



FFI-rapport 2014/02237

Simuleringer av polymerer og kolloider med molekyldynamikk – rapport fra forskningstermin 2013/2014



Finn Knut Hansen



Simuleringer av polymerer og kolloider med molekylodynamikk – rapport fra forskningstermin 2013/2014

Finn Knut Hansen

Forsvarets forskningsinstitutt (FFI)

13. mai 2015

FFI-rapport 2014/02237

122701

P: ISBN 978-82-464-2522-1

E: ISBN 978-82-464-2523-8

Emneord

Simulering

Molekyldynamikk

Polymerkjemi

Nanoteknologi

Materialvitenskap

Godkjent av

Rune Lausund

Prosjektleder

Svein Rollvik

Forskningssjef

Jon E. Skjervold

Avdelingssjef

Sammendrag

Molekyldynamikk (MD) er datasimulering av fysiske bevegelser av atomer og molekyler, og benytter Newtons bevegelseslover i et såkalt kraftfelt. Denne rapporten beskriver ett års erfaring med bruk av programsystemet Materials Studio, som er lisensiert av Universitetet i Oslo. Programsystemet brukes i slike simuleringer for å beregne blant annet interaksjonenergier, adsorpsjon, diffusjon og mekaniske egenskaper. Det er foretatt beregninger på epoksy polymersystemer og høyenergi-polymerer som brukes i rakettdrivstoffer. Det er også foretatt simuleringer av polymerstruktur og adsorpsjon i nanokompositter av karbon nanorør og grafen for å undersøke mulighetene for stabilisering i vann og organiske løsningsmidler. Simuleringene er foretatt både på en vanlig rask PC og på dataclusteret Stallo ved Universitetet i Tromsø. Det siste gjør det mulig å utføre beregninger som ellers ville tatt veldig lang tid på en vanlig PC. Resultatene viser at dette er lovende metoder og at teknologien har gått kraftig framover både software- og hardwaremessig den senere tiden, men at det enda er utfordringer med å få til realistiske beregninger.

English summary

Molecular dynamics (MD) is computer simulation of atoms and molecules and uses Newton's laws of motion in a so-called Force Field. In this report I describe one year's experience with the program system Materials Studio in such simulations for the calculation of among others interaction energies, adsorption, diffusion and mechanical properties. Calculations have been performed on epoxy polymers and high energy polymers that are used in rocket propellants. Also, simulations have been done of polymer structure and adsorption in nano composites of carbon nanotubes and graphene, in order to investigate the possibilities of stabilizing these in water and organic solvents. The simulations have been done on an ordinary fast PC and on the Stallo computer cluster at the University of Tromsø. The latter facilitates computations that otherwise would have taken a very long time. The results show that these are promising methods and that the technology has progressed considerably both in software and hardware in recent years. Still, there are challenges in order to obtain realistic calculations.

Innhold

	Forord	6
1	Innledning	7
2	Materials Studio grensesnitt	8
3	Molekyldynamikk	9
3.1	Grunnlag	9
3.2	Hva kan en måle med molekyldynamikk?	10
3.3	Periodiske betingelser	10
3.4	Ensembler	11
3.5	Gangen i en MD-simulering.	11
3.5.1	Importere eller bygge de molekylene (ett eller flere) som skal simuleres.	11
3.5.2	Optimalisering av struktur	11
3.5.3	Bygge celle	12
3.5.4	Simulering	13
3.5.5	Analyser	14
3.6	Eksempler på beregninger	15
1.1.1	Mekaniske egenskaper for epoksy polymerer	15
3.6.2	Løselighetsparametere og blandingsenergi	20
3.6.3	Adsorpsjon på karbon nanorør og grafen	24
3.6.4	Diffusjon	29
4	Grovkorning	31
4.1	DPD	32
4.2	MesoDyn	32
4.3	MesoCite	32
	Referanser	33

Forord

Molekylsimulering eller -modellering har blitt karakterisert som «den tredje veien» innen kjemisk vitenskap ved siden av teori og eksperimenter. Det kan således betraktes som eksperimenter på en datamaskin. Det er flere typer av molekylsimulering avhengig av hvilken skala en betrakter systemene på. De mest fundamentale er kvantemekaniske beregninger, og også her er det ulike detaljereingsgrader. Disse benytter kvanteteori for å beregne atomers og molekyles egenskaper og egner seg godt for bregning av spektroskopiske egenskaper og reaksjoneparametre. For større systemer bestående av mange molekyler blir disse for tidkrevende, og da benyttes Monte Carlo simuleringer og molekylodynamikk, det siste er beskrevet i denne rapporten. På enda større skala, som en ofte kaller mesoskala, har en såkalt grovkorning, som også er beskrevet her. Til slutt kommer en opp i kontinuums-beregninger og klassisk mekanikk. Ettersom utviklingen av datakraft har økt radikalt i de senere årtier, har beregninger basert på molekylodynamikk blitt tilgjengelige for å beregne mange typer kjemiske og fysikalske egenskaper, og særlig er mulighetene for å regne på polymersystemer blitt mye bedre, selv om det ennå er en del igjen før en kan bruke dette som et enkelt verktøy.

1 Innledning

Jeg har høsten 2013 og våren 2014 tilbrakt det meste av tiden ved Forsvarets forskningsinstitutt. I tillegg til veiledning av et par studenter og en PhD-stipendiat har det meste av tiden vært brukt til å lære og arbeide med molekylsimulering av polymerer og kolloidale systemer, og først og fremst ved hjelp av molekylodynamikk-beregninger (MD). Beregningene er foretatt ved hjelp av programpakken Materials Studio (MS) levert av Accelrys og lisensiert ved senteret inGAP på Kjemisk institutt, UiO. Undertegnede har bidratt med noen midler i 2014. Dette er en svært kostbar programpakke og jeg ville ikke alene hatt midler til dette. Jeg vil med dette takke Karl Petter Lillerud for hjelp med installasjonen og for å la meg benytte denne lisensen.

Selskapet Accelrys er nå kjøpt opp og går inn under det nye navnet Biovia. I det nedenstående bruker jeg imidlertid Accelrys som navn på selskapet, i og med at dette er navnet som står i programpakken og i dokumentasjonen.

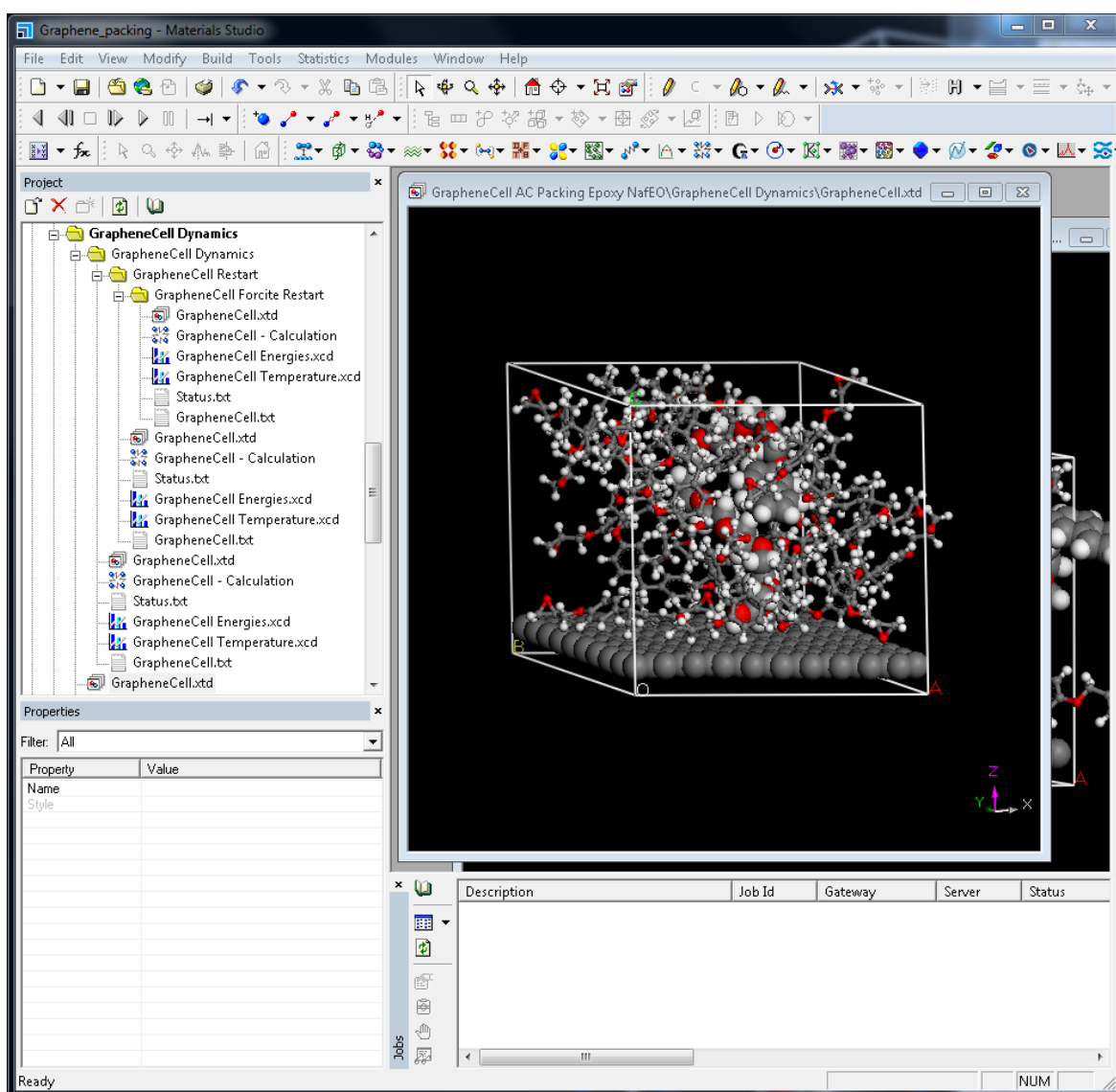
Programpakken MS inneholder mange moduler som tidligere har blitt lisensiert individuelt. INGAP har ikke hatt lisenser på de viktigste modulene for MD-simulering, og det har derfor ikke vært mulig å benytte MS til dette. En ny lisensieringspolitikk fra Accelrys har imidlertid nå latt oss bruke alle modulene. Det er mange andre programpakker som kan benyttes til MD-simuleringer, men MS er spesielt enkel å bruke fordi modulene er tett integrerte. MS benyttes derfor også andre steder til undervisning, mens i universitetsmiljøer benyttes mest gratispakker, som f.eks. Gromacs som er et svært effektivt system for MD og er utviklet ved universitetene i Stockholm og Uppsala.

Beregningene er foretatt på en PC ved Kjemisk institutt som utgangspunkt, og har etter hvert også kunnet utføres på en maskin ved UiO (Universitetets senter for informasjonsteknologi, USIT) og i vårsemesteret på tungregneanlegget Stallo ved Universitetet i Tromsø (UiT). MS har en klient-server arkitektur, og det er i prinsippet mulig å benytte en PC til å generere og viderebehandle data og kjøre beregningene på en kraftigere maskin. Det har imidlertid ikke vært mulig å få dette til å kjøre på tungregneanlegget Abel ved UiO, selv om det hadde vært en stor fordel, bortsett fra på en liten del av anlegget (Freebee) som ikke er mye raskere enn en PC. Dette på grunn av inkompatibilitet mellom køsystemet på Abel og MS. USIT har ikke vært villig til å få dette til å fungere, mens vi fikk god hjelp til å installere serverdelen av MS på Stallo ved UiT. Det fungerer nå svært bra, og gjør det mulig å foreta MD-beregninger (men også andre) mye raskere enn på en PC. Jeg vil takke Stian Svelle ved Kjemisk institutt og Steinar Henden ved UiT for å legge til rette for å bruke MS på Stallo og å gi meg regnetid på anlegget. De ulike modulene i MS har ulik nytte av parallellprosessering, men MD-modulen(-e) (Forcite) skalerer svært bra med flere prosessorer (mere om dette siden).

Jeg har arbeidet med MS på egen hånd uten noen annen faglig hjelp enn tutorials, manualer og litteratur. Manualer og kurs har heller ikke vært tilgjengelig fra Accelrys, men jeg klarte å finne en del «training manuals» på en nettside hos et universitet i USA og disse har vært til stor nytte. Det ville vært ønskelig med annen opplæring i form av kurs og/eller opphold ved institusjoner som jobber med MD, helst også med MS og kontakt med andre brukere av programmene. Dette har dessverre ikke vært mulig og resultatene er vel kanskje mindre enn en kunne ønsket. Jeg føler imidlertid at jeg har kommet et godt stykke på vei når det gjelder MD, og en del resultater er interessante. Disse vil bli beskrevet nedenfor.

2 Materials Studio grensesnitt

Her er MS grensesnitt meget kort beskrevet for lettere å kunne henvise til disse funksjonene nedenfor. MS benytter et Windows GUI som de kaller Materials Visualizer der så godt som all funksjonalitet er tilgjengelig fra en hovedmeny. Mange av funksjonene har også hurtigknapper på flere verktøypaneler. I tillegg har det en skript-mulighet for automatisering av funksjoner. Programmet har et prosjektvindu der alle filene tilhørende et prosjekt er listet opp i en trestruktur. I hovedvinduet kan en vise grafiske modeller av molekyler og systemer, samt tekst og grafikk fra beregningene. Under til venstre er det et egenskap-vindu der en kan se ulike egenskaper til det som til enhver tid er i fokus (atomer, molekyler, celler). I bunnen er det en servermeny som viser jobber som går på beregnings-serveren. Denne kan være på samme maskin, eller på en annen maskin et helt annet sted på Internett.



Figur 2.1 MS grensesnitt

Programmet er derfor svært enkelt å bruke, men mye av den detaljerte funksjonaliteten er gjemt i et hierarki av vinduer og undermenyer. Mange av disse har standard verdier (defaults) som en kan endre om en ønsker. Mye av kunnskapene i bruk av MS er derfor hvilke verktøy som skal brukes til ulike formål, og hvilke verdier alle de ulike parameterne skal ha. Det er ofte vanskelig å vite hvilke standardverdier som vil fungere og hvilke en må endre, og hvilke verdier de så skal ha. Det er en god del «tutorials» tilgjengelig, men disse dekker ikke alt. Det ville være svært nyttig med et større miljø omkring dette, men det ser nå ut som Accelrys fokuserer mye energi på andre grener av programvare («drug design» og «laboratory management») i likhet med store deler av simuleringsmiljøet ellers. Materialvitenskap ser ikke ut til å være et stort satsingsområde for kommersielle programmer, iallfall ikke på MD og lignende. Det kan derfor være fornuftig å gå over til f.eks. programsystemet Gromacs (<http://www.gromacs.org/>) som er gratis for senere arbeidere.

3 Molekyldynamikk

3.1 Grunnlag

Dette skal ikke være en detaljert beskrivelse av molekyldynamikk, det finnes mye litteratur om dette, og noe kan f.eks. finnes på http://en.wikipedia.org/wiki/Molecular_dynamics. Kort fortalt er molekylmekanikk en type simulering som er «neste trinn» opp i skala fra kvantekjemi. I molekylmekanikk benytter en generelt to typer simuleringer, Monte Carlo simulering og molekyldynamikk (MD). Monte Carlo benyttes mest for simulering av strukturer, pakking og sorpsjon, mens MD simulerer molekylene termiske bevegelse i en n-partikkel simulering. Bevegelsen beregnes fra Newtons bevegelseslov ($F = m a$) som i Newtons notasjon er:

$$F(\mathbf{X}) = -\nabla U(\mathbf{X}) = M\dot{\mathbf{V}}(t)$$
$$\mathbf{V}(t) = \dot{\mathbf{X}}(t)$$

Der F er kraft, X er koordinatene, V hastigheter, U potensiell energi og M massen. Krefter og potensiell energi ($U(X)$) er bestemt av et s.k. kraftfelt (force field). Partiklene er i denne sammenhengen atomer og molekyler, dvs. molekylene ansees som kjemiske stabile, mens atomenes og molekylene gjensidige posisjon X og hastigheter V kan endres i simuleringen. For hvert tidssteg kan enhver partikkels posisjon og hastighet beregnes ved en integrasjonsmetode (Verlet integrasjon, s.d.). Tidsutviklingen av X og V kalles en «bane» (trajectory). Gitt initiale posisjoner og hastigheter (f.eks. randomisert Gaussisk) kan vi beregne alle fremtidige posisjoner og hastigheter (og energier). En vellykket (dvs. realistisk) simulering er derfor helt avhengig av at kraftfeltet er så realistisk som mulig. Dette «feltet» består av et sett med ligninger som beskriver alle typer potensielle energier mellom atomene og molekylene, både intra- og intermolekulære og både dispersive og polare energier. Et slikt kraftfelt har så fått et navn. I MS V 7.0 er disse kraftfeltene tilgjengelig: COMPASS, COMPASSII, Dreiding, Universal, cvff og pccf. COMPASSII er nytt i V7.0 og er en forbedring av COMPASS fra tidligere versjoner. COMPASS [1] er et s.k. ab initio kraftfelt optimalisert for kondenserte faser, både organiske og uorganiske. Jeg har brukt det i stort sett alle simuleringene av egne systemer. COMPASS har imidlertid feil kraftfelt for azider slik at en for disse (f.eks. glycidyl azide polymer, GAP) må sette kraftfeltet manuelt.

3.2 Hva kan en måle med molekuldynamikk?

En kan foreta noen ulike typer MD-simuleringer i MS i tillegg til den «vanlige» dynamikk-simuleringen. I modulen Forcite kan en velge disse typene simuleringer:

Energy	Geometry optimization
Dynamics	Quench
Anneal	Shear
Confined Shear	Cohesive Energy Density
Mechanical Properties	Solvation Free Energy

Når en har en bane-fil fra en dynamikksimulering, kan en også analysere denne med et innebygd analyseverktøy. Forcite Analysis dialogvinduet gir mulighet til å analysere bane-filer generert av simuleringverktøyene Forcite, Discover og DMol3. I tillegg kan en bruke Forcite Analysis dialogvinduet til å analysere 3D Atomistic dokumenter, selv om ikke alle egenskaper er tilgjengelig i dette tilfellet. Følgende analyser er tilgjengelige:

Angle distribution	Angle evolution
Cell parameters	Concentration profile
Density	Density field
Dipole autocorrelation function	Fluctuation properties
Hamiltonian	Length distribution
Length evolution	Mean square displacement
Potential energy components	Pressure
Radial distribution function	Radius of gyration
Radius of gyration evolution	Rotational time correlation function
Scattering	Space time correlation function
Spatial orientation correlation function	Stress autocorrelation function
Temperature	Temperature profile
Torsion distribution	Torsion evolution
Total kinetic energy	Velocity autocorrelation function
Velocity profile	View data in a study table

3.3 Periodiske betingelser

I MD behandler en et begrenset antall molekyler, og dette kan ikke være for stort for å kunne oppnå rimelige regnetider. En måte å behandle dette på er å bruke s.k. periodiske betingelser. Et visst antall molekyler pakkes først i en «boks», en celle, og i den påfølgende simuleringen lar en denne cellen speiles i alle dimensjoner, dvs. et atom som kommer utenom cellen på den ene siden, behandles som den kommer inn på motsatt side, osv. Den nødvendige størrelsen på denne cellen vil være avhengig av molekylens størrelse, struktur (f.eks. stivhet) og ønsket nøyaktighet. Store (polymerer) og stive molekyler krever større celler. Ofte er noen tusen atomer tilstrekkelig. I litteraturen er beskrevet forsøk gjort med ulik cellestørrelse, for derigjennom å undersøke hvor stor celle som er nødvendig. Det er også undersøkt ulike geometrier for cellen, men om ikke annet er nødvendig (f.eks. i krystall-geometrier) benyttes kubiske celler.

3.4 Ensembler

I MD simuleres veldig små og begrensede systemer av molekyler, og da kommer problemet med definisjon av makroskopisk temperatur og andre termodynamiske størrelser inn. Temperatur og trykk er jo beskrevet fra molekylenes bevegelse, og i veldig små systemer kan disse lett komme ut av kontroll når en ikke har et større system å utveksle energi med. I MD opererer en med noe en kaller termodynamiske ensembler, det er normalt fire ulike ensembler tilgjengelig: NVT - kanonisk, NPT – isotherm-isobar, NVE – mikrokanonisk og NPH – isoentalpisk - isobart. Her betyr de store bokstavene de termodynamiske størrelsene (antall, volum, temperatur, trykk, energi og entalpi) som blir (forsøkt) holdt konstant under simuleringen. I alle ensembler benytter en matematiske metoder for å korrigere disse størrelsene (spesielt temperaturen) i løpet av simuleringen, noe som igjen kan være kilder til feil. Tilgjengelige metoder for temperaturkontroll i MS er Berendsen, Andersen, Nosé-Hoover og Nosé-Hoover-Langevin. Disse ensemblene med de tilhørende metodene benyttes til ulike formål, jeg har for det meste benyttet NPT i innledende simuleringer for å nå likevekt i tetthet (cellestørrelsen justeres) og temperatur, og så NVT i den s.k. «innsamlingsfasen» for å generere en bane-fil som igjen kan brukes til videre beregninger.

3.5 Gangen i en MD-simulering.

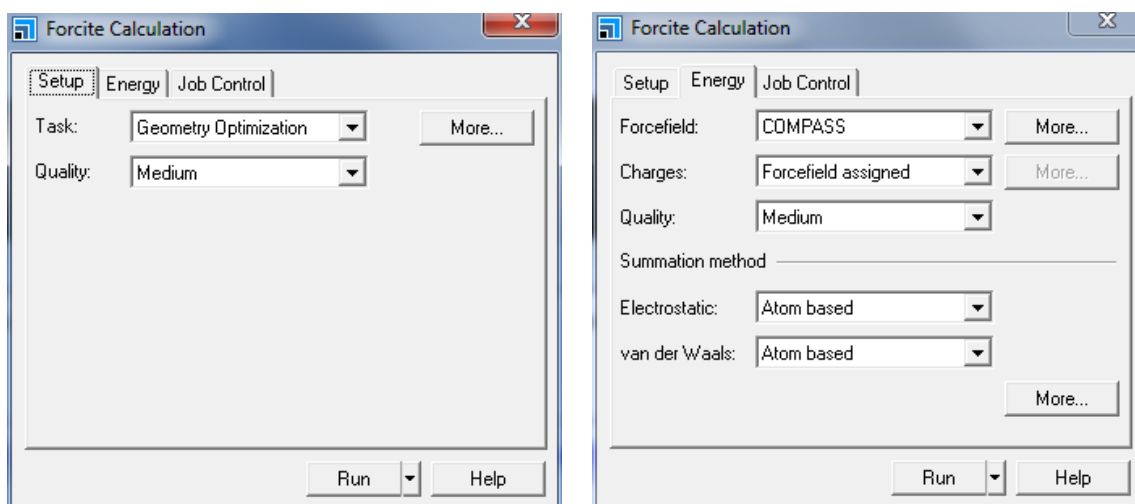
En MD-simulering kan benyttes både til å finne hvordan systemet utvikler seg over tid f.eks. adsorpsjon, reologi, fase-separasjon, diffusjon osv, samt å beregne en del fysiske egenskaper til systemene når de har nådd likevekt. En del av disse prosessene slik som fase-separasjon og diffusjon tar imidlertid normalt for lang tid, avhengig av molekylstørrelsen. I slike tilfeller kan en benytte grovkorning (coarse graining, se nedenfor). Gangen i en MD-simulering er da normalt:

3.5.1 Importere eller bygge de molekylene (ett eller flere) som skal simuleres.

For å bygge molekyler har MS et enkelt tegneverktøy (3D Sketcher), men også mere avanserte verktøy på Build-menyen som kan bygge polymerer, nanostrukturer, mesostrukturer (se under), krystaller, overflater og lag. Det kan bygges homo- og kopolymerer av ulike typer dersom en har monomerene på forhånd. Ellers må disse konstrueres (tegnes) først og de aktive gruppene må merkes. Dette gjøres også som en del av bygge-prosessen.

3.5.2 Optimalisering av struktur

For bygde molekyler må strukturen optimaliseres først (enkeltmolekyl i vakuum). Dette kan gjøres med flere metoder. Det mest nøyaktige er å benytte kvantemekaniske beregninger. Med modulen DMol3 kan en benytte DFT-metoder (Density Functional Theory) for å beregne den totale energien til molekylet og minimalisere denne for å finne den mest optimale strukturen, evt. flere mulige strukturer. Dette egner seg særlig for mindre molekyler (dvs. ikke polymerer). I modulen Forcite; eller Forcite Plus som de nå kaller den med utvidet funksjonalitet, er det også en funksjon for geometri-optimalisering. Forcite er en modul som har overtatt etter den tidligere mye brukte Discover-modulen, som fremdeles er tilgjengelig. (Det kan virke litt forvirrende når de ofte har innført nye moduler som delvis gjør det samme som tidligere moduler, men noen ganger ikke helt det samme. Jeg har ikke funnet noen kritisk gjennomgang eller sammenligning mellom noen av disse og Accelrys nekter å svare på noen spørsmål fordi vi ikke har en tilstrekkelig supportavtale!). Forcite benytter ferdige kraftfelt for alle intra- og intermolekulære energier, er derfor mindre nøyaktig enn DFT, men egner seg bedre for større molekyler (kortere regnetider) og særlig for celler der DFT ikke egner seg for intermolekulære energier.

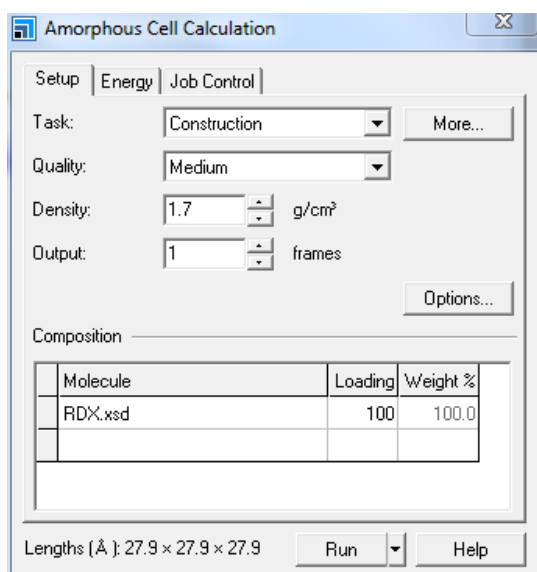


Figur 3.1 Forcite Calculation dialoger – Setup og Energy-fanene.

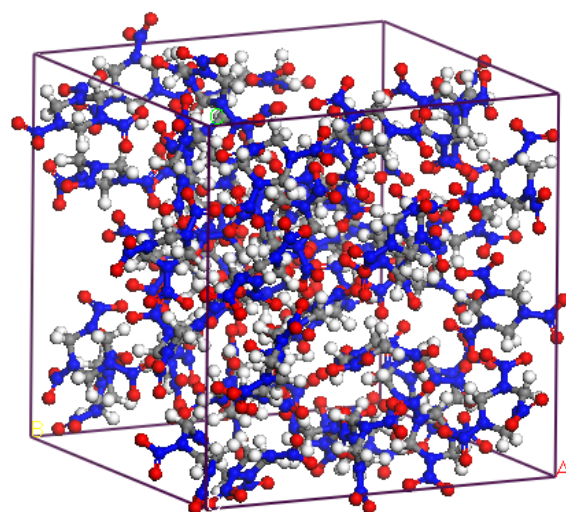
Forcite-funksjonene er tilgjengelige fra en enkel dialog som vist nedenfor (første og andre fane). I Task velger en type oppgave, her Geometry Optimization. I fanen Energy velger en type kraftfelt og summeringsmetode for elektrostatiske og van der Waals energier og i Job Control på hvilken server jobben skal kjøres. Knappene More... i de ulike vinduene gir tilgang til andre vinduer der en kan kontrollere mange flere parametere, og i disse vinduene er det ytterligere knapper som gir enda flere valg. Det som derfor ser ut som enkle dialoger, er i realiteten nestede vinduer med et stort antall parametere. I tutorials blir de fleste av disse beholdt på standard verdier, mens noen blir endret. Det er vanskelig uten lang erfaring å vite hvordan alle disse parameterne påvirker simuleringen og en må håpe at standard verdier er fornuftige. Noen parametere endres automatisk avhengig av hvilken type simulering en gjør, men de viktigste parameterne som må kontrolleres er simuleringstiden og antall rammer i bane-filene. Dette er tilgjengelig fra More... på Setup-fanen. Det må også nevnes at Help-funksjonen gir nyttig informasjon om mye av programmets virkemåte.

3.5.3 Bygge celle

Etter at molekylet er struktur-optimalisert, må en bygge en celle med et visst antall molekyler. Til dette brukes modulen Amorphous Cell (Amorf Celle). Dialogen er vist i Figur 3.2. Som Task kan en velge enten Construction, Packing eller Confined Layer. Disse har hver sin anvendelse, men for «vanlig» MD benyttes Construction. Fanene Energy og Job Control er de samme som i Forcite-modulen. En kan i denne velge sammensetningen av cellen, tetthet og antall celler som skal konstrueres. Som en ser er det her også flere valg gjennom More... og Options... -knappene. More.. gir tilgang til å velge type celle (kubisk, tetragonal eller orthorombisk) og en kan velge å la programmet starte med en lav tetthet, for deretter å øke («ramp») denne sakte til ønsket tetthet gjennom dynamikk-simulering. Dette kan være gunstig/nødvendig med store og/eller stive molekyler. Når Amorphous Cell er ferdig, er det konstruert en celle med det gitte antall molekyler, som vist nedenfor. Det er imidlertid ikke sikkert at den gitte tettheten er oppnådd. Dersom en velger for høy tetthet, vil ikke Amorphous Cell greie å bygge cellen, mens for lav tetthet fungerer normalt, og en må da foreta NPT dynamikk-simulering etterpå for å nå likevekt, noe en for øvrig bør gjøre uansett. Det går an å kjøre strukturoptimalisering på cellen før dynamikk, men dette er ofte ikke nødvendig.



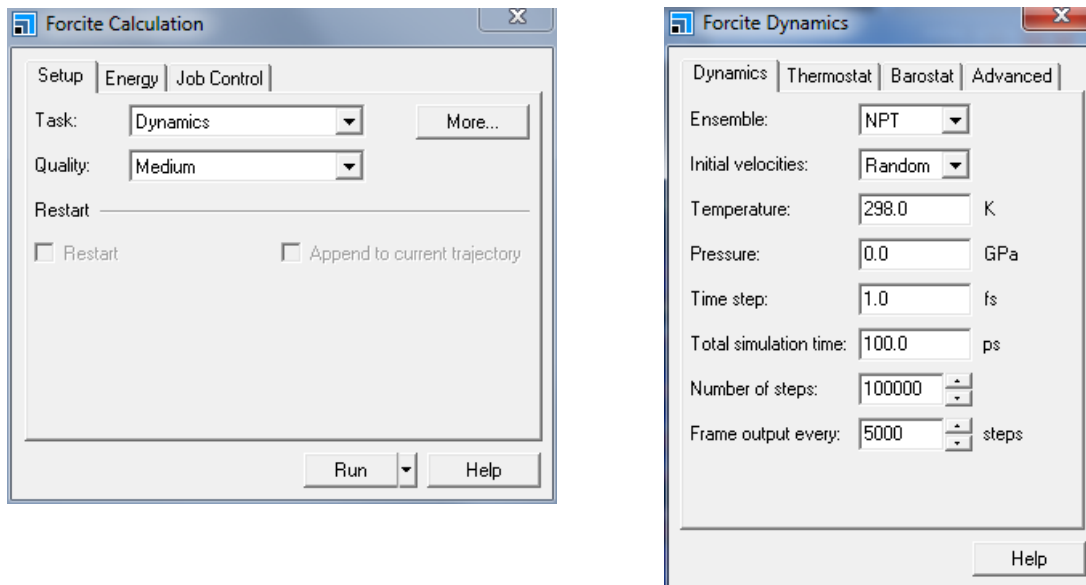
Figur 3.2 Amorphous Cell Calculation dialog.



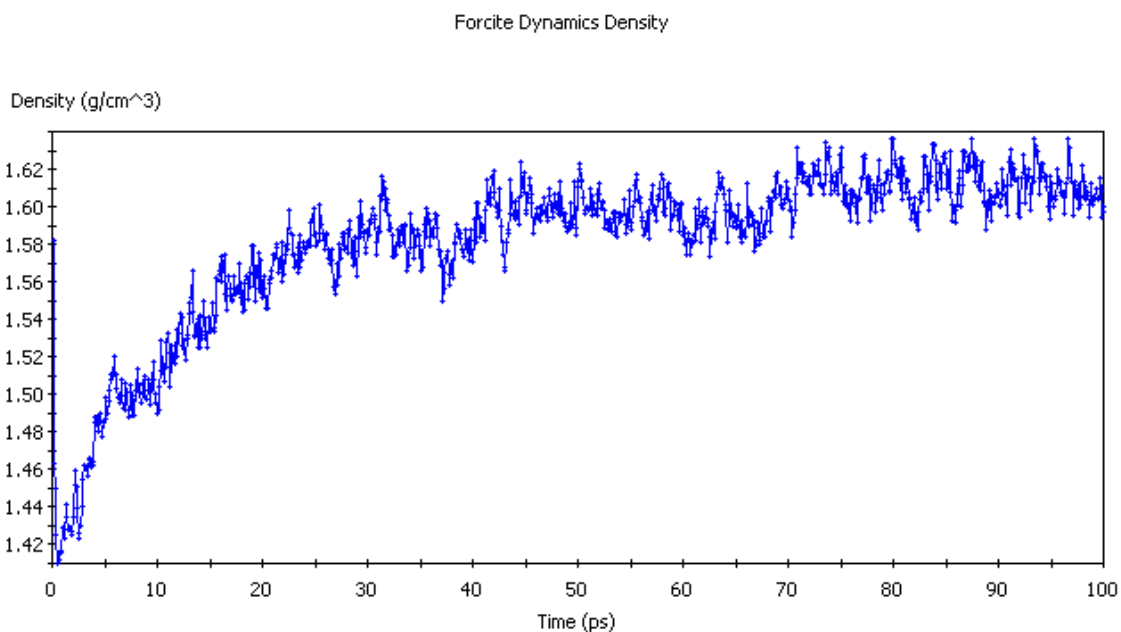
Figur 3.3 Amorf celle med 100 RDX-molekyler.

3.5.4 Simulering

Når en har en amorf celle kan en foreta den egentlige MD-simuleringen. Jeg har normalt her brukt en relativ kort (100 ps) NPT-simulering først for å ekvilibrere tetthet og temperatur, etterfulgt av en lengre NVT-simulering. Lengden av disse er imidlertid helt avhengig av systemet en skal undersøke (størrelse og type) og hvilke egenskaper en ønsker å undersøke. Til disse simuleringene benyttes også Forcite-modulen og dialogvinduene er vist ovenfor. Under Task velges nå Dynamics og fra More... -menyen setter en type ensemble, temperatur, trykk, tidssteg, total tid og hvor ofte en skal gjemme et bilde i bane-fila. I fanene Thermostat (se ovenfor) og Barostat (4 ulike typer) velges typene for disse. I fanen Advanced settes energitoleranse (standard 50000 kcal/mol) og valg om hastigheter og/eller krefter skal inkluderes i banefila (bare hastigheter er standard). Jeg har ikke funnet grunn til å endre på disse siste. Fanene Energy og Job Control er de samme som under strukturoptimalisering. Jeg har ikke endret tidssteget fra standard 1 fs, noe som er svært vanlig i MD-simulering av slike systemer. Tiden MD-simuleringen bruker, er avhengig av systemets størrelse og antall prosessorer som brukes. Dette vil bli omtalt nedenfor. Når MD-simuleringen er ferdig, foreligger en bane-fil, samt grafer over cellestørrelse, temperatur og tetthet, samt en tekstfil med en del resultater. I Figur 3.5 er vist et typisk plott av tetthet av samme system som i Figur 3.3 (100 molekyler 1,3,5-Trinitroperhydro-1,3,5-triazine, RDX). Det er her brukt NPT ensemble der cellestørrelsen kan endres. Som en ser har en her nådd noenlunde likevekt etter 100 ps.



Figur 3.4 Forcite Calculation med Dynamics.



Figur 3.5 Tetthetsutvikling for 100 RDX-molekyler.

3.5.5 Analyser

Når en har en bane-fil kan en bruke denne til analyser som nevnt under punkt 3.2. Den enkleste formen for analyse er å spille banefila som en film for å visualisere tidsutviklingen til systemet. Dette er avhengig av at en har tatt «snapshots» av simuleringen med jevne mellomrom slik som vist i figur 3.4. Med f.eks. 5000 steg mellom hver ramme, får en 5 ps pr. ramme. Dette må tilpasses den totale simuleringstiden for ikke å få for store filer, men det er også avhengig av størrelsen på molekylene og cella og dynamikken i systemet. Programmet lar en «eksportere»

bane-fila til en video (.avi - fil). Denne blir ganske stor, men kan komprimeres mye (f.eks. til mp4 med videotranskoderen HandBrake som gir filstørrelse ca 5% av originalen).

En i utgangspunktet nyttig analyse er «Mean square displacement» som kan brukes til å beregne diffusjonskoeffisienter (selvdifusjon). Det krever at en «merker» det/de aktuelle molekylet(-ene) som et s.k. sett (på Edit | Edit Sets). En kan så plote kvadratforskyvningen som funksjon av tiden, og beregne diffusjonskoeffisienten fra den lineære delen av denne kurven på vanlig måte ($D = \text{helningen}/6$). Jeg har forsøkt dette, men det er bare praktisk gjennomførbart for molekyler på et par atomer (f.eks. nitrogen og oksygen), andre molekyler krever svært lange simuleringstider for å nå globale bevegelser (i motsetning til lokale hopp).

I tillegg til analysene på «Analysis»-menyen er også en del av hovedvalgene i Forcite for beregning av ulike egenskaper, som vist under pkt. 3.2. Det er skjær, begrenset skjær (mellom 2 flater), kohesiv energitetthet, mekaniske egenskaper og solvasjons fri energi. Dette er spesielle modifikasjoner av MD-simulering der en legger begrensninger og deformasjon av systemene for så å beregne resulterende energier og ulike andre parametere, avhengig av hvilken type beregninger dette dreier seg om. Noen av disse vil bli omtalt nedenfor under beregningseksemplene.

3.6 Eksempler på beregninger

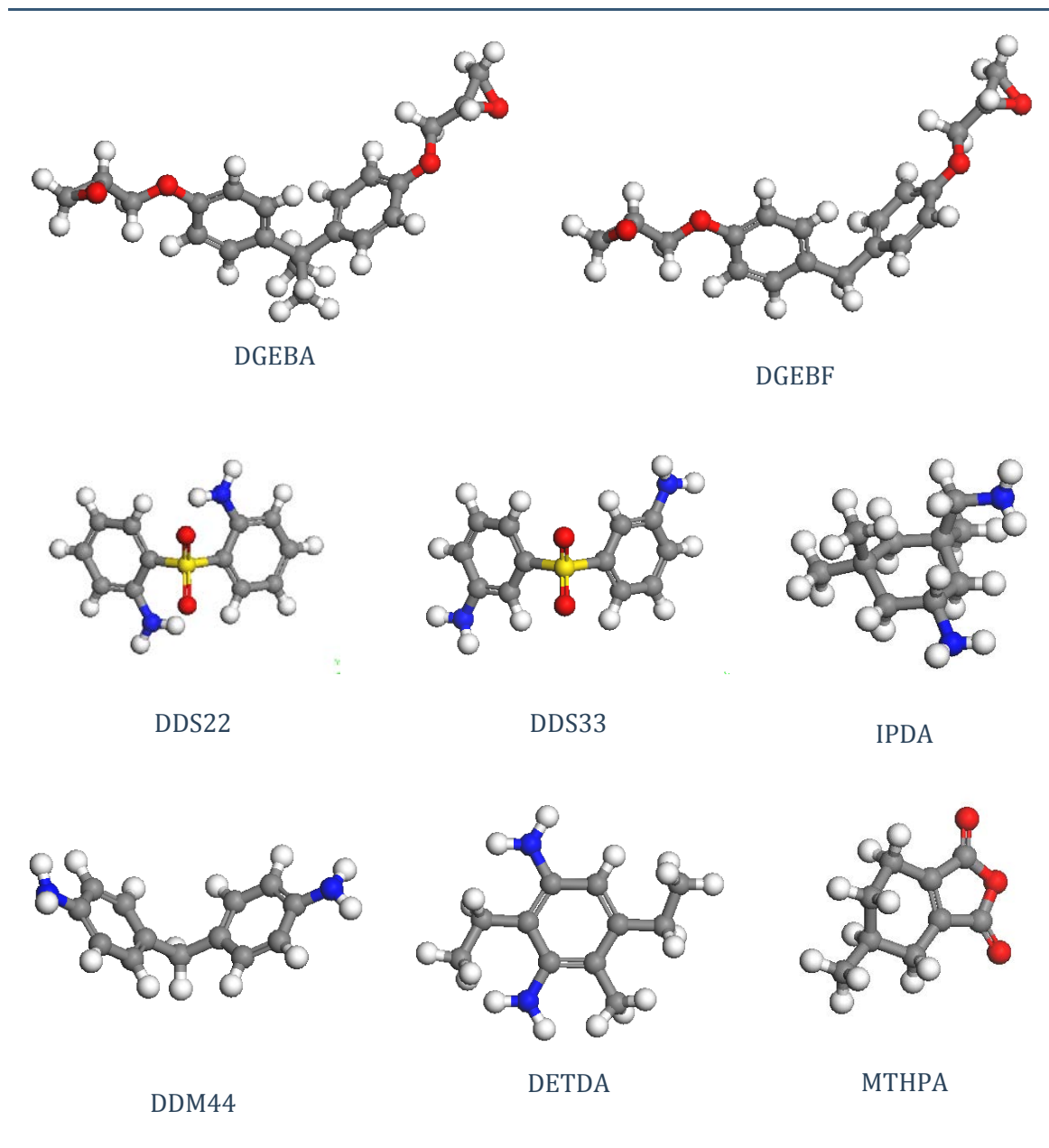
Her vil det bli omtalt en del beregninger som er gjort på systemer av interesse for oss. Tutorials vil ikke bli omtalt, men noen av eksemplene bygger på slike, men er modifisert for eget bruk.

3.6.1 Mekaniske egenskaper for epoksy polymerer

Her er det først konstruert en del monomerer som brukes i epoksy polymerer. Den mest vanlige epoksy monomereren er DGEBA. Jeg har laget modell av denne, DGEBF samt en del herdere: DDS22, DDS33, IPDA, DDM44, DETDA og MHTPA. Disse er vist i Figur 3.6. Strukturen er optimalisert med Forcite. For å beregne egenskaper av kryssbundne epoksy polymerer må det lages en simuleringmekanisme som kan sørge for en simulert reaksjon mellom de reaktive gruppene i løpet av en MD-simulering. Dette er beskrevet i litteraturen med et par ulike teknikker [3,4], men som alle går ut på å danne bindinger når de reaktive gruppene har kommet tilstrekkelig nær hverandre under simuleringen til at en kan anta (!) at de reagerer. Det betyr normalt at en setter en minimum avstand mellom gruppene og lar en binding dannes spontant når denne er oppnådd. En kan enten benytte et skript under simuleringen som gjør denne kryssbindingen, eller gjøre det manuelt ved at simuleringen stoppes ved jevne mellomrom. Accelrys har publisert et skript som kan gjøre dette, men jeg har ikke brukt det så langt. I stedet har jeg i første omgang konstruert en del lineære polymerer med å bruke «polymer builder». Dette er en modul som kan bygge polymerer av ulike slag, homo- og kopolymerer, med ulik taksisitet, blokk- og random polymerer mm.

3.6.1.1 Polymer med DGEBA og DDS33

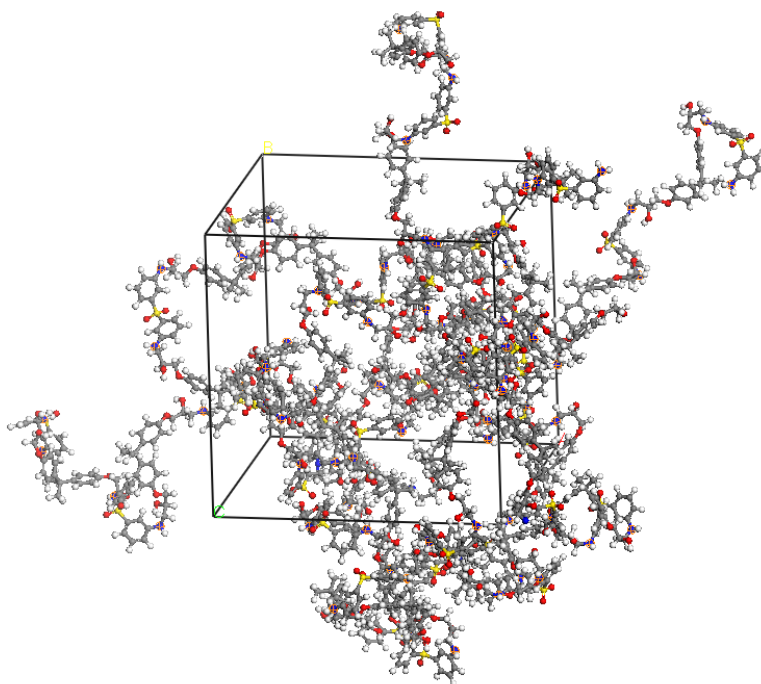
Jeg har laget kjeder med 10 monomerer av hver type og pakket 4 av disse kjedene i en amorf celle. Det gir et system med ca 3000 atomer som kan beregnes med rimelige simuleringstider (under 1 time). Kjedene genereres ved at de reaktive gruppene (hydrogenatomene) merkes. Det betyr at for epoksy polymerer må ringene åpnes først. I Figur 3.7 er vist en celle med 4 kjeder av DGEBA og DDS33.



Figur 3.6 Komponenter i epoksy polymerer.

Det er også forsøkt med 4 ulike kjeder, men dette ser ikke ut til å gjøre stor forskjell. Etter at kjedene er bygd, er de geometrioptimalisert i Forcite. Dette fører til at de interne energiene i molekylet minimaliseres. Så er de pakket i en celle med Amorphous cell, noe som tok 41 minutter på freebee.abel (8 kjerner). Det ble så foretatt en simulering på 50 ps med NPT ensemble ved 473K. Det siste for å ligge over evt. smeltepunktet for polymeren. Denne simuleringen to 30 minutter på freebee.abel. Det var tilstrekkelig med 50 ps for at tettheten av systemet skulle nå likevekt. Tettheten ble funnet til $1,15 \text{ g/cm}^3$, noe som er nær den målte tettheten for et slikt system. På figuren ser det ut som det er mye tomrom i strukturen (merk at det er ball-og-pinne visning), men kjedene ser ut til å pakke bra når en tar speilingen i alle retninger med i betraktning. Hvis det var mye tomrom, ville også tettheten bli for lav. Når en skal analysere for mekaniske egenskaper, benytter en rammene i banefila. Det kan benyttes en eller flere rammer, i siste tilfelle

blir det regnet ut en middelvei. Dette kan imidlertid ta veldig lang tid, og jeg har for det meste valgt å analysere enkeltrammer, fortrinnsvis siste eller de 2-3 siste rammene fordi det her er nådd nær likevekt. Skal en analysere alle, bør det foretas en NVT-simulering etter at likevekt er nådd (med NPT), for å generere et representativt antall rammer. I appendix er vist en utskrift fra en analyse av mekaniske egenskaper, og som en ser er det mange parametere som beregnes. Jeg har her konsentrert meg om E-modulen fordi vi her har eksperimentelle målinger å sammenligne med.



Figur 3.7 Polymer med DGEBA og DDS33.

Tabell 3.1 Mekaniske egenskaper av ikke-kryssbundet epoksy polymer med DGEBA og DDS33 (1:1). Temperatur 200 °C. Strain 0,003. det ble generert 11 rammer på 50 ps.

Ramme nr	8	9	10	11	8-11
E (x)	3.66	3.43	4.07	4.44	
E (y)	3.93	3.21	3.42	3.86	
E (z)	2.61	3.19	3.53	3.44	
E(middelv.)	3.40	3.28	3.67	3.91	3.57

Det er nevnt i Help-fila at strain ikke bør være mye over 0,01 (1%) pga. mulige ikke-lineære effekter (dvs. synkende E-modul ved høyere strain. Dette er så klart systemavhengig, og disse systemene har gitt best resultater ved strain på 0,01 eller 0,02. Vi ser at det er en del variasjon mellom rammene og i de tre ulike retningene. Dette er noe en må forvente i så små systemer som det her er brukt, men middelveien er forbausende lik det en finner eksperimentelt, men merk at dette er ved 200°C. Temperaturen ble derfor så satt til 298K og systemet ekvilibrent i 50 ps med NPT-ensemble. Mekaniske egenskaper beregnet direkte på disse rammene gav litt varierende

resultat, spesielt ved lav strain, derfor ble det kjørt en 50 ps NVT-simulering etterpå med 5 ps rammeavstand. Dette gav 11 rammer, og alle rammene ble benyttet i denne beregningen. Resultatet ble (strain 0,01):

Tetthet 1,20 g/cm³, E(x) = 3,87, E(y) = 4,51, E(z) = 4,64 og E(middel) = 4,34 GPa.

Eksperimentelt er det målt E = 2,76 GPa. Det er noe lavere enn beregnet, og dette til tross for at de eksperimentelle systemene er kryssbundet, og har et annet molforhold (mindre amin p.g.a. reaksjoner også med sekundære aminogrupeer). Det kan spekuleres i årsaken til disse forskjellene, men det er ikke opplagt at et kryssbundet system skal ha høyere E-modul enn et ikke-kryssbundet, selv om det er sannsynlig at glassomvandlingstemperaturen (T_g) er høyere for et kryssbundet system. Dessuten vil molforholdet påvirke resultatet. Det ville derfor være av interesse å simulere et kryssbundet system, og dette er som nevnt gjort i litteraturen. Jeg har imidlertid ikke gått inn på disse metodene fordi det krever en større beherskelse av programmet en jeg har kunnet få i løpet av ett år. En annen mulighet ville selvsagt være å gjøre eksperimenter med lineære systemer for å undersøke hvordan disse resultatene stemmer.

3.6.1.2 Polymer med DGEBA og DETDA

Det ble også gjort simuleringer med andre aminer. Med DETDA ble det generert 4 **ulike** lineære kjeder (1:1). For å greie å pakke disse, ble det benyttet en metode med «ramp density», dvs. en starter på 0,3 g/cm³ og lar programmet øke denne til 1,0. Dette ble gjort ved 500K, noe som tok 46 minutter. Det ble så kjørt en NPT-simulering i 500 ps for ekvilibrering. Denne simuleringen tok 5 timer. Det ble oppnådd tetthet 1,033 g/cm³ og bane-fila består av 101 rammer. Det ble beregnet mekaniske egenskaper på ramme 100 og 101 med strain 0,01 og 0,02. Resultatene er gitt i Tabell 2:

Tabell 3.2 Mekaniske egenskaper av ikke-kryssbundet epoksy polymer med DGEBA og DETDA (1:1). Temperatur 200 °C.

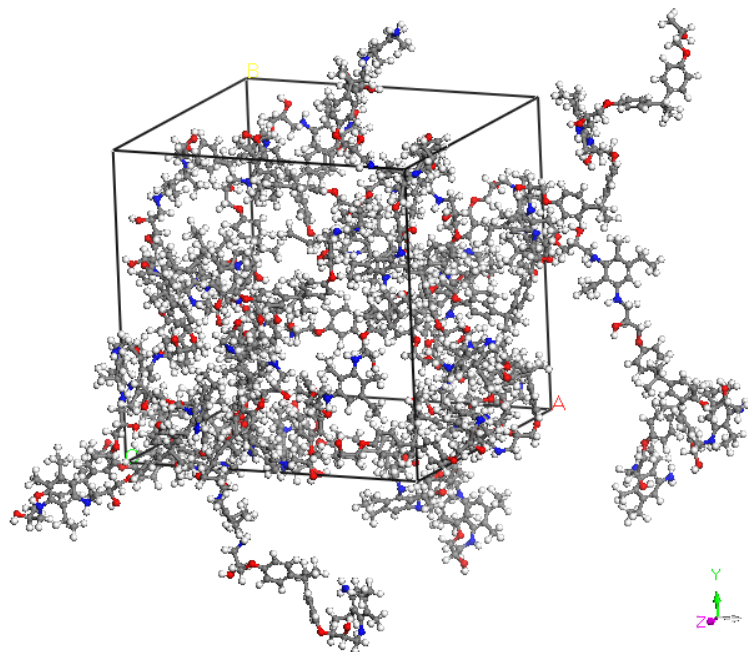
Strain	0.02	0.02	0.01
Ramme nr	101	100	100
E(x)	1.68	2.34	2.23
E(y)	2.79	2.72	2.5
E(z)	1.51	2.16	2.75
E(middelv.)	1.99	2.41	2.49

Vi ser at denne polymere har lavere E-modul enn polymeren med DDS33. For å sjekke om celledørrelsen har betydning for resultatet, ble det her også generert en celle med dobbelt så mange molekyler, 2 av hver kjede som ovenfor, dvs. til sammen 8 kjeder. Den ble så simulert med MD i 100 ps ved 500K. Resulterende tetthet var 1,035 g/cm³, altså svært likt cella med halvparten av molekylene. Gjennomsnittet av de to siste rammene ble her 2.48 GPa, altså svært nært den andre cella. Det tyder på at en celle på 4 kjeder er stor nok. Men disse beregningene tok naturlig nok lengre tid pga. flere atomer i cella, Amorphous cell brukte 1 time 47 min, mens MD brukte 1 time 16 min. Til slutt ble temperaturen senket til 298K og MD-simuleringen kjørt i 50 ps, noe som tok 2 timer 7 min.

Resultatet fra siste ramme ble:

Tetthet 1,09 g/cm³, E(x) = 4,29, E(y) = 3,84, E(z) = 4,02 og E(middel) = 4,05 GPa.

Det vil si en del høyere enn ved 500K, noe som er rimelig.



Figur 3.8 Polymer med DGEBA og DETDA.

3.6.1.3 Polymer med DGEBA og IPDA

Det er interessant å sammenligne denne polymeren med de ovenfor fordi denne herderen er benyttet i lavtemperaturherdende epoksyer. Polymeren ble generert på samme måte som ovenfor med 4 ulike kjeder med 10 molekyler av epoksy og amin i hver kjede. Disse ble så pakket med Amorphous Cell med «ramp» tetthet fra 0,3 til 1,0 g/cm³ ved 398K. Det ble så kjørt MD, NPT-ensemble i 100 ps. Oppnådd tetthet var 1,05 g/cm³. Deretter ble temperaturen satt til 298K i nye 100 ps MD-simulering. Da ble tettheten 1,075 g/cm³. Mekaniske egenskaper ble beregnet fra ramme 19, 20 og 21 (av til sammen 21 rammer, 5 ps mellom hver). Til slutt ble det kjørt en NVT-simulering i 50 ps og mekaniske egenskaper beregnet fra ALLE rammene (middelverdi). Strain var satt til 0,01 for alle beregningene. Resultatene er vist i Tabell 3.

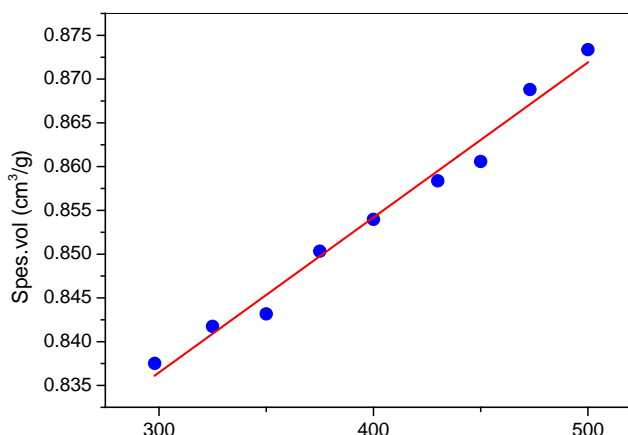
Tabell 3.3 Mekaniske egenskaper av ikke-kryssbundet epoksy polymer med DGEBA og IPDA (1:1). Temperatur 25 °C.

Ramme nr.	21	20	19	Ny NVT, 11 rammer
E(x)	4.16	3.86	3.37	4.14
E(y)	4.52	4.39	3.77	2.16
E(z)	3.1	2.69	3.13	2.51
E(middelv.)	3.93	3.65	3.42	2.94

Vi ser at NVT-simuleringen resulterte i lavere verdier. Jeg har ikke noen god forklaring på dette, men en ser at y- og z-verdiene har blitt vesentlig lavere.

3.6.1.4 Bestemmelse av T_g

I litteraturen er omtalt en metode til å bestemme T_g fra MD-simuleringer. De har da foretatt simuleringen ved mange ulike temperaturer og så plottet spesifikt volum (invers tetthet) mot temperaturen. De fikk da to rette linjer som skjærer hverandre ved T_g. Jeg har forsøkt dette, og et slikt plott er vist i Figur 3.9. Det er ikke lett å finne to separate linjer fra denne figuren, det ser snarere ut som en enkelt rett linje. Dette kan ha to årsaker: For det første er det litt for store feil i verdiene til å kunne bestemme et slikt knekkpunkt, og for det andre er sannsynligvis T_g for disse korte lineære polymerene såpass lav (under 298 K) at dette ikke vil fungere her. Jeg regner med at en da må lage kryssbundne nettverk med en av de metodene som er nevnt ovenfor.



Figur 3.9 Spesifikt volum som funksjon av temperaturen.

3.6.2 Løselighetsparametere og blandingsenergi

Det er mulig å beregne løselighetsparametere, blandingsenergi og Flory-Huggins interaksjonsparametere fra «Cohesive energy density» (kohesiv energitetthet) som er et av verktøyene i Forcite-modulen som nevnt i punkt 3.2. En kan gjøre dette både for løsningsmidler (eller monomerer) og for polymerer, eller rettere sagt oligomerer, fordi veldig store molekyler vil gi for lange simuleringstider. En må først bygge polymeren(e), optimalisere geometrien av disse med Forcite med en kort optimalisering, og så konstruere en amorf celle. En må så foreta en kort MD-simulering (NVT eller NPT dersom tettheten ikke er korrekt) for å nå likevekt i temperatur (og tetthet). En foretar til slutt en NVE-simulering for å generere en bane-fil med et tilstrekkelig antall rammer. I eksemplet er det brukt 50 ps simuleringstid med 5 ps mellom rammene, noe som gir 11 rammer. Til slutt velger en ramme-fila (vinduet) og lar Forcite foreta en beregning av kohesiv energitetthet for f.eks. alle rammene. Det blir da generert en tabell («lookup table») med en linje pr. ramme (se nedenfor). Løselighetsparameteren (Hildebrand) for en enkelt polymer er gitt fra:

$$\delta = \sqrt{\frac{E_{\text{coh}}}{V}}$$

der E_{coh} er kohesiv energitetthet og V er molvolumet. Dersom en kjenner δ for to komponenter, kan en så regne ut Flory-Huggins løselighetsparameter χ med den vanlige ligningen. Med MD-simuleringen får den E_{coh}/V direkte fra simuleringen slik at en kan beregne blandingsenergien mellom to komponenter fra tre simuleringer, to med rene komponenter (A og B) og en med blandingen (AB):

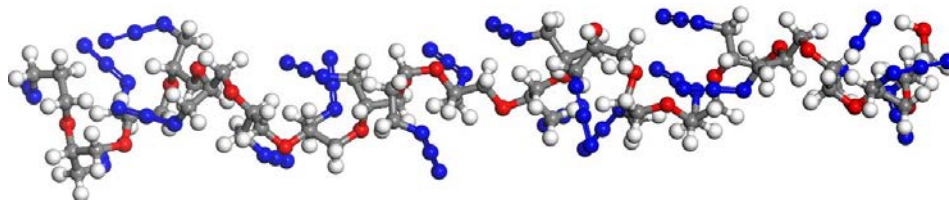
$$\frac{\Delta E_{\text{mix}}}{V} = \varphi_A \left(\frac{\Delta E_{\text{coh}}}{V} \right)_A + \varphi_B \left(\frac{\Delta E_{\text{coh}}}{V} \right)_B - \left(\frac{\Delta E_{\text{coh}}}{V} \right)_{AB}$$

der φ_A og φ_B er volumfraksjonene av A og B i blandingen. En kan da også regne ut Flory-Huggins interaksjonsparameter direkte fra E_{mix} :

$$\chi = \frac{1}{\varphi_A \varphi_B} \left(\frac{\Delta E_{\text{mix}}}{kT} \right)$$

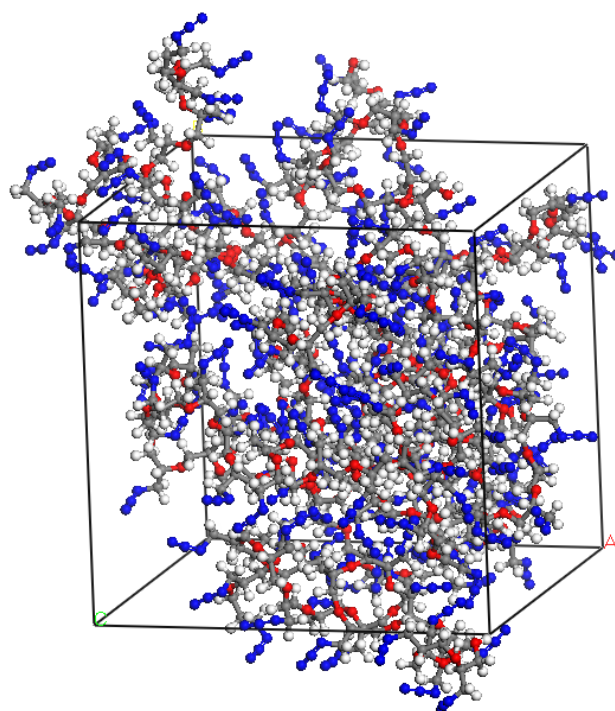
der k er Boltzmanns konstant og T er temperaturen.

Jeg har gjort slike beregninger for GAP (glycidyl azide polymer) som bl.a. brukes i høyenergi brennstoffer. Det er bygget et glycidyl azide-molekyl som er polymerisert (med Polymer Bulder) til en kjedelengde på 20. Det er vist i Figur 3.10.



Figur 3.10 GAP molekyl med 20 glycidylazid-monomerer.

Et problem med azider er at COMPASS-kraftfeltet (og dette gjelder også de andre) ikke har riktige kraftfelt for de tre nitrogenatomene og det tilgrensende karbonatomet. Disse må derfor settes manuelt (oppgitt av Accelrys) og deretter må valget «Calculate Automatic» i kraftfeltene for simuleringene velges vekk, ellers vil indeksene settes tilbake til default.



Figur 3.11 Celle med 20 GAP-molekyler.

Polymerkjeden er etter bygging geometri-optimalisert med Forcite og deretter er det pakket en amorf celle med 10 slike molekyler. Det gir en celle med 200 glycidylazid-molekyler. Denne er vist ovenfor. Denne må så igjen geometri-optimaliseres med Forcite for å kunne danne grunnlaget for en dynamikksimulering (uten denne optimaliseringen vil ikke dynamikk-simuleringen fullføres). Det er foretatt MD simuleringer med denne cellen; først er det kjørt en 100 ps simulering med NPT-ensemble for å nå likevekt i tettheten. Denne er oppgitt i litteraturen til $1,3 \text{ g/cm}^3$, og etter 50 ps var denne nådd $1,26 \text{ g/cm}^3$. Simulering i ytterligere 50 ps endret ikke på denne, selv om den totale energien ble litt lavere. Totalt brukte denne simuleringen 39 minutter på Stallo med 32 parallelle prosessorer. Til slutt ble det foretatt en 50 ps NVT-simulering for å gi data til analysen, noe som tok 21 minutter under samme forhold. Denne banefila er så benyttet for å regne ut kohesiv energitetthet (det er 101 rammer). Resultatet fra beregningen er vist nedenfor, som er en kopi av MS sin utskrift.

```

Forcite
-----
Task           : Cohesive Energy Density
Version        : 7.0
Build date     : Nov 12 2013
Host           : c5-13.local
Threads        : Parallel 32
Operating system : linux
Task started   : Wed Oct  1 09:49:51 2014

---- Energy parameters ----

Forcefield      : COMPASSII (Version 1.0)
Charges         : Forcefield assigned
Electrostatic terms:
  Summation method : Ewald
  
```



```

Accuracy          : 0.001 kcal/mol
Buffer width     : 0.5 A

van der Waals terms:
Summation method : Ewald
Accuracy         : 0.001 kcal/mol
Repulsive cutoff : 6 A
Buffer width     : 0.5 A

```

--- Cohesive energy density & solubility parameters ---

	Cohesive energy density (J/m ³)	Standard error (J/m ³)
Total	3.618e+008	3.708e+005
van der Waals	2.765e+008	2.847e+005
Electrostatic	8.529e+007	3.123e+005

	Solubility parameter (J/cm ³) ^{0.5}	Standard error (J/cm ³) ^{0.5}
Total	19.020	0.010
van der Waals	16.627	0.009
Electrostatic	9.234	0.017

Vi ser at løselighetsparameteren er 19,02 (J/cm³)^{1/2} med et svært lavt standardavvik, noe som skyldes at det er brukt så mange rammer i beregningen. Imidlertid må en regne med at nøyaktigheten ikke så stor som dette, på grunn av approksimasjoner som skyldes cellestørrelse, kraftfelt osv. Dette virker som en rimelig verdi sammenlignet med andre polare polymerer som f.eks. PVC (19,5), PMMA (19,0) og PET (20,5), mens f.eks. Nylon (28) er høyere, og PP (16,6) lavere. Vi ser det er det elektrostatiske bidraget som øker løselighetsparameteren.

Jeg har gjort tilsvarende beregning for en NPBA (Neutral Polymer Bonding Agent) som ble utviklet i Eva Landsems doktorgrad. Det er bygget (med Polymer Builder) en NPBA bestående av akrylnitril, metyl metakrylat og hydroksyetylakrylat. Molekylvekten av denne er 6817 (922 atomer). Denne ble så optimalisert og pakket i en amorf celle med 5 molekyler som gir 4610 atomer i cella. Det ble så foretatt en MD-simulering i 50 ps med NPT ensemble, etterfulgt av 50 ps med NVT ensemble. Tettheten ble etter dette beregnet til 1,09 g/cm³. Resultatet fra kohesiv energitetthet er gitt nedenfor:

```

Forcite
-----
Task          : Cohesive Energy Density
Version       : 7.0
Build date    : Nov 12 2013
Host          : c48-1.local
Threads       : Parallel 32
Operating system : linux
Task started  : Wed Oct 1 14:00:49 2014

---- Energy parameters ----

Forcefield    : COMPASS (Version 2.8)
Charges       : Forcefield assigned
Electrostatic terms:
Summation method : Ewald
Accuracy         : 0.001 kcal/mol
Buffer width     : 0.5 A

van der Waals terms:
Summation method : Atom based
Truncation method : Cubic spline

```

Cutoff distance : 12.5 Å
 Spline width : 1 Å
 Long range correction : YES
 Buffer width : 0.5 Å

--- Cohesive energy density & solubility parameters ---

	Cohesive energy density (J/m ³)	Standard error (J/m ³)
Total	3.236e+008	2.803e+005
van der Waals	1.754e+008	2.043e+005
Electrostatic	1.320e+008	2.725e+005

	Solubility parameter (J/cm ³) ^{0.5}	Standard error (J/cm ³) ^{0.5}
Total	17.989	0.008
van der Waals	13.245	0.008
Electrostatic	11.491	0.012

Vi ser at løselighetsparameteren er 17,99 (J/cm³)^{1/2}, noe som er litt lavere enn GAP mens det elektrostatiske bidraget er høyere.

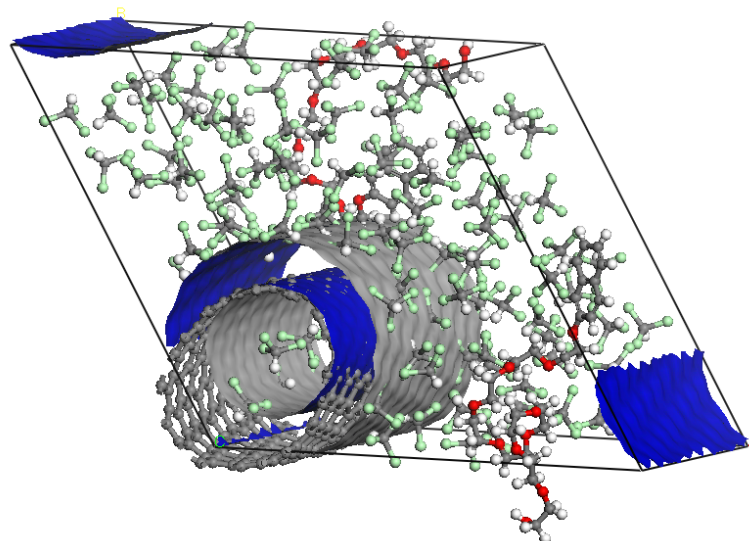
3.6.3 Adsorpsjon på karbon nanorør og grafen

Vi har interesse for å dispergere karbon nanorør og evt. grafen i ulike løsningsmidler. Særlig interessant er det å finne gode stabilisatorer i organiske løsningsmidler for bedre stabilitet både under dispergering og i senere bruk i nanokompositter, der den lave viskositeten under herdefasen kan forårsake reflokkulering. Jeg har derfor undersøkt ulike muligheter for å undersøke dette med MD-simuleringer. Problemstillingen er både å finne grupper som adsorberer på karbon i et organisk miljø, og grupper som virker stabiliserende, dvs. IKKE adsorberer.

Jeg har brukt to ulike systemer for å undersøke denne problemstillingen: karbon nanorør og grafen. Det er ulike metoder å løse dette på i MS og flere har vært undersøkt. Modulen som kalles «Adsorption Locator» kunne tenkes å bli brukt til dette; denne modulen benytter Monte Carlo-simulering for å finne konformasjoner av adsorberende molekyler som gir laveste energier. Men det viser seg at den ikke egner seg for væske/faststoff systemer, den er først og fremst beregnet til fast stoff/gass. MS har også en «Layer Builder»-modul som kan benyttes til å bygge lagvise strukturer. Det kan bygges maksimum tre lag og disse kan bygges enten som krystallstruktur eller en overflate. Det er en tutorial på å bygge et metall-polymer-metall system. Denne egner seg ikke til karbon nanorør og jeg har heller ikke fått det til å fungere godt med grafen. Imidlertid har det fungert bra å benytte Packing-funksjonen i Amorphous Cell. I en struktur med flate lag som grafen, kan en også bruke Confined Layer i AC som vil fungere omtrent på samme måte. I begge disse funksjonene kan en begrense det området som fylles med molekyler, mens i Construction-funksjonen blir grensene bestemt av antall molekyler og geometrien av cella.

Når det gjelder karbon nanorør, inneholder MS en egen «Builder» for disse, men det er ikke (ennå) en byggemodul («Builder») for grafen (!) Dette er imidlertid omtalt på Accelrys sine support-sider samt på et «Webinar». Det er også en Tutorial på å bygge og pakke et karbon nanorør (et enkeltvegg-rør). Jeg har bygget et enkeltvegg karbon nanorør som ligger i en 3d-struktur. På grunn av krystallretningen er denne rombisk i tverrsnitt. Denne er så pakket med molekyler. Som løsningsmidler er det brukt vann og kloroform og det er så lagt inn 1-2 molekyler av en konstruert surfaktant. Den mest interessante her er en hydrofob endegruppe og en poly(oxy

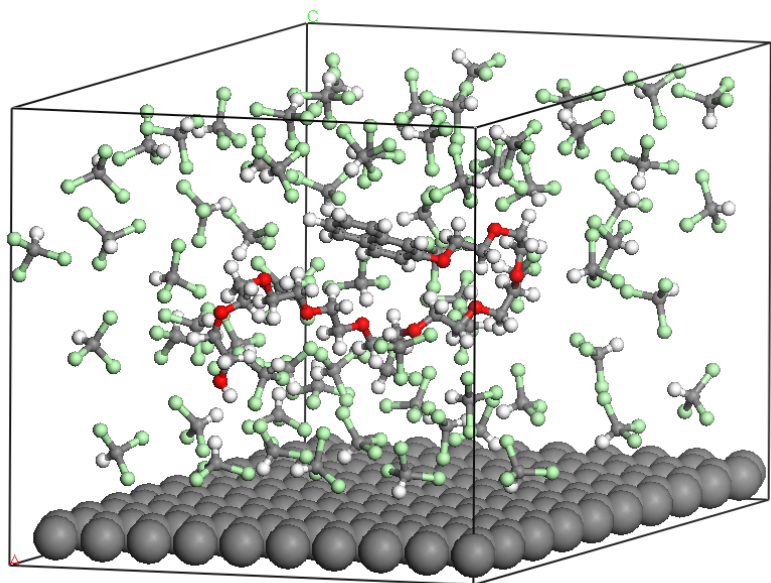
etylen) (POE) kjede (10 molekyler lang). En slik struktur er vist i Figur 3.12. Her er den hydrofobe gruppen naftyl og løsningsmiddelet kloroform.



Figur 3.12 SW-CNT med iso-flate, 2 surfaktantmolekyler og kloroform.

Poenget med disse simuleringene er å se om det skjer en adsorpsjon under simuleringen, enten at en av endegruppene adsorberer, eller begge, eller ingen. Simuleringen starter med at ingen grupper er adsorbent. Selv med så få molekyler som det er brukt her, tar denne type simuleringer lang tid fordi gruppene har lang vei å diffundere. I denne simuleringen ble det brukt 1000 ps. Med kloroform som løsningsmiddel skjer det ikke noe i den tiden, mens i vann orienterer naftylgruppen seg mot overflaten ganske raskt. Men det kan også se ut som POE-gruppen går mot overflaten.

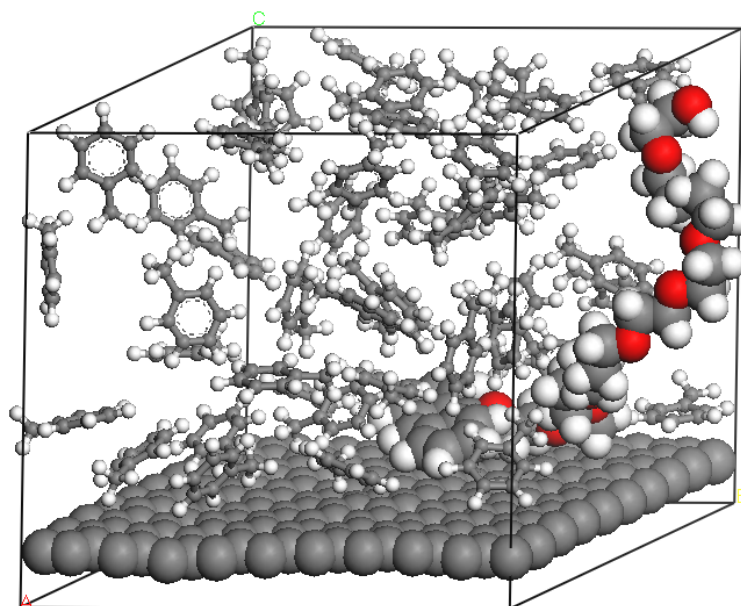
Dette er utforsket i større detalj med grafen-overflater. Her er det som nevnt ikke noen byggemodul, så byggingen må gjøres «manuelt». Det vil si en kan gå ut fra en grafitt-krystall. Denne er gitt som andre krystallstrukturer, som en enhetscelle. Denne må så splittes ved å velge Symmetry | Make P1. Etter det fjernes det ene krystallplanet og en kan generere en 2D flate ved hjelp av Build | Supercell. Det er generert en supercelle med 10 x 10 atomer i x- og y-retning. Denne cellen kan så gjøres «tykkere» ved å øke gitterparametren i z-retning. Denne (c) er satt til det samme som a- og b-lengden: $c=26,6 \text{ \AA}$. Denne cellen kan så pakkes med molekyler på samme måte som nanorør-cellen, ved hjelp av Packing funksjonen i Amorphous Cell. Når en slik celle brukes i MD-simuleringer, vil grafen-flaten «speiles» i alle retninger, dvs. at cellen også har et (usynlig) grafenlag på toppen. Dette vil derfor være en god modell på en dispersjon av grafen. Konsentrasjonen kan varieres ved å endre tykkelsen på c-avstanden. Avstanden $26,6 \text{ \AA}$ tilsvarer altså 10 C-atomer, noe som kan være litt høy konsentrasjon, man poenget her er å se på forskjeller mellom de ulike molekylerne og løsningsmidlene, og høyere konsentrasjon vil gi mye kortere stimuleringsstider. Dette er for øvrig i første omgang ment som et «proof of concept», som øvelse, og for å undersøke om en slik simulering i det hele har noe for seg. Et bilde av en slik celle pakket med et surfaktantmolekyl og kloroform er vist i Figur 3.12.



Figur 3.13 Grafenflate med celle pakket med surfaktant og kloroform. Surfaktanten sees midt i bildet. Grafenflaten er vist som romfyllende atomer for lettere å se overflaten.

Surfaktanten er designet med en naftalen endegruppe og 10 etylenoksid-grupper. Dette tilsvarer surfaktanten Triton X100, bortsett fra at denne har en oktyl phenyl gruppe på enden. Det er laget slike celler med løsningsmidlene vann, kloroform, aceton og toluen samt surfaktanter med oktyl phenyl, naftyl og antracen-endegrupper. En del av disse viser interessante effekter. MD-simuleringene er her foretatt med NVT-ensemble i opptil 1000 ps. En slik simulering brukte ca 40 minutter på 32 parallelle prosessorer på Stallo. Det er svært små endringer i total energi i disse simuleringene, men det interessante er å se hvordan surfaktantmolekylene ender opp i løpet av simuleringene. Det er i prinsippet tre muligheter: 1 – det skjer ikke noe, 2 – bare endegruppen adsorberes, 3 – hele molekylet adsorberes.

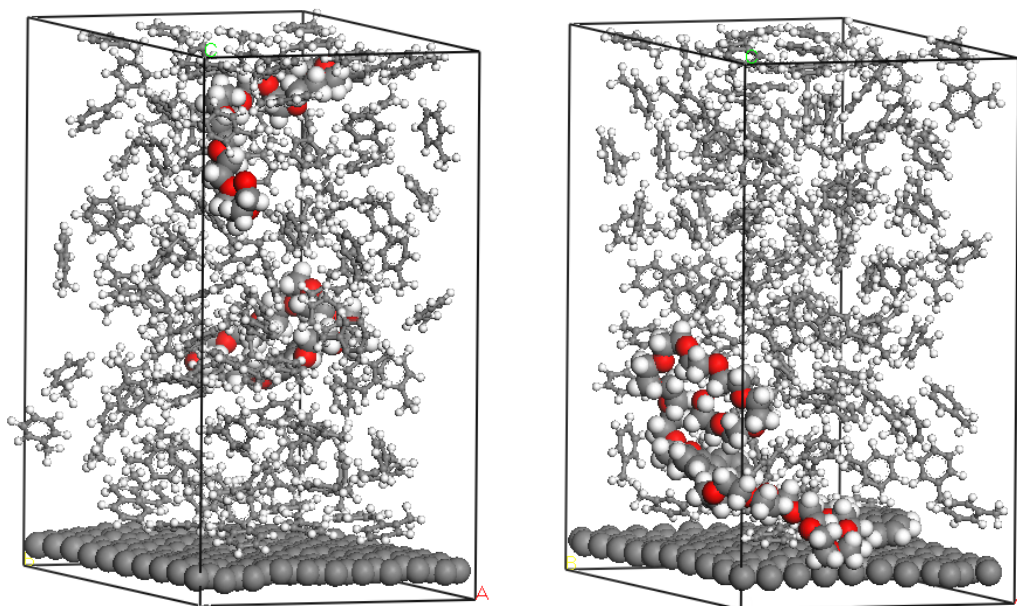
Det generelle resultatet er at med oktyl-phenyl endegruppe skjer det ikke noe, mens naftyl- og antracen endegruppene blir adsorbent. Dette skjer i alle løsningsmidlene, mens POE-gruppen ser ut til å være best løselig i toluen. I dette løsningsmidlet ser det ut som surfaktanten skulle fungere som stabilisator. I Figur 3.14 er vist denne simuleringen etter 1000 ps.



Figur 3.14 Grafenflate med celle pakket med surfaktant og toluen. Surfaktanten sees til høyre i bildet. Grafenflaten er vist som romfyllende atomer for lettere å se overflaten. Legg også merke til at grafenflaten ikke er helt plan; det er en tydelig bølging av denne under simuleringen.

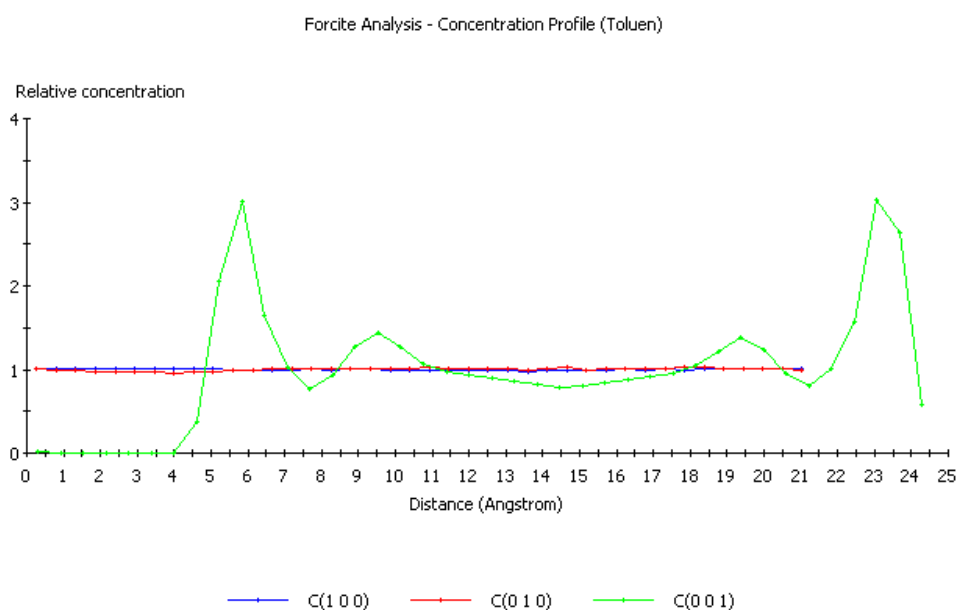
Som en ser av denne figuren, befinner naftalen-gruppen seg nær overflaten og parallelt med denne. Det tyder på en spesifikk interaksjon. I tillegg er PEO-kjeden strukket godt ut i løsningen, mens den i Figur 3.13 er mere sammenkrøllet, noe som er mye lik den initiale strukturen av kjeden. Det er også forsøkt med en antracen-gruppe i stedet for naftalen, og denne oppfører seg likedan.

Denne fremstilte cellen kan virke litt i minste laget for å kunne trekke realistiske konklusjoner, og det er derfor her også forsøkt med en celle som er dobbelt så stor (tykkere). I denne ble det fylt to molekyler PEO-antracen. Simuleringen ble her kjørt i 2 ns, noe som tok 110 minutter på Stallo. I Figur 3.15 er det vist bilder fra starten og slutten av denne simuleringen, og det er helt tydelig at det her har skjedd en orientering mot den hydrofobe flaten. Den ene endegruppen ligger parallelt med grafenflaten, mens den andre ligger i nærheten. Her er ikke POE-kjedene like utstruktet som på den mindre modellen, noe som kan tyde på at påvirkning fra flaten på toppen (ikke synlig på bildene) kan påvirke orienteringen av POE-kjeden. Det betyr at konsentrasjonen av grafen kan ha betydning for orienteringen.



Figur 3.15 Grafenflate med 2x celle pakket med to surfaktantmolekyler og toluen. Surfaktanten har antracen endegruppe og 10 EO-grupper. Bilde til venstre: Start av simuleringen. Bilde til høyre: Etter 2ns simuleringstid (2.000.000 steg).

Det kan være av interesse å undersøke konsentrasjonsprofilen av løsningsmiddel i slike konsentrerte strukturer med molekylært plane flater. Dette kan en også gjøre ved å definere disse molekylene som et sett («Set»). I Forcite | Analysis kan en så velge «Concentration profile» og velge dette settet. En analyse av molekylene i Figur 3.16 gir en profil som er vist i Figur 3.17.



Figur 3.16 Konsentrasjonsprofilen for C-atomene i toluen fra simuleringen som i Figur 3.16.

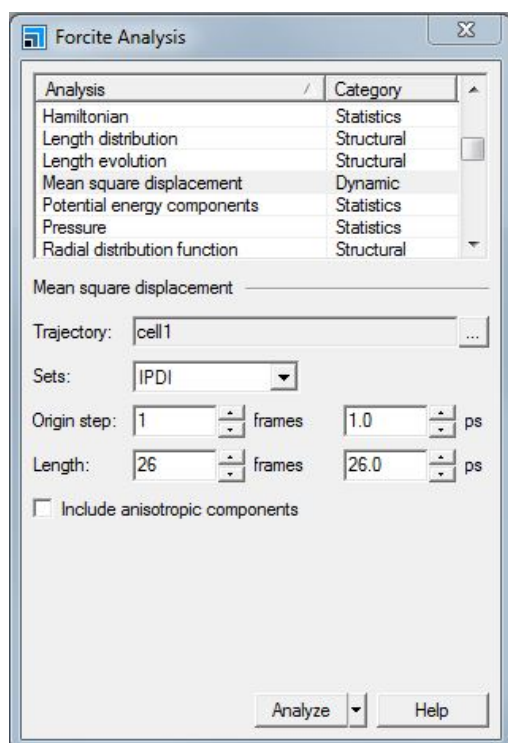
Her er C(100) og C(010) på langs av flaten, mens C(001) er vinkelrett på flaten. Det er tydelig at toluenmolekylene har en fordeling med et maksimum nær flaten, dvs. en type adsorpsjon, men en tilsvarende oscillerende profil lengre ifra. Mot midten er det nesten gjennomsnittlig konsentrasjon. En har observert tilsvarende oscillasjon i krefter mellom molekylært plane flater, f.eks. glimmerflater i vann. Det er gjort tilsvarende simulering med DGEBA som «løsningsmiddel» for å se om det er en slik tendens til adsorpsjon i dette systemet, men etter simulering i 2 ns (som tok 97 minutter) kan en ikke se noen slik effekt på surfaktantmolekylet. DGEBA-molekylene viser en tilsvarende oscillerende effekt med avstanden til flaten, men en skal merke seg at dette ikke endrer seg i løpet av simuleringen, det er heller en effekt av pakningsprosessen.

En annen interessant effekt i disse simuleringene er at grafenflaten og molekylene beveger seg ganske mye horisontalt i forhold til hverandre, dvs. at denne flaten er veldig «glatt», noe som ikke er positivt for ønsket om en forsterkende effekt i et kompositt.

3.6.4 Diffusjon

Det er mulig å beregne diffusjonskoeffisienter, i alle fall selvdifusjon, med MD. Det er en «tutorial» på dette og metoden går ut på å beregne det gjennomsnittlige kvadratet (RMS-verdien) av forflytningen, «Mean square displacement» (MSD), som vist i analyse-delen av Forcite i punkt 3.2. Det bygges en amorf celle på vanlig måte med de komponentene som en ønsker å undersøke. Ofte vil en se på diffusjonen av et gitt molekyl, og det kan være et eller flere molekyler av denne i cellen. Det er gitt eksempel på diffusjon av metan i poly(cis-1,4-butadien) (PBD). I dette eksempelet inneholder cellen 10 molekyler av PBD, hvert med kjedelengde 20 og i tillegg 4 metan-molekyler. Cellen blir energiminimalisert og det blir foretatt en kort MD-simulering for å

relaksere cellen. I eksempelet ble det brukt «annealing» som angitt i punkt 3.2. og det er benyttet start/sluttemperatur på 300K og toppetemperatur på 500K. Det vil si at under denne simuleringen blir cellen «varmet opp» til 500K for så å bli kjølt ned igjen, til dette benyttes en av de innebygde «termostater». Dette gjøres for å komme over smeltepunktet for polymeren der kjedene beveger seg raskere og det er lettere å finne en lavenergi-konfigurasjon. Til slutt foretas en NVT-simulering for å generere en bane-fil. (NPT bør benyttes først dersom tettheten ikke er korrekt, dvs. ukjent). I eksemplet er simuleringen kjørt i 5 ps, men normalt må slike simuleringer foretas i mye lengre tid (det er nevnt minst 50 ps). Når simuleringen er ferdig, velger en de molekylene som skal analyseres og definerer disse som et «sett». I dialogvinduet til Forcite kan en da velge det settet, se Figur 3.17 (denne er for IPDI, se nedenfor).



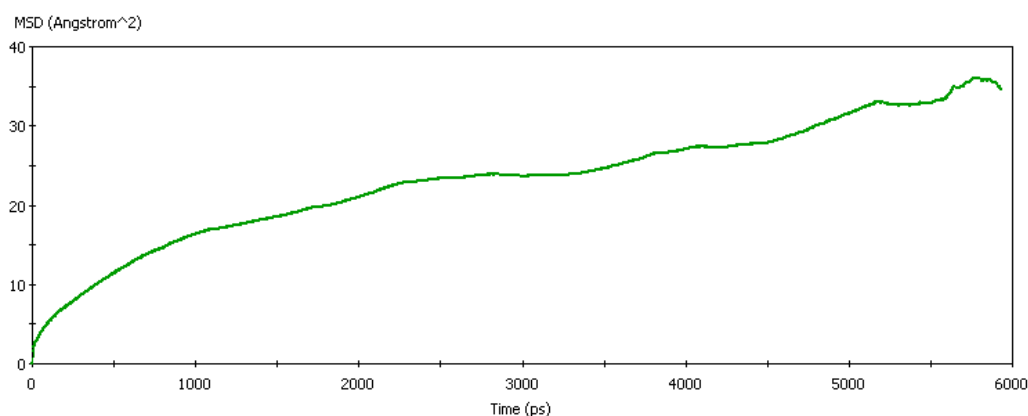
Figur 3.17 Forcite Analysis med Mean square displacement.

Forcite Analysis verktøyet beregner MSD og genererer et dokument som inneholder et plott av MSD av molekylene i settet som funksjon av tiden. Det blir også laget tabell ("Study table"). Verdien av MSD for en gitt tid som er plottet er gjennomsnittet over alle tidsintervaller og alle atomene i settet. Som kjent kan bevegelse av molekylene i et slikt system deles inn i to tidsdomener. Ved korte tider hopper molekylene inne i lokale «lommer», mens over lengre tider kan de hoppe til nærliggende lommer og foreta globale bevegelser. Det siste er det vi regner som diffusjon og det er derfor veldig viktig å foreta simuleringen lenge nok til at slike globale bevegelser fanges opp. I dette tilfellet vil MSD være lineær med tiden. Sammenhengen mellom diffusjonskoeffisienten og økningen av MSD med tiden er relatert til diffusjonskoeffisienten D slik at

$$D = \frac{1}{6N} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N \langle [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle$$

der N er antall diffunderende atomer i systemet. For å bestemme diffusjonskoeffisienten trenger en å tilpasse en rett linje $y = a x + b$ til dataene i det diffusive regimet. Diffusjonskoeffisienten kan da beregnes fra $D = a/6$. En trenger å bruke kun den lineære delen av kurven, så den initiale ikke-lineære delen må fjernes, samt de siste punktene som inneholder en del støy. En kan gjøre hele operasjonen i MS, ved å bruke Plot Graph på Tools-menyen. Den kan automatisk tilpasse en rett linje til punktene. Helningen a divideres på 6 og verdien for D er gitt i Å²/ps. Ved å dividere på 10⁸ får en enheten m²/s.

Nå er en slik beregning av D ikke alltid så lett, vesentlig av to årsaker. Det vil si at det er ikke vanskelig å foreta beregningene, men det kan være vanskelig å få meningsfulle resultater. For det første må en ha en celle ved likevekt, og det er ikke alltid enkelt med polymerer. En «anneal»-metode som gitt i eksempelet kan være fornuftig å benytte. Men hovedproblemet er at det kan ta veldig lang tid å oppnå globale bevegelser av molekylene, slik at metoden trenger veldig lange simuleringstider. Det begrenser ofte oppgavene til diffusjon av små molekyler slik som enkle gasser. Jeg har gjort et forsøk med å beregne selvdifusjon av isophoron diisocyanat (IPDI) i GAP (se ovenfor) fordi dette er et system som vi har målt på tidligere (Kai Frode Grythes PhD-grad). IPDI har bruttoformelen C₁₂H₁₈N₂O₂ og har molekylvekt 222,3. IPDI ligner på IPDA som er vist i Figur 3.8 (isocyanat i stedet for amin) og GAP er vist i Figur 3.12. Det er her brukt en GAP med 28 glycidyl azid monomerer som brukt i det nevnte arbeidet. Det ble bygd flere celler, men her er vist en celle med 50 vekt% av hver komponent, det vil her si 4 molekyler av GAP og 50 av IPDI. Dette er et relativt lavviskøst system som ikke skulle ta så lang tid for å nå likevekt. Det ble foretatt en NPT-simulering i 50 ps, noe som tok 10 minutter på Stallo med 32 parallelle prosessorer. Det ser ut til at likevekt ble nådd allerede etter 10 ps og tettheten ble 1,135 g/cm³. Det ble brukt COMPASS kraftfelt under alle simuleringene. Azid-gruppene ble tilordnet manuelt som nevnt ovenfor pga. feil i COMPASS. Det ble så forsøkt flere simuleringstider med NVT, fordi det ikke så ut til å bli en lineær del på kurven, selv om dette kan være vanskelig å se. Det ble til slutt simulert opp til 6000 ps, noe som tok 15,5 timer på Stallo og MSD-plottet for denne er vist i Figur 3.18.



Figur 3.18 MSD for 50% IPDI-GAP.

En ser her en bulket form på kurven etter ca 1000 ps. På slutten er det en del støy, noe som er normalt. Mellom ca 2000 og 5000 ps kan en med litt godvilje si at kurven er lineær, det kan antas at ujevnhetene skyldes globale «hopp» av IPDI-molekylene, dvs. diffusjon. Dette kan også sees på bane-fila der IPDI-molekyler flytter seg lengre med litt ujevne mellomrom. Dette skulle derfor representere det diffusive regimet. En analyse av denne delen av kurven gir $D = 2,8 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. Våre eksperimenter gav for denne blandingen $D = 1,0 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. Dette er en del lavere enn simuleringen, men det er flere feilkilder her, så det er mulig at den simuleringstiden som er brukt her er tilstrekkelig for dette systemet, eller i alle fall nærmer seg det brukbare. Det er imidlertid tydelig at tiden ikke er tilstrekkelig for å beregne diffusjonskoeffisienten for GAP ettersom denne fra samme simulering er beregnet til $3,1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ mens den eksperimentelt er funnet til $1,5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$.

Det ble fortatt en ytterligere simulering med ren IPDI der vi også har eksperimentelle data. Det ble bygget en amorf celle med 50 IPDI-molekyler, dvs totalt 1700 atomer. Denne ble ekvilibret på samme måte som ovenfor i 50 ps med NPT-ensemble og deretter i 5000 ps med NVT-ensemble for å generere data til diffusjonsanalysen. Denne siste tok ca 36 timer på en PC med 4-kjernes i7-prosessor. Analyse av RMS-kurven mellom 2000 og 4000 ps gav en diffusjonskoeffisient $D = 6,8 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. Dette er høyere enn den eksperimentelle verdien på $D = 5 \cdot 10^{-11}$, men det er ting som tyder på at den er litt for lav (ut fra ekstrapolasjon av de andre resultatene), og at den korrekte verdien skal være ca $D = 7 \cdot 10^{-11}$. Dette må si å være svært bra, og viser at denne typen simulering kan benyttes til middels store molekyler så lenge simuleringen fortas lenge nok.

4 Grovkorning

I MS er det også et par moduler for grovkorning («coarse graining»). Grovkorning betyr at flere atomer i et molekyl, evt flere molekyler, slås sammen til kuler («beads») som henger sammen etter visse regler. Disse kulekjedene samvirker internt og eksternt med andre typer enklere kraftfelt, og MD-simuleringer i disse systemene vil derfor kunne foretas mye raskere og/eller beregnes til mye lengre tider enn vanlig MD. Ulempen med dette er at en mister en del detaljer i systemene og at kraftfeltene normalt må spesialsys for hvert system. Det er selvsagt også et problem at resultatene ikke nødvendigvis er så pålitelige, og en kalibrerer ofte slike simuleringer med uavhengige fysiske målinger. Dette er selvsagt også mest aktuelt for større molekyler slik

som polymerer, men er også brukt på lipider og lignende molekyler. Jeg har funnet en «training manual» for disse metodene, som er tilgjengelig på forespørsel. Nedenfor er disse metodene bare kort beskrevet, flere detaljer er tilgjengelig i den nevnte manualen. Jeg har ikke gjort noen egne simuleringer med disse metodene (bortsett fra «tutorials»). Det er tre ulike moduler for dette i MS: DPD, Mesodyne og Mesocite som vil bli kort beskrevet nedenfor.

4.1 DPD

DPD står for Dissipative Particle Dynamics og benytter myke («soft») potensialer for interaksjon. Det kan benyttes til å studere veldig langsomme prosesser slik som f.eks. fase-separasjon (dette er demonstrert) og beregne grenseflatspenninger. Det benyttes imidlertid skalerte parametere, og det er ikke alltid lett å overføre disse til fysikalske tilsvarende. En kan imidlertid bare simulere en eller flere flytende faser (ikke væske/gass/faststoff) og heller ikke krystaller. Jeg har inntrykk av at DPD ikke benyttes i så stor grad fordi det kan bli litt FOR grovt.

4.2 MesoDyn

MesoDyn gir mulighet for å foreta dynamiske simuleringer av komplekse væsker som er beskrevet av konsentrasjonsfeltene av de ulike komponentene i systemet. Disse feltene utvikles dynamisk på grunn av tilfeldig «termisk» støy, men også på grunn av kjemiske potensialgradienter. Disse forskjellene i kjemiske potensialer forårsakes av asymmetriske interaksjoner mellom de ulike speciene. De ulike komponentene i et system defineres som kuler («beads»). I et system kan f.eks. et løsningsmiddel defineres om én kule, men en polymer kan defineres som en kjede av kuler som hver utgjør en statistisk enhet. En homopolymer vil da bestå av kuler av en type, mens en kopolymer består av ulike kuler. I disse simuleringene må en definere interaksjonene mellom kulene, og dette kan gjøres på ulike måter, mens intramolekylære interaksjoner (i kjeden) blir neglisjert, dvs. de antas å være i likevekt. Det ikke-ideelle i systemet inkluderes ved hjelp av effektive eksterne potensialer so beregnes fra Flory-Huggins interaksjonsparameter χ , som er definert for hvert par av specier i systemet. Denne kan beregnes fra blandingsenergien ved vanlig molekylodynamikk (se ovenfor) eller andre metoder. Den kan også beregnes fra fysikalske data slik som damptrykk eller grenseflatespenning. En kan i tillegg inkludere elektrostatiske interaksjon gjennom Donnan likevekter eller Debye-Hückels teori. Her må også ionestyrken være kjent. Begrensede systemer kan konstrueres ved interaksjon med vegger eller masker (som består av en fordeling av eksterne kuler). Resultatene fra MesoDyn vil være geometriske konfigurasjoner (f.eks. faselikevekter) og/eller ulike termodynamiske parametre. En kan finne en mere detaljert beskrivelse av MesoDyn i treningsmanualen og Help-filene. MesoDyn kan være særlig nyttig for å se på polymere blandinger.

4.3 MesoCite

Den nyeste modulen for grovkorning i MS er MesoCite (fra 2010). Denne ble utviklet for å bøte på noen av svakhetene i spesielt DPD slik som mangel på kjemiske detaljer, dårlig med analyseverktøy og dårlige visualiseringsverktøy. MesoCite ligner i så henseende mere på vanlig MD (Forcite) og kan sies å behandle en DPD-modell som en atomistisk modell. Det er en samling av molekylmekanikk-verktøy som også ligner en del på MesoDyn, men skiller seg fra dette ved at den potensialenergi-flaten som kulene beveger seg på kan beskrives ved hjelp av klassiske kraftfelt. Dette gir en mere detaljert beskrivelse enn å benytte metodene i MesoDyn. Disse kraftfeltene er utviklet ved å parameterisere data fra forsøk, og p.t. er det bare to slike kraftfelt som er tilgjengelige: MS Martini og Shinoda2007. I tillegg er det mulig å benytte

spesialdesignede kraftfelt. Mesocite gir muligheten for å foreta energi, geometrioptimalisering, dynamikk og dissipativ partikkeldynamikk på mesoskalasystemer. Den bruker de samme optimaliseringsalgoritmene, termostater, barostater og analyseegenskaper som Forcite. MesoCite kan benyttes på tidsskaler fra 1 til 100 ns, lengder 10 – 1000 nm, på komplekse systemer som lipide dobbeltlag og kopolymere nettverk, dendrimerer og proteiner.

Martini-kraftfeltet er svært kjent (utviklet av Marrink et al. ved Universitetet i Groningen, se <http://md.chem.rug.nl/cgmartini/>) og er optimalisert for biomolekyler. Det er opprinnelig utviklet for lipider, men er også utvidet til å omfatte proteiner (peptider). I Martini foretas det en 4:1 mapping, dvs hver kule omfatter 4 ikke-hydrogen atomer (f.eks. C₄H₈), og vann beskrives med kuler av 4 vannmolekyler. Det er 4 kraftfeltyper, P – polar, N – nonpolar, C – apolar og Q – charged. Disse er igjen delt opp i subtyper for å gi bedre nøyaktighet slik at en ender opp med 18 typer.

Shinoda2007 er spesielt utviklet for ikke-ioniske surfaktanter i vann og støtter modellering av alkaner, oxyetylenere, ethylenglycoler, ethere med lange alkankjeder og alkoholer. Kraftfeltypene i Shinoda2007 anvendes på kuler som representerer gjennomsnittlig 3 tunge atomer med tilhørende hydrogenatomer. Shinoda-kraftfeltet er parametrisert ved hjelp av termodynamiske data slik som tettheter, overflate- og grenseflatespenninger beregnet fra forsøk og atomistiske simuleringer. Modellen tar også hensyn til solvatisering (hydrering) og overføring av fri energi som er beregnet fra atomistiske simuleringer. Shinoda-kraftfeltet definerer 7 typer, som hver representerer en atomstruktur: W: (H₂O)₃, CT: CH₃CH₂CH₂-, CM: -CH₂CH₂CH₂-, CT2: CH₃CH₂-, EOT: CH₃-O-CH₂-, EO: -CH₂-O-CH₂- og OA: HOCH₂-. Substrukturen kan brukes til å konstruere en kulemodell for et gitt molekyl. F.eks. ville et diethylenglykolmolekyl, HO-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-OH, i Shinoda2007 bli representert som en kjede av tre kuler av type OA-EO-OA. Substrukturene kan brukes i grovkorningsverktøyet i Materials Studio for å lage kulemodeller automatisk av forskjellige stoffer slik som alkaner, oxyetylenere, ethyleneglykoler, ethere med lange alkankjeder og alkoholer. Grovkorningsverktøyet vil også definere korrekte kulemasser som brukes i parametriseringen av kraftfeltet.

Referanser

1. COMPASS: An ab Initio Force-Field Optimized for Condensed-Phase Applications Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds. H. Sun, J. Phys. Chem. B, 1998, 102 (38), pp 7338–7364.
2. Forcite Training Manual V6.0. Accelrys Software Inc., 2010
3. Ali Shokuhfar & Behrouz Arab, The effect of cross linking density on the mechanical properties and structure of the epoxy polymers: molecular dynamics simulation, J Mol Model (2013) 19:3719–3731.
4. Hai Bo Fan*, Matthew M.F. Yuen, Material properties of the cross-linked epoxy resin compound predicted by molecular dynamics simulation, Polymer 48 (2007) 2174 -2178.