , mitte TFSI. Need kaks aniooni erinevad teineteisest palju nii suuruse kui ka massi poolest, mis võivad olla erinevuse peamiseks põhjustajaks. Lisaks oli valitudioonjuhtivuse määr samuti võetud sarnase ühendi kohta, kuna täpne vaste puudus.

Polü(1-[2-(metakrüüloöüloksü)-etüül]-3-metüülimidasoolium)-i jõuvälja parametrizeerimine

Markus Loide

Kokkuvõte

Käesoleva töö eesmärgiks oli parametrizeerida polümeriseeritud ioonvedeliku polü(1-[2-(metakrüüloöüloksü)-etüül]-3-metüülimidasoolium)-i tervikliku jõuvälja parametrizeerimine ning valideerimine. Parametrizeerimiseks kasutati tihedusfunktsionaali teooria meetodit, mis on selle otstarbe jaoks laialdaselt kasutatud kvantmehaaniline meetod. Saadud potentsiaalse energia pinna funktsioone ehk jõuvälja valideeriti molekulaardünaamikaga.

Parametrizeerimisel kasutati kvantmehaanilisteks arvutusteks vähimat süsteemi korduvat elementi ning kvantarvutused tehti tarkvaraga *Gaussian 09*. Viimases kasutati hübriidfunktsionaali B3LYP ning baasi 6-31+G(d,p). Valideerimiseks genereeriti esmalt Monte-Carlo meetodi põhimõttel algkonfiguratsioonid, millest valiti vähima energiaga süsteem. Seejärel simuleeriti süsteemi 0,5 ns NVT ansambliga, lastes süsteemil täielikult relakseeruda. Viimaks tehti 0,75 ns molekulaardünaamiline simulatsioon NPT ansambliga, pärast mida valideeriti jõuväli simulatsiooniandmete alusel.

Validatsioon koosnes kahest osast - struktuurianalüüsist ning dünaamika analüüsist. Esimene seisnes käesolevas töös leitud parameetrite kontrollimises, kõikide muude jõuvälja parameetrite kontrollimises, anioonide ning kationide vahelise interaktsiooni ning kationide omavahelise interaktsiooni uurimises. Teine seisnes anioonide liikuvuse kindlaks tegemises ning selle põhjal süsteemiioonjuhtivuse hindamises.

Validatsiooni käigus kontrollitud jõuvälja parameetrid olid võrdlemisi lähedased kontrollväärtustele, lisaks ei sattunud polümeeri kõrvalahelate otsad üksteisele liiga lähedale ning anioonid asetustid kõrvalahelate otste lähedusse. Kuna anioonid liikusid kationide vahel, sai hinnata ka ioonjuhtivust, mis oli aga oodatust suurem. Viimast saab põhjendada asjaoluga, et anioon oli teine, kui eksperimentaalsetes tulemustes ning ka ioonliikuvuse määr oli valitud lähedaste ühendite järgi.

Käesoleva töö tulemusena saadi terviklik jõuväli, mida on edasi võimalik kasutada teiste sarnase struktuuriga polümeriseeritud ioonvedelike uurimiseks arvutisimulatsioonidega.

Parametrising the force field of poly(1-[2-(methacryloyloxy)-ethyl]- 3-methylimidazolium)

Markus Loide

Summary

The aim of this study was to parametrise and validate the force field of poly(1-[2-(methacryloyloxy)-ethyl]- 3-methylimidazolium), a polymerised ionic liquid. For parametrising the force field, the density functional theory method was used - a quantum mechanical method commonly used for this end. The resulting potential energy surface functions or force field were validated with molecular dynamics.

For parametrising the force field, the minimum viable system was used for quantum mechanical calculations. The calculations were done using the *Gaussian 09* software and for this the hybrid functional B3LYP was used along the basis set 6-31+G(d,p). For validation, initial configurations using the Monte-Carlo method were generated, of which the system with the minimum energy was chosen. After generating, the system was simulated in MD with the NVT ensemble for 0,5 ns to relax the structure completely. Finally, a simulation in MD with the NPT ensemble for 0,75 ns was carried out, the data of which was used to validate the force field.

The validation was done in two parts - structural analysis and dynamics analysis. The former involved comparing the parameters calculated in this study to their values in the NPT simulation, as well as doing the same for all other parts of the force field. In addition, the interactions between the anions and cations was analysed alongside the interactions between cations themselves. The dynamics analysis involved determining if the anions are moving between cations and using that to find the self-diffusion coefficients, which were then used to find the ionic conductivity of the system.

The force field parameters checked in the validation were very close to reference values. Furthermore, the sidechains of the polymer were not too close to each other and the anions were placed near the ends of the sidechains. Because the anions also moved between the cations, the ionic conductivity was estimated, which was higher than expected. This can be explained by having a different anion than experimental results as well as having chosen the rate of ionic movement from similar materials.

As a result of this study a complete force field was obtained, which can be used to study other similar polymerised ionic liquids with computer simulations in the future.

Tänuavaldused

Täna oma juhendajat Heiki Kasemäge UNIXi ning arvutiklastritega töötamise oskuste edasiandmise eest. Lisaks Arko Kesküla tema abi eest simuleeritava süsteemi ülesseadmisel ning Kaija Põhako-Eskot tema abi eest eksperimentaalsete tulemuste saamisel ning samuti simuleeritava süsteemi ülesseadmisel. Viimaks täna Tarmo Tamme tema abi eest kvantkeemiliste simulatsioonide tegemisel.

Markus Loide

Kirjandus

- [1] Björn Nykvist and Måns Nilsson. Rapidly falling costs of battery packs for electric vehicles. *Nature Climate Change*, 5(4):329–332, 2015. doi: 10.1038/nclimate2564.
- [2] Xing Luo, Jihong Wang, Mark Dooner, and Jonathan Clarke. Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation. *Applied Energy*, 137:511–536, 2015. doi: 10.1016/j.apenergy.2014.09.081.
- [3] Kang Xu. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chemical Reviews*, 104(10):4303–4418, 2004. doi: 10.1021/cr030203g.
- [4] John S. Wilkes, Peter Wasserscheid, and Thomas Welton. *Ionic Liquids in Synthesis*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. doi: 10.1002/9783527621194.
- [5] Hong Chen, Jae-Hong Choi, David Salas-de la Cruz, Karen I. Winey, and Yossef A. Elabd. Polymerized ionic liquids: The effect of random copolymer composition on ion conduction. *Macromolecules*, 42(13):4809–4816, 2009. doi: 10.1021/ma900713e.
- [6] Ellad B. Tadmor and Ronald E. Miller. *Modeling Materials: Continuum, Atomistic and Multiscale Techniques*. Cambridge University Press, Cambridge, 2011.
- [7] Matthew D. Green and Timothy E. Long. Designing imidazole-based ionic liquids and ionic liquid monomers for emerging technologies. *Polymer Reviews*, 49(4):291–314, 2009. doi: 10.1080/15583720903288914.
- [8] Fan Liu, Yida Deng, Xiaopeng Han, Wenbin Hu, and Cheng Zhong. Electrodeposition of metals and alloys from ionic liquids. *Journal of Alloys and Compounds*, 654:163–170, 2016. doi: 10.1016/j.jallcom.2015.09.137.
- [9] Michel Armand, Frank Endres, Douglas R. MacFarlane, Hiroyuki Ohno, and Bruno Scrosati. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. *Nature Materials*, 8(8):621–629, 2009. doi: 10.1038/nmat2448.

- [10] Jianbin Tang, Weilin Sun, Huadong Tang, Maciej Radosz, and Youqing Shen. Enhanced CO₂ absorption of poly(ionic liquid)s. *Macromolecules*, 38(6):2037–2039, 2005. doi: 10.1021/ma047574z.
- [11] Rebeca Marcilla, M. Lucia Curri, P. Davide Cozzoli, M. Teresa Martínez, Iraida Loinaz, Hans Grande, Jose A. Pomposo, and David Mecerreyes. Nano-objects on a round trip from water to organics in a polymeric ionic liquid vehicle. *Small*, 2(4):507–512, 2006. doi: 10.1002/smll.200500373.
- [12] Tae Young Kim, Tae Hee Lee, Jong Eun Kim, Rajeswari M. Kasi, Chong S. P. Sung, and Kwang S. Suh. Organic solvent dispersion of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) with the use of polymeric ionic liquid. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 46(20):6872–6879, 2008. doi: 10.1002/pola.22997.
- [13] E. Smela. Conjugated polymer actuators for biomedical applications. *Advanced Materials*, 15(6):481–494, 2003. doi: 10.1002/adma.200390113.
- [14] Masahiro Yoshizawa and Hiroyuki Ohno. Molecular brush having molten salt domain for fast ion conduction. *Chemistry Letters*, 28(9):889–890, 1999. doi: 10.1246/cl.1999.889.
- [15] Omar Green, Simonida Grubjesic, Sungwon Lee, and Millicent A. Firestone. The design of polymeric ionic liquids for the preparation of functional materials. *Polymer Reviews*, 49(4):339–360, 2009. doi: 10.1080/15583720903291116.
- [16] Sang Uck Lee, Jaehoon Jung, and Young-Kyu Han. Molecular dynamics study of the ionic conductivity of 1-n-butyl-3-methylimidazolium salts as ionic liquids. *Chemical Physics Letters*, 406(4-6):332–340, 2005. doi: 10.1016/j.cplett.2005.02.109.
- [17] Oleg Borodin. Polarizable force field development and molecular dynamics simulations of ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(33):11463–11478, 2009. doi: 10.1021/jp905220k.
- [18] José N. Canongia Lopes and Agílio A. H. Pádua. Molecular force field for ionic liquids composed of triflate or bistriflylimide anions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(43):16893–16898, 2004. doi: 10.1021/jp0476545.
- [19] Chunxia Chen, Janna K. Maranas, and Victoria García-Sakai. Local dynamics of syndiotactic poly(methyl methacrylate) using molecular dynamics simulation. *Macromolecules*, 39(26):9630–9640, 2006. doi: 10.1021/ma0610562.
- [20] Matthew D. Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2nd edition, 2007.

- [21] Hiroyuki Ohno. Design of ion conductive polymers based on ionic liquids. *Macromolecular Symposia*, 249-250(1):551–556, 2007. doi: 10.1002/masy.200750435.
- [22] José N. Canongia Lopes, Johnny Deschamps, and Agílio A. H. Pádua. Modeling ionic liquids using a systematic all-atom force field. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(6):2038–2047, 2004. doi: 10.1021/jp0362133.
- [23] Zhiping Liu, Shiping Huang, and Wenchuan Wang. A refined force field for molecular simulation of imidazolium-based ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(34):12978–12989, 2004. doi: 10.1021/jp048369o.
- [24] Joseph Marie Thijssen. *Computational Physics*. Cambridge University Press, Cambridge, 1999.
- [25] D. J. Tildesley and M. P. Allen. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [26] William L. Jorgensen, David Š. Maxwell, and Julian Tirado-Rives. Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 118(45):11225–11236, 1996. doi: 10.1021/ja9621760.
- [27] Axel D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. the role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7):5648–5652, 1993. doi: 10.1063/1.464913.
- [28] Timothy I. Morrow and Edward J. Maginn. Molecular dynamics study of the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(49):12807–12813, 2002. doi: 10.1021/jp0267003.
- [29] H. B. Schlegel G. E. Scuseria M. A. Robb J. R. Cheeseman G. Scalmani V. Barone B. Mennucci G. A. Petersson H. Nakatsuji M. Caricato X. Li H. P. Hratchian A. F. Izmaylov J. Bloino G. Zheng J. L. Sonnenberg M. Hada M. Ehara K. Toyota R. Fukuda J. Hasegawa M. Ishida T. Nakajima Y. Honda O. Kitao H. Nakai T. Vreven J. A. Montgomery Jr. J. E. Peralta F. Ogliaro M. Bearpark J. J. Heyd E. Brothers K. N. Kudin V. N. Staroverov T. Keith R. Kobayashi J. Normand K. Raghavachari A. Rendell J. C. Burant S. S. Iyengar J. Tomasi M. Cossi N. Rega J. M. Millam M. Klene J. E. Knox J. B. Cross V. Bakken C. Adamo J. Jaramillo R. Gomperts R. E. Stratmann O. Yazyev A. J. Austin R. Cammi C. Pomelli J. W. Ochterski R. L. Martin K. Morokuma V. G. Zakrzewski G. A. Voth P. Salvador J. J. Dannenberg S. Dapprich A. D. Daniels O. Farkas J. B. Foresman J. V. Ortiz J. Cioslowski M. J. Frisch, G. W. Trucks and D. J. Fox. Gaussian 09, Revision B.01, 2010. Gaussian, Inc.

- [30] I. T. Todorov and W. Smith. *THE DL POLY 4 USER MANUAL*, 2016.
- [31] Endel Soolo, Jaanus Karo, Heiki Kasemägi, Maarja Kruusmaa, and Alvo Aabloo. Application of the monte carlo method for creation of initial models of EAP molecules for molecular dynamics simulation. In Yoseph Bar-Cohen, editor, *Smart Structures and Materials 2006: Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD)*. SPIE, mar 2006. doi: 10.1117/12.658664.
- [32] Ilian T. Todorov, William Smith, Kostya Trachenko, and Martin T. Dove. DL_POLY_3: new dimensions in molecular dynamics simulations via massive parallelism. *Journal of Materials Chemistry*, 16(20):1911, 2006. doi: 10.1039/b517931a.
- [33] David Chandler. *Introduction to Modern Statistical Mechanics*. Oxford University Press, 1987.
- [34] Furi Ercolessi. A molecular dynamics primer, 1997. Spring College in Computational Physics, ICTP, Trieste.
- [35] Kaija Põhako-Esko, Martin Timusk, Kristjan Saal, Rünno Lõhmus, Ilmar Kink, and Uno Mäeorg. Increased conductivity of polymerized ionic liquids through the use of a nonpolymerizable ionic liquid additive. *Journal of Materials Research*, 28(22): 3086–3093, 2013. doi: 10.1557/jmr.2013.330.

Lisa A

Jõuvälja parameetrite kontroll

Tabel A.1: Sidemete kontroll

Side	Võrdlusväärtus /Å	Keskvärtus /Å	Standardhälve /Å
FT-CT	1,323	1,321	0,026
CT-ST	1,818	1,805	0,035
ST-OT	1,442	1,445	0,021
ST-NT	1,570	1,578	0,028
C3-C	1,539	1,555	0,028
C2-C	1,549	1,595	0,032
CD-C	1,517	1,543	0,030
CD-OD	1,209	1,207	0,017
CD-O	1,360	1,362	0,025
C2T-C1T	1,529	1,535	0,033
C1T-NA	1,466	1,472	0,029
N1A-C1W	1,378	1,381	0,025
C1W-C2W	1,341	1,339	0,023
CR-N1A	1,315	1,319	0,024
CR-N2A	1,315	1,317	0,024
N2A-C2W	1,378	1,378	0,026
C0T-N2A	1,466	1,470	0,029
C2-H3	1,090	1,086	0,030
C3-H3	1,090	1,087	0,030
C2T-HC	1,090	1,089	0,029
C1T-H1a	1,080	1,081	0,029
C1W-H4a	1,070	1,071	0,028

Side	Võrdlusväärtus /Å	Keskvärtus /Å	Standardhälve /Å
C2W-H4m	1,070	1,072	0,028
CR-H5	1,070	1,073	0,028
C0T-H1m	1,080	1,081	0,029

Tabel A.2: Nurkade kontroll

Nurk	Võrdlusväärtus /°	Keskvärtus /°	Standardhälve /°
FT-CT-FT	107,1	107,227	2,986
FT-CT-ST	111,8	111,552	3,126
CT-ST-OT	102,6	102,384	3,066
CT-ST-NT	100,2	98,02	3,394
OT-ST-NT	113,6	115,839	3,559
OT-ST-OT	118,5	117,447	2,623
ST-NT-ST	125,6	131,761	3,079
OT-ST-NT	113,6	115,845	3,559
H3-C3-H3	109,5	108,999	4,925
H3-C3-C	109,5	109,408	5,114
C2-C-C3	109,5	111,231	6,857
C3-C-CD	109,5	112,414	3,328
C-CD-OD	125,6	112,307	3,387
C-CD-O	111,4	100,62	3,034
C2T-C1T-N1A	112,7	113,248	3,026
C1W-N1A-C1T	125,6	125,908	2,935
C2W-C1W-N1A	107,1	107,37	2,394
C1W-C2W-N2A	107,1	107,094	2,197
C2W-N2A-C0T	125,6	125,591	2,802
CR-N1A-C1T	126,4	126,439	2,942
N1A-CR-N2A	109,8	110,11	2,395
CR-N2A-C0T	126,4	126,49	2,792
CR-N1A-C1W	108,0	107,177	2,599
CR-N2A-C2W	108,0	107,487	2,147

Nurk	Võrdlusväärtus /°	Keskväärtus /°	Standardhälve /°
H1m-C0T-H1m	107,8	107,356	4,938
H1m-C0T-N2A	110,7	111,316	4,589
H4a-C1W-N1A	122,0	122,729	3,842
C2W-C1W-H4a	130,9	129,662	3,827
C1W-C2W-H4m	130,9	129,195	3,843
H4m-C2W-N2A	122,0	122,922	3,862
H5-CR-N1A	125,1	124,410	3,803
H5-CR-N2A	125,1	124,871	3,812
C2T-C1T-H1a	110,7	109,274	4,537
H1a-C1T-N1A	110,7	109,319	4,488
H1a-C1T-H1a	107,8	105,640	4,686
C1T-C2T-HC	110,7	111,180	4,535
HC-C2T-HC	107,8	107,191	4,664

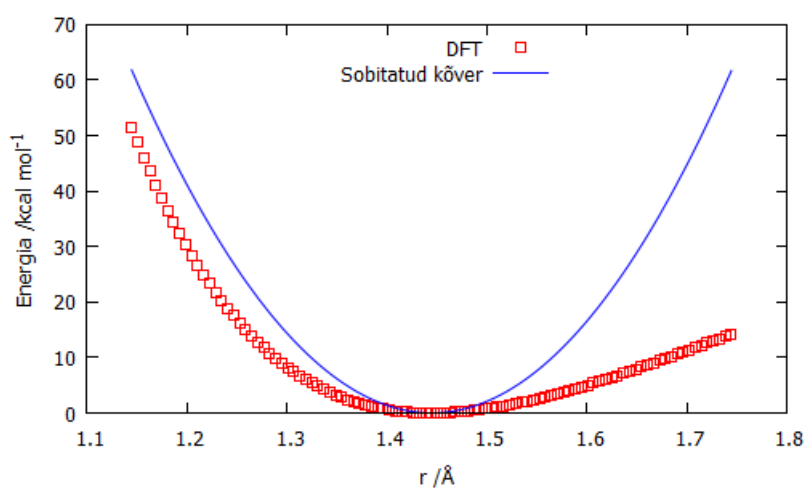
Tabel A.3: Dihedraalide kontroll

Nurk	Võrdlusväärtus /°	Keskväärtus /°
FT-CT-ST-NT	60,0; 180,0; 300,0	179,968
FT-CT-ST-OT	60,0; 180,0; 300,0	179,954
CT-ST-NT-ST	130,0; 180,0; 230,0	180,019
OT-ST-NT-ST	0,0; 120,0; 240,0	180,047
H1-C*T-N*A-C*W	60,0; 180,0; 300,0	179,908
X-N*A-C*W-X	0,0; 180,0	179,950
X-N*A-CR-X	0,0; 180,0	180,030
X-C*W-C*W-X	0,0; 180,0	179,976
C2T-C1T-N1A-CR	0,0; 120,0; 240,0	175,714
C2T-C1T-N1A-C1W	0,0 (180,0)	181,058
H1a-C1T-C2T-HC	60,0; 180,0; 300,0	177,160
C*-C-CD-OD	125,0; 235,0	208,410
C*-C-CD-O	45,0; 135,0; 225,0; 315,0	251,387

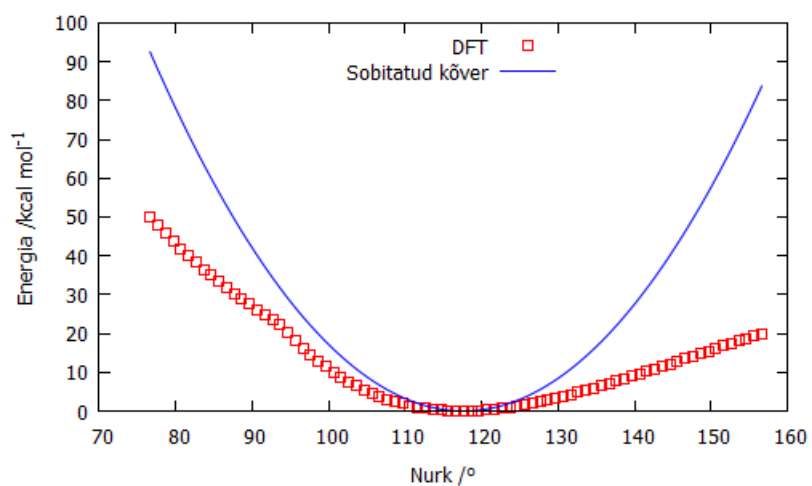
Lisa B

Leitud jõuvälja parameetrite graafikud

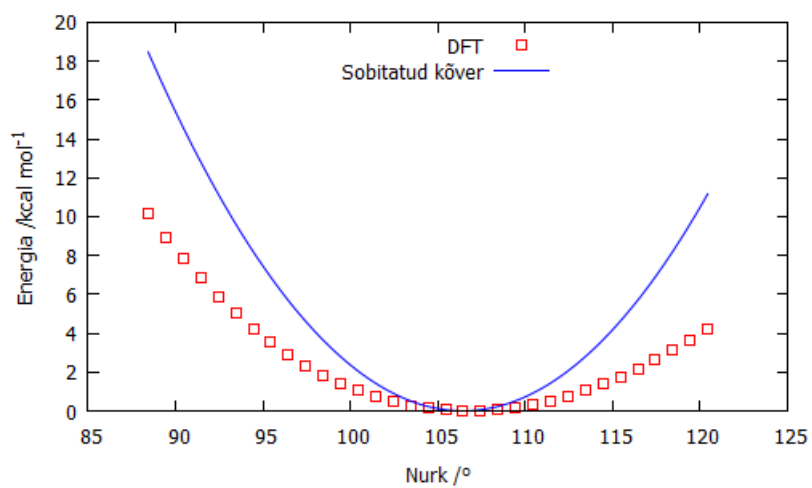
B.1 Parameetrite kõveraga sobitamise graafikud



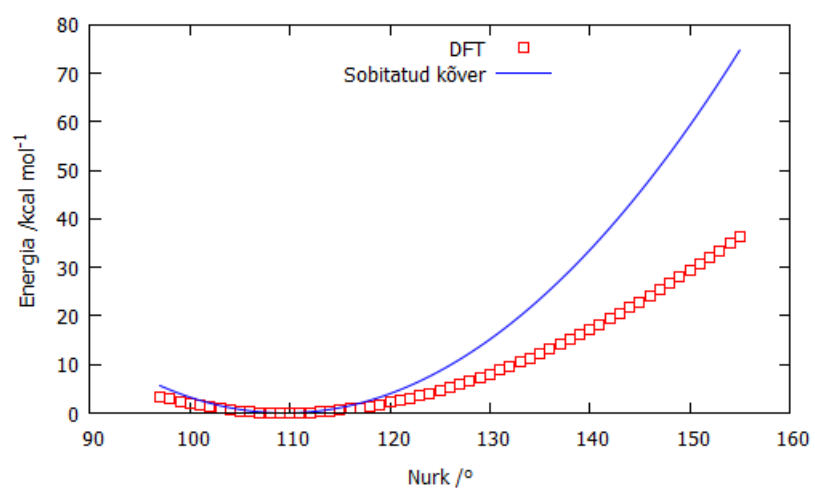
Joonis B.1: Side C2T-O



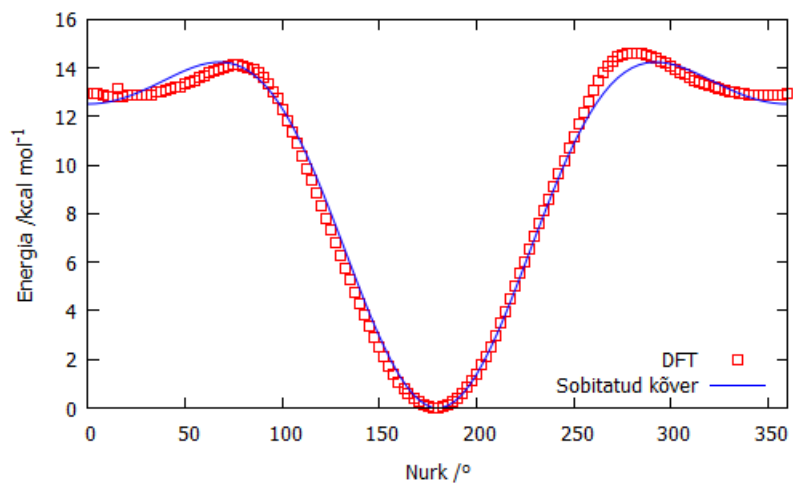
Joonis B.2: Nurk CD-O-C2T



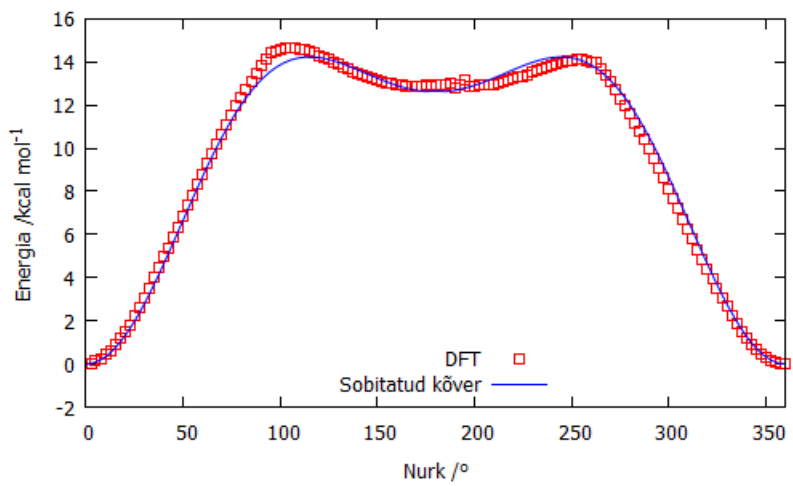
Joonis B.3: Nurk O-C2T-C1T



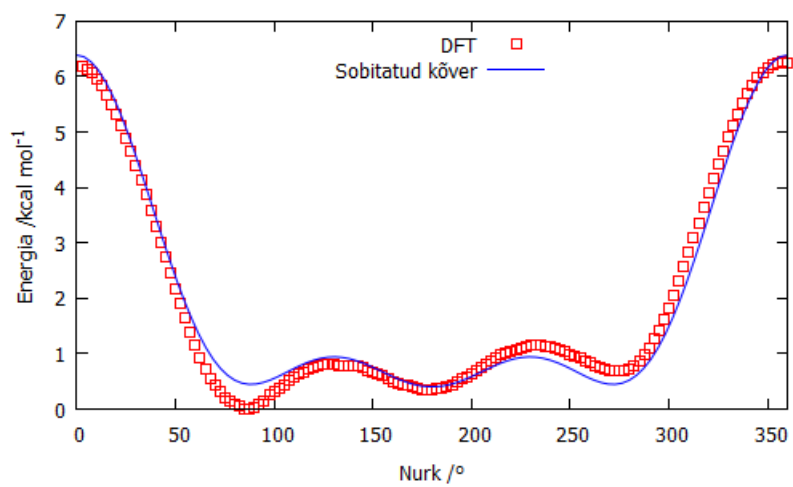
Joonis B.4: Nurk O-C2T-HC



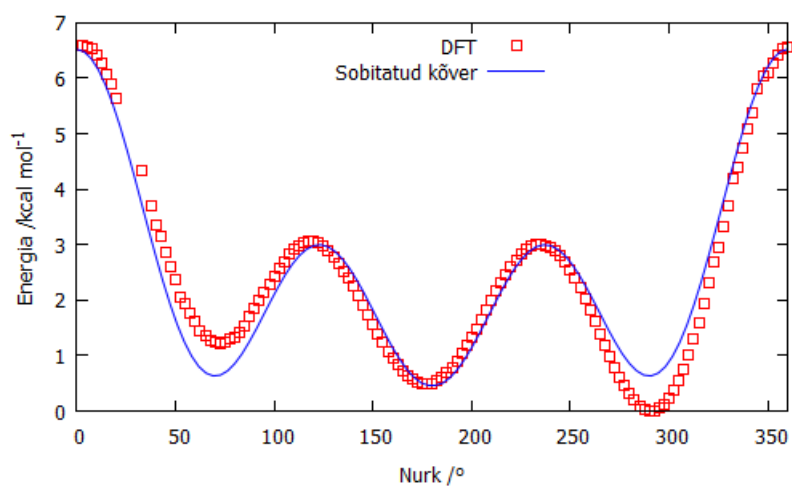
Joonis B.5: Dihedraalnurk C-CD-O-C2T



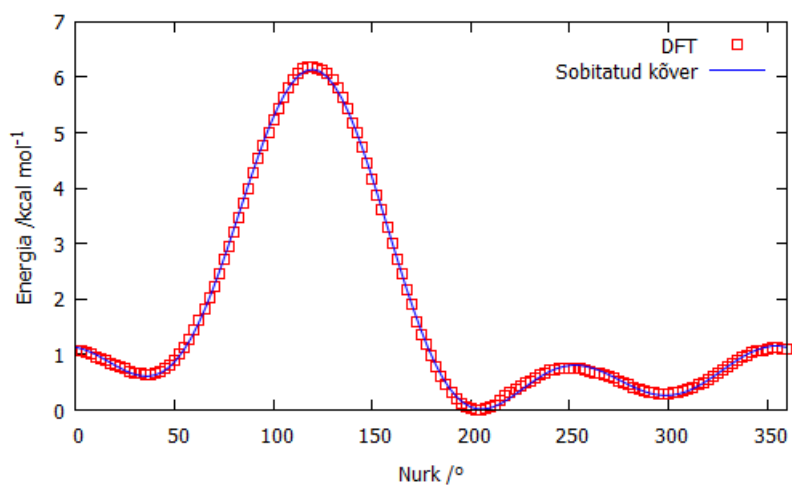
Joonis B.6: Dihedraalnurk OD-CD-O-C2T



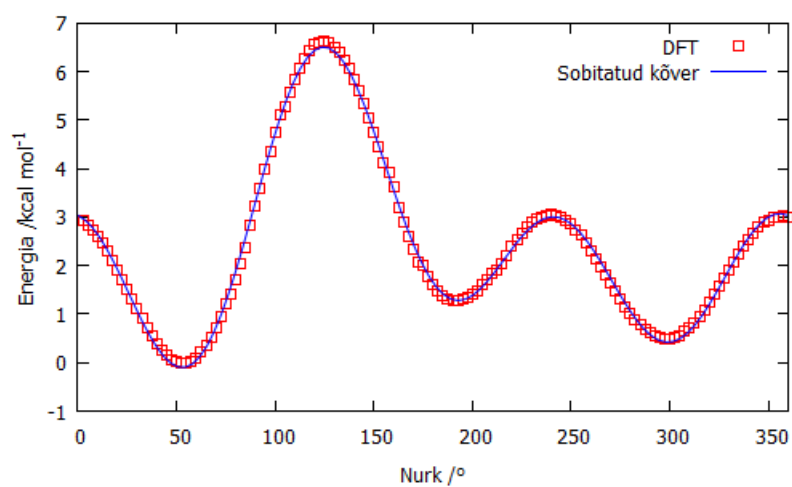
Joonis B.7: Dihedraalnurk CD-O-C2T-C1T



Joonis B.8: Dihedraalnurk O-C2T-C1T-N1A

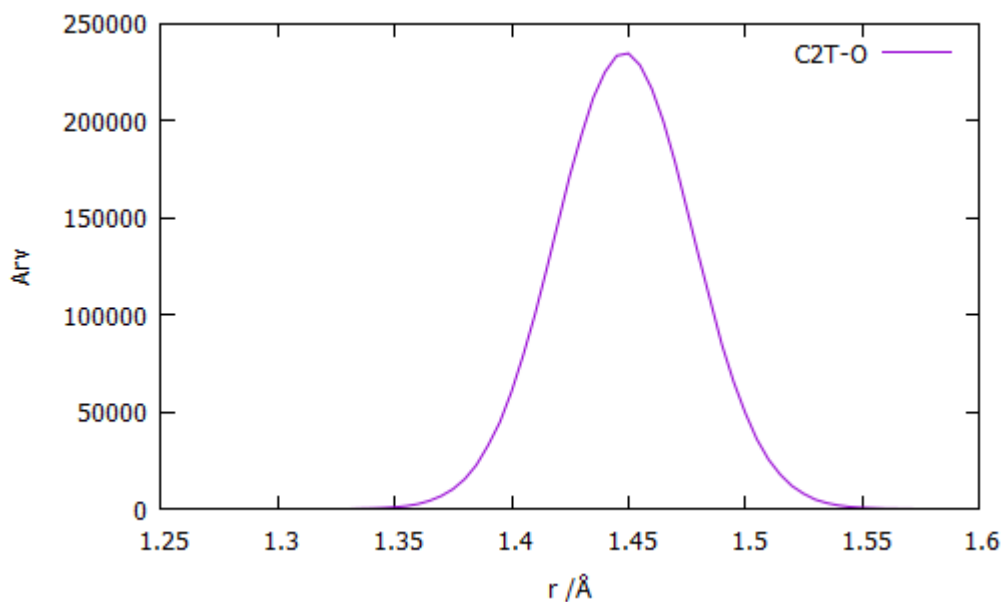


Joonis B.9: Dihedraalnurk CD-O-C2T-HC

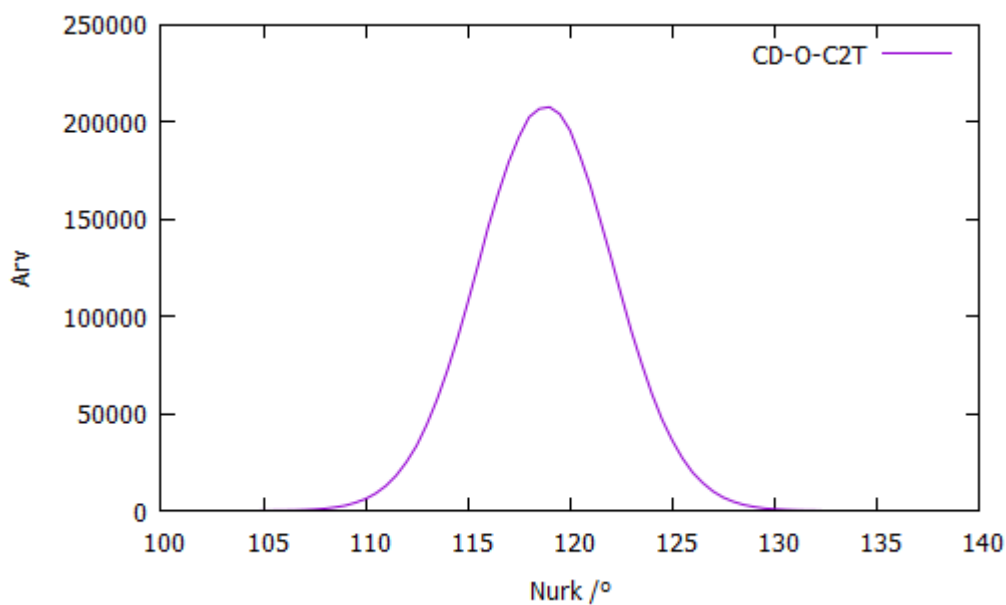


Joonis B.10: Dihedraalnurk O-C2T-C1T-H1a

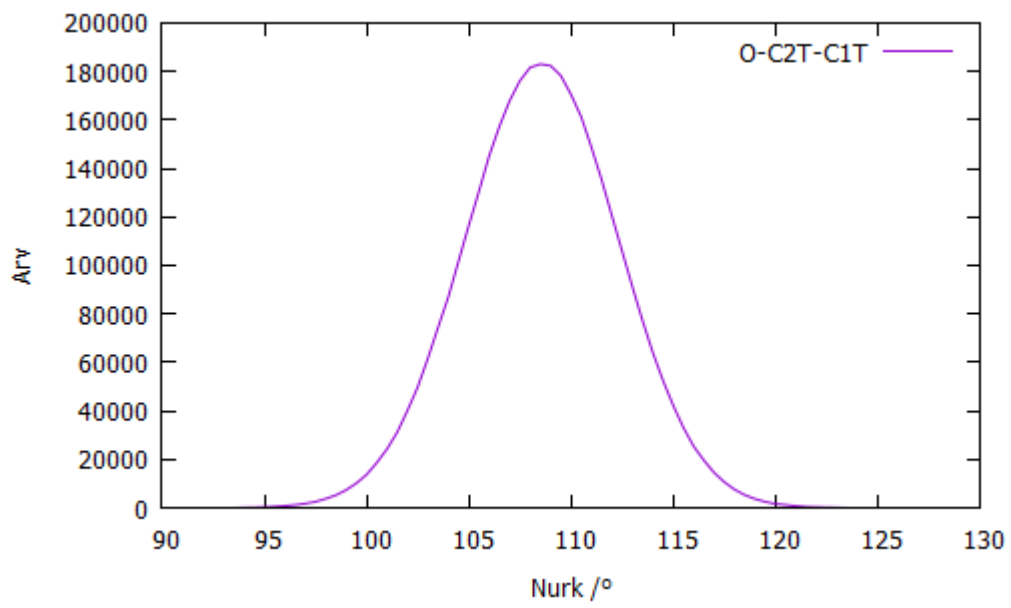
B.2 Leitud parameetrite väärtuste jaotused NPT simulatsiooni jooksul



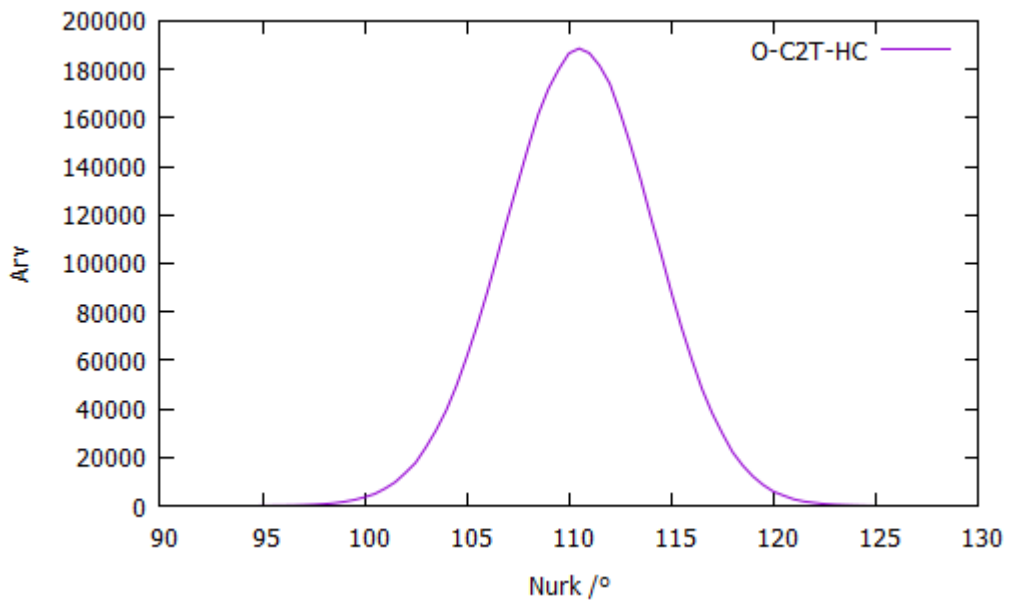
Joonis B.11: Sideme C2T-O väärtuste jaotus



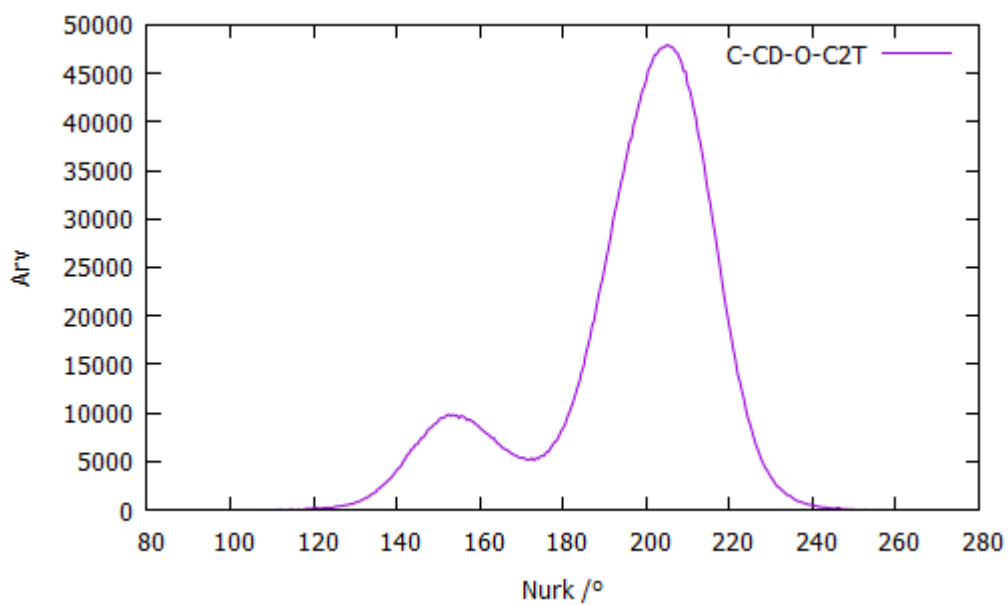
Joonis B.12: Nurga CD-O-C2T väärtuste jaotus



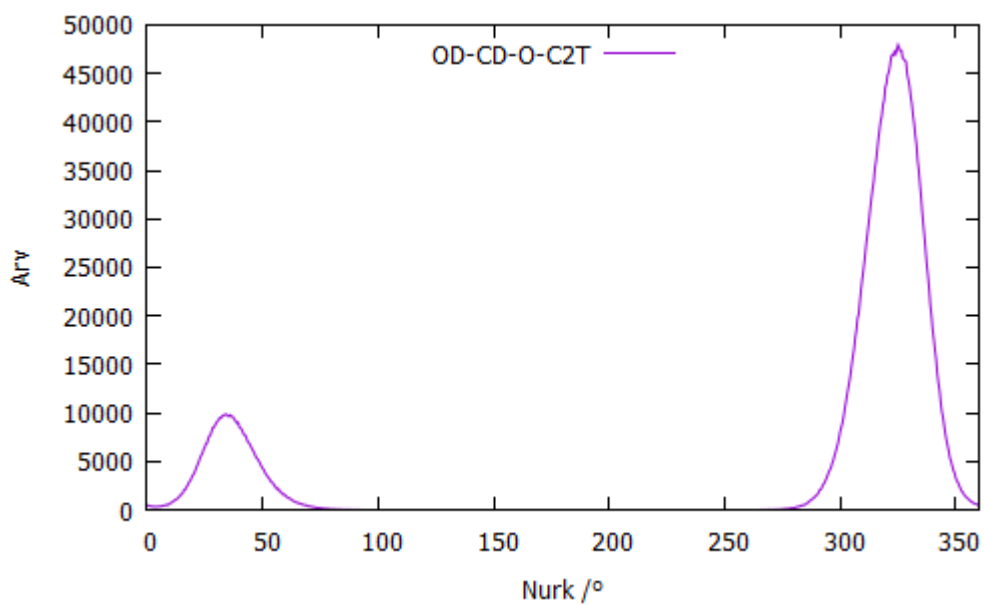
Joonis B.13: Nurga O-C2T-C1T väärtuste jaotus



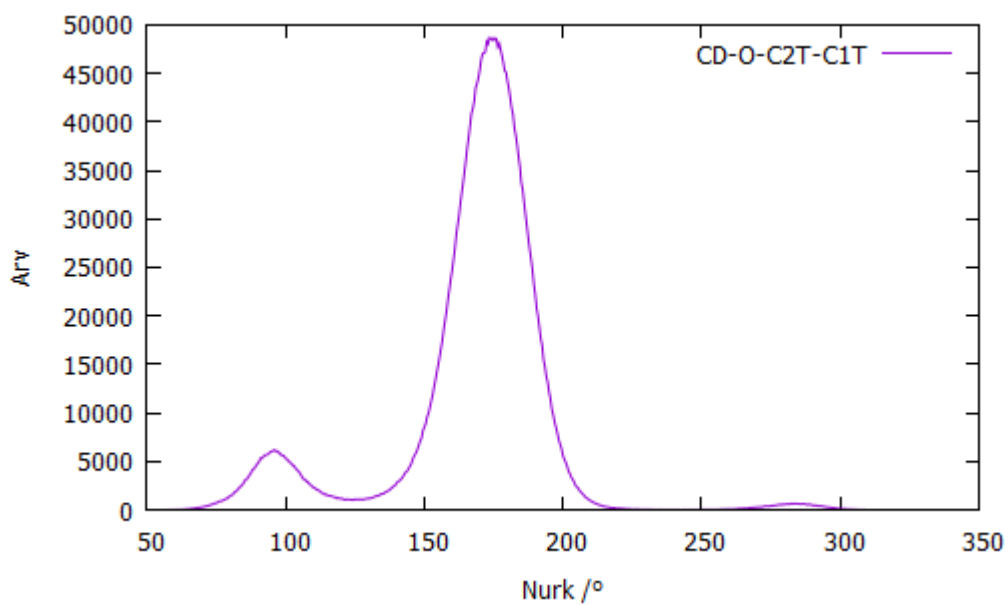
Joonis B.14: Nurga O-C2T-HC väärtuste jaotus



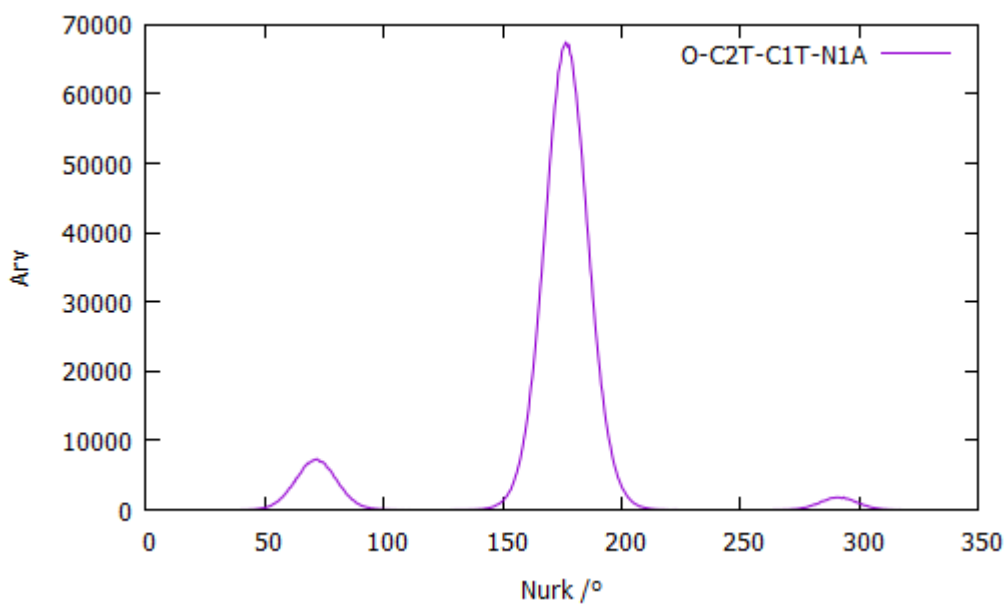
Joonis B.15: Dihedraalnurga C-CD-O-C2T väärtuste jaotus



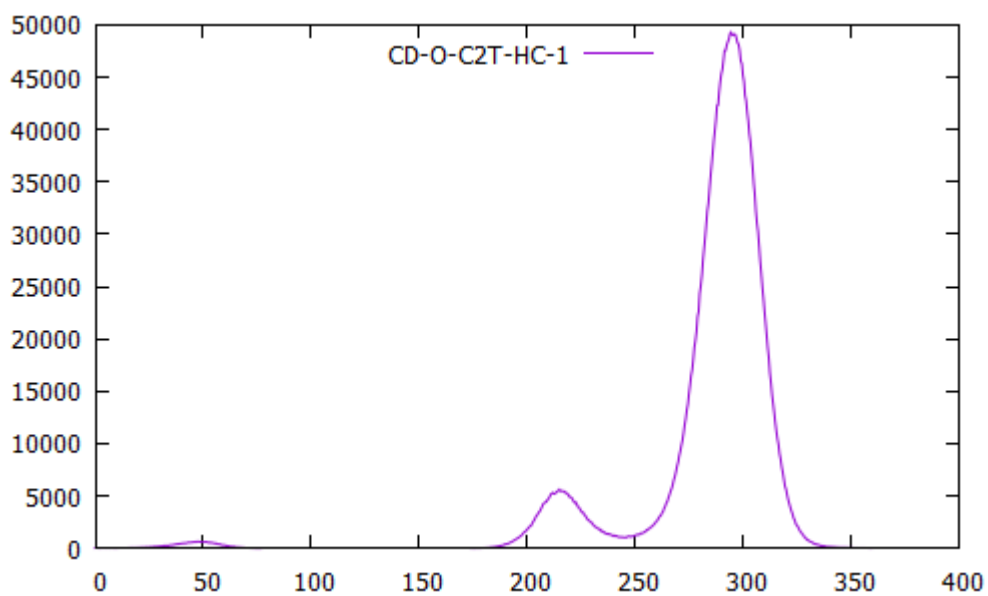
Joonis B.16: Dihedraalnurga OD-CD-O-C2T väärtuste jaotus



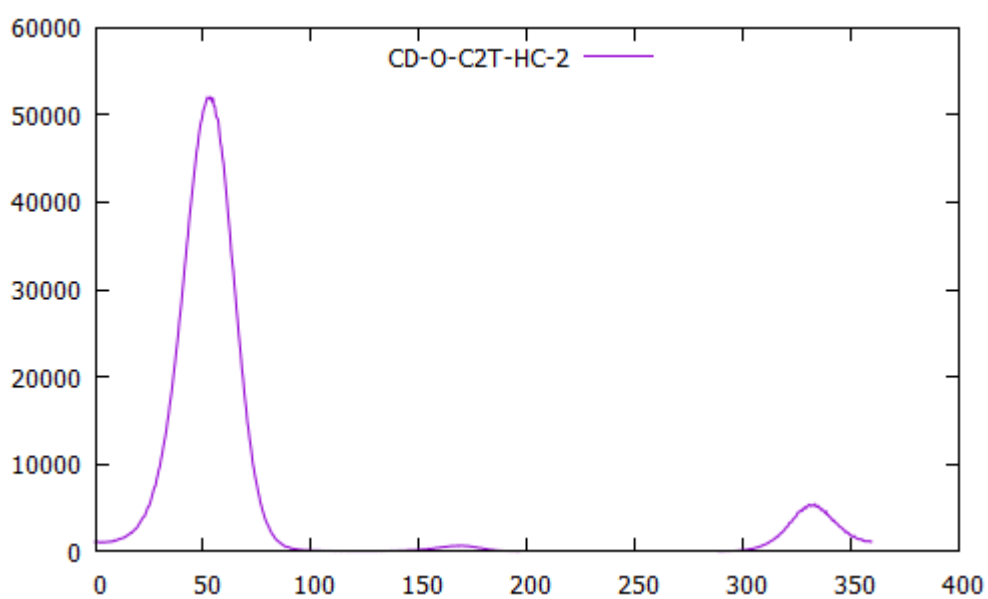
Joonis B.17: Dihedraalnurga CD-O-C2T-C1T väärtuste jaotus



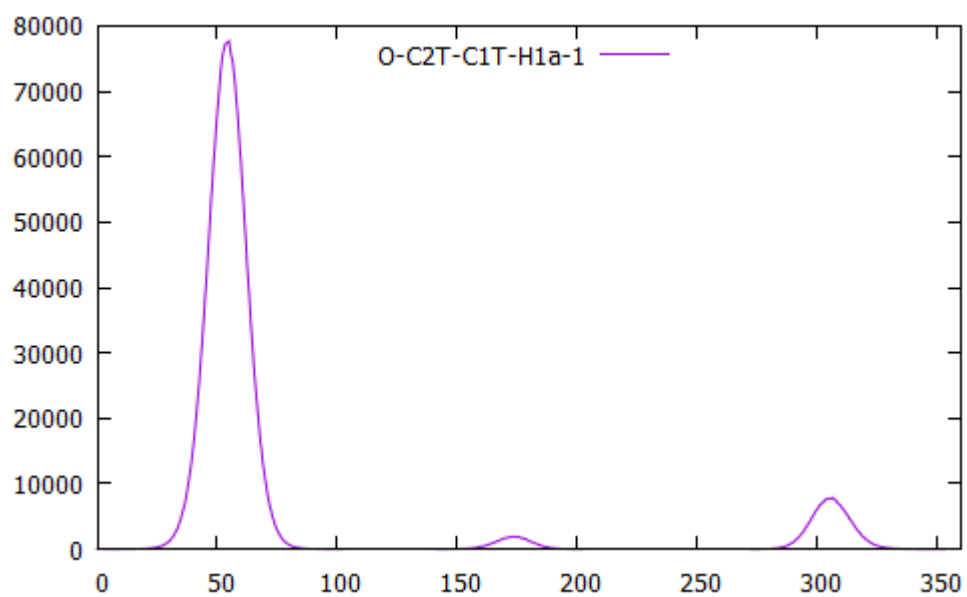
Joonis B.18: Dihedraalnurga O-C2T-C1T-N1A väärtuste jaotus



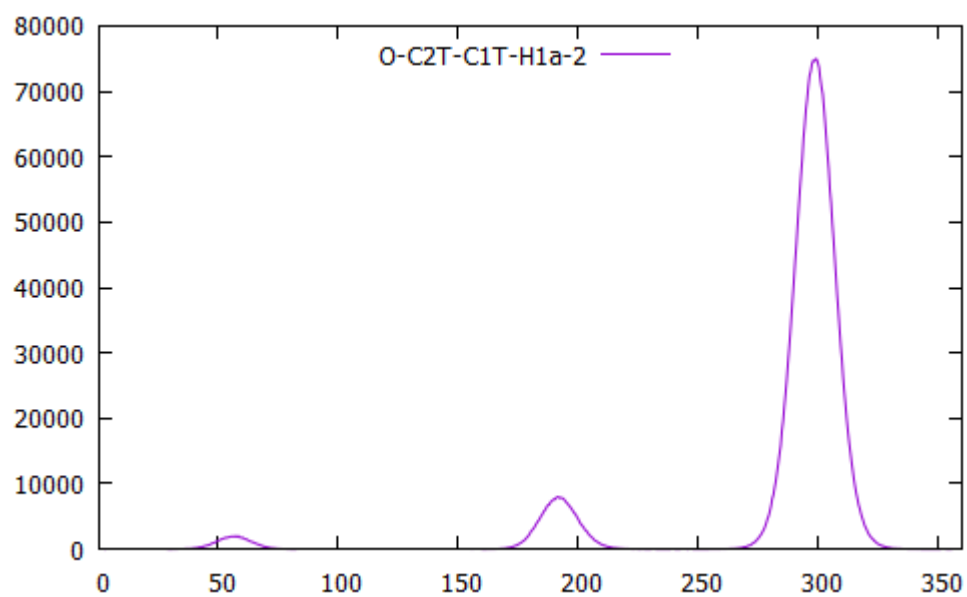
Joonis B.19: Dihedraalnurga CD-O-C2T-HC-1 väärtuste jaotus



Joonis B.20: Dihedraalnurga CD-O-C2T-HC-2 väärtuste jaotus



Joonis B.21: Dihedraalnurga O-C2T-C1T-H1a-1 väärtuste jaotus



Joonis B.22: Dihedraalnurga O-C2T-C1T-H1a-2 väärtuste jaotus

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Markus Loide,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

**Polü(1-[2-(metakrüüloöüloksü)-etüül]- 3-metüülimidiasoolium)-i jõuvälja
parametriseerimine,**

mille juhendaja on vanemteadur Heiki Kasemägi,

- (a) reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
 - (b) üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu alates **31.12.2020** kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
 3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartu, 26. mai 2017. a.